

Luonnonvara- ja
biotalouden
tutkimus 44/2020

Pyrolyysi turkiseläinten lannan käsittelymenetelmänä

TURKISTEHO-hankkeen osaraportti

Minna Sarvi, Saija Rasi, Tapio Salo, Kimmo Rasa, Markku Vainio,
Kari Ylivainio ja Sari Luostarinen

Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 44/2020

Pyrolyysi turkiseläinten lannan käsittelymenetelmänä

TURKISTEHO-hankkeen osaraportti

Minna Sarvi, Saija Rasi, Tapio Salo, Kimmo Rasa, Markku Vainio, Kari Ylivainio ja
Sari Luostarinen

Luonnonvarakeskus, Helsinki 2020

Viittausohje:

Sarvi, M., Rasi, S., Salo, T., Rasa, K., Vainio, M., Ylivainio, K. & Luostarinen, S. 2020. Pyrolyysi turkiseläinten lannan käsittelymenetelmänä. TURKISTEHO-hankkeen osaraportti. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 44/2020. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 35 s.



ISBN 978-952-326-992-7 (Painettu)

ISBN 978-952-326-993-4 (Verkkajulkaisu)

ISSN 2342-7647 (Painettu)

ISSN 2342-7639 (Verkkajulkaisu)

URN <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-326-993-4>

Copyright: Luonnonvarakeskus (Luke)

Kirjoittajat: Minna Sarvi, Saija Rasi, Tapio Salo, Kimmo Rasa, Markku Vainio, Kari Ylivainio ja Sari Luostarinen

Julkaisija ja kustantaja: Luonnonvarakeskus (Luke), Helsinki 2019

Julkaisuvuosi: 2020

Kannen kuva: Sari Luostarinen, Luke

Painopaikka ja julkaisumyynti: PunaMusta Oy, <http://luke.juvenesprint.fi>

Tiivistelmä

Minna Sarvi¹, Saija Rasi², Tapio Salo¹, Kimmo Rasa¹, Markku Vainio¹, Kari Ylivainio¹, Sari Luostarinen¹

¹Luonnonvarakeskus (Luke), Tietotie 4, 31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@luke.fi

²Luonnonvarakeskus (Luke), Survontie 9, 40500 Jyväskylä, saija.rasi@luke.fi

Turkiseläinten kasvatus on Suomessa keskittynyt Pohjanmaan maakuntiin, joissa on paljon muutakin kotieläintaloutta. Alueella muodostuu lantafosforia yli kasvintuotannon tarpeen, ja sen kuljettamiseksi alueelta lantaa tulisi prosessoida väkevämmiksi lannoitevalmisteiksi. Yksi keino voisi olla pyrolyysi, jossa lantaa kuumennetaan (350–700 °C) vähähappisissa tai hapettomissa oloissa. Tällöin osa lannan eloperäisestä aineesta hajoaa muodostaen kiinteää hiilijakeeta, haihtuvia kaasuja ja nesteitä. Hiilijakeen massa ja tilavuus ovat tällöin huomattavasti alkuperäistä lantaa pienemmät ja fosforipitoisuus korkeampi. Osana TURKISTEHO-hanketta tutkittiin pyrolyysiä yhtenä turkiseläinten lannan prosessointin menetelmänä ja arvioitiin hiilijakeen soveltuvuutta lannoitevalmisteeksi, pyrolyysikaasun ja -nesteiden energiamäärää sekä nesteen soveltuvuutta biokaasulaitoksen syötteenä. Lisäksi kartoitettiin toimintaan liittyvän lainsäädännön nykytilanne.

Varjotalojen alta kerättyä, esikuivattua ja homogenisoitua ketun- ja minkinlantaa pyrolysoitiin laboratoriolaitteistolla kahdessa eri lämpötilassa (340 ja 470 °C). Eri tavoin käsiteltyjen lantojen (tuoreet, kuivatut ja hiilijakeet) ominaisuuksia lannoitevalmisteina (mm. ravinteet, fosforin liukoisuus) tutkittiin laboratorioanalyysin. Lisäksi fosforin käyttökelpoisuutta kasville selvitettiin astiakokeella (koekasvina raiheinä, verrokkina superfosfaatti). Pyrolyysikaasusta mitattiin kaasun pääkomponentit, joiden mukaan arvioitiin kaasun energiasisältö (alempi lämpöarvo). Pyrolyysinesteistä määritettiin alempi lämpöarvo ja metaanintuottopotentiaali laboratorioskokein.

Ketun- ja minkinlanta soveltuvat esikuivattuina pyrolysoitaviksi. Pyrolyysilämpötilan nousu vaikuttaa muodostuvien jakeiden ominaisuuksiin ja määriin. Esimerkiksi fosforin pitoisuus hiilijakeessa kasvaa lämpötilan noustessa, mutta tyypeä siirtyy enemmän kaasu- ja nestejakeisiin. Tyypeä haihtuu myös esikuivauksessa. Hiilijakeiden fosforipitoisuudet olivat korkeita (64–96 g/kg kuiva-aineessa), minkä lisäksi ne sisälsivät myös sivu- ja hivenravinteita. Typpipitoisuudet olivat alhaiset (3–6 % kuiva-aineessa), ja haitallisten metallien pitoisuudet alittivat kansallisen lainsäädännön raja-arvot. Fosforin liukoisuus heikkeni tuoreeseen lantaan verrattuna, mutta oli minkinlannan hiilijakeilla käyttökelpoisuudeltaan lähellä superfosfaattifosforin sekä tuoreen ja kuivatun lannan käyttökelpoisuutta. Ketunlannan pyrolyysi heikensi fosforin käyttökelpoisuutta suhteessa superfosfaattifosforiin. Pyrolyysikaasun ja -nesteiden polttaminen voisi tuottaa lannan esikuivaukseen tarvittavan energian. Pyrolyysinesteet voisivat soveltaa myös lisäsyötteenä biokaasun tuotantoon ainakin vähäisenä osana syöteseosta. Pyrolyysinesteen eri faasien erottelu voisi tehostaa nesteen hyötykäyttöä.

Tulokset vaativat tuekseen lisätutkimusta mm. typen talteenoton mahdollisuuksista, nesteiden energiahyödyntämisestä ja hiilijakeen fosforin käyttökelpoisuudesta. Käytännön mittakaavan laitteistolla tehdyt kokeet antaisivat lisätietoa mm. prosessin hyötysuhteista ja energian tarpeesta sekä pyrolyysinesteen hyödynnettävyydestä. Myös lannan pyrolyysiin ja siinä syntyvien eri jakeiden hyödyntämiseen liittyvä lainsäädäntö on osittain vielä tarkentumatta.

Asiasanat: lanta, turkistuotanto, pyrolyysi, fosfori, ravinteiden kierrätys

Abstract

Minna Sarvi¹, Saija Rasi², Tapio Salo¹, Kimmo Rasa¹, Markku Vainio¹, Kari Ylivainio¹, Sari Luostarinen¹

¹Natural Resources Institute (Luke), Tietotie 4, 31600 Jokioinen, firstname.lastname@luke.fi

²Natural Resources Institute (Luke), Survontie 9, 40500 Jyväskylä, saija.rasi@luke.fi

Finnish fur production is concentrated in the Ostrobothnia regions housing also other dense animal production. There is a regional excess of manure phosphorus (P) for the need of the plant production, and manure should be partially processed for more concentrated fertilizer products to be transported elsewhere. One solution could be pyrolysis in which manure is heated (350–700 °C) in the low-oxygen or oxygen-free atmosphere, and char, liquid and gas fractions are produced. The mass and volume of the char fraction are significantly smaller and the P concentration higher than those of fresh manure thus enhancing P relocation. As part of TURKISTEHO project this study evaluated 1) the suitability of pyrolysis to process fur animal manure, 2) the fertilizing properties of the char fraction, 3) the energy content of the gas and liquid fractions, and 4) the suitability of the liquid fraction to biogas production. The current situation in legislation related to manure pyrolysis was also surveyed.

Pre-dried and homogenized fox and mink manure, collected under the roofed housing units of a single farm, were pyrolyzed in two different temperatures (340 and 470 °C) using batch type laboratory-scale equipment. Fertilizing properties, such as nutrients and P solubility, of differently treated manures (fresh, pre-dried and char fraction) were investigated by laboratory analyses and P plant availability by a pot experiment ryegrass as a test plant and superphosphate (SP) as a reference material. The lower heating value of pyrolysis gases was calculated based on their main components, whereas from the liquids it was analysed. Methane production potential of the liquids was analysed by laboratory analysis after the separation of a tar fraction.

Fox and mink manure were suitable to pyrolysis after drying. Pyrolysis temperature affects the shares and properties of the different fractions. The higher the temperature, the more P is concentrated to the char, but also the more nitrogen (N) is distributed to other fractions. N also evaporates during the predrying. P concentrations in the char fraction were high (64–96 g/kg dry matter), and it also contained substantial amounts of trace nutrients. N concentrations (3–6% dry matter) were low and heavy metal concentrations below the national limit values. P solubility was decreased but availability to plants remained comparable to the SP in the fresh and dried manures and mink manure char fraction. P availability to plants in the fox manure was decreased in pyrolysis compared to the SP. The energy content of the pyrolysis gases and liquids might cover the energy needed for manure predrying. Pyrolysis liquids might also be suitable for biogas production at least in smaller shares of the feed. Separating different phases from the liquids would probably enhance their energy use.

Further investigation is needed on N recovery, energy utilization of the liquids and the availability of P in the char fraction. Experiments in pilot or industrial scale would give further information about process efficiency, energy need and utilization possibilities of the liquids. In addition, legislative issues in manure pyrolysis are partly unresolved at the moment.

Keywords: manure, fur production, pyrolysis, phosphorus, nutrient recycling

Sisällys

1. Johdanto	6
2. Lannan pyrolyysi lainsäädännöllisesti	8
3. Aineisto ja menetelmät	10
3.1. Turkiseläinten lannan näytteenotto ja esikäsitteily.....	10
3.2. Turkiseläinten lannan pyrolyysi	10
3.3. Laboratorioanalyysit	12
3.3.1. Lannat.....	12
3.3.2. Pyrolyysikaasu	12
3.3.3. Pyrolyysineste	13
3.4. Astiakoe	14
4. Tulokset ja tulosten tarkastelu	16
4.1. Pyrolyysituotteiden saannot.....	16
4.2. Pyrolyysin vaikutus lannan kemialliseen koostumukseen	16
4.2.1. Tuhka- ja hiilipitoisuus, pH ja sähkönjohtavuus	16
4.2.2. Haitalliset metallit	17
4.2.3. Ravinteet	19
4.2.4. Fosforin liukoisuus	19
4.2.5. Fosforin käyttökelpoisuus kasveille.....	20
4.3. Kaasun määrä ja koostumus	26
4.4. Nesteen energiasisältö.....	27
5. Johtopäätökset ja tutkimustarpeet.....	30
5.1. Turkiseläinten lannan soveltuvuus pyrolyysiin	30
5.2. Hiilijakeiden soveltuvuus lannoitevalmisteksi	30
5.3. Pyrolyysinesteen ja -kaasun hyödyntämismahdollisuudet.....	31
6. Yhteenveto.....	32

1. Johdanto

Suomen turkiseläintalous on keskittynyt Pohjanmaan maakuntiin, joissa muodostuu paljon myös muuta kotieläinlantaa (Luostarinen ym. 2018), ja peltojen helppoliukoisen fosforin pitoisuudet (ns. P-luku) ovat korkeita (Ylivainio ym. 2014, Lemola ym. 2018). Alueella onkin paljon peltoja, joilla fosforilannoitus ei lisää sadon tuottoa viljeltäessä viljaa tai nurmea (Ylivainio ym. 2014). Marttisen ym. (2017) arvion mukaan Pohjanmaan maakuntien alueella syntyy yhteensä n. 2 700 t/v alueen lannoitustarpeen ylittävää ja siten pois kuljetettavaa lantafosforia. Määrä vastaa n. 75 % Suomen lantafosforin ylimäärästä (Marttinen ym. 2017). Tilanne tekee fosforipitoisen turkiseläinten lannan hyödyntämisestä paikallisesti haasteellista, sillä vaikka turkiseläinten lannan osuus koko Suomen lantamäärästä on vain noin prosentti, se kattaa 16 % Suomen kaikesta lantafosforista (Luostarinen ym. 2018). Lannan kuljettavuuden lisäämiseksi sitä tulisi prosessoida raakalantaa väkevämmiksi kierrätyslannoitevalmisiksi. Turkiseläinten lannan korkea fosforipitoisuus yhdessä korkean kuiva-ainepitoisuuden kanssa mahdollistaakin erilaisia prosessointivaihtoehtoja.

Turkiseläinten lannan korkea fosforipitoisuus suhteessa muihin lantoihin on peräisin ruokintaan käytetystä rehusta, joka sisältää mm. kalateollisuuden sivutuotteita, rehukalaa ja teurastuksen sivutuotteita. Rehun ainesosat vaikuttavat myös lantafosforin liukoisuuteen ja käyttökelpoisuuteen kasveille. Suomessa aiemmin tehtyjen tutkimusten mukaan ketunlannan fosfori oli pääosin heikkoliukoista (Ylivainio ym. 2008), mutta sekä astia- että kenttäkokeiden perusteella ketunlannan fosforin heikko välitön käyttökelpoisuus kasveille parani ajan kuluessa (Ylivainio ym. 2008, Ylivainio ja Turtola 2009). Monivuotisen nurmen on todettu hyödyntävän viljaa tehokkaammin ketunlannan fosforia (Ylivainio ja Turtola 2009).

Tällä hetkellä turkiseläinten lannasta kompostoidaan n. 40 % ja loput käytetään sellaisenaan (Lehtoranta ym. 2020). Koska kompostointikaan ei merkittävästi vähennä lannan määrää tai väkevöi lantafosforia, se ei edistä lannan kuljettamista fosforilannoitusta tarvitseville kasvintuotantoalueille. Turkiseläinten lannan nykyiset käsittelytavat hukkaavat lisäksi suuren osan lannan liukoisesta typestä tarhauksen ja varastoinnin aikana ilmaan, mikä heikentää lannan fosforin ja typen suhdetta kasvien tarpeeseen nähden.

Turkiseläinten lannan pyrolyysi eli kuivatislaus voisi olla yksi prosessointimenetelmä, joka pienentäisi lannan tilavuutta ja väkevöisi fosforia mahdollistaen näin lantafosforin kuljettamisen kauemmaksi alueille, missä fosforille on tarvetta. Pyrolyysissä biomassaa kuumennetaan vähähappisissa tai hapettomissa oloissa, jolloin osa lannan orgaanisesta aineesta hajoaa ja lopputuotteina muodostuu hiilijäätettä, nesteitä ja haihtuvia kaasuja (esim. Spokas ym. 2012). Syntyvän hiilijakeen tilavuus ja massa ovat huomattavasti alkuperäistä lantaa pienemmät ja fosforipitoisuus korkeampi, mikä vähentää lantafosforin kuljetuskustannuksia.

Pyrolyysin olosuhteet (esim. lämpötila ja sen nousunopeus, käsittelyaika) sekä raaka-aine (mm. koostumus, raekoko) vaikuttavat lopputuotteiden ominaisuuksiin ja määriin (Libra ym. 2011, Spokas ym. 2012). Hitaassa pyrolyysissä lämpötila nostetaan haluttuun maksimiin (350–700 °C) hitaasti ja hiilijakeen saanto kasvaa, kun taas nopeassa pyrolyysissä käsittelylämpötila (450–550 °C) saavutetaan nopeasti hiilijakeen saannon jäädessä hidasta pyrolyysiä alhaisemmaksi (Spokas ym. 2012). Hiilijakeiden ominaisuuksissa onkin suurta vaihtelua riippuen paitsi käsiteltävästä materiaalista, myös operointiolosuhteista. Yleisesti voidaan kuitenkin todeta, että pyrolyysi väkevöi haihtumattomat aineet, kuten fosforin, hiilijakeeseen muodostaen siten fosforirikasta, usein korkean tuhkapitoisuuden omaavaa, emäksistä hiilijäätettä (esim. Cantrell ym. 2012). Mikäli hiilijakeen hiilipitoisuus on yli 50 %, voidaan Euroopan biohiilisertifikaatin (European Biochar Certificate) mukaan puhua biohiilestä (EBC 2012). Usein tämä

ehto ei kuitenkaan toteudu lantaperäisillä hiilijakeilla, joiden tuhkapitoisuus on pääsääntöisesti korkea (Cantrell ym. 2012, Bruun ym. 2017).

Ominaisuuksista ja lähtömateriaalista riippuen pyrolyysin hiilijaetta voidaan hyödyntää lannoitevalmisteenä (esim. Wang ym. 2012a). Yleisesti ottaen lannoitevalmistekäytöllä pyritään sekä saamaan aikaan maanparannus- ja lannoitusvaikutuksia että hillitsemään ilmastomuutosta (Woolf ym. 2010, Spokas ym. 2012). Lannoitevalmistekäytöllä voi olla mahdollista lisätä pitkällä aikavälillä peltomaiden hiilipitoisuutta (Heikkinen ym., käsikirjoitus), jonka on viime aikoina todettu pienentyneen (Heikkinen ym. 2013). Hiilijakeeseen päätyvä hiili on lähtömateriaalin hiiltä stabiilimpaa ja voi siten toimia lähtömateriaalia tehokkaammin hiilen varastona maaperässä (Woolf ym. 2010). Kuitenkin myös haitallisia vaikutuksia kasvien kasvuun (esim. sadon alenema, siementen itäminen) on havaittu erilaisten hiilijakeiden lannoitevalmistekäytössä (Spokas ym. 2012). Lisäksi raaka-aineesta ja pyrolyysin olosuhteista riippuen hiilijae voi sisältää myös haitta-aineita, kuten PAH-yhdisteitä (Hilber ym. 2012).

Pyrolyysikaasut voidaan yleensä polttaa prosessin lämmönlähteeksi. Myös lantapohjaiset pyrolyysinesteet voidaan polttaa vallitsevaa lainsäädäntöä noudattaen prosessin lämmönlähteeksi, mutta polton kannattavuudesta käytännössä on kuitenkin niukalti tietoa saatavissa. Tällä hetkellä tutkitaankin nestejakeille muita mahdollisia hyödyntämisvaihtoehtoja mm. lannan happokäsittelynä (Keskinen ym. 2018), kasvinsuojeluaineena (Hagner ym. 2018) ja biokaasun tuotannossa (Hübner ja Mumme 2015, Rasi ym. 2019), sillä sekä kaasu- että nestejakeiden hyödyntäminen on edellytys pyrolyysin kustannustehokkuudelle ja ympäristökestävyydelle.

Kirjoitushetkellä Suomessa toimii muutama puupohjaista biohiiltä tuottava yritys, mutta lantaa ei pyrolysoida missään. Huygens ym. (2019) mukaan Euroopankin tasolla pyrolyysi on tämän hetken tiedon mukaan lähinnä keskittynyt kasviperäisiin syötteisiin sekä pienemmässä mittakaavassa luupohjaisiin syötteisiin. Laitokset ovat usein kapasiteetiltaan pieniä. Lanta mahdollisena pyrolyysin raaka-aineena on kuitenkin herättänyt kiinnostusta (Huygens ym. 2019).

Tässä raportoitavan työn tavoitteena oli selvittää 1) turkiseläinten lannan soveltuvuus pyrolyysiin, 2) pyrolysoidun turkiseläinten lannan hiilijakeen soveltuvuus lannoitevalmistekäytökseen, 3) pyrolyysikaasun koostumus, 4) pyrolyysikaasun ja –nesteiden hyödyntämismahdollisuudet pyrolyysiprosessissa tarvittavana energiana ja 5) pyrolyysinesteen hyödyntämistä biokaasulaitoksen syötteenä. Lisäksi selvitettiin toimintaan liittyvä lainsäädännöllinen tilanne.

2. Lannan pyrolyysi lainsäädännöllisesti

Lannan pyrolyysiin liittyvä lainsäädäntö ei ole vielä täysin täsmennyntä ja siten tässä raportissa esitetyt lainsäädännölliset vaatimukset lannan pyrolyysille, lantaperäisen hiilijakeen lannoitevalmistekäytölle, pyrolyysikaasun ja -nesteiden poltolle sekä pyrolyysinesteiden hyötykäytölle biokaasulaitoksen syötteenä ovat suuntaa-antavia. Viime kädessä lainsäädännölliset tulokset tekee toimivaltainen viranomaisen esim. myöntäessään toiminnalle ympäristölupaa. Esitetty tilanne vastaa tilannetta alkuvuonna 2020.

Lannan pyrolyysitoiminnan aloitus Suomessa vaatisi lannoitevalmistelain (539/2006) ja sivutuoteasetuksen ((EY) N:o 1069/2009) mukaisen laitoshyväksynnän. Myös ympäristölupa tarvitaan ja mahdollisesti ympäristövaikutusten arviointimenettely (ns. YVA-menettely) voi tulla kysymykseen laitoksen käsittelykapasiteetista riippuen. Pyrolyysille ei ole toistaiseksi asetettu prosessivaatimuksia, vaan laitoshyväksyntää hakevan olisi osoitettava, että lopputuotteena syntyy turvallista ja käyttöön soveltuvaa lannoitevalmistetta. Pyrolysoitujen lannan hiilijakeelle tulisi hakea myös lannoitevalmistelle vaadittu tyyppinimi valvovalta viranomaiselta eli Ruokavirastolta. Kirjoitushetkellä Ruokaviraston ylläpitämässä tyyppinimiluettelossa oli tyyppinimi vain kasviperäiselle biohiillelle (3A33 Kasviperäinen kasvu- alustahiili; Ruokavirasto 2019), josta luetellaan tuoteselosteessa esitettävät tiedot (kemialliset ominaisuudet, hiiltämislämpötila ja viipymä sekä raaka-aineet ja alkuperä).

Heinäkuusta 2022 lähtien sovellettavan EU:n lannoitevalmisteseurustuksen (EU 2019/1009) ainesosaluokat (CMC) eivät tätä raporttia kirjoitettaessa sisällä pyrolyysituotteita, vaan niiden sisällyttäminen asetukseen on Euroopan komission harkinnan alla. Komissio hyödyntää arvioissaan mm. STRUBIAS-työryhmän raporttia (Huygens ym. 2019), jossa on arvioitu mm. pyrolyysituotteita ja annettu suosituksia prosessille ja lopputuotteen laadulle (esim. biohiilen PAH₁₆ tulee olla alle 6 mg/kg kuiva-ainetta). Mikäli pyrolysoitujen lannan hiilijae sisällytettäisiin EU:n lannoitevalmisteseurustukseen, määriteltäisiin sille mahdollisesti ns. päätepiste sivutuoteasetuksessa ((EY) N:o 1069/2009), jolloin sivutuoteasetusta ei enää sovellettaisi. EU:n lannoitevalmisteseurustuksen mukaiset lannoitteet ovat CE-hyväksytyjä tarkoittaen, että ne ovat yleisesti hyväksytyjä EU:n alueella ja niille on yhtäläiset vaatimukset tuoteryhmittäin (PFC) ja ainesosaluokittain. Näiden CE-hyväksytyjen lannoitevalmisteseurustusten ohella säilyvät kuitenkin myös kansalliset hyväksyntäjärjestelmät. Pyrolysoitujen lannan hiilijae tulisi todennäköisesti myös rekisteröidä REACH-asetuksen (EC 1907/2006) mukaisesti.

Lain tulkinta lannan pyrolyysikaasujen ja -nesteiden energiahyödyntämisestä osana pyrolyysiprosessia (esim. lannan esikuivaus ennen pyrolyysia tai pyrolyysi) on raporttia kirjoitettaessa osittain myös täsmennyntä. Ympäristöministeriön, maa- ja metsätalousministeriön sekä Ruokaviraston ohjeissa tuotantoeläinten lannan käytöstä polttoaineena polttoaineteholtaan enintään 50 MW:n kattiloissa (YM:n, MMM:n ja Eviran ohje 14.11.2018) todetaan, että lantaa pyrolysoitaessa tulisi toimivaltaisen ympäristöviranomaisen tapauskohtaisesti harkita, prosessin erityispiirteet ja pyrolyysikaasun ominaisuudet huomioiden, voitaisiinko pyrolyysikaasun polttoon soveltaa lannan polttoa koskevien vaatimusten sijaan tavanomaisen kaasumaisen polttoaineen polton vaatimuksia. Tällöin noudatettava lainsäädäntö riippuu todennäköisesti sekä polttolaitoksen koosta että siitä, puhdistetaanko pyrolyysikaasu ennen polttoa jätteenpolttoasetuksen (151/2013) mukaisesti maakaasun vaateita vastaavaksi. Jätteenpolttoasetuksen mukaan puhdistettu pyrolyysikaasu, joka ei ole enää jätettä, ei saa sisältää hiukkasia, elohopeaa tai muita raskasmetalleja eikä rikki-, fluori- tai klooriyhdisteitä energiasisällön mukaan laskettuna enempää kuin maakaasu tai muu yleisesti käytössä oleva kaasumainen polttoaine. Lisäksi edellytyksenä on, että puhdistetun kaasun polttamisessa syntyvien savukaasujen puhdistamisessa ei tarvita lisätoimia terveyden ja ympäristön suojelemiseksi verrattuna maakaasun polttamisesta aiheutuvien savukaasujen puhdistamiseen. Mikäli kyseessä olisi polttoaineteholtaan vähintään 1 MW, mutta alle 50 MW energiantuotantoyksikkö, ja kaasut täyttäisivät em. puhtausvaatimukset, koskisi kaasun polttoa Valtioneuvoston asetus keskisuurten energiantuotantoyksikköiden ja -laitosten ympäristönsuojelu-

vaatimuksista (Vna 1065/2017) eli ns. PIPO-asetus. Mikäli kyseessä olisi polttoaineteholtaan vähintään 50 MW energiantuotantoyksikkö ja kyseessä olisi ns. puhdistettu pyrolyysikaasu, sen polttoa koskisi Valtioneuvoston asetus suurten polttolaitosten päästöjen rajoittamisesta (Vna936/2014), kun taas puhdistamattoman pyrolyysikaasun kohdalla tulisi noudattaa jätteenpolttoasetuksen (151/2013) ehtoja. Mikäli pyrolyysineste tulkitaan jätteeksi, koskisi sen polttoa lähtökohtaisesti jätteenpolton vaatimukset (151/2013). Noudatettava lainsäädäntö voi kuitenkin riippua siitä, poltetaanko pyrolyysineste paikan päällä pyrolyysilaitoksessa vai toimitetaanko se toiselle laitokselle poltettavaksi. Poltettaessa paikan päällä voi kyseeseen tulla lannan polttoon sovellettavat säädökset, kun taas muualle polttoon toimitettaessa sovellettaneen jätteenpolttoasetusta. Mikäli pyrolyysinestettä ei tulkittaisi jätteeksi, rinnastuisi se lähtökohtaisesti muihin tavanomaisiin polttoaineisiin.

Hyödynnettäessä pyrolyysinestettä biokaasulaitoksen syötteenä, se ei saa heikentää lannoitevalmisteenä käytettävän mädätteen lannoitevalmisteelta vaadittavia ominaisuuksia (esim. haitta-aineet). Lähtökohtaisesti pyrolyysinestettä kohdeltaisiin lainsäädännöllisesti samalla tavalla kuin muitakin syötteenä käytettäviä jakeita.

3. Aineisto ja menetelmät

3.1. Turkiseläinten lannan näytteenotto ja esikäsittely

Minkin- ja ketunlannan näytteet kerättiin kokoomanäytteinä Etelä-Suomessa sijaitsevalta turkistarhalla varjotalojen alta huhtikuussa 2017. Lannat olivat kerääntyneet varjotalojen alle lokakuusta 2016. Kuivikkeena oli käytetty pääsääntöisesti olkea sekä lisäksi jonkin verran höylälastua. Eläimille syötetty rehu oli sisältänyt mm. verta, lihaluujauhoa ja höyheniä sisältävää tiivistettä, jauhattua kanan- ja kukonpoikaa, viljaa, kalaa, kalojen perkuujätettä sekä vitamiini- ja rautalisää. Rehun pääkomponentit olivat kala ja kalojen perkuujäte (36 %), jauhattu kana ja kukonpoika (n. 30 %) sekä vilja (13 %) (tilan pitäjän suullinen tiedonanto). Lihaluujauhon osuus oli melko vähäinen, koska sitä sisältävän tiivisteeseen osuus koko rehusta oli n. 8 %. Rehun koostumus vastaa pääpiirteittäin nykyistä turkiseläinten rehu-koostumusta, jossa suurin osa on teurasjätettä sekä kala-ainesta, kun taas lihaluujauhon osuus on pieni (Ruokavirasto 2018).

Pyrolyysiä varten lannat ilmakuivattiin 50–60 °C:n lämpötilassa kahdeksan päivän ajan. Kuivauksen aikana lantoja sekoitettiin päivittäin kuivumisen edistämiseksi. Ilmakuivauksen jälkeen lannat homogenisoitiin jauhamalla ne tehosekoittajalla laboratorioanalyysijä ja pyrolyysiä varten. Tuoreet lannat säilytettiin viileässä (+4 °C:ssa) ja ilmakuivatut lannat huoneenlämmössä laboratorioanalyysijä varten. Fosforin liukoisuuden arviointia (Hedley'n fraktiointi) varten tuoreet lantanäytteet pakastettiin. Tuoreiden ja pyrolyysiä varten esikuivattujen lantojen ominaisuudet on esitetty taulukossa 4. Lannat edustivat kokonaistyyppi- ja fosforipitoisuuksiltaan keskimääräistä ketun- ja minkinlantaa (Luostarinen ym. 2017). Haitallisten metallien pitoisuudet olivat alle kansallisessa lainsäädännössä (MMM 24/11) asetettujen raja-arvojen.

3.2. Turkiseläinten lannan pyrolyysi

Turkiseläinten lannat pyrolysoitiin Luonnonvarakeskuksen laboriomiittakaavan laitteistolla, joka koostuu ilmatiiviistä pyrolyysiuunista, pyrolyysikaasujen lauhduttimesta ja kaasun talteenottojärjestelmästä (kuva 1). Lämmitys tapahtuu lämpötilaohjelmoitavan muhveliunin avulla ja lämpötilan seuranta uuniin asennetulla lämpötila-anturilla (TCC-K-250-6.0-KY). Pyrolyysiuunin kapasiteetti on satoja grammoja riippuen pyrolysoitavan materiaalin tilavuuspainosta.

Lantoja punnittiin pyrolyysiin suurin mahdollinen määrä, mikä riippui esikäsitellyn lannan tilavuuspainosta. Näin maksimoitiin muodostuvan hiilijakeen määrä laboratorio- ja astiakokeisiin. Ketun esikuivattua ja homogenisoitua lantaa punnittiin pyrolyysiin 370 g ja minkinlantaa 450 g. Ennen ajoa pyrolyysiuunin ilmatiiviys tarkistettiin, ja se huuhdeltiin typpikaasulla sekä esilämmitettiin keskimäärin n. 24 °C:een, minkä jälkeen lämpötilaa nostettiin 1,7 °C/min (hidaspYROLYYSI). Toteutunut lämpötilan maksimoinen nopeus oli 3,9 °C/min. Pyrolyysilämpötilat ja -ajat olivat: 343 ± 2,8 °C (30 min, jatkossa 340 °C) ja 469 ± 4,1 °C (60 min, jatkossa 470 °C).

Ajon jälkeen pyrolyysiuunin annettiin jäähtyä seuraavaan aamuun, jolloin hiilijakeen ja pyrolyysinesteen massat punnittiin. Hiili- ja nestejakeen saannot (%) laskettiin suhteuttamalla ko. jakeen massa pyrolyysissä käytettyyn raaka-aineeseen (esikuivattu lanta, jäännösvesi mukana) massaun. Loppuosuuden oletettiin olevan kaasujaetta. Laitteiston likaantuminen (esim. putkistot ja lauhdutin) aiheuttaa vähäistä epätarkkuutta nesteeseen ja samalla kaasun määrän arviointiin. Kussakin pyrolyysiajossa muodostuneen kaasun määrä mitattiin ajon aikana kaasukellolla (Ritter), ja kaasu kerättiin kaasupussiin. Hiilijakeelle laskettiin myös kuiva-ainesaanto (hiilen massa kuiva-aineena jaettuna raaka-aineena käytetyn esikuivatun lannan massa kuiva-aineena). Hiilelle, pää- ja sivuravinteille (typpi, fosfori, kalium, kalsium,

magnesium, mangaani, rauta, rikki) sekä haitallisille metalleille (arseeni, kadmium, kupari, kromi, nikkeli, sinkki) laskettiin saannot pyrolyysiprosessissa. Typelle laskettiin lisäksi kokonaishävikki esikuivaus mukaan lukien. Pyrolyysijot tehtiin kahtena rinnakkaisena. Hiilijae säilytettiin tiiviissä muovipussissa huoneenlämmössä laboratorio- ja astiakokeita varten. Pyrolyysinesteet säilytettiin viileässä (+4 °C). Hiilijae oli raekooltaan alle 2 mm.



Kuva 1. Tutkimuksessa käytetty laboratoriomittakaavan pyrolyysilaitteisto. Kuva: Johanna Nikama, Luke.

3.3. Laboratorioanalyysit

3.3.1. Lannat

Kaikista lannoista (tuoreet, kuivatut ja pyrolysoidut lannat eli hiilijakeet) määritettiin kuiva-ainepitoisuus, orgaaninen aines ja tuhkapitoisuus (hehkutuskevennys), pH, sähkönjohtokyky, kokonaistypipitoisuus ja fosforin liukoisuus (Hedleyn fraktiointi). Kuivatuista lannoista ja hiilijakeista analysoitiin lisäksi ravinteiden ja haitallisten metallien kokonaispitoisuudet sekä hiilipitoisuus. Tilavuuspaino määritettiin tuoreille lannoille ja hiilijakeille. Analyysit tehtiin sekoituksen jälkeen kahtena rinnakkaisena määrittämisinä. Hedleyn fraktiointia (Sharpley ja Moyer 2000) varten tuoreet lantanäytteet homogenoitiin tehosekoittajalla, kuivatut lannat jauhettiin (1 mm) myllyllä ja hiilijakeet huhmareella.

Kuiva-ainepitoisuutta varten näytteet kuivatettiin 105 ± 2 °C:ssa vähintään 4 tunnin ajan (mukailtu SFS-EN 13040) ja orgaanista ainetta ja tuhkapitoisuutta varten 550 °C:ssa (mukailtu SFS-EN 13039) vähintään 5 tunnin ajan vakiopainoon asti. Määrittämisissä käytettiin LECO TGA-701 –analyysointilaitetta. Tilavuuspaino määritettiin EN-13040 –menetelmällä. Materiaalien pH ja sähkönjohtokyky määritettiin 1:5 (v/v) vesi-uutolla (1 h) (pH: SFS-EN 13037, sähkönjohtokyky: SFS-EN 13038). Sähkönjohtokyvyn mittausta varten uutteen suodatettiin (Whatman 40 -suodatinpaperi) ennen mittauksia. Ravinteiden (P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, S) ja haitallisten metallien pitoisuudet (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) määritettiin kuningasvesiuutolla (mukailtu SFS-EN 13650) ja mittaamalla P-, K-, Ca-, Mg-, Cu-, Zn-, Fe-, Mn-, Cr-, Ni- ja S-pitoisuudet ICP-OES:llä (Perkin Elmer Optima 8300) ja As-, Cd- ja Pb-pitoisuudet grafiittiuuniatomiabsorptiospektrometrisesti (Varian AA280Z). Elohopea analysoitiin suoraan kiinteästä näytteestä Teledyne Hydra IIc -laitteella perustuen EPA 7473 –menetelmään. Kokonaistypipitoisuudet määritettiin tuoreista lannoista Kjeldahl-menetelmällä (Foss, Kjeltec 8400) ja kuivista lannoista ja hiilijakeista Dumasin menetelmällä LECO TruMac CN –analyysointilaitteella (LECO Corporation, St. Joseph, MI, USA). Kokonaishiilipitoisuudet analysoitiin LECO TruMac CN-analyysointilaitteella (LECO Corporation, St. Joseph, MI, USA).

Hedleyn fraktiointia varten näytteet (1 g kuiva-ainena) kostutettiin deionisoidulla vedellä (5 ml) näytteiden hydrofobisuuden vähentämiseksi viikko ennen fraktioinnin aloitusta. Kostutukseen käytetty vesimäärä huomioitiin fraktioinnin ensimmäisessä vesi-uutossa. Fraktioinnissa esikostutetut näytteet uutettiin peräkkäisillä uuttoliuoksilla (uuttosuhte 1:60) seuraavasti: kaksi kertaa vedellä (4 ja 16 h), 0,5 M NaHCO₃ (16 h), 0,1 M NaOH (16 h) ja 1 M HCl (16 h). Jokaisen uuton jälkeen näytteet sentrifugoitiin (3000 g, 15 min) ja suodatetuista uuteteista (0,2 µm Nucleopore membraani, Whatman, Maidstone, UK) analysoitiin epäorgaaninen fosfori ja kokonaisfosfori (rikkihappo- ja peroksididisulfaattihajoitus 120 °C:ssa) suodattamattomista uuteteista Murphy ja Rileyn (1962) menetelmän mukaisesti spektrofotometrillä (Shimadzu UV-120-02). Orgaanisen fosforin pitoisuus laskettiin kokonaisfosforin ja epäorgaanisen fosforin erotuksena.

Tuoreiden ja kuivattujen lantojen tulokset raportoitiin kahden rinnakkaismäärittämisjärjestyksen keskiarvona ja hiilijakeiden tulokset kahden rinnakkaisajan vaihteluvälinä.

3.3.2. Pyrolyysikaasu

Kaasupussiin kerätystä kaasusta mitattiin kaasun pääkomponentit, joista vety (H₂), metaani (CH₄) ja hiilidioksidi (CO₂) mitattiin heti pyrolyysijonon jälkeen Perkin Elmer Clarus 500 kaasukromatografilla käyttäen lämmönjohtokykydetektoria (TCD). Injektorin, detektorin ja uunin lämpötilat olivat 225 °C, 230 °C ja 200 °C. Hiilimonoksidi (CO) mitattiin 1–2 päivän kuluessa pyrolyysijajoista Hewlett Packard HP 6890 kaasukromatografilla käyttäen detektorina lämmönjohtokykydetektoria (TCD). Uunin lämpötilaohjelma oli 100 °C 5 min, jonka jälkeen lämpötila nostettiin (nousunopeus 20 °C/min) 225 °C:een. Detektorin lämpötila oli 250 °C. Kaasujen pääkomponenttien energiasisältö laskettiin H₂:n, CH₄:n ja CO:n

alemman lämpöarvon (LHV) mukaan (taulukko 1). Koska kokeen alussa pyrolyysi-uuni täytetään typellä (n. 7 l), huomioitiin tämä typen määrä tuotetun kaasun tilavuudessa (vähentämällä se lopullisista tuloksista). Kaasun muiden yhdisteiden pitoisuuksia ei mitattu, mutta kaasun kokonaislämpöarvoa arviointiin vertaamalla ”ei-mitattujen” kaasujen lämpöarvoa asetyleenin (C₂H₂) lämpöarvoon. Asetyleeni on yksi mahdollisista hiilivedyistä pyrolyysikaasussa, mutta sen lämpöarvo on muita yleisesti pyrolyysikaasussa esiintyviä hiilivetyjä, kuten etaania tai eteeniä, alhaisempi. Kaasujakeen lämpöarvo sisältää siten epätarkkuuksia ja sitä tulee käsitellä suuntaa-antavana arvona.

Taulukko 1. Pyrolyysikaasujen pääkomponenttien lämpöarvot (Waldheim ja Nilsson 2001).

Energiasisältö MJ/Nm ³	H ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₂
HHV	12,76	39,76	12,75	58,21
LHV	10,78	35,81	12,63	56,20

3.3.3. Pyrolyysineste

Sekä ketun- että minkinlannan pyrolyysissä (470 °C) muodostuneesta pyrolyysinesteestä (1 näyte/lantaji) määritettiin kalorimetrinen ja tehollinen lämpöarvo sekä hiili-, vety-, typpi- ja rikkipitoisuudet saapumistilassa (eli toimituskosteudessa) Eurofins Environment Testing Finland Oy:ssä. Lämpöarvot määritettiin adiabaattisella kalorimetrillä (DIN 51900) ja hiili-, vety- ja typpipitoisuudet alkuaineanalyysaattorilla (ASTM D5291). Rikkipitoisuus määritettiin hajottamalla näyte isoperibolisessa kalorimetrissä ja analysoimalla rikki ionikromatografilla (Dionex) (SFS-EN ISO 16994 m.).

Metaanintuottopotentialikokeita varten pyrolyysinesteestä erotettiin terva sentrifugoimalla (Heraeus, Multifuge 3 s-r, 2 700 rpm, 10 min), minkä jälkeen jäljelle jääneen nesteen pH mitattiin VWR pH100 pH-analysaattorilla (VWR International) ja siitä teetettiin kuiva-aine (TS), orgaaninen aine (VS) (SFS-EN 13039), kemiallinen hapen kulutus (COD_{Cr}) (ISO 15705:2002) ja orgaaninen kokonaishiili (TOC) (SFS-EN 1484:1997) sekä vesipitoisuus (atseotrooppitislauksella) SYNLAB Analytics & Services Finland Oy:ssä. Ennen analyysijä nesteet säilytettiin jääkaapissa.

Metaanintuottopotentiali määritettiin Luonnonvarakeskuksen laboratoriomittakaavan AMPTS II -laitteistoilla (valmistaja Bioprocess Control Ab) mesofiilisessä (37 °C) lämpötilassa kolmena rinnakkaisena kokeena 37 päivän ajan. Ympinä käytettiin Maaningan biokaasulaitoksen mesofiilistä ympä, joka siivilöitiin (1x1 mm siivilä) suurten partikkeleiden (esim. kivet, muovi) poistamiseksi ennen analyysijä. Ympä säilytettiin ennen käyttöä jääkaapissa (+4 °C). Kokeet suoritettiin 0,5 litran lasisissa analyysipulloissa käyttäen 400 ml nestetilavuutta. Jokaiselle näytteelle käytettiin samaa ympimäärää, ja näytettä punnittiin pulloihin niin, että näytteen ja ympin VS_{näyte}/VS_{ympä} suhde oli 0,02–0,04. Pullojen tilavuus tasattiin 400 ml:aan lisäämällä tislattua vettä. Kaikkiin pulloihin lisättiin pH:n puskuroiduksi natriumbikarbonaattia (NaHCO₃) 3 g/l. Näyteseosten ja ympin pH mitattiin ennen kokeen alkua, jotta varmistettiin seoksen pH:n olevan metaanintuotannolle sopiva (pH 7–8). Tarvittaessa pH:n säätöön käytettiin NaOH -liuosta. Pullot suljettiin kaasutiiviisti ja pullojen kaasutila ja letkulinjat tehtiin hapettomiksi huuhtelemalla ne typellä (N₂) ennen kokeen alkua. Kokeessa käytettiin automaattista sekoitusta (1 min/tunti (84 rpm)). Kokeen lopussa näytteiden kumulatiivinen metaanintuotto laskettiin vähentämällä ympin metaanintuotto ympä ja näytettä sisältävien pullojen tuotosta. Koska rinnakkaisten pullojen välillä oli merkittävää vaihtelua, päätettiin koe toistaa. Nesteet säilytettiin jääkaapissa ennen toista koesarjaa, joka tehtiin samoissa koeolosuhteissa kuin ensimmäinen.

3.4. Astiakoe

Yhden kasvukauden astiakokeen tavoitteena oli selvittää erilaisten käsittelyjen vaikutusta ketun- ja minkinlantafosforin käyttökelpoisuuteen kasveille. Koemateriaaleina olivat tuoreet ja kuivatut lannat sekä pyrolysoidun ketun- ja minkinlannan hiilijakeet. Astiakoea varten rinnakkaisten pyrolyysiajojen hiilijakeet yhdistettiin. Verrokkina käytettiin superfosfaattia. Koemateriaalien ominaisuudet (taulukko 4) määritettiin kappaleessa 3.3.1 kuvatuin menetelmin.

Koemaana käytettiin alhaisen fosforiluvun hietamaata (taulukko 2). Maasta analysoitiin ennen astiakokeen perustamista kuiva-ainepitoisuus (105 °C, 4 h), pH (1:2,5, v/v, vesiuutto) sekä hiilen ja typen kokonaispitoisuudet (Dumasin menetelmä, LECO TruMac CN –analysointilaitteisto). Epäorgaaninen ammonium- ja nitraattityppi uutettiin 2 M KCl:lla (1:2,5, w/v, 2 h), ja pitoisuudet määritettiin Skalar-autoanalysointilaitteistolla (Skalar SAN⁺⁺ CFA). Helppoliukoiset P-, Ca-, K-, Mg- ja S-pitoisuudet uutettiin viljavuusanalyysin mukaisella happamalla (pH 4,65) ammoniumasetaatilla (1:10, v/v) (Vuorinen ja Mäkitie 1955). Lisäksi määritettiin happamaan ammoniumasetatti-EDTA:han uuttuvat (pH 4,65, 1:10, v/v) (Lakanen ja Erviö 1971) Cu-, Fe-, Mn- ja Zn-pitoisuudet. Fosforipitoisuus mitattiin Skalar-autoanalysointilaitteistolla (Skalar SAN⁺⁺ CFA) ja muut alkuaineet ICP-OES:llä (Perkin Elmer Optima 8300). Kuiva-ainemääritys ja epäorgaaniset typpianalyysit tehtiin tuoreesta astiakoemaasta. Muut laboratorioanalyysit tehtiin 40 °C:ssa kuivatusta maasta, joka jauhettiin 2 mm seulan läpäiseväksi.

Taulukko 2. Astiakoemaan ominaisuudet (ka = kuiva-aine).

pH (1:2,5, vesi)	5,9
Hiili, C (% ka)	5,2
Typpi, N (% ka)	0,29
C/N	18
Ammoniumtyppi (mg/kg ka)	0,25
Nitraattityppi (mg/kg ka)	19
Viljavuusanalyysi (mg/l)	
Fosfori	2,1
Kalsium	1208
Kalium	85
Magnesium	72
Rikki	12
Kupari	1,6
Rauta	452
Mangaani	34
Sinkki	2,6

Astiakoe toteutettiin kesällä 2017 ulkona verkkoseinäisessä astiakoehallissa (lasikatto) altakasteluruukuissa (6,5 l), jolloin mahdollinen maan läpi valunut vesi jäi juuriston käytettäväksi. Koekasvina oli italian raiheinä (*Lolium multiflorum* Lam.). Ennen kokeen perustamista koemaa ilmakeivattiin (kuiva-ainepitoisuus 86 %) ja seulottiin (14 mm seulalla). Maata punnittiin 7,0 kg/astia (kuiva-aineena 6 kg/astia), ja maa kalkittiin kalsiumhydroksidilla (Ca(OH)₂) (5 g/astia). Kalkituksella pyrittiin pitämään maan pH-arvo kokeen aikana tyydyttävänä (pH 5,8–6,2). Kokeen perustamisen yhteydessä koemaahan lisättiin ravinteita liuosmuodossa seuraavasti (mg/astia): typpeä 1 500, kaliumia 1 000, rikkiä 890,

magnesiumia 176 mangaania 12, sinkkiä 9, booria 2, kuparia 5 ja molybdeeniä 1. Verranteena käytetyn rakeisen superfosfaatin lisäydet olivat 0, 10, 50 ja 150 mg fosforia/kg maata (myöhemmin P0, P10, P50 ja P150). Tuoreiden ja kuivattujen lantojen lisäysmäärä kokonaisfosforina oli 50 mg/kg maata ja hiilijakeiden 100 mg/kg maata. Jokaisesta käsittelystä oli kolme kerrannetta ja koejärjestelynä oli täydellisesti satunnaistettujen lohkojen koe. Fosforilähteet sekoitettiin tasaisesti koko maatilavuuteen, minkä jälkeen astioiden pinnalle kylvettiin 0,5 g italian raiheinän siemeniä, ja siemenet peitettiin 250 ml:lla maata. Kylvön jälkeen maa kasteltiin, ja astiat peitettiin muovilla maan pinnan kuivumisen estämiseksi, kunnes raiheinä oli itänyt. Kokeen aikana koeastioita kasteltiin päältäkasteluna deionisoidulla vedellä.

Raiheinä niitettiin kolme kertaa leikkaamalla n. 2 cm korkeudesta maanpinnasta. Kasvuaika ensimmäiselle sadolle oli 38 vrk, toiselle 23 vrk ja kolmannelle 28 vrk. Ensimmäisen niiton jälkeen annettiin typpeä lisälannoituksena 1 500 mg/astia ja toisen sadon jälkeen 750 mg/astia. Molempien sadonkorjuiden jälkeen annettiin myös 1 000 mg kaliumia/astia. Raiheinäsato punnittiin tuoreena ja kuivattiin 60 °C:ssa. Kuivauksen jälkeen punnittiin kuiva-ainesadot. Kuivatut satonäytteet jauhettiin (1 mm) fosforianalyysiä varten. Fosforipitoisuus määritettiin typpihappohajotuksen (0,5 g kasvinäytettä, 10 ml 70 % typpihappoa) jälkeen ICP-OES:llä (Perkin Elmer Optima 8300). Kuivattujen ja jauhettujen satonäytteiden kuiva-ainepitoisuudet määritettiin kuivaamalla näytteitä 105 °C:ssa yön yli.

Käsittelyjen välisiä eroja analysoitiin SAS Proc Mixed –ohjelmalla (SAS 2019). Selitettävänä muuttujina olivat vuorollaan kunkin sadonkorjuun kuiva-ainesato, fosforipitoisuus ja fosforinotto. Astiaan tehdyt sadonkorjuut olivat toistomuuttujia, koska ne kohdistuivat samaan astiaan. Lohkon mahdollinen vaikutus otettiin huomioon satunnaismuuttujana. Tällä analyysillä voitiin verrata käsittelyjen ja sadonkorjuukertojen eroja sekä niiden yhdysvaikutuksia. Keskiarvojen erojen määrittämiseen käytettiin Tukeyn testiä. Käsittelyt jaettiin analyysiä varten superfosfaattilannoituksiin (P0, P10, P50 ja P150), P50 mg/kg tason lannoituksiin (P50, tuoreet ja kuivatut minkin- ja ketunlannat) ja hiilijakeisiin. Mikäli jonkin hiilijakeen aikaansaaman sadon tai fosforinoton keskiarvo oli lähellä superfosfaatin lannoitustasoa, testattiin näiden lannoitustasojen erot lantakäsittelyyn. Kolmen sadon yhteenlasketut kuiva-ainesadot ja fosforinotot testattiin vastaavasti Proc Mixed-mallilla ilman toistomuuttujaa. Malli estimoii käsittelyjen keskiarvoille 95 %:n luottamusvälin ja keskiarvoja verrattiin Tukeyn testin avulla. Tuoreiden ja kuivattujen lantojen sekä hiilijakeiden sisältämän fosforin biologinen käyttökelpoisuus arvioitiin suhteuttamalla niiden tuottama sato tai fosforinotto superfosfaattikäsittelyssä saatuihin raiheinän kuiva-ainesatuihin ja sadon ottamiin fosforimääriin. Superfosfaattikäsittelyjen sadon ja fosforinoton vastekäyrät olivat muotoa:

$$Sato, g = (83,55 * (1 - e^{(-0,0357 * Plannoitus, mg/kg)}))$$

$$Fosforinotto, mg = 0,011 * (P lannoitus, mg/kg)^2 + 1,037 * (P lannoitus, mg/kg) + 89,12$$

Lantojen ja hiilijakeiden tuottama sato ja fosforinotto sijoitettiin superfosfaatin sadon ja fosforinoton vastekäyriin, ja näin saatu superfosfaattifosforin määrä suhteutettiin koejäsenessä annettuun fosforimäärään. Lisäksi sadon ottamaa fosforin määrää verrattiin lannassa lisätyn fosforin määrään laskeamalla ns. näennäinen hyväksikäyttöaste: 100 % * (käsittelyn fosforinotto – lannoittamattoman maan fosforinotto) /annettu fosforin määrä.

4. Tulokset ja tulosten tarkastelu

Turkiseläinten lannan hitaan pyrolyysin kokeet toteutettiin kahtena rinnakkaisena ja kahdessa lämpötilassa sekä kettujen että minkkien lannoille erikseen.

4.1. Pyrolyysituotteiden saannot

Hiilijakeen saanto, ts. hiilijakeen osuus kaikista muodostuvista jakeista, oli suurempi matalammassa pyrolyysilämpötilassa, kun taas neste- ja kaasujakeiden osuudet kasvoivat pyrolysoitaessa korkeammassa lämpötilassa (taulukko 3). Myös Cantrellin ym. (2012) tutkimuksessa erilaisten lantojen pyrolyysilämpötilan nosto 350 °C:sta 700 °C:een laski hiilijakeen saantoa. Ketunlannalla hiilijakeita syntyi enemmän kuin minkinlannalla (taulukko 3). Cantrellin ym. (2012) tutkimuksessa raaka-aineen tuhkapitoisuus kasvatti hiilijakeen saantoa, kun taas raaka-aineen haihtuvien yhdisteiden, hiilen ja typen määrä pienensi sitä. Eri jakeiden saantoihin vaikuttavatkin sekä pyrolysoitavan raaka-aineen ominaisuudet että prosessiolosuhteet (esim. lämpötila; Xie ym. 2015).

Hiilijakeiden kuiva-ainesaannot (340 °C: n. 68 % (kettu) ja n. 56 % (minkki); 470 °C: n. 59 % (kettu) ja n. 48 % (minkki)) vastasivat suuruusluokaltaan Cantrell ym. (2012) pyrolysoitujen lantojen hiilijakeiden kuiva-ainesaantoja (32–62 %). Ainoastaan matalammassa pyrolyysilämpötilassa pyrolysoituneen ketunlannan hiilijakeen kuiva-ainesaanto oli suurempi kuin Cantrell ym. (2012) tutkimuksessa.

Taulukko 3. Pyrolysoitujen turkiseläinten lantojen hiili-, neste- ja kaasujakeiden saannot kahden rinnakkaisen pyrolyysiajon vaihteluvälinä.

	Hiili (%)		Neste (%)		Kaasu (%)		Kaasu (l)	
	340 °C	470 °C	340 °C	470 °C	340 °C	470 °C	340 °C	470 °C
Ketunlanta	64–64	55–55	24–27	31–32	9–12	13–14	18–21	26–29
Minkinlanta	53–54	45–45	34–35	41–41	12–13	14–14	29–29	41–41

4.2. Pyrolyysin vaikutus lannan kemialliseen koostumukseen

4.2.1. Tuhka- ja hiilipitoisuus, pH ja sähkönjohtavuus

Kokeessa käytetyn tuoreen ketun- ja minkinlannan kuiva-ainepitoisuudet olivat 28–29 %. Lannat esikuivattiin n. 94 %:n kuiva-ainepitoisuuteen ennen pyrolyysiä. Pyrolyysi nosti lannan tuhkapitoisuutta (taulukko 4), mikä on seurausta orgaanisen aineen haihtumisesta kaasujakeeseen ja/tai kondensoitumisesta nestejakeeseen sitä enemmän, mitä korkeampi on lämpötila (Xie ym. 2015). Minkinlannan tuhkapitoisuus oli alun perin pienempi kuin ketunlannalla, minkä vuoksi myös minkinlannan hiilijakeiden tuhkapitoisuudet olivat ketunlannan hiilijakeiden pitoisuuksia pienempiä. Hiilijakeiden tuhkapitoisuudet (44–70 % kuiva-aineessa) olivat keskimäärin suurempia kuin Cantrellin ym. (2012) tutkimuksessa pyrolysoitujen naudan-, siipikarjan- ja sianlantojen hiilijakeiden (350 °C: 24–35 % kuiva-aineessa).

Hiilen väkevöityminen pyrolyysissä hiilijakeeseen oli vähäistä (taulukot 4). Alemmassa pyrolyysilämpötilassa hiilen saannot olivat ketunlannalla 65 % ja minkinlannalla 60 %, kun taas korkeammassa pyrolyysilämpötilassa saannot olivat molemmilla lannoilla noin 48 %. Hiilijakeiden hiilipitoisuudet (25–42 % kuiva-aineessa) olivat huomattavasti alhaisempia kuin Cantrellin ym. (2012) tutkimuksessa (350 °C: 49–56 % kuiva-aineessa), jossa pyrolyysi nosti huomattavasti tutkittujen lantojen hiilijakeiden hiilipitoisuutta. Tuolloin raaka-aineina käytettyjen lantojen alkuperäiset hiilipitoisuudet (40–47 % kuiva-aineessa) olivat jo alkujaan suurempia kuin tämän tutkimuksen turkiseläinten lantojen. Pyrolysoituneen

minkinlannan hiilijakeen hiilipitoisuus oli suurempi kuin pyrolysoidun ketunlannan hiilijakeen, ja pyrolyysilämpötilan nosto pienensi hiilipitoisuutta entisestään (taulukko 4), mikä on seurausta hiilen siirtymisestä kaasu- ja nestejakeisiin. Cantrell ym. (2012) raportoivat vastaavasta havainnosta. Yleisesti biohiilten hiilipitoisuudet vaihtelevat raaka-aineesta ja pyrolyysilämpötilasta johtuen (Rajkovich ym. 2012). Koska pyrolysoitujen turkiseläinten lantojen hiilijakeiden hiilipitoisuus oli tässä kokeessa alle 50 %, eurooppalaisen ohjeistuksen (EBC 2012) mukaan ei voida puhua biohiilistä, vaan ns. pyrolyysituhkista (Pyrogenic Carbonaceous Material, PCM). Tässä raportissa lantaperäisestä biohiilestä käytetään nimitystä hiilijae.

Pyrolyysi nosti lantojen pH-arvoa (taulukko 4), mikä on seurausta emäksisyyttä lisäävien suolojen kertymisestä hiilijakeeseen varsinkin pyrolyysilämpötilan noustessa (Yuan ym. 2011). Pyrolysoitujen turkiseläinten lantojen hiilijakeiden pH-arvot (8,1–10) vastasivat hyvin aiemmin raportoituja pyrolysoitujen lantojen hiilijakeiden pH-arvoja (350 °C: 8,0–9,2; Cantrell ym. 2012). Niin kuin tässäkin tutkimuksessa, lantaperäiset hiilijakeet ovat kirjallisuuden mukaan usein tuhkapitoisia ja emäksisiä (mm. Cantrell ym. 2012, Cely ym. 2015, Wang ym. 2015). Yleisesti biohiilten pH-arvoissa on paljon vaihtelua riippuen mm. raaka-aineesta ja pyrolyysiolosuhteista (Rajkovich ym. 2012, Xie ym. 2015).

Turkiseläinten lantojen sähkönjohtavuus (kuvaa liukoisten suolojen määrää) laski pyrolyysissä (taulukko 4). Ne olivat samaa suuruusluokkaa Rajkovich ym. (2012) tutkimien pyrolysoitujen naudan- ja siipikarjanlannan hiilijakeiden kanssa, mutta suurempia kuin Cantrell ym. (2012) tutkimuksessa. Myös biohiilten sähkönjohtavuus voi vaihdella paljon riippuen materiaalista ja pyrolyysiolosuhteista (Rajkovich ym. 2012). Vaihtelua on pelkästään jo pyrolysoitujen lantojen hiilijakeiden välillä (Cantrell ym. 2012, Cely ym. 2015). Cantrellin ym. (2012) tutkimuksessa lantaperäisten hiilijakeiden sähkönjohtavuudet korreloivat hiilijakeiden kaliumin ja natriumin yhteismäärän kanssa.

4.2.2. Haitalliset metallit

Pyrolyysi väkevöi kadmiumin ja sinkin pääosin hiilijakeeseen (saannot 91–117 %), kun taas kuparin väkevöityminen oli vähäisempää (saannot 51–88 %). Nikkelin ja kromin väkevöitymisessä hiilijakeeseen oli eroja lantojen välillä ollen minkinlannalla vähäisempää (saannot 39–55 %) kuin ketunlannalla (saannot 90–99 %). Kuparia, nikkeliä ja kromia on siten joko siirtynyt muihin pyrolyysijakeisiin tai ne ovat olleet kuningasvesiuuttoon liukenemattomassa muodossa.

Väkevöitymisestä huolimatta hiilijakeiden haitallisten metallien pitoisuudet olivat alhaiset ja alle kansallisen lannoitevalmistelainsäädännön raja-arvojen (MMM 24/11: arseeni 25, kadmium 1,5, kromi 300, kupari 600, elohopea 1,0, nikkeli 100, lyijy 100 ja sinkki 1500 mg/kg kuiva-ainetta; taulukko 4). Arseenin, kadmiumin, kromin, kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet olivat samaa tasoa tai alhaisempia kuin aiemmin raportoitu lannoille (Cantrell ym. 2012). Lyijyn ja elohopean pitoisuudet olivat alle määritysrajan.

Taulukko 4. Tuoreiden ja kuivattujen lantojen sekä hiilijakeiden ominaisuuksia. Hiilijakeiden tulokset on esitetty kahden rinnakkaisajon vaihteluvälinä. (ka = kuiva-aine)

	Tuoreet lannat		Kuivatut lannat		Hiilijakeet			
	Kettu	Minkki	Kettu	Minkki	Kettu 340	Kettu 470	Minkki 340	Minkki 470
Kuiva-aine	28	29	94	94	99,4–99,5	99,7–99,8	99,4–99,6	99,4–99,5
Tuhka	37	25	36	19	59–60	68–70	44–53	52–52
pH	8,2	7,7	7,5	6,7	8,1–8,2	9,4–9,5	8,6–8,7	10–10
Sähkönjohtavuus	9,9	14	5,0	12	1,6–1,6	2,5–2,7	3,9–4,1	4,4–4,4
Tilavuuspaino	960	960	-	-	470–470	440–440	420–420	410–420
Hiili	-	-	30	39	29–29	25–25	40–42	38–39
Typpi	7,0	9,2	4,2	6,6	3,5–3,5	2,8–2,8	6,1–6,3	5,3–5,4
Fosfori	-	-	56	39	81–81	96–96	64–66	76–78
Kalsium	-	-	120	62	164–169	196–199	115–115	130–131
Rauta	-	-	2,3	1,6	3,0–3,1	3,8–4,0	2,1–2,1	2,9–3,2
Kalium	-	-	9,5	14	13–14	15–15	21–22	25–26
Magnesium	-	-	5,8	3,9	7,9–7,9	9,0–9,1	6,3–6,5	7,5–8,0
Mangaani	-	-	0,16	0,12	0,2–0,2	0,2–0,2	0,2–0,2	0,2–0,2
Rikki	-	-	11	12	9,1–9,8	7,5–7,6	10–10	6,5–6,7
Arseeni	-	-	0,7	1,2	<0,1–0,3	<0,1–<0,1	<0,1–0,2	<0,1–0,4
Kadmium	-	-	0,1	0,1	0,2–0,2	0,3–0,3	0,2–0,2	0,2–0,2
Kromi	-	-	7,5	6,8	10–10	12–12	4,3–5,1	5,4–8,4
Kupari	-	-	28	34	36–37	34–34	47–48	36–37
Elohopea	-	-	0,07	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Nikkeli	-	-	3,9	4,1	5,6–5,8	5,9–6,3	3,2–3,5	4,0–5,4
Lyijy	-	-	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0
Sinkki	-	-	490	300	690–710	760–760	480–490	590–620

4.2.3. Ravinteet

Pyrolyysi kasvatti fosforin (saannot 94–100 %), kalsiumin (saannot 96–104 %), raudan (saannot 73–99 %), kaliumin (87–97 %), magnesiumin (saannot 91–94 %) ja mangaanin pitoisuuksia (saannot 84–89 %) hiilijakeessa verrattuna alkuperäiseen lantaan. Pitoisuudet olivat pääsääntöisesti suurempia korkeamassa pyrolyysilämpötilassa (taulukko 4), koska lämpötilan nousu lisää neste- ja kaasujakeeseen höyrystyvien yhdisteiden määriä. Ketunlannan hiilijakeet sisälsivät minkinlantojen hiilijakeita enemmän fosforia, kalsiumia, rautaa ja magnesiumia, kun taas typpeä ja kaliumia oli enemmän minkinlantojen hiilijakeissa (taulukko 4). Tilanne oli sama jo kuivatuissa lannoissa. Turkiseläinten lantojen hiilijakeiden fosfori- ja kalsiumpitoisuudet olivat moninkertaisia verrattuna muihin lantaperäisiin hiiliin (Cantrell ym. 2012, Cely ym. 2015, Keskinen ym. 2019), mikä johtuu turkiseläinten lantojen alkujaankin suuremmista fosfori- ja kalsiumpitoisuuksista (taulukko 4).

Pyrolyysi laski sekä typen että rikin pitoisuuksia lannoissa sitä enemmän, mitä korkeampi käsittelylämpötila oli (taulukko 4). Osa tpeestä haihtui jo lantojen kuivauksessa. Typen kokonaishävikki esikuivaus huomioiden oli ketunlannan pyrolyysissä 66–76 % ja minkinlannan pyrolyysissä 62–72 %. Esikuivauksessa lannan tpeestä menetettiin 31–40 % ja pyrolyysissä 27–41 %. Rikille ei voitu laskea esikuivausvaiheen hävikkiä, koska rikkiä ei määritetty tuoreista lannoista. Rikin hävikki pyrolyysissä oli ketunlannoilla 41–60 % ja minkinlannoilla 50–73 %.

4.2.4. Fosforin liukoisuus

Hedleyn fraktioidilla saatiin uutettua yhteensä lähes yhtä paljon fosforia kuin kokonaisfosforipitoisuuden määrittämiseen käytetyllä kuningasvesiutolla. Eri tavoilla käsitellyillä minkinlannoilla uutetut osuudet olivat 86–95 % ja ketunlannoilla 91–98 % kuningasvesiutosta. Korkeammassa lämpötilassa pyrolysoitujen lantojen hiilijakeista uuttui fosforia eniten. Suurin osa uuttuneesta fosforista oli epäorgaanisessa muodossa (92–98 %).

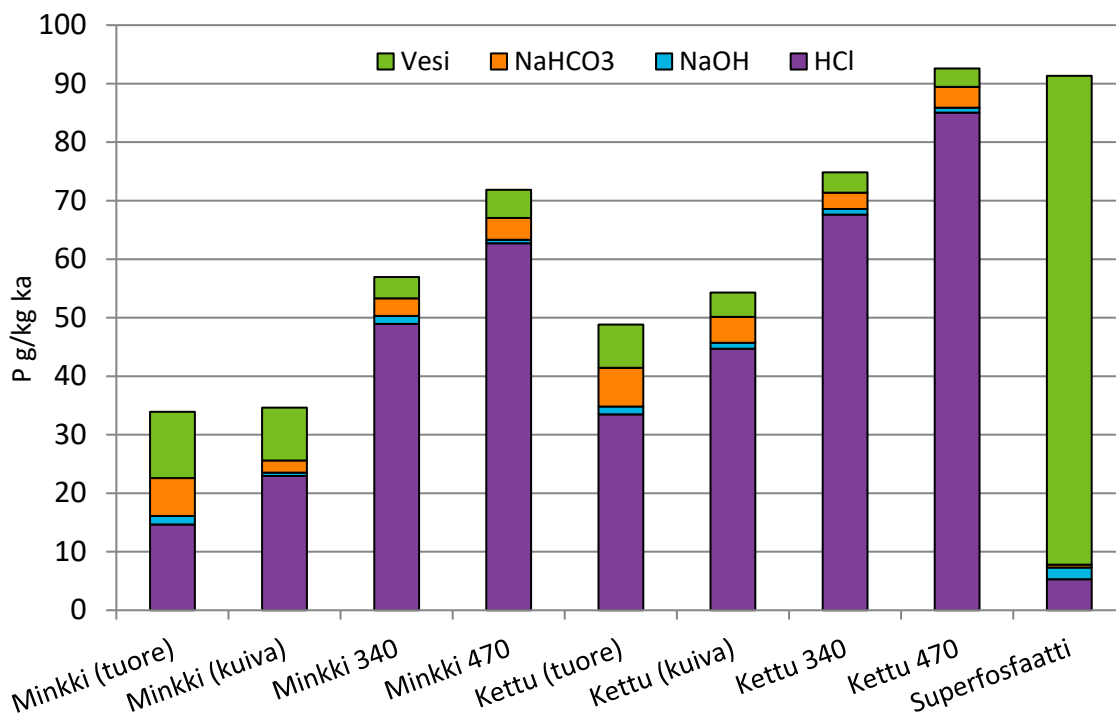
Tuoreen minkinlannan fosfori koostui pääosin sekä kasveille helpoimmin käyttökelpoisesta ns. labiilista fosforista (vesi- ja NaHCO_3 -liukoinen: 53 %; 18 g/kg kuiva-aineessa) että heikoimmin käyttökelpoiseksi tulkittavasta HCl-liukoisesta fosforista (43 %; 15 g/kg kuiva-aineessa, kuva 2). Ketunlannalla labiilin fosforin osuus oli pienempi (29 %; 14 g/kg kuiva-aineessa) ja HCl-liukoisen fosforin osuus suurempi (69 %; 33 g/kg kuiva-aineessa; kuva 2). Sekä NaOH-liukoisen (3–4 %) että orgaanisen fosforin osuudet (4–6 %) olivat pieniä. Ketunlannan fosforin liukoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin aiemmissa tutkimuksissa (Ylivainio ym. 2008, Luostarinen ym. 2011, Ylivainio ym. 2019). Minkinlannassa NaHCO_3 -liukoisen fosforin osuus oli suurempi ja HCl-liukoisen fosforin osuus pienempi kuin Luostarinen ym. (2011) tutkimuksessa.

Kuivaus vähensi labiilin fosforin ja nosti HCl-liukoisen fosforin määriä. Kuivatussa minkinlannassa labiilia fosforia (32 %, 11 g/kg kuiva-aineessa) oli enemmän ja HCl-liukoista fosforia (66 %, 23 g/kg kuiva-aineessa) vähemmän kuin kuivatussa ketunlannassa (labiili: 16 %, 8,6 g/kg kuiva-aineessa; HCl-liukoinen: 82 %, 45 g/kg kuiva-aineessa; kuva 2). Kuivaus pienensi NaOH-liukoisen fosforin (n. 2 %, kuva 2) ja orgaanisen fosforin osuuksia (2–3 %).

Pyrolyysi pienensi entisestään labiilin fosforin ja kasvatti HCl-liukoisen fosforin osuuksia. Minkinlannan hiilijakeissa labiilia fosforia (12 %, 6,7–8,5 g/kg kuiva-aineessa) oli enemmän ja HCl-liukoista fosforia (87 %, 49–63 g/kg kuiva-aineessa) vähemmän kuin ketunlannan hiilijakeessa (labiili: 8 %, 6,3–6,7 g/kg kuiva-aineessa; HCl-liukoinen: 91 %, 68–85 g/kg kuiva-aineessa; kuva 2). Korkeampi pyrolyysilämpötila

nosti hieman minkinlannan labiilin fosforin määriä. NaOH-liukoisen fosforin (1–2 %) ja orgaanisen fosforin osuudet (2–8 %) olivat pieniä ja pyrolyysilämpötilan nosto pienensi niiden määriä.

Samoin kuin muissakin tutkimuksissa (Wang ym. 2015, Keskinen ym. 2019), pyrolyysi väkevöi fosforia, mutta muutti sitä heikkoliukoisempaan muotoon. Verrattuna pyrolysoidun broilerinlannan hiilijakeeseen (Keskinen ym. 2019) turkiseläinten lantojen hiilijakeet sisälsivät enemmän heikkoliukoista (HCl-liukoista) fosforia. Pääpiirteittäin turkiseläinten lantojen hiilijakeet vastasivat liukoisuudeltaan Ylivainion ym. (2008) raportoimaa pelletöityä ketunlantakompostia. Kaupalliseen superfosfaattiin verrattuna hiilijakeet sisälsivät moninkertaisesti enemmän heikkoliukoista fosforia (HCl-fraktio; kuva 2).



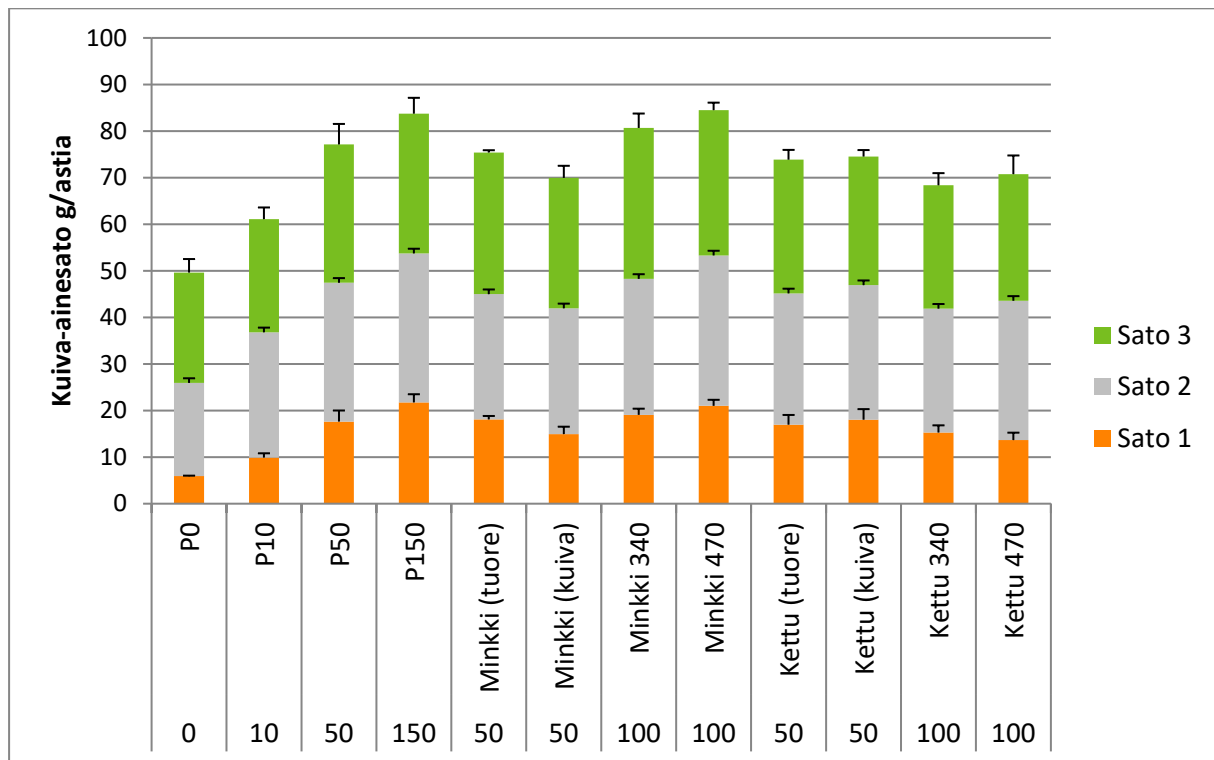
Kuva 2. Kuivauksen ja pyrolyysin vaikutus minkin- ja ketunlannan fosforin liukoisuuteen. Superfosfaatin pitoisuudet Ylivainio ym. (2019) mukaan.

4.2.5. Fosforin käyttökelpoisuus kasveille

Astiakokeessa testattiin lantojen fosforin käyttökelpoisuutta raiheinälle ja verrattuna superfosfaattifosforiin. Kokeen fosforiportaissa lähestyttiin maksimisatoja jo superfosfaattifosforin P50-käsittelyssä, minkä vuoksi kuiva-ainesadon vähäinen lisäys lannoitustasojen P50 ja P150 välillä (kuvat 3 ja 4) vaikeuttaa satovasteeseen perustuvaa tarkastelua. Näiden lannoitustasojen välillä ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa ($p=0,30$) kuiva-ainesadoissa (kuva 4), mutta raiheinän fosforipitoisuudet ja -otot (kuva 6) erosivat toisistaan ($p<0,001$). Fosforitasot P0, P10 ja P50 eivät vaikuttaneet raiheinän fosforipitoisuuksiin, mutta kuiva-ainesadot ja fosforinotto lisääntyivät lannoituksen myötä. Tämän vuoksi arvioitaessa tässä tutkimuksessa lantapohjaisten hiilijakeiden (lannoitustaso P100) fosforin käyttökelpoisuutta suhteessa superfosfaattifosforiin on pääpaino kasvuston fosforinottotuloksilla.

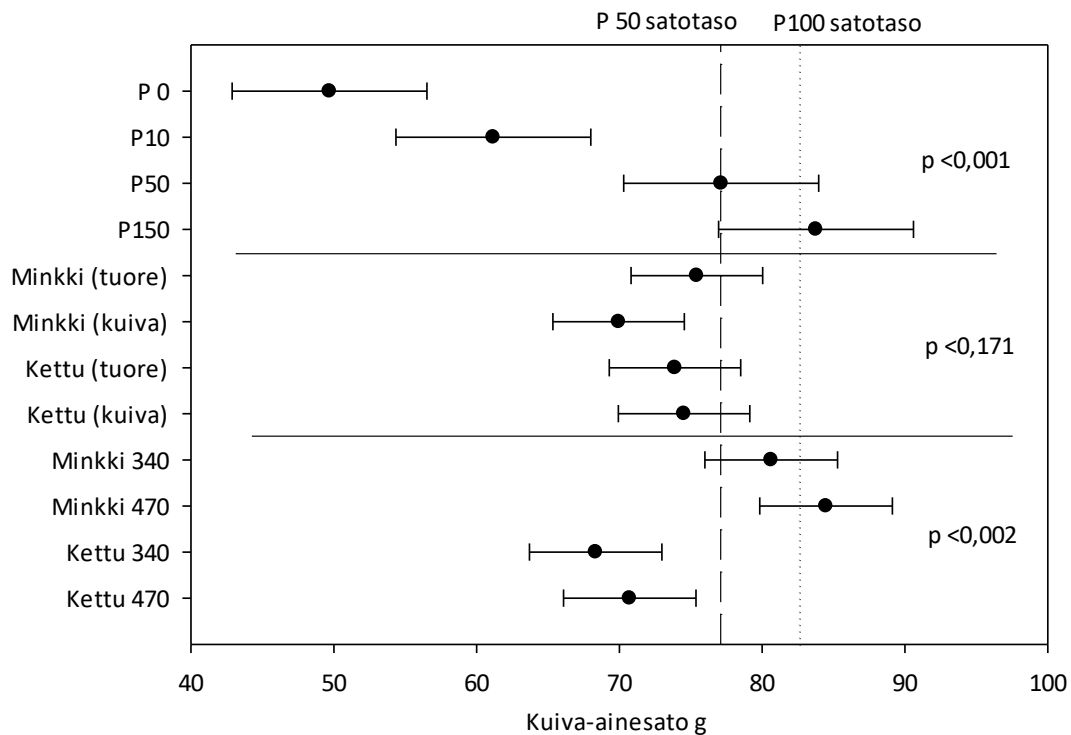
Raiheinäsatojen fosforinotossa erot olivat suuremmat kuin kuiva-ainesadoissa (kuvat 5 ja 6), sillä raiheinä otti tarjolla olevaa fosforia, vaikka fosfori ei nostanut satotasoa. Raiheinän maksimisadot ja -fosforinotot olivat vastaavia kuin aiemmissa turkiseläinten lantojen fosforin käyttökelpoisuutta selvittäneissä astiakokeissa (Ylivainio ym. 2008), mutta lannoittamattoman maan tuottama sato ja fosforinotto olivat suuremmat kuin käytetyllä testimaalla yleensä on saatu (Ylivainio ym. 2019).

Kaikissa käsittelyissä ensimmäisen sadonkorjuun kuiva-ainesato ja fosforinotto olivat pienemmät kuin toisessa ja kolmannessa sadonkorjuussa (kuvat 3 ja 5). Ensimmäisen sadon fosforipitoisuus oli superfosfaatilla lannoitetuissa raiheinissä suurempi kuin seuraavissa sadoissa, kun taas lannoilla fosforipitoisuudet eivät joko muuttuneet kokeen aikana (tuoreet ja kuivatut lannat) tai olivat alimmillaan ensimmäisessä sadossa (hiilijakeet). Lannoissa annettu fosfori tulikin ilmeisesti kasvien käyttöön hitaammin kuin superfosfaattifosfori.



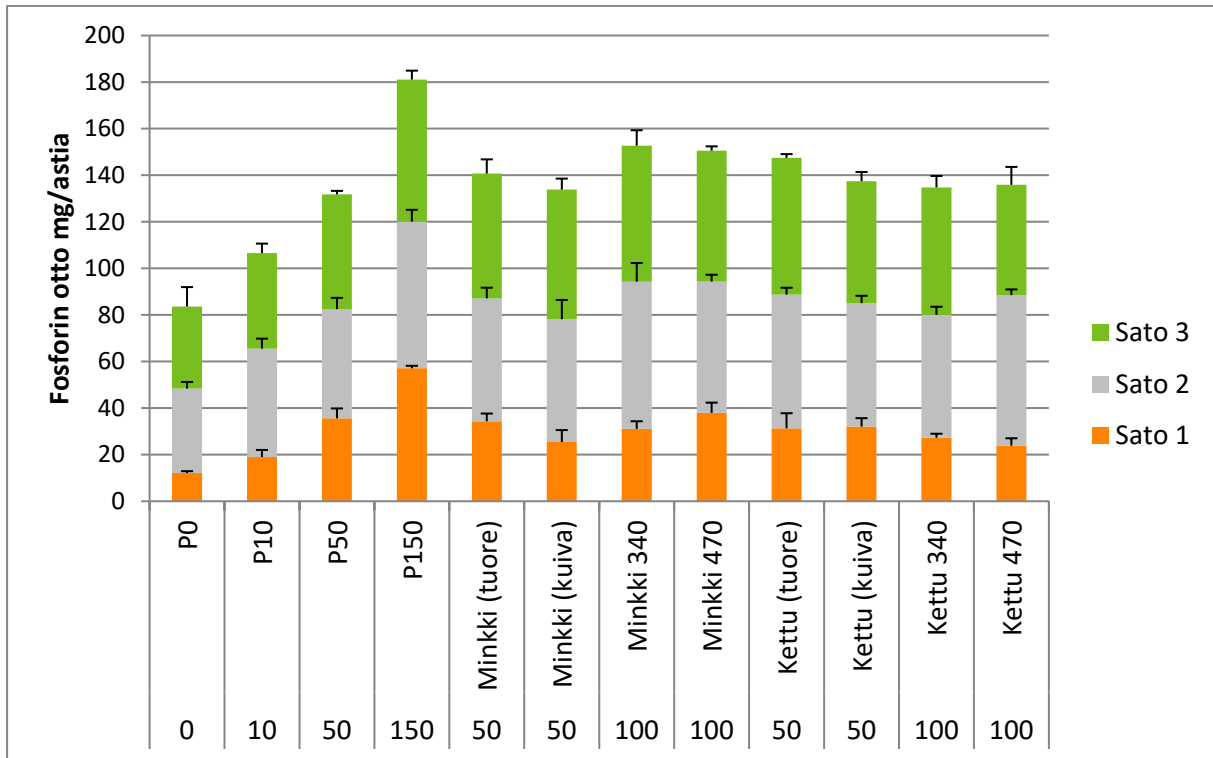
Kuva 3. Tuoreiden ja kuivattujen minkin- ja ketunlantojen, hiilijakeiden sekä superfosfaattiverranteiden kuiva-ainesadot (g/astia) eri korjuukerroilla ja yhteensä kasvukauden aikana. Kuiva-ainesatojen vaihtelua kuvataan kunkin sadonkorjuun keskihajonnan avulla. Vaaka-akselin alapuolella olevat luvut (0–150) kertovat astiaan käsittelyssä lisätyn fosforin määrän (mg/kg maata).

Tuoreiden ja kuivattujen lantojen tuottamat kuiva-ainesadot ja fosforinotot eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan tai vastaavasta superfosfaatillisestä (P50; kuvat 3–6). Kuivatun minkinlannan muita lantoja pienempi kuiva-ainesadon keskiarvo johtui yhden astian heikommasta kasvusta, mikä ei kuitenkaan aiheuttanut keskiarvoihin tilastollisesti merkitsevää eroa.

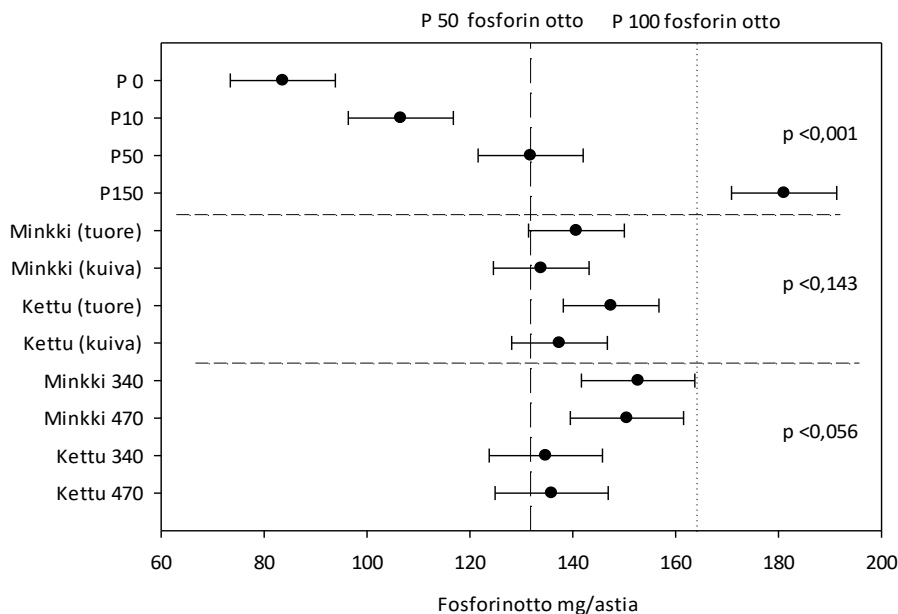


Kuva 4. Kolmen sadonkorjuun yhteenlaskettujen kuiva-ainesatojen keskiarvojen estimaatit ja 95 %:n luottamusvälit. Pystyviivat edustavat superfosfaatin lisäystensojen P50 ja P100 Mitscherlichin yhtälöstä laskettuja satotasoja. P50 vastaa tuoreissa ja kuivissa lannoissa ja P100 hiilijakeissa lisättyä fosforia. Tilastollinen merkitsevyys, $p < x,xxx$, tarkoittaa todennäköisyyttä, jonka mukaan vaakaviivojen välissä olevista keskiarvoista vähintään kaksi eroaa toisistaan.

Minkinlannan hiilijakeet tuottivat suuremman kuiva-ainesadon kuin ketunlannan hiilijakeet (kuvat 3 ja 4; $p < 0,02$). Minkinlannan hiilijakeet vastasivat sadoltaan P150 superfosfaattitasoa, kun taas ketunlannojen hiilijakeiden sato vastasi P50 lannoituksen satoa. Fosforinoton perusteella hiilijakeiden välillä ei ollut eroa ($p < 0,056$; kuvat 5 ja 6). Korkeammassa lämpötilassa pyrolysoidun ketunlannan hiilijakeen fosforinotto vaihteli niittojen välillä suhteessa muihin hiilijakeisiin. Ensimmäisen ja kolmannen sadon fosforinotto oli muita pyrolyysikäsittelyjä pienempi, mutta toisen sadon fosforinotto oli samaa tasoa kuin matalammassa lämpötilassa pyrolysoidun minkinlannan hiilijakeen.

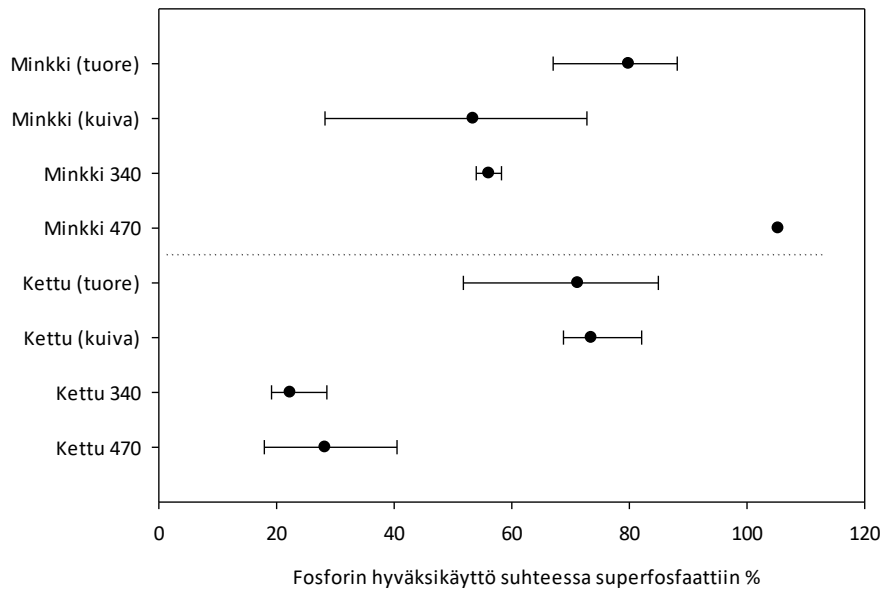


Kuva 5. Tuoreiden ja kuivattujen minkin- ja ketunlantojen, hiilijakeiden sekä superfosfaattiverranteiden fosforinotot (mg/astia) eri sadonkorjuissa ja yhteensä kasvukauden aikana. Fosforinoton vaihtelua kuvataan kunkin sadonkorjuukerran keskihajonnan avulla. Vaaka-akselin alapuolella olevat luvut (0–150) kertovat astiaan käsitellyssä lisätyn fosforin määrän (mg/kg maata).

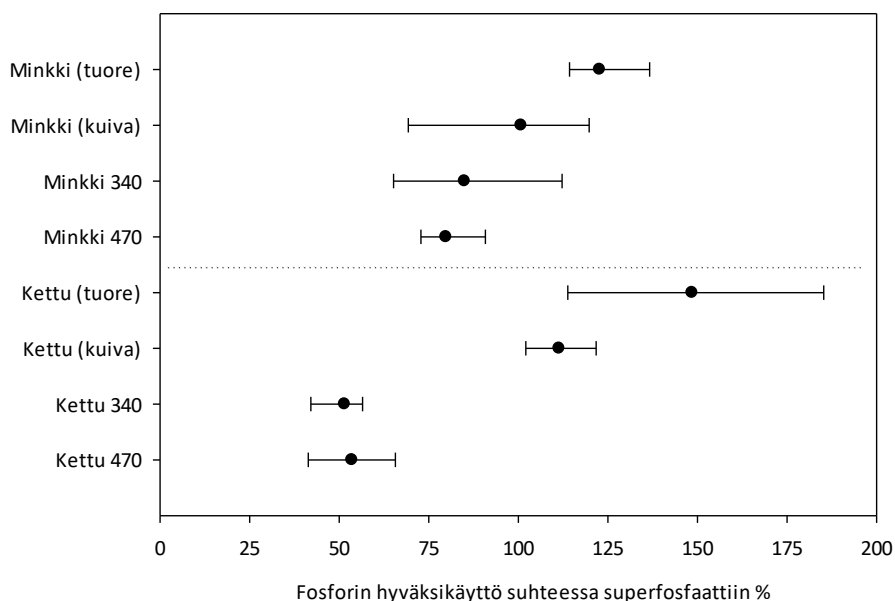


Kuva 6. Kolmen sadonkorjuun yhteenlaskettujen fosforinoton keskiarvojen estimaatit ja 95 %:n luottamusvälit. Pystyviivat edustavat superfosfaattilannoitusten P50 ja P100 laskennallisia fosforinottoja toisen asteen yhtälön mukaan. P50 vastaa tuoreissa ja kuivissa lannoissa ja P100 hiilijakeissa lisättyä fosforia. Tilastollinen merkisyys, $p < x,xxx$, tarkoittaa todennäköisyyttä, jonka mukaan vaakaviivojen välissä olevista keskiarvojen estimaateista vähintään kaksi eroaa toisistaan.

Kolmen sadonkorjuun kokonaissatojen perusteella lasketut lantajakeiden fosforin keskimääräiset käyttökelpoisuudet suhteessa superfosfaattiin olivat tuoreilla ja kuivatuilla lannoilla sekä minkinlannan hiilijakeella lähellä superfosfaattifosforin käyttökelpoisuutta (Kuva 7). Ketunlannan hiilijakeen fosforin käyttökelpoisuus oli sadon perusteella arvioituna pienempi kuin superfosfaatilla ($p < 0,05$). Kolmen sadonkorjuun fosforin kokonaissoton perusteella lannan fosforin käyttökelpoisuudet olivat myös superfosfaatin tasolla lukuun ottamatta ketunlannan hiilijakeetta (Kuva 8). Minkinlannan hiilijakeiden fosforin käyttökelpoisuus (80–85%) oli pienempi ($p = 0,05$) kuin tuoreen minkinlannan fosforin käyttökelpoisuus (122 %).

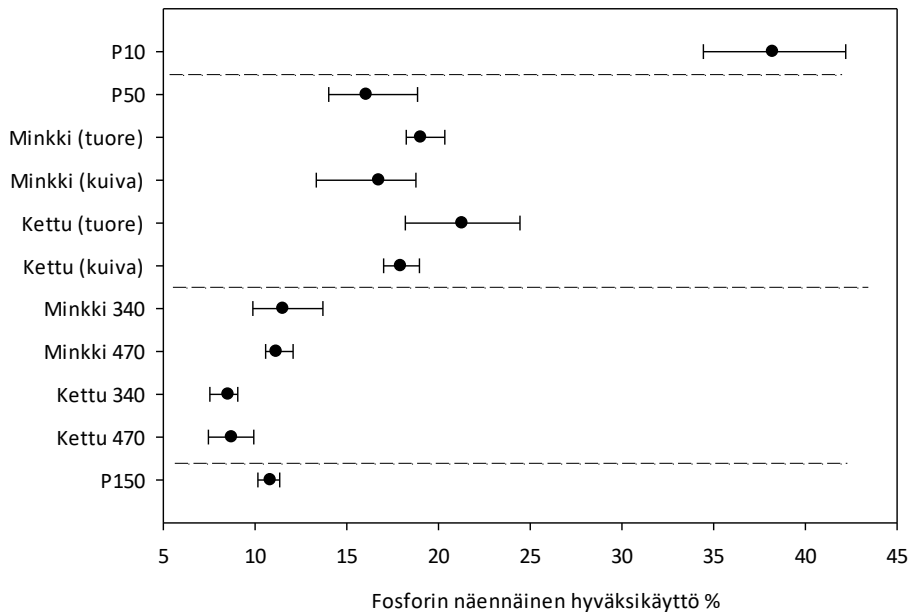


Kuva 7. Lantajakeiden fosforin hyväksikäytön keskiarvot suhteessa superfosfaattiin kolmen sadonkorjuun yhteensasketujen kuiva-ainesatojen perusteella. Vaihteluväli näyttää kolmen havainnon minimi- ja maksimiarvot. Korkeammassa lämpötilassa pyrolysoituneen minkinlannan hiilijakeesta voitiin laskea vain yksi havainto, koska kahden astian laskennallista kuiva-ainesatoa ei voinut ratkaista Mitscherlichin yhtälön kautta.



Kuva 8. Lantajakeiden fosforin hyväksikäytön keskiarvot suhteessa superfosfaattiin kolmen sadonkorjuun yhteensasketujen fosforinottojen perusteella. Vaihteluväli näyttää kolmen havainnon minimi- ja maksimiarvot.

Fosforin näennäinen hyväksikäyttö eli raiheinäsatojen ottaman fosforin suhde annettuun fosforilannoitukseen (kuva 9) pienenee fosforilannoituksen lisääntyessä. Pienimmän superfosfaattilannoituksen (P10) näennäinen hyväksikäyttö olikin astiakokeessa korkea ollen 38 %. Lannoitustasolla P50 näennäinen hyväksikäyttö vaihteli välillä 18–21 %. Tuoreen ketunlannan arvo oli hieman korkeampi kuin vastaavan superfosfaattilannoituksen (P50; $p=0,025$). Ketunlannan hiilijakeiden fosforin näennäinen hyväksikäyttö oli pienempi kuin minkinlannan hiilijakeiden ($p<0,04$).



Kuva 9. Superfosfaatin eri lannoitustasojen ja lantojen fosforin näennäisen hyväksikäytön keskiarvot. Vaihtelu- ja maksimiarvot.

Tässä tutkimuksessa suurin muutos fosforin käyttökelpoisuudessa tapahtui ketunlannan pyrolyysissä. Ketunlannan hiilijakeen fosforin käyttökelpoisuus oli yli 50 % alhaisempi kuin tuoreen ketunlannan. Minkinlannan hiilijakeen sisältämän fosforin parempi käyttökelpoisuus verrattuna ketunlannan vastaavaan on todennäköisesti seurausta suuremmasta fosforin liukoisuudesta (ks. luku 4.2.4). Minkinlannan hiilijakeen fosforin käyttökelpoisuus oli hieman alempi kuin tuoreen minkinlannan (kuva 8). Kuivauksella ei ollut vaikutusta fosforin käyttökelpoisuuteen, vaikka kuivaus alensikin fosforin liukoisuutta (ks. luku 4.2.4).

Turkiseläinten lannan fosforin käyttökelpoisuutta on Suomessa ja maailmalla tutkittu melko vähän. Aiemmassa astiakokeessa Ylivainio ym. (2008) saivat prosessoimattoman ja kompostoidun ketunlannan sekä pelletöidyn ketunlantakompostin fosforin käyttökelpoisuuksiksi neljän raiheinäsadon perusteella ensimmäisenä kasvukautena 70, 46 ja 39 % suhteessa superfosfaattifosforin käyttökelpoisuuteen ja vastaavasti kolmen vuoden aikana käyttökelpoisuuksiksi 87, 74 ja 69 %. Fosforin kolmen vuoden kokonaisoton perusteella vastaavat käyttökelpoisuudet olivat 100, 90 ja 75 % (Ylivainio ja Turtola 2009). Tässä kokeessa saadut ketunlannan hiilijakeen fosforin käyttökelpoisuudet olivat siten hieman alhaisemmat kuin pelletöidyn ketunlantakompostin. On kuitenkin huomioitava, että koe kesti vain yhden kasvukauden. Kahdella eri koepaikalla sekä eri kasveilla suoritetuissa, 3-4 vuotta kestäneissä kenttäkokeissa kompostoidun ja pelletöidyn ketunlantafosforin käyttökelpoisuudet suhteessa superfosfaattiin olivat 55 ja 78 % (Ylivainio ja Turtola 2009).

Edellä mainittujen tutkimusten lisäksi Suomessa on tehty Kainuussa ketunlannan huuhtoutumiskoe, jossa ketunlantaa levitettiin 23 t/ha (679 kg/ha fosforia) kertalevityksenä (Kemppainen 1995). Kolmen

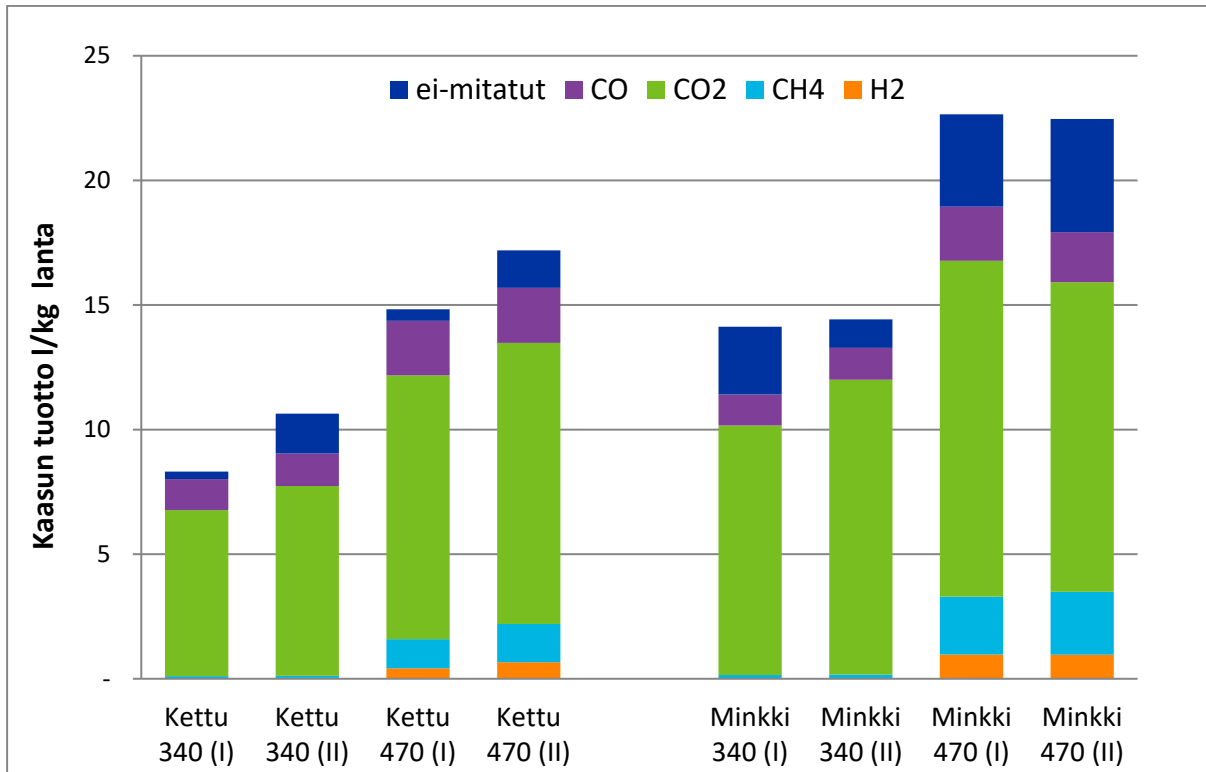
vuoden seurannan aikana ketunlannan fosforin näennäinen hyväksikäyttö ohrasatoon oli turvemaalla 9 % ja hietamaalla 6 %. Fosforin huuhtoutumista havaittiin turvemaalla 0,5 % fosforilisästä, kun taas hietamaalla fosforin huuhtoutuminen ei eronnut lannoittamattomasta käsittelystä.

Turkiseläinten lannan fosforin liikkumista maaperässä on tutkittu Suomessa maaperän kerrosten fosforipitoisuuksien kautta (Uusitalo ym. 2007) ja Ruotsissa lysimetrikokeessa (Ulen ym. 2013). Suomessa kasvien fosforin ottoa suuremmat levitysmäärät nostivat maan fosforin kokonaispitoisuutta huomattavasti ja maan helppoliukaisen fosforin pitoisuudet nousivat 60 cm:n syvyyteen asti (Uusitalo ym. 2007). Ruotsissa havaittiin pitkäaikaisen ja säännöllisen turkiseläinten lannan levityksen nostaneen maan liukaisen (ammoniumlaktaattiin liukenevan) fosforin pitoisuuden keskimäärin tasolle 129 mg/kg maata 5 cm pintakerroksessa ja 84 mg/kg maata 5–15 cm kerroksessa (Ulen ym. 2013). Korkeat liukaisen fosforin pitoisuudet johtivat myös lisääntyneeseen fosforin huuhtoutumiseen.

Lisätutkimusta turkiseläinten lannan suoran lannoitekäytön ja prosessoitujen jakeiden lannoitevaikutuksesta tarvitaan. Edellä esitettyjen tutkimusten jälkeen eläinten kasvatuksessa ja ruokinnassa on tapahtunut muutoksia, joiden voisi olettaa vaikuttavan lannan lannoitevaikutukseen ja prosessoitavuuteen.

4.3. Kaasun määrä ja koostumus

Pyrolyysikaasun koostumus riippuu sekä pyrolysoitavan raaka-aineen ominaisuuksista että pyrolyysissä käytettävistä parametreista, kuten maksimilämpötilasta ja lämpötilan nostonopeudesta. Tässä tutkimuksessa pyrolyysikaasu koostui odotetusti pääosin hiilidioksidista (kuva 10), kun huomioidaan pyrolyysijoon valitut olosuhteet. Muut kaasusta mitatut yhdisteet olivat vety, metaani sekä hiilimonoksidi, joista vedyn ja metaanin määrät jäivät hyvin alhaisiksi, vaikka ne kasvoivatkin pyrolyysilämpötilan noustessa 340 °C:sta 470 °C:een. Myös hiilimonoksidin määrä kasvoi, kun lämpötilaa nostettiin. Esimerkiksi Azuaran ym. (2013) tutkimuksessa hiilimonoksidin ja metaanin pitoisuuksien todettiin kasvavan pyrolyysilämpötilan noustessa 400 °C:sta 500 °C:een ja vedyn pitoisuuden kasvavan, kun pyrolyysilämpötila nostettiin edelleen 600 °C:een. Pääkomponenttien lisäksi pyrolyysikaasut sisältävät yleensä hiilivetyjä, kuten etaania, eteeniä ja propaania (Lima ym. 2009, Azuara ym. 2013). Koska tässä tutkimuksessa kaasusta mitattiin vain pääkomponentit ja kokeen alussa pyrolyysiunin huuhteluun käytetyn typen määrä vähennettiin kaasun kokonaissaannosta, on kuvassa 10 muiden yhdisteiden määrää kuvattu ”ei-mitatut” palkilla.



Kuva 10. Pyrolyysikaasun pääkomponenttien saannot tuoretta lantakiloa kohden.

Kaasun pääkomponenttien mukaan laskettu alempi lämpöarvo (LHV) nousi pyrolyysilämpötilan noustessa (taulukko 5). Ketunlannalla LHV nousi 0,01:stä 0,04 MJ/kg tuoretta lantaa, kun taas minkinlannalla se nousi 0,02:sta 0,06 MJ/kg tuoretta lantaa. Rinnakkaisissa ajoissa kaasun laatu vaihteli, mutta koska vaihtelu oli pääosin hiilidioksidin ja ”ei-mitattujen” kaasujen määrässä, se ei vaikuttanut merkittävästi kaasun pääkomponenttien LHV:n laskentaan. Sen sijaan arvio muiden hiilivedyjen lämpöarvosta sisältää vaihtelua. Minkinlannan pyrolyysikaasun lämpöarvo oli korkeampi kuin ketunlannan kaasun molemmissa pyrolyysilämpötiloissa.

Taulukko 5. Pyrolyysikaasun pääkomponenttien sisältämä alempi lämpöarvo (LHV).

	Pääkomponentit (MJ/kg tuoretta lantaa)	Pääkomponentit + arvio muista hiilivedyistä (MJ/kg tuoretta lantaa)
Kettu 340	0,01	0,07 ± 0,04
Kettu 470	0,04	0,10 ± 0,03
Minkki 340	0,02	0,12 ± 0,04
Minkki 470	0,06	0,29 ± 0,02

4.4. Nesteen energiasisältö

Myös pyrolyysinesteiden ominaisuuksiin vaikuttaa oleellisesti pyrolyysilämpötila ja lämpötilan nostonopeus. Minkinlannan 470 °C:n pyrolyysinesteen lämpöarvot olivat ketunlannan pyrolyysinesteen lämpöarvoa huomattavasti suuremmat (taulukko 6). Minkinlannalla nesteen tehollinen lämpöarvo oli lähellä raskasta polttoöljyä ja ketunlannalla korkeampi kuin kuivalla puulla (Alakangas ym. 2016). Nesteistä ei kuitenkaan analysoitu muita sen polttoon vaikuttavia ominaisuuksia.

Taulukko 6. Ketun- ja minkinlannan pyrolyysinesteen (470 °C) ominaisuuksia ennen ja jälkeen tervan poiston.

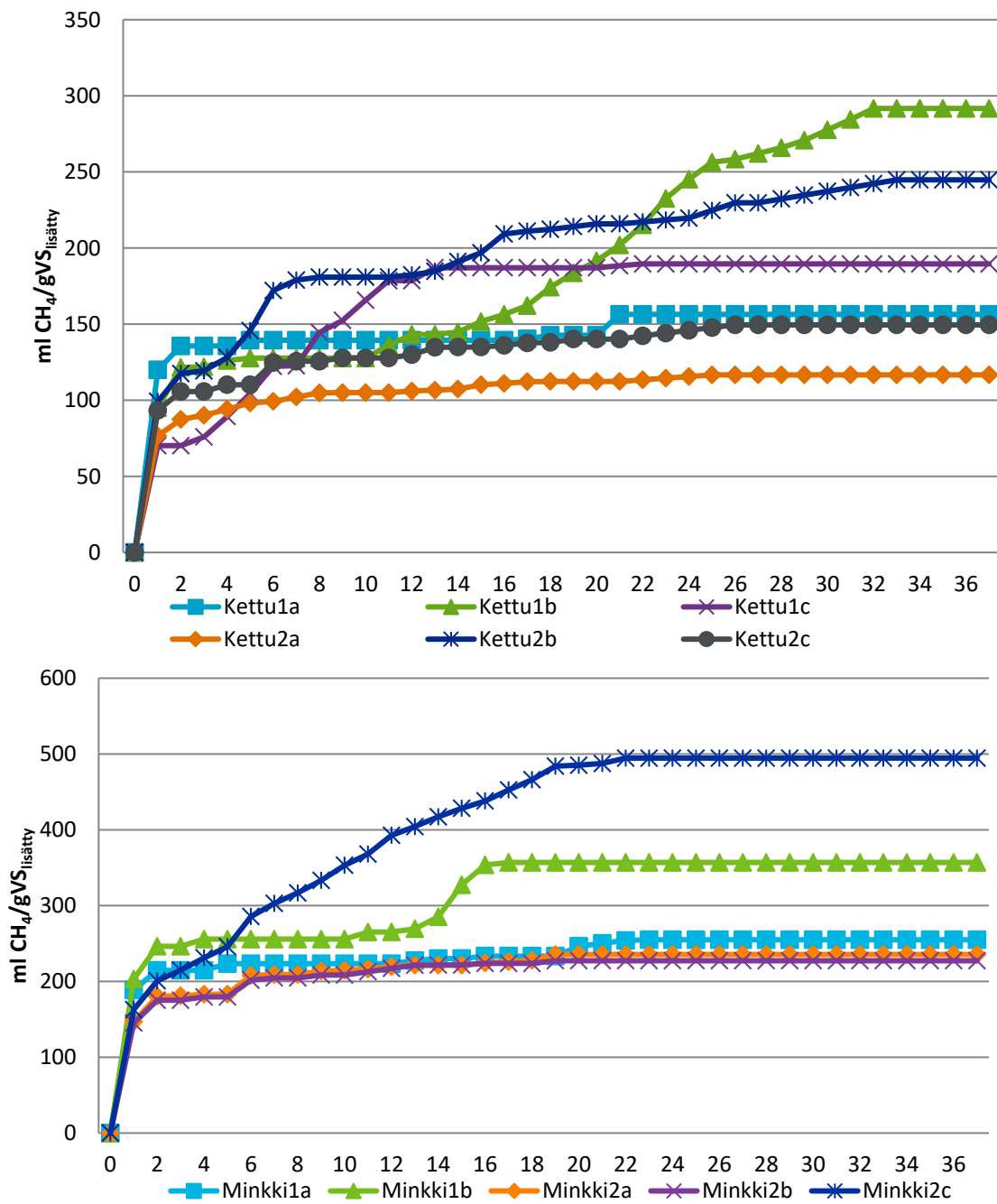
Neste, terva mukana¹	Kettu 470 °C	Minkki 470 °C
Rikki (%)	0,33	0,30
Hiili (%)	21,1	19,0
Vety (%)	8,85	7,00
Typpi (%)	3,33	4,75
Kalometrinen lämpöarvo (MJ/kg)	29,82	37,19
Tehollinen lämpöarvo (MJ/kg)	27,95	35,70
Neste, ilman tervaa	Kettu 470 °C	Minkki 470 °C
TS (%)	28,0	26,3
VS (%)	28,0	26,3
COD _{Cr} (mg/l)	28000	37000
TOC (mg/l)	92000	110000

¹Arvot saapumistilassa olevassa nesteessä.

Nestejakeista määritettiin myös metaanintuottopotentiali, jotta voitiin arvioida niiden käytettävyyttä biokaasutuotannon syötteenä. Metaanintuottopotentialikokeissa biokaasuntuotto vaihteli kahden eri kokeen välillä (kuva 11). Myös rinnakkaisten panosten välillä vaihtelu oli suurta, ollen ketunlannan pyrolyysinesteellä ensimmäisessä kokeessa 156–292 ja toisessa 117–245 ml CH₄/g VS_{lisätty}. Minkinlannan pyrolyysinesteiden metaanintuotto vaihteli vastaavasti kahdessa kokeessa 255–357 ja 227–495 ml CH₄/gVS_{lisätty}.

Vaihtelusta huolimatta erityisesti minkinlannan pyrolyysinesteen metaanintuottopotentiali on korkea. Keskimäärin potentialit ovat verrattavissa naudan lietelannan sekä turkiseläinten lannan metaanintuottopotentialeihin (esim. naudan lietelanta 239 ml CH₄/gVS_{lisätty}; Wall ym. 2013 ja turkiseläinten lanta 230 ml CH₄/gVS_{lisätty}; Tampio ym. 2020), mutta korkeimmat tulokset ovat lähes yhtä korkeat kuin esimerkiksi biojätteen metaanintuottopotentiali (501 ml CH₄/gVS_{lisätty}; Tampio ym. 2014). Vertailussa on kuitenkin huomioitava, että pyrolyysinesteen määrät ovat pieniä eikä niitä näin ollen tule laajemmasta pyrolyysin käytössä paljon tarjolle. Lisäksi epätasainen metaanintuotto viittaa materiaalin olevan haastava anaerobiselle prosessille, joten syötettä tulisi käyttää maltillisia määriä osana biokaasuprosessin syötteseosta. Käyttö biokaasutuotannon syötteenä voi silti osoittautua tapauskohtaisesti hyväksi pyrolyysinesteen hyödyntämisen ratkaisuksi.

Tuotetun metaanin energia-arvo tuoretta lantakiloa kohden oli ketunlannalle 0,11–0,28 MJ ja minkinlannalle 0,27–0,58 MJ. Ensimmäisessä kokeessa yksi rinnakkaisista tuotti yli teoreettisen maksimin, joten se poistettiin tuloksista. Koska kokeissa käytettiin erittäin pieniä näytemääriä, riski mittausvirheelle kokeen alussa nousee.



Kuva 11. Kumulatiivinen metaanintuotto ketun- ja minkkilannan pyrolyysinesteille panostoisessa metaanintuottopotentialikokeessa.

5. Johtopäätökset ja tutkimustarpeet

5.1. Turkiseläinten lannan soveltuvuus pyrolyysiin

Tämän tutkimuksen mukaan turkiseläinten lannat sopivat esikuivauksen jälkeen pyrolysoitaviksi, ja koska turkiseläinten lannat ovat alkujaankin jo melko kuivia, on niiden esikuivaustarve pienempi kuin monella muulla lannalla. Lisäksi on kuitenkin huomioitava syötettävän lannan tasalaatuisuus, jotta lanta hiiltäisi kauttaaltaan. Mikäli seassa on isompia lantakokkareita, voivat ne jäädä sisältä kunnolla hiiltymättä. Turkiseläinten lantaa ei varjotalojen alla sekoiteta, ja se poistetaan varjotalon alta yleensä isohkoina levymäisinä palasina, minkä vuoksi lannan homogenisointiin ennen pyrolyysiä on kiinnitettävä huomiota.

Pyrolyysi pienentää huomattavasti lannan kuljetuksen tarvetta vähentämällä kuljetettavaa massaa. Suomessa vuosittain muodostuvan turkiseläinten lannan (n. 216 000 t, v. 2016, varjotalojen alta laskettuna; Suomen normilanta, Luostarinen ym. 2017) fosfori saataisiin koetulosten perusteella väkevyityä 38 000 t (n. 40 rekkakuormaa) hiilijäätettä. Tämä mahdollistaisi lantafosforin kuljettamisen sitä tarvitseville alueille sekä pienentäisi samalla fosforin huuhtoutumisriskiä lannan syntysijoilla. Mikäli pyrolyysikaasu- ja neste voidaan hyödyntää laitoksen energiana (luvut 4.3 ja 4.4), kuljetettavaksi jää vain hiilijäe.

Sopivan pyrolyysilämpötilan valintaan vaikuttaa monet tekijät. Alhaisemmissa lämpötiloissa hiilijäätettä muodostuu enemmän, mutta lämpötilan optimoinnissa tulee huomioida myös vaikutukset hiilijakeen ominaisuuksiin ja käyttömahdollisuuksiin (luku 4.2) sekä pyrolyysikaasun ja -nesteen hyödyntämisen ratkaisuihin (luvut 4.3 ja 4.4). Lämpötilan noustessa fosforin pitoisuus hiilijakeessa nousee, kun taas tyypeä menetetään enenevässä määrin kaasu- ja nestejakeisiin. Lämpötilan noustessa pyrolyysikaasun energia-arvo kuitenkin kasvaa. Pyrolyysilämpötilan vaikutusta pyrolyysinesteen lämpöarvoon tai metaanintuottoon ei tutkittu.

Lisää tutkimusta tarvitaan turkiseläinten lannan soveltuvuudesta pyrolyysiin. Tämä tutkimus tehtiin yhden tilan turkiseläinten lannoilla laboratoriomittakaavan laitteistolla, minkä vuoksi kokeet vaativat tuekseen koeajoja käytännön mittakaavan laitteistolla ja useamman tilan lannalla. Tällöin saataisiin lisätietoa mm. prosessin hyötysuhteista, energian tarpeesta ja tuotosta sekä pyrolyysinesteen ominaisuuksista ja hyödynnettävyydestä. Typen talteenottoa sekä esikuivauksessa että pyrolyysissä tulisi myös selvittää. Pyrolyysin kestävyys ympäristön ja talouden kannalta ovat olennaisia sen onnistuneeksi käyttöönottamiseksi. Prosessikokonaisuuden energiatase, typen talteenoton maksimointi ja fosforin käyttökelpoisuuden varmistaminen ovat olennaisia tekijöitä kestäväen toiminnan kannalta (Lehtoranta ym. 2020). Olennaista on varmistaa toimivat ratkaisut myös pyrolyysikaasulle ja -nesteelle. Varsinkin nesteille tarvitaan vaihtoehtoisia hyötykäyttökohteita, mikäli niiden hyödyntäminen prosessin energiana ei olisi niiden ominaisuuksien vuoksi toteutettavissa. Tällä hetkellä lainsäädännön soveltaminen lannan pyrolyysiin ja siinä syntyvien jakeiden hyödyntämiseen on vielä epäselvää.

5.2. Hiilijakeiden soveltuvuus lannoitevalmistekiksi

Turkiseläinten lannan hiilijakeiden ominaisuudet vastasivat pääpiirteittäin kirjallisuudesta löytyvien lantaperäisten hiilijakeiden ominaisuuksia. Fosforipitoisuudet olivat jopa korkeampia kuin keskimäärin kaupallisissa väkilannoitteissa, minkä lisäksi ne sisälsivät sivu- ja hivenravinteita (esim. kalsiumia, rautaa ja magnesiumia). Tyypeä pitäisi kuitenkin antaa erikseen lisälannoitteena, sillä hiilijakeiden typpi-pitoisuudet olivat alhaiset, ja typpi on usein kasveille heikosti käyttökelpoisessa muodossa (Wang ym. 2012b). Haitallisten metallien pitoisuudet alittivat selvästi kansallisen lannoitevalmistelainsäädännön

(MMM 24/11) lannoitevalmisteille asettamat raja-arvot eivätkä haitalliset metallit muodostu lannoitevalmistekäyttöä rajoittavaksi tekijäksi. Muita haitta-aineita, kuten PAH-yhdisteitä, joita voi prosessissa syntyä, ei tutkittu. PAH-yhdisteiden pitoisuudet tulisi selvittää käytännön mittakaavan laitteistolla.

Fosforin kokonaispitoisuus ei kuitenkaan kerro sen käyttökelpoisuudesta kasveille. Fosforin liukoisuusmääritysten mukaan lantojen kuivaus ja pyrolyysi heikensivät fosforin liukoisuutta. Kuitenkin astiakoissa tuoreiden ja kuivattujen lantojen sekä minkinlannan hiilijakeen fosforin käyttökelpoisuudet olivat lähellä superfosfaattifosforin käyttökelpoisuutta, kun taas ketunlannalla pyrolyysi heikensi fosforin käyttökelpoisuutta noin puoleen tuoreeseen ketunlantaan verrattuna. Myös minkinlannalla pyrolyysi laski fosforin käyttökelpoisuutta tuoreeseen minkinlantaan verrattuna, mutta käyttökelpoisuus oli silti lähellä superfosfaattifosforia. Hiilijakeiden lannoitekäytön kannalta huomionarvoista on kuitenkin myös, että hiilijae on lähes hajutonta, hygieenistä ja sen varastointi- ja kuljetustilan tarve ovat huomattavasti tuoretta lantaa pienemmät.

Astiakoe toteutettiin vain yhden kasvukauden aikana yksittäisen tilan lannan pyrolyysin hiilijakeella, minkä vuoksi laajempien johtopäätösten tekemiseen turkiseläinten lantojen ja niiden hiilijakeiden fosforin käyttökelpoisuudesta kasveille tarvittaisiin laajempaa tutkimusaineistoa. Tällöin fosforin käyttökelpoisuus tulisi selvittää useamman eri tilan lannalla ja mahdollisesti pitkäaikaisempana, useamman kasvukauden aikaisena viljelykokeena. Myös hiilijakeen peltolevityksen tekninen toteutus tulisi selvittää ja tarvittaessa työstää hiilijaeita helpommin levitettäväksi työturvallisuusnäkökohdat huomioiden.

5.3. Pyrolyysinesteen ja -kaasun hyödyntämismahdollisuudet

Tässä tutkimuksessa keskityttiin neste- ja kaasujakeen hyötykäytössä niiden energiakäyttöön joko polttamalla molemmat tai hyödyntämällä nesteet biokaasulaitoksen syötteenä. Tarkastelu tehtiin olettaen pyrolyysilämpötilaksi 470 °C, koska pyrolyysinesteiden lämpöarvo määritettiin pelkästään tämän korkeamman lämpötilan nesteelle.

Minkinlannan pyrolyysikaasu oli polttoarvoltaan korkeampi kuin ketunlannan kaasu, minkä lisäksi minkinlannan pyrolyysinesteen lämpöarvo (4,5 MJ/kg_{tuore lanta}) oli hieman ketunlannan nestettä (2,7 MJ/kg_{tuore lanta}) korkeampi. Tulosten perusteella on arvioitu, että kaasun ja nesteen polttamisella voitaisiin tuottaa riittävästi lämpöenergiaa lannan esikuivaukseen (Lehtoranta ym. 2020). Tarkastelu on kuitenkin karkea arvio kirjallisuusaineistoihin perustuen, minkä vuoksi kokeellinen tieto käytännön mittakaavan pyrolyysistä olisi tarpeen.

Metaanipotentiaalikokeiden perusteella myös minkinlannan pyrolyysinesteen energiapitoisuus (0,27–0,58 MJ/kg_{tuore lanta}) oli korkeampi verrattuna ketunlannan pyrolyysinesteeseen (0,11–0,28 MJ/kg_{tuore lanta}), mutta vaihteluvälit rinnakkaisten panosten välillä olivat suuria. Kokeiden perusteella pyrolyysinesteet voisivat soveltua biokaasuntuotantoon osana syöteseosta, mutta suuret vaihtelut ja epätasainen kaasuntuotanto viittaavat siihen, että materiaali on haastava anaerobiselle prosessille ja syöttömäärät prosessiin tulisi pitää hyvin maltillisina. Lisäksi tervajae erotettiin nesteestä ennen metaanin tuoton määrittystä ja pyrolyysinesteen erottelu tervamaiseen sekä happo- ja vesiliukoiseen osaan voisi tehostaa pyrolyysinesteen hyötykäyttöä. Tervajae voitaisiin polttaa energiaksi, kun taas happo- ja vesipitoinen neste voitaisiin hyödyntää biokaasun tuotannossa. Vesipitoisen nesteen erottelu voisi myös parantaa jäljelle jäävän tervajakeen lämpöarvoa. Tarvitaan kuitenkin lisää tutkimusta, jotta tiedetään energiahyötykäytön kannalta toimivin ratkaisu.

6. Yhteenveto

Tulokset ketun- ja minkinlannan soveltuvuudesta pyrolyysiin ovat lupaavia, mutta lisätutkimusta tarvitaan mm. laitosmittakaavan pyrolyysista, seosaineiden käyttämisestä lopputuotteiden ominaisuuksien säätämiseen sekä pidempiaikaisia lannoituskokeita fosforin käyttökelpoisuuden tarkentamiseksi.

Pyrolyysi vähentää merkittävästi lannan tilavuutta ja väkevöi lannan fosforin hiilijakeeseen mahdollistaen siten lantafosforin kuljettamisen fosforilannoitusta tarvitseville kasvintuotantoalueille lannoitevalmisteeksi. Prosessi kuitenkin heikensi varsinkin ketunlannan fosforin käyttökelpoisuutta kasville tuoreeseen lantaan verrattuna. Minkinlannan hiilijakeen fosforin käyttökelpoisuus oli lähellä superfosfaattifosforin käyttökelpoisuutta. Lannoitekäytön kannalta tärkeää on kuitenkin myös, että hiilijakeet olivat hajuttomia ja korkean pyrolyysilämpötilan vuoksi hygieenisinä.

Minkinlannan hiilijakeen fosfori osoittautui kasville käyttökelpoisemmaksi kuin ketunlannan hiilijae, minkä lisäksi minkinlannan kaasu- ja nestejake sisälsivät enemmän energiaa esim. käytettäväksi pyrolyysin esikuivausvaiheessa. Myös metaanintuotto oli minkinlannan pyrolyysinesteellä ketunlannan pyrolyysinestettä suurempi. Sekä ketun- että minkinlannan pyrolyysinesteet näyttäisivät soveltuvan biokaasun tuotantoon vähäisempänä osana syöteseosta.

Edellytyksenä prosessin ympäristökestävyydelle on kaikkien prosessissa syntyvien jakeiden hyödyntäminen tehokkaasti kiertotalousperiaatteiden mukaisesti. Tämä edellyttää mm. lisätutkimusta pyrolyysiprosessin optimoimisesta niin energiataseen kuin lopputuotteidenkin näkökulmasta. Typen talteenottoa tulisi kehittää sekä varmistaa kuivauksen ja pyrolyysin energiantarpeen maksimaalinen kattaminen prosessissa muodostuvalla energialla. Varsinkin pyrolyysinesteille olisi löydettävä hyötykäyttökohteita, mikäli niiden hyödyntäminen prosessin energiana ei olisi niiden ominaisuuksien vuoksi järkevää. Tällä hetkellä lainsäädännön soveltaminen lannan pyrolyysiin ja siinä syntyvien jakeiden hyödyntäseen on vielä osittain epäselvää.

Kirjallisuus

- Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J. & Korhonen, J. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. *VTT Technology* 258: 229 s. + liitteet.
- Azuara, M., Kersten, S.R.A. & Kootstra, A.M.J. 2013. Recycling phosphorus by fast pyrolysis of pig manure: Concentration and extraction of phosphorus combined with formation of value-added pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy* 49: 171–180.
- Bruun, S., Harmer, S. L., Bekiaris, G., Christel, W., Zuin, L., Hu, Y., Stoumann Jensen, L. & Lombi, E. 2017. The effect of different pyrolysis temperatures on the speciation and availability in soil of P in biochar produced from the solid fraction of manure. *Chemosphere* 169: 377–386.
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M. & Ro, K. S. 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology* 107: 419–428.
- Cely, P., Gascó, G., Paz-Ferreiro, J. & Méndez, A. 2015. Agronomic properties of biochars from different manure wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 111: 173–182.
- EBC 2012. 'European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar.' European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland.
<http://www.europeanbiochar.org/en/download>. Version 8.3E of 1st September 2019, DOI: 10.13140/RG.2.1.4658.7043
- Hagner, M., Tiilikkala, K., Lindqvist, I., Niemelä, K., Wikberg, H., Källi, A. & Rasa, K. 2018. Performance of liquids from slow pyrolysis and hydrothermal carbonization (HTC) in plant protection. *Waste and Biomass valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00545-1>.
- Heikkinen, J., Ketoja, E., Nuutinen, V. & Regina, K. 2013. Declining trend of carbon in Finnish cropland soils in 1974–2009. *Global Change Biology* 19: 1456–1469.
- Heikkinen J, Ketoja E, Seppänen L, Luostarinen S, Fritze H, Pennanen T, Peltoniemi K, Velmala S, Hanajik P & Regina K. Chemical quality determines decomposition of organic amendments in agricultural soils (Käsikirjoitu lähetetty lehteen).
- Hilber, I., Blum, F., Leifeld, J., Schmidt, H-P. & Bucheli, T. D. 2012. Quantitative determination of PAHs in biochar: A prerequisite to ensure its quality and safe application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60: 3042–3050.
- Huygens D., Saveyn H.G.M., Tonini D., Eder P. & Delgado S. L. 2019. Technical proposals for selected new fertilising materials under the Fertilising Products Regulation (Regulation (EU) 2019/1009) – Process and quality criteria, and assessment of environmental and market impacts for precipitated phosphate salts & derivatives, thermal oxidation materials & derivatives and pyrolysis & gasification materials, EUR 29841 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2019, ISBN 978-92-76-09888-1, doi:10.2760/186684, JRC117856.
- Hübner, T. & Mumme, J. 2015. Integration of pyrolysis and anaerobic digestion—Use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production. *Bioresource Technology* 183: 86–92.
- Keskinen, R., Hyväluoma, J., Wikberg, H., Källi, A., Salo, T. & Rasa, K. 2018. Possibilities of using liquids from slow pyrolysis and hydrothermal carbonization in acidification of animal slurry. *Waste and Biomass Valorization* 9: 1429–1433.
- Keskinen, R., Hyväluoma, J., Sohlo, L., Help, H. & Rasa, K. 2019. Fertilizer and soil conditioner value of broiler manure biochars. *Biochar* 1: 259–270.
- Kempainen, E. 1995. Leaching and uptake of nitrogen and phosphorus from cow slurry and fox manure in a lysimeter trial. *Agricultural Science in Finland* 4: 363–375.
- Lakanen, E. & Erviö, R. 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agriculturae Fenniae* 128: 223–232.
- Lehtoranta, S., Johansson, A., Malila, R., Rankinen, K., Grönroos, J., Luostarinen, S., Kaistila, K. 2020. Vaihtoehtoja kestävämpään turkiseläinten lannan hyödyntämiseen. Suomen ympäristökeskuksen raportteja x/2020.

- Lemola, R., Uusitalo, R., Hyväluoma, J., Sarvi, M. & Turtola, E. 2018. Suomen peltojen maalajit, multavuus ja fosforipitoisuus. Vuodet 1996-2000 ja 2005-2009. *Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus* 17/2018. 209 s.
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M-M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. & Emmerich, K-H. 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2: 89–124.
- Lima, I.M., Boateng, A. A. & Klasson, K. T. 2009. Pyrolysis of Broiler Manure: Char and Product Gas Characterization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48: 1292–1297.
- Luostarinen, S., Logren, J., Grönroos, J., Lehtonen, H., Paavola, T., Rankinen, K., Rintala, J., Salo, T., Ylivainio, K. & Järvenpää, M. (toim.) 2011. Lannan kestävä hyödyntäminen. HYÖTYLANTA-tutkimusohjelman loppuraportti. *MTT Raportti* 21. 123 s. + liitteet
- Luostarinen, S., Perttilä, S., Nousiainen, J., Hellstedt, M., Joki-Tokola, E. & Grönroos, J. 2017. Turkiseläinten lannan määrä ja ominaisuudet. Tilaseurannan ja lantalaskennan tulokset. *Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus* 46. 30 s.
- Luostarinen, S., Hellstedt, M., Nousiainen, J., Grönroos, J. & Munther, J. 2018. Missä luuraavat Suomen lannat? *Käytännön Maamies* 6/2018.
- Marttinen, S., Venelampi, O., Iho, A., Koikkalainen, K., Lehtonen, E., Luostarinen, S., Rasa, K., Sarvi, M., Tampio, E., Turtola, E., Ylivainio, K., Grönroos, J., Kauppila, J., Koskiahho, J., Valve, H., Laine-Ylijoki, J., Lantto, R., Oasmaa, A. & zu Castell-Rüdenhausen, M. 2017. Kohti ravinteiden kierrätyksen läpimurtoa: Nykytila ja suositukset ohjauskeinojen kehittämiseksi Suomessa. *Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus* 45. 29 s. +liitteet.
- Murphy, J. & Riley, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31–36.
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A. R. & Lehmann, J. 2012. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils* 48: 271–284.
- Rasi, S., Kilpeläinen, P., Rasa, K., Korpinen, R., Raitanen, J-E., Vainio, M., Kitunen, V., Pulkkinen, H. & Jyske, T. 2019. Cascade processing of softwood bark with hot water extraction, pyrolysis and anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 292, 121893.
- Ruokavirasto 2018. Sähköpostitiedonanto, rehuvalvonta, Ossi Ala-Mantila.
- Ruokavirasto 2019. Kansallinen lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelo. 39 s.
https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/yriytykset/lannoiteala/tiedostot/tyyppinimiluettelo_ko nsolidoitu_22_11_2019.pdf
- SAS 2019. SAS/STAT 15.1. User's Guide. The Mixed Procedure.
<https://documentation.sas.com/?docsetId=statug&docsetTarget=titlepage.htm&docsetVersion=15.1&locale=en>
- Sharpley A.N. & Moyer, B. 2000. Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall. *Journal of Environmental Quality* 29: 1462–1469.
- Spokas, K. A., Cantrell, K. B., Novak, J. M., Archer, D. W., Ippolito, J. A., Collins, H. P., Boateng, A. A., Lima, I. M., Lamb, M. C., McAloon, A. J., Lentz, R. D. & Nichols, K. A. 2012. Biochar: A synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration. *Journal of Environmental Quality* 41: 973–989.
- Tampio, E., Ervasti, S., Paavola, T., Heaven, S., Banks, C. & Rintala, J. 2014. Anaerobic digestion of autoclaved and untreated food waste. *Waste Management* 34: 370–377.
- Tampio, E., Laakso, J., Winqvist, E. & Luostarinen, S. 2020. Turkiseläinten lannan käsittely biokaasulaitoksessa. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus X/2020.
- Ulén, B., Eriksson, A.K. & Etana, A. 2013. Nutrient leaching from clay soil monoliths with variable past manure inputs. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 176: 883–891.
- Uusitalo, R., Ylivainio, K., Turtola, E. & Kangas, A. 2007. Accumulation and translocation of sparingly soluble manure phosphorus in different types of soils after long-term excessive inputs. *Agricultural and Food Science* 16: 317–331.

- Vuorinen J. & Mäkitie O. 1955. The method of soil testing in use in Finland. *Agrogeological Publications* 63: 1–44.
- Wall, D. M., O’Kiely, P & Murphy, J. D. 2013. The potential for biomethane from grass and slurry to satisfy renewable energy targets. *Bioresource Technology* 149: 425–431.
- Waldheim, L. & Nilsson, T. 2001. Heating value of gases from biomass gasification. Report prepared for: IEA Bioenergy Agreement, Task 20 –Thermal Gasification of Biomass. TPS-01/16
- Wang, T., Camps-Arbestain, M., Hedley, M. & Bishop, P. 2012a. Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. *Plant and Soil* 357: 173–187.
- Wang, T., Camps Arbestain, M., Hedley, M. & Bishop, P. 2012b. Chemical and bioassay characterization of nitrogen availability in biochar produced from dairy manure and biosolids. *Organic Geochemistry* 51: 45–54.
- Wang, Y., Lin, Y., Chiu, P.C., Imhoff, P.T. & Guo, M. 2015. Phosphorus release behaviors of poultry litter biochar as a soil amendment. *Science of the Total Environment* 512–513: 454–463.
- Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrot, F.A., Lehmann, J. & Joseph, S. 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications* 1: 56, 1–9.
- Xie, T., Reddy, K. R., Wang, C., Yargicoglu, E. & Spokas, K. 2015. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45: 939–969.
- Ylivainio, K., Uusitalo, R. & Turtola, E. 2008. Meat bone meal and fox manure as P sources for ryegrass (*Lolium multiflorum*) grown on a limed soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 81: 267–278.
- Ylivainio, K & Turtola, E. 2009. Kotieläintalouden ylijäämäfosfori kasvintuotannossa. Teoksessa: Suomen kotieläintalouden fosforikierto – säätöpotentiaali maataloilla ja aluetasolla. Turtola, E. & Ylivainio, K. (toim.) *Maa- elintarviketalous* 138: 65–160.
- Ylivainio, K., Sarvi, M., Lemola, R., Uusitalo, R. & Turtola, E. 2014. Regional P stocks in soil and in animal manure as compared to P requirement of plants in Finland: Baltic Forum for Innovative Technologies for Sustainable Manure Management. WP4 Standardisation of manure types with focus on phosphorus. *MTT Report* 124: 35 s.
- Ylivainio, K., Jermakka, J., Wikberg, H. & Turtola, E. 2019. Lämpökemiallisen käsittelyn vaikutus jätevesilietefosforin lannoitusarvoon. Jätevesien fosfori kiertoon lannoitteeksi (PRecover) – hankkeen loppuraportti. *Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus* 3/2019. Luonnonvarakeskus. 48 s +liitteet. http://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/543672/luke-luobio_3_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Yuan, J-H., Xu, R-K. & Zhang, H. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology* 102: 3488–3497.



luke.fi

Luonnonvarakeskus
Latokartanonkaari 9
00790 Helsinki
puh. 029 532 6000