



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **BIOKAASUN VOC-YHDISTEET JA NIIDEN EROTUS**

Antti Jokinen

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Kesäkuu 2022

# TIIVISTELMÄ

Biokaasun VOC-yhdisteet ja niiden erotus

Antti Jokinen

Oulun yliopisto, prosessitekniikka

Kandidaatintyö 2022, 42 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Kaisu Ainassaari ja Satu Pitkäaho

Tämän työn tarkoituksena oli tarkastella erilaisista raaka-aineista tuotetun biokaasun VOC-yhdisteitä ja selvittää niiden erotukseen liittyviä vaihtoehtoja. VOC-yhdisteiden erotus biokaasusta voi usein olla tarvittava toimenpide, sillä yhdisteet voivat aiheuttaa haasteita biokaasun jatkokäsittelyprosesseissa ja lopullisen käytön yhteydessä. VOC-yhdisteistä pyrittiin selvittämään yleisimmät ja biokaasun käytön kannalta keskeisimmät yhdisteet. Erotusmenetelmistä selvitettiin mahdollisesti jo teollisessa mittakaavassa käytössä olevia menetelmiä sekä uudempia laboratoriomittakaavassa tutkittuja menetelmiä. Työ on toteutettu kirjallisuuskatsauksena kandidaatintyöksi.

Biokaasussa esiintyvien VOC-yhdisteiden määrittämiseksi vertaillaan kaatopaikalta, jätevesilietteistä, biojätteistä ja maatalousjätteistä tuotettua biokaasua. Tutkimustietoa yhdisteiden pitoisuuksista löytyy suhteellisen rajallisesti, mutta keskeisimmät eroavaisuudet olivat havaittavissa eri raaka-aineita käytettäessä. VOC-yhdisteiden pitoisuudet vaihtelevat huomattavasti samoillakin tuotantolaitoksilla.

Tässä työssä tarkastellaan sekä fysikaaliskemiallisia että biologisia menetelmiä VOC-yhdisteiden erotukseen. Tarkastelu keskittyy adsorptioon ja absorptioon perustuviin menetelmiin sekä biologiseen erotukseen. Myös muiden yhdisteiden, kuten hiilidioksidin ja rikkivedyn, erotukseen käytettyjen menetelmien kapasiteettia VOC-yhdisteiden erotukseen on käsitelty lyhyesti.

*Asiasanat: biokaasu, VOC-yhdisteet, biokaasun puhdistus*

# ABSTRACT

Volatile organic compounds in biogas and their removal

Antti Jokinen

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Bachelor's thesis 2022, 42 pp.

Supervisors at the university: Kaisu Ainassaari and Satu Pitkääho

The aim of this study was to determine the VOCs of biogas from different biogas production feeds and find out methods for their removal. VOCs removal from biogas can often be needed as they may cause difficulties to the biogas upgrading process and the final use of biogas. This study aimed to find out the most common and essential VOCs in biogas. Regarding the removal of VOCs, methods on an industrial scale and novel, researched methods were reviewed. This study is a literature review as a bachelor's thesis.

To determine the VOCs of biogas, gases produced from landfill, sewage sludge, biowaste and agricultural waste were compared. Research information seems to be relatively limited regarding the concentration of VOCs but the main differences between different raw materials were observed. The concentration of VOCs can prove to vary significantly even at the same production plant.

Both physicochemical and biological methods for the removal of VOCs are reviewed in this work. The focus of the review are methods based on adsorption and absorption, and also biological methods. Additionally, other methods, whose main purpose is to remove other compounds, such as carbon dioxide and hydrogen sulfide, are briefly studied for the removal of VOCs from biogas.

*Keywords: biogas, volatile organic compounds, biogas purification*

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO .....	4
2 BIOKAASU .....	5
2.1 Koostumus.....	5
2.2 Tuotanto .....	6
2.3 Jalostus ja puhdistus.....	9
2.4 Käyttö.....	10
3 VOC-YHDISTEET .....	12
3.1 VOC-yhdisteet biokaasussa .....	12
3.2 VOC-yhdisteet kaatopaikalla tuotetussa biokaasussa .....	14
3.3 VOC-yhdisteet jätevesilietteestä tuotetussa biokaasussa .....	16
3.4 VOC-yhdisteet biojätteistä tuotetussa biokaasussa.....	17
3.5 VOC-yhdisteet maatalousjätteistä tuotetussa biokaasussa.....	18
4 VOC-YHDISTEIDEN EROTUS.....	20
4.1 Adsorptioon perustuvat menetelmät .....	22
4.2 Absorptioon perustuvat menetelmät .....	25
4.3 Biologiset menetelmät.....	27
5 YHTEENVETO .....	29
LÄHDELUETTELO.....	31

# 1 JOHDANTO

Biokaasu on uusiutuva energialähde, jonka tuotanto mahdollistaa erilaisten jätteiden hyötykäytön ja jonka avulla voidaan vähentää ilmakehään joutuvien kasvihuonekaasupäästöjen määrää (Rasi et al. 2011; Golmakani et al. 2022). Biokaasua tuotetaan mikrobien avulla orgaanisen aineksen mädätyksen eli anaerobisen hajoamisen kautta, missä raaka-aineena voidaan käyttää esimerkiksi biojätteitä, lantaa tai jätevesilietteitä. Biokaasua voidaan hyödyntää sähkön ja lämmön tuotantoon sekä myös ajoneuvojen polttoaineena. Jotta biokaasu soveltuisi käyttökohteeseensa, sen jatkokäsittelyn tarve biometaaniksi voi olla välttämätöntä, jolloin biokaasussa esiintyvät epäpuhtaudet, kuten vesi, rikkivety ja hiilidioksidi, pyritään erottamaan metaanista. (Speight 2019, s. 4, 247–248, 298)

Biokaasu sisältää yleensä myös erilaisia VOC-yhdisteitä eli haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (Volatile Organic Compounds), kuten aromaattisia ja halogenoituja hiilivetyjä (Rasi et al. 2011). VOC-yhdisteet voivat aiheuttaa ongelmia biokaasun jatkokäsittelyssä ja käytössä, lisäksi VOC-yhdisteet voivat olla ympäristölle haitallisia (Speight 2019, s. 12, 248). Tutkimustietoa biokaasussa esiintyvistä VOC-yhdisteistä ei vielä ole kovin paljon, eikä näiden yhdisteiden erotukselle ole täysin vakiintuneita menetelmiä.

Tämä kirjallisuuskatsaus keskittyy biokaasun merkittävimpien VOC-yhdisteiden määrittämiseen sekä siihen, miten näitä yhdisteitä voidaan erottaa biokaasusta. Koska biokaasua voidaan tuottaa hyvin monenlaisesta eloperäisestä materiaalista, tarkasteltiin useammasta erilaisesta raaka-aineesta tuotetun biokaasun VOC-yhdisteitä yleisimpien ja biokaasun käyttökohteiden kannalta keskeisimpien yhdisteiden kautta. Erotusmenetelmiin liittyen tämän tutkimuksen lähtökohtana toimi teollisuudessa jo käytössä olevien menetelmien lisäksi uusien, tutkimusasteella olevien menetelmien ja niiden mahdollisuuksien selvitys.

## 2 BIOKAASU

### 2.1 Koostumus

Kun orgaaninen aines hajoaa hapettomissa olosuhteissa erilaisten mikro-organismien aineenvaihdunnan seurauksena, käytetään muodostuvalle kaasuseokselle nimitystä biokaasu. Biokaasun muodostumista tapahtuu itsestään esimerkiksi kaatopaikoilla ja luonnossa, mutta sen tuotanto voidaan toteuttaa myös hallitusti biokaasulaitoksilla. (Biovoima 2019; Speight 2019, s. 10) Biokaasun pääkomponentit ovat metaani ja hiilidioksidi, mutta se sisältää myös vaihtelevan määrän muita yhdisteitä, joita ovat muun muassa rikkivety, hiilimonoksidi, vesihöyry, typpi, vety, ammoniakki ja VOC-yhdisteet. Yhdisteiden pitoisuudet biokaasussa vaihtelevat riippuen siitä, millaista hajoava biomassa on ja millaiset olosuhteet vallitsevat hajoamisprosessin aikana. (Rasi et al. 2011; Speight 2019, s. 4–5, 11)

Biokaasu on tilavuudeltaan pääasiassa metaania ja hiilidioksidia. Orgaanisen aineksen anaerobisessa hajoamisessa metaania muodostuu viimeisissä vaiheissa ja hiilidioksidi on useamman eri vaiheen lopputuote. Metaania on biojätteistä tuotetussa biokaasussa yleensä noin 60–70 til-%, jätevesilietteistä tuotetussa biokaasussa noin 55–65 til-% ja kaatopaikoilta tuotetussa biokaasussa noin 45–55 til-%. Metaani on arvokas uusiutuva energialähde, josta muut yhdisteet pyritään erottamaan biokaasun jatkokäsittelyssä, mutta myös kasvihuonekaasu, jonka vapautumista ilmakehään tulisi pyrkiä rajoittamaan. Hiilidioksidi on metaanin tavoin kasvihuonekaasu. Sitä on tyypillisesti noin 30–40 til-% biojätteistä ja kaatopaikoilta tuotetussa biokaasussa ja noin 35–45 til-% jätevesilietteistä tuotetussa biokaasussa. (Rasi et al. 2007; Speight 2019, s. 11, 69)

Muita yhdisteitä esiintyy biokaasussa yleensä huomattavasti pääkomponentteja pienempiä määriä. Esimerkiksi typpeä on pääsääntöisesti vain alle 1 til-% biojätteistä ja jätevesilietteistä tuotetussa biokaasussa, mutta sitä voi olla noin 5–15 til-% kaatopaikoilta tuotetussa biokaasussa. Happea on biokaasussa alle prosentti tilavuudesta ja vesihöyryä voi esiintyä muutaman prosentin suuruusluokassa. (Speight 2019, s. 11, 16) Lisäksi muita yhdisteitä, kuten rikkivetyä ja ammoniakkaa, esiintyy pääasiassa muutamista satoihin

ppm:iin (Golmakani et al. 2022). Myös useita erilaisia VOC-yhdisteitä on havaittu biokaasussa (Rasi et al. 2007). Biokaasun koostumusta muutamien keskeisimpien yhdisteiden kautta on havainnollistettu tieteellisistä tutkimuksista saatujen tulosten avulla taulukossa 1. Arvot eivät ole absoluuttisia rajoja yhdisteiden esiintymiselle eri syötteistä tuotetussa biokaasussa, vaan yksinkertaisesti vain eri tutkimuksissa saatuja tuloksia niille.

*Taulukko 1. Biokaasun koostumus eri syötteistä Rasi et al. (2007), Gómez et al. (2016) ja Speight (2019) mukaan.*

Biokaasun lähde	CH <sub>4</sub> [til-%]	CO <sub>2</sub> [til-%]	N <sub>2</sub> [til-%]	H <sub>2</sub> S [ppm]	VOC [mg/m <sup>3</sup> ]	Lähteet
Kaatopaikka	35–65	15–40	0–40	0–115	46–173	(Rasi et al. 2007; Speight 2019, s. 4)
Jäteveden- puhdistamon jätevesilietteet	60–75	19–38	0–2	0–4000	13–268	(Rasi et al. 2007; Speight 2019, s. 4)
Maatalousjätteet	55–75	19–38	0–2	32– 10000	5–8	(Rasi et al. 2007; Speight 2019, s. 4)
Kotitalouksien biojätteet	44–60	32–44	0,1–19	11–900	291– 1731	(Gómez et al. 2016; Speight 2019, s. 4)

## 2.2 Tuotanto

Biokaasun tuottamiseen voidaan hyödyntää monenlaisia orgaanisia jätteitä. Biokaasua voidaan tuottaa esimerkiksi maatalouden jätteistä, kuten lannasta ja viljakasviperäisistä jätteistä, jätevedenpuhdistamoilla sivutuotteena syntyvistä jätevesilietteistä, kaatopaikoilla sekä hyödyntämällä kuluttajilta syntyvää biojätettä. (Speight 2019, s. 5; Gasum 2022; Shen et al. 2015) Biokaasua tuotetaan pääsääntöisesti mikrobitoiminnan avulla hapettomissa olosuhteissa mädätyksen kautta, mutta myös biomassan

kuivatuslauksen ja kaasutuksen kautta tuotanto on mahdollinen (Speight 2019, s. 3). Seuraavaksi tarkastellaan anaerobista mädätysprosessia hieman tarkemmin.

Ennen varsinaista mädätysprosessia biomassaa kannattaa esikäsitellä ja sen joukkoon voidaan lisätä lisäaineita. Biomassan esikäsitteilyn avulla on mahdollista pilkkoa biomassan sisältämiä polymeeriketjuja pienemmiksi, mikä helpottaa mikrobien toimintaa ja kasvattaa yleisesti biokaasun tuotantoa. Biomassan ja biokaasun tuotantoon käytetyn syötteen esikäsitteilyyn voi kuulua esimerkiksi murskaus, liettäminen, lämpö- tai lämpökemiallinen käsittely ja ultraäänikäsitteily. (Ward et al. 2008) Murskauksen kautta biokaasun tuotantoon käytetyn syötteen partikkelikokoa pienennetään, jolloin syötteen pinta-ala kasvaa ja samalla mikro-organismien toiminta lisääntyy (Mshandete et al. 2006). Liettämisessä biomassan joukkoon lisätään nestettä, mikä helpottaa biomassan käsittelyä (Gasum 2022). Biomassan lämpökäsittelyn on huomattu parantavan metaanin tuotantoa anaerobisessa hajoamisessa, ja lämpökemiallisen käsittelyn avulla voidaan vaikuttaa metaanin tuotannon kasvun lisäksi myös biomassan partikkelikokoon. Ultraäänikäsitteilyä on käytetty pilkkomaan biomassan suuria polymeeriketjuja muun muassa jätevesilietteiden käsittelyssä. Biomassan joukkoon voidaan myös lisätä esikäsitteilynä erilaisia lisäaineita, kuten metalleja, joiden avulla voidaan kasvattaa biokaasun tuotantoa mädätysreaktorilta. Metallien lisäyksen vaikutus voi esimerkiksi perustua siihen, että mikrobit voivat hyödyntää niitä entsyymirakenteissaan. (Ward et al. 2008)

Esikäsitteilyn jälkeen biomassaa ohjataan mädätykseen. Mädätys voidaan toteuttaa joko märkä- tai kuivafermentointina riippuen syötteen kiintoainepitoisuudesta. Mädätys tapahtuu märkäfermentointina, jos syötteen kiintoainepitoisuus on massaosuutena alle 10 % ja kuivafermentointina, jos syötteen kiintoainepitoisuus on massaosuutena 15–35 %. Märkäfermentointi on menetelmästä yleisempi, sillä sen avulla voidaan saavuttaa parempi sekoitus mädätysreaktorissa ja se mahdollistaa jatkuvatoimisen operoinnin. Kuivafermentointi voidaan toteuttaa joko panos- tai jatkuvatoimisena, mutta sen operoinnissa hyvän sekoituksen toteutus on haastavampaa. (Speight 2019, s. 70; Weiland 2010)



Biokaasua tuotetaan pääasiassa mädätysreaktoreissa, jossa biomassa hajoaa vaihteittain eri tuotteiksi mikro-organismien toiminnan vaikutuksesta. Lämpötilan kannalta mädätys toteutetaan yleensä mesofiilisisä (30–38 °C) tai termofiilisisä (50–57 °C) olosuhteissa. Lämpötila vaikuttaa sekä mikrobien aineenvaihdunnan tehokkuuteen että metaanin muodostumiseen. (Speight 2019, s. 69–70, 82) Metaanin muodostumisen kannalta optimaalinen pH-alue on 7–8 (Weiland 2010). Erilaisia mädätysreaktorityyppejä biokaasun tuottamiseksi ovat esimerkiksi kiintopetireaktori, leijupetireaktori, ylöspäin suuntautuvalla virtauksella toimiva lietepetireaktori ja sen erilaiset muunnokset sekä kalvoerotusreaktori ja tulppavirtausreaktori (Speight 2019, s. 89–91).

Mikrobitoiminnan kautta tapahtuva orgaanisen aineen anaerobinen hajoaminen voidaan jakaa neljään vaiheeseen, jotka ovat (1) hydrolyysi, (2) asidogeneesi eli haponmuodostus, (3) asetogeneesi eli etikkahapon muodostus ja (4) metanogeneesi eli metaaninmuodostus. Hydrolyysissä suuret orgaaniset polymeeriketjut ja yhdisteet hajoavat monomeereiksi ja pienemmiksi molekyyleiksi. Tämä tapahtuu mikrobisolujen ulkopuolella mikrobien erittämien entsyymien vaikutuksesta, jolloin biomassan sisältämät hiilivedyt, proteiinit ja rasvat pilkkoutuvat pienemmiksi yhdisteiksi. Hydrolyysi helpottaa anaerobisen hajoamisen seuraavia vaiheita. Hydrolyysiä seuraa asidogeneesi, jossa asidogeeniset bakteerit muuttavat aineenvaihduntansa kautta hydrolyysissä pilkkoutuneet yhdisteet lyhytketjuisiksi haihtuviksi rasvahapoiksi, hiilidioksidiksi, ammoniakiksi, rikkivedyksi ja muiksi yhdisteiksi. Näistä yksinkertaisempia yhdisteitä asetogeeniset bakteerit käyttävät aineenvaihduntaansa asetogeneesivaiheessa. Asetogeenisten bakteerien aineenvaihdunnan tuloksena muodostuu pääasiassa etikkahappoa, hiilidioksidia sekä vetyä, ja ne toiminnallaan varmistavat anaerobiset olosuhteet metaanin muodostumiselle mädätyksen viimeisessä vaiheessa eli metanogeneesissä. Metanogeneesissä aikaisemmissa vaiheissa muodostuneista pienemmistä molekyyleistä metanogeeniset bakteerit tuottavat metaania, hiilidioksidia ja vettä. Metaanin muodostuminen tapahtuu kahdella tavalla: toinen bakteeriryhmä tuottaa metaania etikkahapon hajoamisen kautta ja toinen ryhmä muodostaa sitä vedystä ja hiilidioksidista. Alla on esitetty metanogeenisten bakteerien yksinkertaistetut aineenvaihduntareitit metaanin muodostukselle. (Speight 2019, s. 76–82)





Metanogeeniset bakteerit tarvitsevat anaerobiset olosuhteet muodostaakseen metaania, ja ne ovat hyvin herkkiä olosuhteiden muutokselle. Kaikki anaerobisen hajoamisprosessin vaiheet tapahtuvat yhtä aikaa ja eri mikrobien toimesta, jolloin mädätyksen olosuhteet ovat kompromissi vaihekohtaisten optimien väliltä. (Speight 2019, s. 80)

### 2.3 Jalostus ja puhdistus

Mädätysreaktorilta saatava raaka biokaasu vaatii pääsääntöisesti jatkokäsittelyä, jotta se olisi käyttökelpoista sovelluskohteessaan. Biokaasun jatkokäsittelyä ovat sekä jalostus että puhdistus. Termien merkitykset eroavat hieman toisistaan, mutta molemmissa prosesseissa pyritään kasvattamaan biokaasun metaanipitoisuutta. (Angelidaki et al. 2019) Biokaasun jatkokäsittelyn läpikäynyttä kaasua kutsutaan biometaaniksi (Biovoima 2019).

Biokaasun jalostuksella tarkoitetaan hiilidioksidin poistamista biokaasusta sopivien erotusprosessien kautta tai konvertoimalla se mikrobien avulla metaaniksi. (Angelidaki et al. 2019) Biokaasun jalostuksessa hiilidioksidin poiston kautta saadaan nostettua biokaasun lämpöarvoa ja alennettua biokaasun tiheyttä (Awe et al. 2017; Golmakani et al. 2022). Biokaasun jalostukseen on käytössä useita menetelmiä, mutta jalostusprosessin toteutus määräytyy esimerkiksi biokaasun käyttökohteen, laitoksen maantieteellisen sijainnin ja paikallisten olosuhteiden mukaan. Jalostuksessa yleisimmin käytettyjä menetelmiä ovat vesipesurit, orgaanisella liuottimella varustetut pesurit, kemiallinen pesu, adsorptio, kalvoerotus ja kryogeeninen erotus. (Golmakani et al. 2022) Lisäksi myös mikrobitoimintaan perustuvat sähkökemialliset menetelmät tarjoavat mahdollisuuden konvertoida biokaasun hiilidioksidi metaaniksi (Angelidaki et al. 2019). Vesipesureiden käyttö on yleisin biokaasun jalostusmenetelmä (Golmakani et al. 2022).

Biokaasun puhdistuksella tarkoitetaan muiden epäpuhtauksien kuin hiilidioksidin poistamista biokaasusta. Muita biokaasusta poistettavia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi rikkivety, siloksaanit, vesi ja halogenoidut yhdisteet. (Speight 2019, s. 248; Golmakani et al. 2022) Rikkivety halutaan poistaa biokaasusta, sillä yhdiste itse ja sen polton

yhteydessä muodostuvat tuotteet ovat vahingollisia esimerkiksi putkistoille ja kaasumoottoreille (Angelidaki et al. 2019). Lisäksi rikkivety voi veden kanssa muodostaa happoja, jotka syövyttävät laitteistoja biokaasun loppukäytön yhteydessä (Speight 2019, s. 300). Vesi yhdessä myös hiilidioksidin kanssa aiheuttaa muun muassa putkistojen kulumista, minkä vuoksi biokaasun kuivaus on välttämätön toimenpide turvallisen loppukäytön takaamiseksi (Angelidaki et al. 2019; Speight 2019, s. 254–255). Siloksaanien poistamisen syynä on se, että ne muuttuvat polttomoottorien polttokammiossa silikaksi eli piidioksidiksi, joka aiheuttaa moottorien osien kulumista ja toimii lämpöeristeenä pinnoilla (Arnold et al. 2009).

Myös ammoniakkin ja muiden VOC-yhdisteiden kuin siloksaanien erotusta biokaasusta suositellaan varsinkin kalvoerotukseen perustuvia jalostusmenetelmiä edeltäväksi prosessivaiheeksi. Näin estetään erotuskalvon nopea pilaantuminen ja tukkeutuminen. (Bauer et al. 2013; Muñoz et al. 2015) Yleisimmät epäpuhtauksien poistoon tarkoitetut biokaasun puhdistusmenetelmät ovat fysikaalinen ja kemiallinen absorptio, adsorptio, kalvoerotukset, jäädytys sekä biologiset menetelmät (Golmakani et al. 2022).

## 2.4 Käyttö

Edellä esiteltyjen biokaasun jalostuksen ja puhdistuksen kautta pyritään takaamaan biokaasun mahdollisimman turvallinen, tehokas ja taloudellinen hyödyntäminen. Biokaasun käyttökohteita ovat sen polttaminen lämmön ja sähkön tuotantoon, syöttäminen maakaasuverkkoon sekä hyödyntäminen ajoneuvojen polttoaineena ja uusiutuvan vedyn lähteenä erilaisiin polttokennoihin. Biokaasu on polttokelpoinen kaasu, jota voidaan hyödyntää sähkön tuotannossa, muun muassa polttomoottoreiden, turbiinien ja polttokennojen avulla. Biokaasun polton yhteydessä vapautuva lämpö voidaan hyödyntää erilaisiin lämmitystarpeisiin. Poltto voidaan suorittaa suoraan raa'alle biokaasulle. (Speight 2019, s. 303–304, 308) Biokaasu voidaan myös syöttää maakaasuverkkoon, kun se on puhdistettu ja jalostettu biometaaniksi (Köppel et al. 2009). Tämä mahdollistaa tuotetun biokaasun monipuolisemman käytön muuallakin kuin tuotantolaitoksella. Kun biokaasu on jalostettu ja puhdistettu vastaamaan maakaasun laatua, soveltuu se paineistetussa muodossa ajoneuvojen, esimerkiksi henkilö-, linja- ja

kuorma-autojen, polttoaineeksi. (Speight 2019, 307–308) Biokaasun monien mahdollisuuksien lisäksi mädätysreaktoriin jäävää mädätysjäännöstä voidaan hyödyntää kierrätyslannoitteena (Gasum 2022).

### 3 VOC-YHDISTEET

VOC-yhdisteet eli haihtuvat orgaaniset yhdisteet ovat yhdisteitä, joiden ominaisuuksiin kuuluvat yhteisesti korkea höyrynpaine ja alhainen liukoisuus veteen (US EPA 2022). Joitakin yleisimpiä VOC-yhdisteitä ovat muun muassa asetoni, bentseeni, kloorimetaani, tolueni ja ksyleeni (Khan ja Ghoshal 2000). Johtuen korkeasta höyrynpaineesta, VOC-yhdisteet haihtuvat helposti huoneenlämpötilassa ja niitä esiintyy sisätiloissa huomattavasti suurempina pitoisuuksina kuin ulkotiloissa (US EPA 2022; Australia State of the Environment 2016). Joillakin VOC-yhdisteillä on suoraan haitallisia vaikutuksia ihmisten terveyteen, esimerkiksi syöpää aiheuttavana yhdisteenä. Toisaalta VOC-yhdisteet voivat reagoida ilmassa toisten yhdisteiden kanssa muodostaen muita ilman epäpuhtauksia. (American Lung Association 2020) Lisäksi VOC-yhdisteet ovat usein ympäristölle haitallisia, joten niiden vapautumista ilmaan tulee rajoittaa (Speight 2019, s. 12; Khan ja Ghoshal 2000).

Monet VOC-yhdisteet ovat ihmisten valmistamia kemikaaleja, joilla on monia käyttökohteita. VOC-yhdisteitä käytetään muun muassa maalien, lääkeaineiden ja jäähdytysaineiden valmistuksessa sekä liuottimina teollisuudessa ja polttoaineiden hapetukseen. VOC-yhdisteitä löytyy myös osana öljypohjaisia polttoaineita, hydraulineiteitä, kuivapesuaineita, kosmetiikkatuotteita ja hyönteismyrkkyjä. Laajan käytön myötä VOC-yhdisteitä myös haihtuu ilmaan monista eri kohteista ja erilaisissa toimintaympäristöissä. (US EPA 2022; American Lung Association 2020)

#### 3.1 VOC-yhdisteet biokaasussa

Useiden biokaasun sisältämien yhdisteiden joukossa on vaihtelevissa määrin monia erilaisia VOC-yhdisteitä (Rasi et al. 2011). Biokaasussa esiintyviin VOC-yhdisteisiin kuuluu muun muassa aromaattisia, heterosyklisiä ja halogenoituja yhdisteitä sekä terpeenejä, alkoholeja, alkaaneja, ketoneja ja siloksaaneja (Arrhenius ja Johansson 2012; Gómez et al. 2016). Myös orgaanisia rikkiä sisältäviä yhdisteitä, kuten tioleita, esiintyy biokaasussa VOC-yhdisteinä (Rasi et al. 2011; Calbry-Muzyka et al. 2022). Biokaasun VOC-yhdisteiden yhteydessä yleensä tarkoitetaan muiden haihtuvien orgaanisten

yhdisteiden paitsi metaanin tarkastelua, jolloin voidaan myös käyttää termiä NMVOC-yhdisteet.

Biokaasun VOC-yhdisteet ovat peräisin useista eri lähteistä. Aromaattisia ja halogenoituja yhdisteitä käytetään monipuolisesti teollisuuden prosesseissa muun muassa liuottimina, rasvanpoistoaineina ja vaahdotusaineina. Näin ollen esimerkiksi teollisuudesta tulevia jätteitä vastaanottavilla kaatopaikoilla voidaan olettaa, että näitä yhdisteitä on suurempia pitoisuuksia myös tuotetussa biokaasussa. (Scheutz et al. 2004) Terpenejä puolestaan esiintyy varsinkin kotitalouksien biojätteistä ja puutarhajätteistä tuotetussa biokaasussa, sillä niitä on runsaasti kasveissa, hedelmissä sekä eteerisissä öljyissä (Gómez et al. 2016; Smet et al. 1999). Orgaanisia piiyhdisteitä käytetään laajasti muun muassa silikoneissa, hammastahnoissa, shampoossa ja ruoan tuotannossa, minkä vuoksi piiyhdisteitä sisältäviä jätteitä päätyy etenkin kaatopaikoille ja jätevesiin (Schweigkofler ja Niessner 1999). Orgaanisia rikkiä sisältäviä yhdisteitä esiintyy kaikessa eloperäisessä materiaalissa varsinkin silloin, kun se sisältää runsaasti proteiineja. Rikkiyhdisteistä esimerkiksi metyyylimerkaptaani ja dimetyylisulfidi ovat peräisin rikkiä sisältävien aminohappojen hajoamisesta. Rikkiä sisältäviä aminohappoja esiintyy muun muassa lannassa, minkä vuoksi maatalousjätteistä tuotetussa biokaasussa saattaa olla suurempia pitoisuuksia orgaanisia rikkiyhdisteitä. (Rasi et al. 2011)

Biokaasussa esiintyvät VOC-yhdisteet ovat peräisin joko yhdisteiden haihtumisesta suoraan syötteen pinnalta tai anaerobisesta hajoamisesta mikrobien toiminnan sivutuotteena (Påledal et al. 2016). VOC-yhdisteiden pitoisuuksiin vaikuttavat monet tekijät. Rasi et al. (2007) tutkimuksessa havaittiin, että erilaisten VOC-yhdisteiden esiintyminen ja pitoisuudet biokaasussa vaihtelivat erilaisesta syöttestä ja erilaisissa olosuhteissa tuotetulle biokaasulle. Prosessointiolosuhteista muun muassa mädätysreaktorin lämpötilan ja viipymääjan on havaittu vaikuttavan merkittävästi VOC-yhdisteiden pitoisuuksiin. Syötteen ja prosessiolosuhteiden lisäksi vuodenajalla näyttäisi olevan merkitystä biokaasussa esiintyvien VOC-yhdisteiden pitoisuuksiin. Kausiluonteisia muutoksia VOC-yhdisteiden pitoisuuksissa on havaittu ainakin biojätteistä sekä kaatopaikoilla tuotetussa biokaasussa. (Gómez et al. 2016; Rasi et al. 2011)

Biokaasun VOC-yhdisteiden tarkastelu pienistä pitoisuuksista huolimatta on merkityksellistä, sillä niistä voi aiheutua terveys- ja ympäristöhaittoja sekä haasteita biokaasun jatkokäsittelyprosesseille, kuten kalvoerotukselle (Rasi et al. 2007; Golmakani et al. 2022). Orgaaniset rikkiä ja klooria sisältävät yhdisteet sekä siloksaanit myös aiheuttavat polttomoottorien kulumista ja syöpymistä biokaasun loppukäyttöä ajatellen (Arnold et al. 2009; Allen et al. 1997, Rasi et al. 2007 mukaan). Lisäksi VOC-yhdisteet voivat inhiboida mikrobien toimintaa orgaanisen aineksen anaerobisessa hajoamisessa (Påledal et al. 2016). Biokaasun tuotannossa keskeisimpiä syötteitä mädätysreaktoreihin ovat erilaiset biojätteet, jätevesilietteet ja maatalouden jätteet. Biokaasua muodostuu myös merkittävästi kaatopaikoilta. (Rasi et al. 2007; Gómez et al. 2016) Seuraavaksi tarkastellaan biokaasun sisältämiä VOC-yhdisteitä tarkemmin erilaisten syötteiden näkökulmasta.

### 3.2 VOC-yhdisteet kaatopaikalla tuotetussa biokaasussa

Kaatopaikalla tuotetussa biokaasussa on havaittu esiintyvän useita erilaisia VOC-yhdisteitä (Rasi et al. 2011). Schweigkofler ja Niessner (1999) tutkimuksessa kahdella saksalaisella kaatopaikalla havaittiin yli 80 erilaista VOC-yhdistettä, joista suurin osa oli terpeenejä, aromaattisia yhdisteitä ja 5–12 hiiltä sisältäneitä alkaaneja. Myös Rasi et al. (2007) ja Zou et al. (2003) havaitsivat samankaltaisia tuloksia suurimmilla pitoisuuksilla esiintyvistä VOC-yhdisteistä suomalaisella ja kiinalaisella kaatopaikalla. Näiden yhdisteiden lisäksi kaatopaikan biokaasussa on havaittu alkoholeja, ketoneja ja halogenoituja yhdisteitä sekä orgaanisia pii- ja rikkiyhdisteitä (Zou et al. 2003; Schweigkofler ja Niessner 1999).

Biokaasussa esiintyvistä terpeeneistä merkittävimpiä ovat  $\alpha$ - ja  $\beta$ -pineenit, kamfeeni, limoneeni ja terpineeni. Yleisiä aromaattisia yhdisteitä ovat muun muassa bentseeni, tolueni ja ksyleeni. (Rasi et al. 2007; Zou et al. 2003; Schweigkofler ja Niessner 1999) Kaatopaikan biokaasussa haitallisimmat yhdisteet energiatuotantoa ajatellen ovat halogenoidut yhdisteet sekä orgaaniset piiyhdisteet jo suhteellisen alhaisina pitoisuuksina. Tyypillisimmät halogenoidut yhdisteet kaatopaikalla tuotetussa biokaasussa ovat dikloorimetaani, diklooridifluorimetaani, hiilitetrakloridi ja

tetrakloorieteeni. (Rasi et al. 2011) Orgaanisista piiyhdisteistä yleisimmiksi Schweigkofler ja Niessner (1999) havaitsivat trimetyylisilanolin sekä L2-, D4- ja D5-siloksaanit kaatopaikan biokaasussa.

Kaatopaikalla tuotetun biokaasun VOC-yhdisteet ovat pääasiassa suoraan jätteen pinnalta haihtuneita yhdisteitä, mutta niitä voi myös muodostua mikrobien toiminnan väli- ja lopputuotteina sekä materiaalien kemiallisen hajoamisen kautta. VOC-yhdisteiden pitoisuudet kaatopaikan biokaasussa voivat vaihdella muutamista satoihin  $\text{mg/m}^3$ . (Rasi et al. 2011; Scheutz et al. 2004) Rasi et al. (2007) tutkimuksessa tutkittiin suomalaista kaatopaikalla, jätevedenpuhdistamolla ja maatilalla tuotettua biokaasua ja niiden VOC-yhdisteitä. Kaatopaikan biokaasun VOC-yhdisteiden pitoisuudet vaihtelivat välillä 46–173  $\text{mg/m}^3$ , ja niiden joukossa oli enemmän aromaattisia ja halogenoituja yhdisteitä kuin jätevedenpuhdistamon ja maatilalla tuotettua biokaasussa (Rasi et al. 2007).

VOC-yhdisteiden pitoisuudet vaihtelevat eri kaatopaikkojen välillä, ja kausiluonteisia muutoksia pitoisuuksissa samoillakin kaatopaikoilla on havaittu. VOC-yhdisteiden pitoisuudet eri kaatopaikoilla vaihtelevat jo siitä syystä, että kaatopaikoille päätyvät jätteet ovat monenlaisia ja koostumukseltaan usein hyvin heterogeenisiä. (Rasi et al. 2007; Rasi et al. 2011) Jätteen koostumuksen ja ominaisuuksien lisäksi biokaasun koostumukseen ja VOC-yhdisteiden pitoisuuksiin vaikuttavia tekijöitä ovat kaatopaikan ikä ja sen sisäiset olosuhteet, ilmastolliset olosuhteet sekä jätteen hajoamisprosessissa saavutettu vaihe (Rasi et al. 2011; Schweigkofler ja Niessner 1999). Kaatopaikan ikä vaikuttaa biokaasun koostumukseen esimerkiksi siten, että vanhemmilla kaatopaikoilla jätteet ovat yleensä heterogeenisempiä. Vanhemmilla kaatopaikoilla esiintyy usein myös vähemmän siloksaaneja kuin uusilla. (Rasi et al. 2011)

VOC-yhdisteiden pitoisuuksissa esiintyy kausiluonteisia muutoksia kaatopaikalla tuotetussa biokaasussa, mutta muutokset ovat yhdistekohtaisia. Biokaasun VOC-yhdisteillä, jotka ovat peräisin mikrobien toiminnasta, on havaittu olevan suurempia kausiluonteisia muutoksia kuin yhdisteillä, jotka haihtuvat suoraan jätteen pinnalta. Mikrobien toiminnan kautta muodostuvia VOC-yhdisteitä biokaasussa ovat esimerkiksi terpeenit ja aromaattiset yhdisteet. Jätteen pinnalta haihtuvia yhdisteitä ovat esimerkiksi halogenoidut yhdisteet ja orgaaniset piiyhdisteet. (Rasi et al. 2011) Zou et al. (2003)



havaittivat mikrobien toiminnasta peräisin olevien VOC-yhdisteiden pitoisuuksien olevan huomattavasti korkeammat kesällä kuin talvella. Korkeampi lämpötila ja kosteus kesäaikaan mahdollistavat mikrobien tehokkaamman toiminnan kaatopaikalla, jolloin myös tästä peräisin olevia VOC-yhdisteitä on enemmän biokaasussa (Zou et al. 2003).

### 3.3 VOC-yhdisteet jätevesilietteestä tuotetussa biokaasussa

Jätevedenpuhdistamoille tulevat jätevedet ovat peräisin sekä kotitalouksista että teollisuudesta (Rasi et al. 2007). Biokaasua tuotetaan jätevedenpuhdistamoilla primääri- ja sekundäärilietteestä anaerobisesti mädätysreaktorissa. Jätevedenpuhdistamoilla on yleensä varsin stabiilit olosuhteet biokaasun tuotannolle, minkä vuoksi yksittäisten puhdistamoiden biokaasun koostumuksessa ei ole suurta vaihtelua. Biokaasun koostumuksessa kuitenkin esiintyy vaihtelua eri jätevedenpuhdistamoiden välillä johtuen käsiteltävän jäteveden erilaisista ominaisuuksista ja erilaisista jäteveden puhdistusmenetelmistä puhdistamoiden välillä. (Rasi et al. 2011)

Vaikka biokaasun koostumuksessa yleensä tapahtuu suurempaa vaihtelua vain eri jätevedenpuhdistamoiden välillä, voi VOC-yhdisteiden pitoisuudet biokaasussa vaihdella samallakin puhdistamolla huomattavasti (Rasi et al. 2007; Rasi et al. 2011). Rasi et al. (2007) havaitsi, että VOC-yhdisteiden pitoisuudet vaihtelivat suomalaisella jätevedenpuhdistamolla välillä 13–268 mg/m<sup>3</sup>, mikä oli suurempi vaihteluväli kuin saman tutkimuksen kaatopaikalla tuotetun biokaasun VOC-yhdisteiden tapauksessa. Jätevedenpuhdistamoilla tuotetun biokaasun sisältämien siloksaanien pitoisuuksissa on havaittu tapahtuvan merkittävää vaihtelua eri mittausajankohtina. Iso-Britanniassa jätevedenpuhdistamolla suoritettujen mittausten perusteella siloksaanien D4 ja D5 pitoisuudet vaihtelivat väleillä 2–5 mg/m<sup>3</sup> ja 5–12 mg/m<sup>3</sup> 40 viikon aikana suoritettujen mittausten aikana. (Dewil et al. 2006) Rasi et al. (2007) tutkimuksessa orgaanisten piiyhdisteiden pitoisuudet vaihtelivat välillä 1,5–10,6 mg/m<sup>3</sup> suomalaisella jätevedenpuhdistamolla.

Jätevesilietteistä tuotetun biokaasun yleisimmät VOC-yhdisteet ovat alifaattiset hiilivedyt, joista 9–13 hiiltä sisältävät alkaanit ovat yleisimpiä. Aromaattiset yhdisteet,

kuten tolueni, ja terpeenit ovat myös yleisiä. Näiden lisäksi pienempinä pitoisuuksina esiintyy orgaanisia pii- ja rikkiyhdisteitä sekä halogenoituja yhdisteitä. Orgaanisia piiyhdisteitä voi esiintyä suurempina pitoisuuksina jätevesilietteestä tuotetussa biokaasussa kuin muissa biokaasun tuotantotavoissa, mikä selittyy useiden piitä sisältävien yhdisteiden laajasta käytöstä kotitalouksissa ja teollisuudessa. (Rasi et al. 2007; Arrhenius ja Johansson 2012; Schweigkofler ja Niessner 1999) Käyttökohteidensa kautta piiyhdisteet päätyvät jätevesiin, jolloin esimerkiksi siloksaanit ovat yleisiä biokaasussa (Rasi et al. 2011; Arrhenius ja Johansson 2012). Schweigkofler ja Niessner (1999) tutkimuksessa orgaanisista piiyhdisteistä yleisimmät olivat sykliiset D4 ja D5 siloksaanit. Halogenoituja yhdisteitä esiintyy yleensä vähän jätevesilietteestä tuotetussa biokaasussa ja esimerkiksi Rasi et al. (2007) havaitsi vain alle 0,1 mg/m<sup>3</sup> pitoisuuksia (Rasi et al. 2011).

### **3.4 VOC-yhdisteet biojätteistä tuotetussa biokaasussa**

Orgaanista osuutta yhdyskuntajätteestä eli esimerkiksi kotitalouksista peräisin olevaa biojätettä ja elintarviketeollisuuden sivutuotteita voidaan hyödyntää biokaasun tuotantoon erillisillä biokaasulaitoksilla (Rasi et al. 2011). Biojätteistä tuotetussa biokaasussa VOC-yhdisteiden pitoisuudet voivat olla korkeammat kuin muiden syötteiden hyödyntämisen yhteydessä ja pitoisuusvaihtelut voivat olla hyvinkin merkittäviä (Gómez et al. 2016; Rasi et al. 2007). Gómez et al. (2016) havaitsi, että kotitalouksien biojätteitä pääasiassa hyödyntävällä saksalaisella biokaasulaitoksella VOC-yhdisteiden pitoisuudet vaihtelivat kuuden kuukauden mittausaikana välillä 291–1731 mg/m<sup>3</sup>. Tutkimuksessa havaittiin kausiluonteisia muutoksia merkittävimpien VOC-yhdisteiden, terpeenien ja ketonien, tapauksessa ja muutokset pitoisuuksissa yhdisteiden välillä olivat samankaltaisia. Keväällä suoritetuissa mittauksissa havaittiin korkeampia VOC-yhdistepitoisuuksia, mikä saattaa selittyä syötteen määrässä ja koostumuksessa tapahtuvilla muutoksilla. (Gómez et al. 2016)

Smet et al. (1999) tutkimuksessa belgialaisella biokaasulaitoksella hyödynnettiin sekä anaerobisen että aerobisen prosessivaiheen sisältävää mädätystä biojätteille, ja anaerobisen hajoamisen aikana VOC-yhdisteiden pitoisuudeksi mitattiin jopa yli 2000

mg/m<sup>3</sup>. Biojätteistä tuotetussa biokaasussa VOC-yhdisteiden pitoisuuteen vaikuttavat esimerkiksi jätteiden tarkempi koostumus, määrä sekä mädätyksen olosuhteet. Korkeammilla lämpötiloilla VOC-yhdisteitä yleensä esiintyy biokaasussa enemmän. (Gómez et al. 2016)

Biojätteistä tuotetun biokaasun VOC-yhdisteistä yleisimpiä ovat terpeenit (Gómez et al. 2016; Calbry-Muzyka et al. 2022; Smet et al. 1999; Orzi et al. 2010). Gómez et al. (2016) ja Smet et al. (1999) mukaan terpeeneistä merkittävimpiä ovat p-symeeni, d-limoneeni, kamfeeni sekä  $\alpha$ - ja  $\beta$ -pineenit. Terpeenien jälkeen merkittävimpana yhdisteryhmänä VOC-yhdisteistä ovat ketonit, joista Gómez et al. (2016) mukaan yleisimmät ovat asetoni ja 2-butanoni. Ketoneja ei oletettavasti esiinny suoraan mädätysreaktoriin syötettävässä biojätteessä merkittävästi, vaan ne muodostuvat mikrobien toiminnan vaikutuksesta. Näiden yhdisteiden lisäksi alkoholeja, eettereitä, aromaattisia yhdisteitä ja estereitä sekä orgaanisia pii- ja rikkiyhdisteitä voi esiintyä biojätteistä tuotetussa biokaasussa. Orgaanisia rikkiyhdisteitä voi esiintyä biokaasussa korkeampina pitoisuuksina, mikäli biojätteen proteiinipitoisuus on suuri. (Gómez et al. 2016; Smet et al. 1999) Orgaanisten piiyhdisteiden kohdalla on mahdollista, että niitä esiintyy kaatopaikoilta ja jätevesilietteistä tuotetun biokaasun pitoisuuksissa. Gómez et al. (2016) mukaan yleisin piiyhdiste biojätteestä tuotetussa biokaasussa on siloksaani D5. Halogenoituja yhdisteitä puolestaan ei esiinny juurikaan biojätteistä tuotetussa biokaasussa. (Gómez et al. 2016)

### **3.5 VOC-yhdisteet maatalousjätteistä tuotetussa biokaasussa**

Biokaasua voidaan tuottaa maataloilla erilaisista maatalousjätteistä, kuten lannasta ja viljelykasviperäisistä jätteistä (Karellas et al. 2010). Maatalousjätteistä tuotetun biokaasun VOC-yhdisteiden pitoisuudet ovat keskimäärin alhaisimmat tässä työssä vertailtujen biokaasun tuotannossa käytettyjen syötteiden osalta (Rasi et al. 2007; Calbry-Muzyka et al. 2022). Rasi et al. (2007) tutkimuksessa suomalaisella maatilalla VOC-yhdisteiden pitoisuudeksi mitattiin ainoastaan 5–8 mg/m<sup>3</sup>, joka oli selvästi alhaisempi pitoisuus kuin samassa tutkimuksessa tarkastelluilla kaatopaikalla ja jätevedenpuhdistamolla. Vaikka VOC-yhdisteiden pitoisuudet ovat maataloilta tuotetussa biokaasussa suhteellisen alhaiset, voi pientä vaihtelua pitoisuuksissa aiheutua muun

muassa lannan käytössä, jolloin erilainen karja ja sen erilaiset kasvuolosuhteet, vuodenaika, lisäaineiden käyttö mädätyksessä sekä mädätyksen olosuhteet vaikuttavat biokaasun koostumukseen (Calbry-Muzyka et al. 2022). Maatilalla tuotetun biokaasun VOC-yhdisteiden pienempiin pitoisuuksiin voi vaikuttaa homogeenisempi syöte mädätykseen (Rasi et al. 2007).

Maatalousjätteistä tuotetussa biokaasussa voi esiintyä kaatopaikkajätteiden, jätevesilietteiden ja biojätteiden hyödyntämisen tapaan VOC-yhdisteinä muun muassa ketoneja, terpeenejä, alkaaneja, estereitä, furaaneja, tioleita, sulfideja sekä aromaattisia yhdisteitä (Gómez et al. 2016; Smet et al. 1999; Arrhenius ja Johansson 2012). Ketoneista esimerkiksi 2-butanoni on yleinen lannasta tuotetun biokaasun VOC-yhdiste (Påledal et al. 2016). Halogenoituja yhdisteitä ei oletettavasti esiinny, ja orgaanisia piiyhdisteitä, kuten siloksaaneja, voi esiintyä hyvin pieninä pitoisuuksina tai ei ollenkaan (Rasi et al. 2007; Gómez et al. 2016; Calbry-Muzyka et al. 2022).

Maatalousjätteiden kanssa voidaan usein prosessoida muitakin jätteitä, kuten esimerkiksi kotitalouksien biojätteitä tai elintarviketeollisuuden sivutuotteita (Rasi et al. 2007; Calbry-Muzyka et al. 2022). Calbry-Muzyka et al. (2022) tutkimuksessa maatalousjätteiden lisäksi mädätysprosessissa käytettiin yhdyskuntajätteitä. Tutkimuksessa havaittiin, että esimerkiksi elintarvikejätteiden lisääminen maatalousjätteiden joukkoon lisäsi biokaasun VOC-yhdisteiden pitoisuutta, ja VOC-yhdisteistä suurempi osa oli terpeenejä. Tämä tukee muiden tässä työssä tarkasteltujen tutkimusten tuloksia VOC-yhdisteiden pitoisuuksista biokaasussa.

## 4 VOC-YHDISTEIDEN EROTUS

Biokaasun jalostuksen ja puhdistuksen tarkoituksena on tuottaa mahdollisimman puhdasta metaania, josta erotetaan muut yhdisteet, kuten hiilidioksidi, rikkivety ja vesi (Angelidaki et al. 2019). Lisäksi useissa tapauksissa suositellaan VOC-yhdisteiden, kuten siloksaanien, halogenoitujen orgaanisten yhdisteiden sekä orgaanisten rikkiyhdisteiden, erotusta biokaasusta (Rasi et al. 2011; Gong et al. 2019; Desotec 2022; Biogas World 2022). Ajoneuvojen polttoaineiksi ja maakaasuverkkoon syötettävän biokaasun sisältämien yhdisteiden rajoitukset ovat valtiokohtaisesti asetettuja ja käyttökohteesta riippuvaisia, mutta VOC-yhdisteiden osalta rajoitukset keskittyvät halogenoitujen yhdisteiden sekä orgaanisten piiyhdisteiden pitoisuuksiin (Rasi et al. 2011). Biokaasun VOC-yhdisteistä orgaaniset rikkiyhdisteet ja halogenoidut yhdisteet aiheuttavat muun muassa polttomoottorien osien syöpymistä (Allen et al. 1997, Rasi et al. 2007 mukaan). Siloksaanit puolestaan aiheuttavat polttomoottorien kulumista ja toimivat lämpöeristeenä moottorin osien pinnoilla, kun ne palavat piidioksidiksi (Arnold et al. 2009).

VOC-yhdisteet voivat polttomoottorien lisäksi heikentää polttokennojen toimintaa aiheuttamalla niiden syöpymistä ja tukkeutumista (Arnold ja Kajolinna 2010). Lanzini et al. (2017) mukaan polttokennosovelluksia varten rikkiyhdisteiden ja siloksaanien erotus on tärkeintä biokaasun puhdistuksessa. Orgaaniset rikkiyhdisteet hajoavat polttokennon korkeammissa lämpötiloissa haitalliseksi rikkivedyksi, ja siloksaanit tukkivat polttokennon aktiiviset huokokset sekä alentavat kennon suorituskykyä (Calbry-Muzyka et al. 2022). Rikkiyhdisteiden yhteinen kynnysarvo polttokennoja varten on vain 0,5 ppm ja siloksaanien on havaittu vahingoittavan polttokennoja jo 69 ppb pitoisuudessa (Calbry-Muzyka et al. 2022; Madi et al. 2015). Tämän vuoksi näiden yhdisteiden tehokas erotus juuri polttokennosovelluksia varten on ensisijaisen tärkeää, mutta sen sijaan muiden VOC-yhdisteiden erotus ei ole välttämätöntä. Jos rikkiyhdisteitä on paljon biokaasussa, voi polttokennoja varten kaksivaiheinen rikinpoisto olla kannattavaa. (Calbry-Muzyka et al. 2022; Hernández et al. 2011)

VOC-yhdisteillä ei ole ainoastaan haitallisia vaikutuksia biokaasun loppukäytön yhteydessä polttomoottoreissa ja -kennoissa, vaan ne saattavat haitata myös biokaasun

jalostusta sekä puhdistusta joissakin tapauksissa. Biokaasun jalostuksessa VOC-yhdisteiden on havaittu muun muassa aiheuttavan erotuskalvojen tukkeutumista ja hiilidioksidin erotustehokkuuden heikkenemistä painenvaihteluadsorptioprosessissa. (Golmakani et al. 2022; Gong et al. 2019) Gong et al. (2019) havaitsi, että VOC-yhdisteiden palautumaton kertyminen adsorbenttiin on mahdollista, mikä merkitsee adsorbentin myrkyttymistä ja prosessissa tarkoitetun hiilidioksidin erotuksen heikkenemistä. Lisäksi VOC-yhdisteet voivat aiheuttaa ympäristö- ja hajuhaittoja (Desotec 2022).

Biokaasun jalostus- ja puhdistusmenetelmien kehitys on painottunut hiilidioksidin ja rikkivedyn erotukseen, mutta samalla nämä menetelmät erottavat jossakin määrin muitakin yhdisteitä, myös VOC-yhdisteitä. Biokaasun jatkokäsittelyssä vesipesurit ja painenvaihteluadsorptio ovat yleisimmin käytettyjä menetelmiä, joiden pääasiallisena tehtävänä on erottaa hiilidioksidi. (Rasi et al. 2011) Näistä menetelmistä vesipesureilla saadaan erotettua esimerkiksi vesiliukoisia halogenoituja yhdisteitä sekä vesiliukoisia rikkiyhdisteitä, mutta pääsääntöisesti VOC-yhdisteiden erotus ei ole kovin tehokasta (Rasi et al. 2011; Golmakani et al. 2022). Painenvaihteluadsorption kautta aktiivihiihillä puolestaan saadaan erotettua myös osa biokaasun halogenoiduista yhdisteistä ja orgaanisista piiyhdisteistä, mutta hiilidioksidin erotukseen tarkoitetuilla aktiivihiihillä adsorptiokapasiteetti näille yhdisteille on suhteellisen pieni (Rasi et al. 2011).

Rikkivedyn erotusmenetelmien kautta on mahdollista saada erotettua joitakin orgaanisia rikkiyhdisteitä. Esimerkiksi rikkivedylle tarkoitetuilla sorbenteilla on mahdollista erottaa monet tiolit biokaasusta, mutta sulfidien tapauksessa erotustehokkuus on heikko. Toisaalta muut VOC-yhdisteet voivat sitoutua näihin sorbentteihin niin tehokkaasti, että rikkivedyn erotustehokkuus heikkenee. (Calbry-Muzyka et al. 2022) Rikkivedyn pitoisuutta biokaasussa voidaan pienentää lisäämällä mädätysreaktoriin rautaa sisältävää liuosta, kuten rautakloridiliuosta, minkä avulla voidaan samalla pienentää suurempien orgaanisten rikkiyhdisteiden pitoisuuksia. Tämä ei kuitenkaan välttämättä vaikuta biokaasun sisältämiin sulfideihin ja tioleihin. (Andersson et al. 2004; Gómez et al. 2016)

Arrhenius ja Johansson (2012) tutkimuksessa selvitettiin biokaasun koostumusta ennen ja jälkeen biokaasun jalostuksen, minkä tuloksena havaittiin, että jalostuksessa VOC-

yhdisteet päätyivät suurimmaksi osaksi prosessivesiin. VOC-yhdisteitä päätyy prosessivesiin esimerkiksi vesipesurien käytön ja biokaasun kuivauksen kautta (Påledal et al. 2016). Pierucci et al. (2005) havaitsi, että suurin osa lauhdeveteen siirtyneistä biokaasulaitoksen VOC-yhdisteistä oli poolisia yhdisteitä, kuten karboksyylihappoja. Lisäksi Arespacochaga et al. (2014) havaitsi, että biokaasun kuivauksessa ainakin siloksaaneja sekä lineaarisia ja aromaattisia hiilivetyjä erottui biokaasusta tiivistyneen veden mukana.

Biokaasun VOC-yhdisteiden erotukseen on käytössä erilaisia biologisia, fysikaalisia sekä kemiallisia menetelmiä, joita ovat muun muassa adsorptio aktiivihiihluodatuksella, absorptio ionisiin nesteisiin tai syväeutektisiin liuottimiin ja biologiset suodattimet (Hernández et al. 2011; Villarim et al. 2022; Das et al. 2022). Myös kalvoerotuksen mahdollisuutta erilaisten VOC-yhdisteiden erotukseen on tutkittu (Arnold et al. 2009; Ajhar et al. 2012). Siloksaanien erotukseen on käytössä myös kryogeeniset menetelmät, joilla voidaan saavuttaa jopa 99 % erotustehokkuus, mutta ongelmiksi menetelmän kohdalla muodostuvat korkeat kustannukset ja vaikea scale-up (Golmakani et al. 2022). Tarkastellaan seuraavaksi tarkemmin adsorptioon, absorptioon ja biologiseen erotukseen perustuvia menetelmiä VOC-yhdisteiden erotukselle biokaasusta.

#### **4.1 Adsorptioon perustuvat menetelmät**

VOC-yhdisteiden erotuksessa merkittävimmät ja tehokkaimmat menetelmät perustuvat adsorptioon. Aktiivihiihlu käyttö VOC-yhdisteiden adsorptiossa on osoittautunut tehokkaaksi ratkaisuksi, ja sen käytön etuja yleisesti ovat muun muassa suuri erotustehokkuus, uudelleen käytettävyys ja mahdollisuus tuotteen talteenottoon. (Hernández et al. 2011; Fängmark et al. 2002) Tavallisesti aktiivihiihlu valmistetaan kalliista ja uusiutumattomista materiaaleista, kuten kivihiihlestä, ruskohiihlestä ja antrasiitista, mutta alhaisempien kustannusten biopohjaisia ratkaisuja kehitetään jatkuvasti. Esimerkiksi lignoselluloosapohjaisella jätteellä, joka voidaan aktivoida eri tavoin, on mahdollista saavuttaa hyviä tuloksia adsorption suhteen. (Tan et al. 2017; Santos-Clotas et al. 2019) Muita adsorptiomateriaaleja VOC-yhdisteiden erotukseen biokaasusta ovat muun muassa zeoliitit, silikageeli, hartsit ja piihappopolymeerit (Arnold

et al. 2009). Papurello et al. (2016b) tutkimuksesta käy ilmi, että myös puutuhkan hyödyntäminen VOC-yhdisteiden adsorptioon on mahdollinen joissakin tapauksissa, mutta ei esimerkiksi biokaasun puhdistukseen polttokennosovelluksia varten. Siloksaanien ja orgaanisten rikkiyhdisteiden adsorptiossa voidaan käyttää myös molekyyliseuloja ja aluminaa (Arnold et al. 2009).

VOC-yhdisteiden adsorptio voi tapahtua sekä kemisorption että fysisorption kautta (Papurello et al. 2016b). Esimerkiksi siloksaanien adsorptio tapahtuu pääsääntöisesti fysisorptiolla aktiivihiilien tapauksessa (Ajhar et al. 2010). Yleisimmin VOC-yhdisteiden erotukseen hyödynnetyn aktiivihiilen tärkeimpiä ominaisuuksia ovat suuri huokoisuus, pinta-ala sekä tilavuus, huokosjakauma ja metalleilla käsittely tehokkaan adsorption takaamiseksi (Papurello et al. 2016b). Aktiivihiilen kemiallista affiniteettiä ja adsorptiokykyä orgaanisia yhdisteitä kohtaan voidaan kasvattaa impregnoimalla siihen metalli-ioneja, jotka voivat olla muun muassa rautaa, kuparia, hopeaa tai kromia. Metallioneilla käsittely vahvistaa hiilen ja poolisten molekyylien, kuten rikki- ja karbonyyliyhdisteiden sekä aromaattisten yhdisteiden, välisiä sidoksia, jolloin saadaan enemmän VOC-yhdisteitä adsorboitumaan aktiivihiileen. (Papurello et al. 2014; Papurello et al. 2015) Aktiivihiilen ja silikageelin tapauksessa biokaasun sisältämä kosteus sekä VOC-yhdisteiden tyydyttymättömyys vaikuttavat erotustehokkuuteen. Kosteus yleensä heikentää VOC-yhdisteiden adsorptiota aktiivihiileen ja silikageeliin, minkä vuoksi biokaasun kuivausta suositellaan ennen näillä adsorbenteilla tapahtuvaa erotusta. (Arnold ja Kajolinna 2010; Hernández et al. 2011; Abatzoglou ja Boivin 2009)

Toinen VOC-yhdisteiden erotukseen käytetty adsorbentti, zeoliitti, on aktiivihiiltä kalliimpi ratkaisu, mutta sen etuja ovat syttymättömyys, terminen kestävyys ja hydrofobisuus (Khan ja Ghoshal 2000). Aktiivihiilen käyttö on kuitenkin ainoa laajemmin käytössä oleva adsorptiomenetelmä varsinkin siloksaanien erotukseen sen suhteellisten alhaisten kustannusten ja helpon valmistuksen vuoksi (Ryckebosch et al. 2011). Esimerkiksi de Arespachoga et al. (2014) tutkimuksessa jätevesilietteitä hyödyntävällä pilottilaitoksella Bi-On-AC-aktiivihiilellä lineaarisille hiilivedyille ja siloksaaneille erotustehokkuudeksi saatiin 100 % ja aromaattisille hiilivedyille 88 %. Yleisesti aktiivihiilillä saavutettava erotustehokkuus siloksaanien kohdalla on noin 95 %, jos biokaasu on kuivattu ennen adsorptiota (Golmakani et al. 2022). Vaikka biokaasun



puhdistuksessa aktiivihiilen käytöllä pyrittäisiin ainoastaan siloksaanien erotukseen, käytännössä myös muita VOC-yhdisteitä adsorboituu aina. Varsinkin happea sisältävät yhdisteet, kuten asetaatit, alkoholit ja ketonit, heikentävät siloksaanien adsorptiota. (Arnold et al. 2009) Tämä on tietenkin haittapuoli, mikäli aktiivihiilisuodatuksen tarkoituksena on erottaa vain siloksaanit mahdollisimman tehokkaasti esimerkiksi polttokennosovelluksia varten. Toisaalta muiden yhdisteiden erotus voi olla toivottuakin, jos halutaan erottaa kaikenlaisia VOC-yhdisteitä yhteisesti mahdollisimman hyvin. Aktiivihiilisuodatuksen haittapuolena on, että siinä adsorboituu myös jonkin verran metaania, mikä aiheuttaa tuotantotappioita (Golmakani et al. 2022).

Aktiivihiilen kyllästymisen jälkeen se voidaan korvata uudella tai sen regenerointi on myös mahdollista (Arnold et al. 2009). Siloksaanien adsorptio aktiivihiilillä tapahtuu yleensä ilman regenerointia, jolloin adsorbenttimateriaali korvataan uudella materiaalilla (Cabrera-Codony et al. 2015). Aktiivihiilisuodatuksessa ongelmana on siloksaanien mahdollinen polymeroituminen, mikä voi aiheuttaa sen, ettei aktiivihiilien regenerointi ole mahdollista (Golmakani et al. 2022). Suurien siloksaanipitoisuuksien tapauksessa voikin olla järkevää esikäsitellä biokaasua esimerkiksi jäädytyksen avulla niin, että pitoisuudet pienenevät ja aktiivihiilisuodattimen käyttöikä pitenee (Arnold et al. 2009). Yksi tapa regeneroida aktiivihiilisuodattimet on VOC-yhdisteiden desorptio korkeiden lämpötilojen avulla (Boulinguez ja le Cloirec 2010). Myös aktiivihiilen valmistajat voivat joissakin tapauksissa vastaanottaa kyllästetyn aktiivihiilen ja aktivoida sen uudelleen, jolloin regenerointi tuotantopaikalla ei ole välttämätöntä (Desotec 2022).

Muista VOC-yhdisteiden erotukseen tarkoitetuista adsorbenteista esimerkiksi silikageelillä voidaan saavuttaa jopa 99 % erotustehokkuus siloksaaneille, ja se voidaan regeneroida 250 °C lämpötilassa. Tutkimukset silikageelin käytöstä siloksaanien erotuksessa ovat kuitenkin keskittyneet lähes kokonaan laboratoriomittakaavaan, mutta tulokset ovat olleet lupaavia. Myös molekyylliseuloja ja aluminaa käytetään etenkin siloksaanien adsorptiossa. Molekyylliseulat ovat siloksaanien erotuksessa hyvin selektiivisiä ja niiden adsorptiokapasiteetti on korkea, minkä vuoksi niiden soveltaminen alhaisilla siloksaanien pitoisuuksilla on mahdollista. (Golmakani et al. 2022) Aluminalla voidaan saavuttaa yhtä hyvä erotustehokkuus siloksaaneille kuin

aktiivihiilisuodatuksessa, ja niiden avulla voidaan erottaa biokaasusta myös vettä (Sonoc et al. 2017).

Biokaasun VOC-yhdisteiden erotuksessa voidaan hyödyntää erilaisia yhdistelmäsuodattimia, joissa VOC-yhdisteiden erotus tapahtuu tehokkaammin biokaasusta useampivaiheisen adsorptioprosessin kautta. Esimerkiksi Osaka Gas Ltd. hyödyntää kaksivaiheista aktiivihiilisuodatusta, jossa tavoitteena on pidentää adsorbenttien käyttöikä ja aktiivihiilien erilaisen käsittelyn kautta puhdistaa biokaasu mahdollisimman tehokkaasti erilaisista VOC-yhdisteistä. VOC-yhdisteiden erotus voidaan toteuttaa myös usean suodatuskerroksen avulla, missä erotus perustuu yhdisteiden ominaisuuksiin ja molekyylikokoon, jolloin suodattimien tarkoituksena on toimia sekä adsorbenttina että molekyyliseulana. Suurille VOC-yhdistepitoisuuksille on lisäksi esitetty Howard (2004) patentti, jossa kuvataan leijupetiperiaatteella toimiva jatkuvasti regeneroitavissa oleva prosessi. Adsorbenttia siirretään jatkuvasti regenerointiin, jossa VOC-yhdisteet desorboidaan termisesti ennen niiden polttoa. Adsorbenttimateriaaliksi soveltuvat muun muassa aktiivihiili, hartsi ja polymorfiset grafiittipelletit. (Arnold et al. 2009) Näiden menetelmien lisäksi eräs adsorptioon perustuva menetelmä VOC-yhdisteiden erotukseen biokaasusta on adsorptioprosessi lämpötilaa vaihtelemalla eli TSA-tekniikka (Thermal Swing Adsorption), jossa yhdistyvät aktiivihiilisuodatus ja adsorptioprosessi osittaisen tyhjiön avulla eli VSA-tekniikka (Vacuum Swing Adsorption). Menetelmässä hyödynnetään sekä matalia että korkeita lämpötiloja adsorbenttien regeneroinnissa, ja se soveltuu tilanteisiin, joissa VOC-yhdisteiden pitoisuudet biokaasussa ovat korkeat. (AirScience 2016; Polimann et al. 2021)

## **4.2 Absorptioon perustuvat menetelmät**

Suurin osa biokaasun VOC-yhdisteistä on hydrofobisia, minkä vuoksi absorptiossa vesi ei yleensä sovellu niiden erottamiseen (Villarim et al. 2022; Supek et al. 2019). Biokaasun jalostuksessa hiilidioksidin erotukseen käytettävillä vesipesureilla saadaan erotettua myös osa biokaasun sisältämistä VOC-yhdisteistä, mutta erotustehokkuus näiden osalta ei ole kovin suuri (Rasi et al. 2011; Golmakani et al. 2022). Hydrofobisuutensa vuoksi

VOC-yhdisteiden erotukseen voidaan hyödyntää erilaisia orgaanisia liuottimia (Arnold et al. 2009; Villarim et al. 2022). VOC-yhdisteiden absorptiolla on mahdollista saavuttaa erinomaisia erotustehokkuuksia, mutta energiankulutus prosessin aikana voi olla suurta (Golmakani et al. 2022).

Lämpötila ja VOC-yhdisteiden pitoisuudet vaikuttavat absorptiolla tapahtuvaan erotukseen. Absorptioprosessien tehokkuus paranee, kun lämpötila on suhteellisen alhainen ja VOC-yhdisteiden pitoisuus biokaasussa pieni. (Villarim et al. 2022; Golmakani et al. 2022) Biokaasun puhdistuksessa VOC-yhdisteiden erotukseen tarkoitetun absorbentin tulisi olla kapasiteetiltaan sellainen, että se kykenee absorboimaan useita erilaisia VOC-yhdisteitä. Liuottimien ominaisuuksista absorptiotehokkuuteen keskeisesti vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa tiheys, viskositeetti, poolisuus sekä hydrofobisuus. (Supek et al. 2019) VOC-yhdisteiden erotukseen absorbentilla tulisi olla alhainen viskositeetti ja höyrynpaine sekä korkea kiehumispiste, joiden lisäksi sen tulisi olla myrkytön ja hydrofobinen (Ryckebosch et al. 2011; Supek et al. 2019).

Merkittävimmät liuottimet biokaasun VOC-yhdisteiden erotukseen absorptiolla ovat ioniset nesteet sekä uudempana vaihtoehtona nousseet syväeutektitiset liuottimet (Wang et al. 2017; Castillo et al. 2019; Supek et al. 2019). Ionisilla nesteillä ja syväeutektitisillä liuottimilla on keskenään samankaltaiset ominaisuudet VOC-yhdisteiden absorptioon, mutta syväeutektitiset liuottimet ovat ympäristöystävällisempi, vähemmän myrkyllinen ja biohajoavampi vaihtoehto. Lisäksi niiden käyttöön liittyvät alhaisemmat kustannukset ja helpompi valmistus. (Villarim et al. 2022; Supek et al. 2019) Syväeutektitiset liuottimet tuotetaan yleensä sekoittamalla epäorgaanista suolaa, esimerkiksi kvaternääristä ammoniumsuolaa, vetysidoksen luovuttajan kanssa sopivassa moolisuhteessa (Sun et al. 2015; Chen et al. 2016). Syväeutektitiset liuottimet ovat regeneroitavissa muun muassa termisen käsittelyn kautta, mutta joissakin tapauksissa haihtumista ja liuottimen menetystä voi tapahtua (Villarim et al. 2022). Esimerkiksi Villarim et al. (2022) toteaa, että rasvahappopohjaisilla syväeutektitisillä liuottimilla voidaan saavuttaa korkeat absorptiotehokkuudet VOC-yhdisteiden erotukseen ja että ne ovat erinomainen vaihtoehto biokaasun puhdistusprosessiin. Supek et al. (2019) puolestaan havaitsi kahdella eutektisellä liuottimella parhaimmillaan alle 70 % erotustehokkuuden, kun he tutkivat toluenin absorboitumista. Siloksaanien tapauksessa orgaanisilla liuottimilla,

kuten tetradekaanilla, voidaan saavuttaa 97–99 % erotustehokkuus, mutta operointikustannukset ovat yleensä korkeat prosessin energiantensiivisyyden vuoksi (Schweigkofler ja Niessner 2001).

### 4.3 Biologiset menetelmät

Biokaasun puhdistuksessa pääasiassa käytössä olevien fysikaaliskemiallisten menetelmien energiankulutus ja kustannukset ovat korkeat, minkä vuoksi kestävämpiä ratkaisuja biologisten menetelmien avulla pyritään kehittämään (Kapoor et al. 2019; Angelidaki et al. 2019). Erilaisista bioreaktoreista muun muassa biosuodattimia, biologisia kaasupesureita sekä näiden yhdistelmiä on sovellettu VOC-yhdisteiden erotukseen erilaisista kaasuvirroista, mutta tutkimukset ovat toistaiseksi painottuneet laboratoriomittakaavaan (Das et al. 2022). Pelkästään biologisilla menetelmillä tehdyssä VOC-yhdisteiden erotuksessa on usein saavutettu suhteellisen heikko erotustehokkuus pitkälläkin viipymäajoilla, mutta niiden soveltaminen muiden erotusmenetelmien tueksi on myös mahdollista (Yang ja Corsolini 2019; Santos-Clotas et al. 2019b; Santos-Clotas et al. 2020). Biologisten menetelmien periaatteena VOC-yhdisteiden erotuksessa on se, että hyödynnettävät mikro-organismit käyttävät yhdisteitä hiililähteenään (Das et al. 2022). Esimerkiksi siloksaanien tapauksessa aineensiirto mikrobisoluihin on hyvin hidasta ja erotus ei ole kovin aikatehokasta (Golmakani et al. 2022).

Vaikka biologisten menetelmien erotustehokkuus ei ole erityisen hyvä, ovat niiden käytön etuja kestävä ja yksinkertainen operointi, alhaiset kustannukset ja ympäristöystävällisyys (Das et al. 2022). Joidenkin VOC-yhdisteiden erotukseen soveltuvaksi tutkittuja bakteereita ovat esimerkiksi *Bacillus cereus* S1 ja S2 toluenille, *Sporothrix varieciatus* asetonille ja *Dehalococcoides* trikloorietyleenille (Wu et al. 2018). VOC-yhdisteiden erotukseen biologisilla menetelmillä vaikuttavat käytetty mikrobikanta, VOC-yhdisteiden aineensiirto kaasusta biofilmiin sekä biokaasun sisältämien yhdisteiden keskinäiset vuorovaikutukset (Das et al. 2022). Yhdisteiden vuorovaikutuksista erotustehokkuuteen vaikuttavat hydrofobisten ja hydrofiilisten VOC-yhdisteiden väliset erilaiset vuorovaikutukset, jotka voivat heikentää biologista erotusta

esimerkiksi kilpailevan inhibition kautta tai joissakin tapauksissa toisten yhdisteiden läsnäolo voi tehostaa toisten erottumista (Yang et al. 2018).

Aikaisemmin mainituista bioreaktoreista biosuodattimen ja biologisen kaasupesurin yhdistelmä on tehokkain menetelmä VOC-yhdisteiden erotukseen. Sen avulla voidaan taata bioreaktorin hyvä operointi ravinteiden säädön, pH:n ja myrkyllisten metaboliittien poiston osalta. VOC-yhdisteiden erotusta voidaan tehostaa lisäämällä reaktoriin solunulkoisia polymeerisiä aineita, jotka adsorboivat VOC-yhdisteitä ennen niiden siirtymistä mikrobien soluihin. (Das et al. 2022) Menetelmän etuja ovat myös alhainen painehäviö, yksinkertainen operointi sekä alhaiset kustannukset, joiden lisäksi se on ympäristöystävällisempi kuin muut biologiset menetelmät (Malhautier et al. 2014). Santos-Clotas et al. (2019b) laboratoriomittakaavan tutkimuksessa havaittiin menetelmän erottavan erittäin tehokkaasti kaksi biokaasussa yleisesti esiintyvää VOC-yhdistettä, limoneenin ja tolueenin. Muiden tutkimuksessa tarkasteltujen yhdisteiden, heksaanin sekä siloksaanien D4 ja D5, kohdalla erotustehokkuus ei kuitenkaan ollut kovin hyvä. Tutkimuksessa tarkasteltiin myös biologisen menetelmän ja adsorptioon perustuvan aktiivihiiლისuodatuksen yhdistämistä, mikä paransi erotustehokkuutta VOC-yhdisteillä, mutta prosessin käyttöikä lyheni. Biologisten menetelmien osalta lisätutkimuksen tarvetta kuitenkin vielä on esimerkiksi uusien menetelmien kehittämisen suhteen ja siihen liittyvien ilmiöiden ymmärryksessä, mutta menetelmien kehittymisen mahdollisuudet ovat hyvät (Yang et al. 2018; Golmakani et al. 2022).

## 5 YHTEENVETO

Biokaasun hyödyntäminen energianlähteenä on yksi erinomainen vaihtoehto korvaamaan uusiutumattomien polttoaineiden käyttöä erilaisissa sovelluskohteissa. Biokaasun hyödyntämisen suurena etuna on se, että anaerobisessa mädätyksessä raaka-aineena voidaan soveltaa laajasti useita erilaisia eloperäisiä jätteitä. Vaihtelevan raaka-aineensa vuoksi myös tuotetun biokaasun koostumus vaihtelee sekä pääkomponenttien, metaanin ja hiilidioksidin, että muiden yhdisteiden, kuten ammoniakkin, veden, rikkivedyn ja VOC-yhdisteiden, pitoisuuksien suhteen. Biokaasun käyttökohteita ovat muun muassa lämmityksen ja sähkön tuotanto sekä sen soveltaminen ajoneuvojen polttoaineeksi ja maakaasuverkon syötteenä. Käyttökohteitaan varten biokaasua tulee jalostaa poistamalla siitä epäpuhtaudet erilaisten erotusmenetelmien avulla, jotta siitä saadaan tuotettua riittävän puhdasta metaania.

Tässä työssä keskityttiin biokaasun sisältämien VOC-yhdisteiden määrittämiseen ja niiden erotukseen soveltuvien vaihtoehtojen selvittämiseen. VOC-yhdisteiden määrittämisessä tutkittiin neljästä erityyppisestä syöttestä tuotettua biokaasua yleisimpien ja biokaasun käyttökohteiden kannalta keskeisten yhdisteiden kautta. Tutkimustietoa biokaasun VOC-yhdisteistä ja niiden pitoisuuksista löytyi suhteellisen rajallisesti. VOC-yhdisteissä löytyy huomattavia eroja erilaisten syötteiden välillä sekä pitoisuuksien että yleisimpien yhdisteiden osalta, ja pitoisuuksien vaihtelua tapahtui merkittävästi samoillakin tuotantolaitoksilla. Maatalousjätteistä tuotetussa biokaasussa esiintyy muita syötteitä vähemmän VOC-yhdisteitä. Biojätteistä tuotetussa biokaasussa VOC-yhdisteiden pitoisuudet ovat keskimäärin muita syötteitä korkeammat. Yleisimpien yhdisteiden osalta esiintyi vaihtelua syötteiden välillä, mutta kokonaisuudessaan voidaan todeta, että biokaasun VOC-yhdisteistä yleisimpiä ovat terpeenit, alkaanit, aromaattiset yhdisteet ja ketonit. Biokaasun hyödyntämisen kannalta haitallisimpia VOC-yhdisteitä esiintyy pääasiassa kaatopaikoilta tuotetussa biokaasussa.

Biokaasun VOC-yhdisteiden erotusta tarkasteltiin jo käytössä olevien menetelmien sekä laboratoriomittakaavassa tutkittujen, lupaavilta vaikuttavien menetelmien näkökulmasta. VOC-yhdisteiden erotuksen perusteita ovat niiden aiheuttamat ongelmat biokaasun

jalostuksessa ja loppukäytön yhteydessä. Ainoa hieman laajemmin käytössä oleva menetelmä VOC-yhdisteiden tehokkaaseen erotukseen juuri biokaasusta perustuu adsorptioon ja etenkin aktiivihiilisuodatukseen. Muitakin adsorbenttimateriaaleja, kuten silikageeliä, hartsia ja zeoliittia, on mahdollista hyödyntää. Muista erotusmenetelmistä orgaanisia liuottimia voidaan mahdollisesti käyttää VOC-yhdisteiden absorboimiseen. VOC-yhdisteiden absorboimiseen soveltuvat liuottimet ovat ionisia nesteitä ja syväeutteisiä liuottimia, joista ionisia nesteitä on pääasiassa käytetty muiden kaasuvirtausten kuin biokaasun puhdistukseen VOC-yhdisteistä ja syväeutteisiä liuottimia on tarkasteltu biokaasun VOC-yhdisteiden erotukseen laboratoriomittakaavassa lupaavilta vaikuttavin tuloksin. Syväeutteiset liuottimet ovat muun muassa ympäristöystävällisempi ja alhaisempien kustannusten vaihtoehto verrattuna ionisiin nesteisiin. Laboratoriomittakaavassa on myös tutkittu biologisia menetelmiä, joista parhaaksi menetelmäksi on arvioitu biosuodattimen ja biologisen kaasunpesurin yhdistelmä. Biologisilla menetelmillä saavutettu erotustehokkuus ei vielä nykyään ole kovin korkea, mutta niiden hyödyntämisellä voi olla paljon mahdollisuuksia tulevaisuudessa menetelmien kehittyessä.

## LÄHDELUETTELO

Abatzoglou, N. & Boivin, S., 2009. A review of biogas purification processes [verkkodokumentti]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3 (1), S. 42–71. Saatavilla: <https://doi.org/10.1002/BBB.117> [viitattu 18.6.2022].

AirScience Technologies, 2016. AirScience Siloxanes & VOC Removal [verkkodokumentti]. Montreal, AirScience Technologies. Saatavilla: <https://www.airscience.ca/blank-1> [viitattu 13.6.2022].

Ajhar, M., Bannwarth, K., Stollenwerk, K., Spalding, G., Yüce, S., Wessling, M. & Melin, T., 2012. Siloxane removal using silicone-rubber membranes [verkkodokumentti]. *Separation and Purification Technology*, 89, S. 234–244. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.003> [viitattu 15.6.2022].

Ajhar, M., Travesset, M., Yüce, S., & Melin, T., 2010. Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview [verkkodokumentti]. *Bioresource Technology*, 101 (9), S. 2913–2923. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.12.018> [viitattu 17.6.2022].

Allen, M. R., Braithwaite, A. & Hills, C. C., 1997. Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U.K. Waste Disposal Sites [verkkodokumentti]. *Environmental Science and Technology*, 31 (4), S. 1054–1061. Saatavilla: <https://doi.org/10.1021/es9605634> [viitattu 20.5.2022].

American Lung Association, 2020. Volatile Organic Compounds [verkkodokumentti]. Saatavilla: <https://www.lung.org/clean-air/at-home/indoor-air-pollutants/volatile-organic-compounds> [viitattu 16.5.2022].

Andersson, F. A. T., Karlsson, A., Svensson, B. H. & Ejlertsson, J., 2004. Occurrence and Abatement of Volatile Sulfur Compounds during Biogas Production [verkkodokumentti]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 54 (7), S.



855–861. Saatavilla: <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470953> [viitattu 17.6.2022].

Angelidaki, I., Xie, L., Luo, G., Zhang, Y., Oechsner, H., Lemmer, A., Munoz, R. & Kougias, P. G. (toim.), 2019. Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00957-3> [viitattu 4.5.2022]. 867 s.

de Arespachoga, N., Valderrama, C., Mesa, C., Bouchy, L. & Cortina, J. L., 2014. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications [verkkodokumentti]. Chemical Engineering Journal, 255, S. 593–603. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.072> [viitattu 17.5.2022].

Arnold, M. & Kajonlinna, T., 2010. Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas [verkkodokumentti]. Waste Management, 30 (6), S. 1011–1017. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.030> [viitattu 16.6.2022].

Arnold, M., Loikkanen, T., Konttinen, J., Hyvönen, J., Ruotsalainen, L., Tuominen, K., Waris, M. & Hyttinen V. P., 2009. Reduction and monitoring of biogas trace compounds [verkkodokumentti]. VTT Tiedotteita – Research Notes. Saatavilla: <https://publications.vtt.fi/pdf/tiedotteet/2009/T2496.pdf> [viitattu 16.6.2022].

Arrhenius, K. & Johansson, U., 2012. Karakterisering Av Föroreningar i Biogas Före Och Efter Uppgradering till Fordonsgas [verkkodokumentti]. Svenskt Gastekniskt Center AB. 246. Saatavilla: <http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC246.pdf> [viitattu 27.5.2022].

Australia State of the Environment, 2016. Volatile Organic Compounds [verkkodokumentti]. Australia State of the Environment. Saatavissa: <https://soe.environment.gov.au/theme/ambient-air-quality/topic/2016/volatile-organic-compounds> [viitattu 16.5.2022].

Awe, O. Y., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P. & Lyczko, N., 2017. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies [verkkodokumentti]. Waste and Biomass Valorization, 8 (2), S. 267–283. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4> [viitattu 30.3.2022].

Bauer, F., Hulteberg, C., Persson, T. & Tamm, D., 2013. Biogas upgrading – Review of commercial technologies [verkkodokumentti]. Svenskt Gastekniskt Center AB. 270. Saatavilla: <http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC270.pdf> [viitattu 5.5.2022].

Biogas World, 2022. Siloxane and VOC Removal Technology [verkkodokumentti]. Biogas World. Saatavilla: <https://www.biogasworld.com/product/biogas-management/siloxane-voc-removal-technology/> [viitattu 16.6.2022].

Biovoima, 2019. Biokaasu [verkkodokumentti]. Jyväskylä, Biovoima. Saatavilla: <https://biovoima.com/biokaasu> [viitattu 4.5.2022].

Boulinguez, B. & le Cloirec, P., 2010. Adsorption on Activated Carbons of Five Selected Volatile Organic Compounds Present in Biogas: Comparison of Granular and Fiber Cloth Materials [verkkodokumentti]. Energy and Fuels, 24 (9), S. 4756–4765. Saatavilla: <https://doi.org/10.1021/ef901346f> [viitattu 15.6.2022].

Cabrera-Codony, A., Gonzalez-Olmos, R. & Martín, M. J., 2015. Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes [verkkodokumentti]. Journal of Hazardous Materials, 285, S. 501–508. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.11.053> [viitattu 18.6.2022].

Calbry-Muzyka, A., Madi, H., Rüsç-Pfund, F., Gandiglio, M. & Biollaz, S., 2022. Biogas composition from agricultural sources and organic fraction of municipal solid waste [verkkodokumentti]. Renewable Energy, 181, S. 1000–1007. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.100> [viitattu 22.3.2022].

Chen, Z., McLean, B., Ludwig, M., Stefanovic, R., Warr, G. G., Webber, G. B., Page, A. J. & Atkin, R., 2016. Nanostructure of Deep Eutectic Solvents at Graphite Electrode

Interfaces as a Function of Potential [verkkodokumentti]. *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (4), S. 2225–2233. Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10624> [viitattu 18.6.2022].

Das, J., Ravishankar, H. & Lens P. N. L., 2022. Biological biogas purification: Recent developments, challenges and future prospects [verkkodokumentti]. *Journal of Environmental Management*, 304. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114198> [viitattu 15.6.2022].

Desotec, 2022. Removing VOCs from Biogas to Upgrade to Biomethane [verkkodokumentti]. Roeselare, Desotec. Saatavilla: <https://www.desotec.com/en/carbonology/carbonology-cases/removing-vocs-biogas-upgrade-biomethane> [viitattu 13.6.2022].

Dewil, L., Appels, L., Baeyens, J., 2006. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes [verkkodokumentti]. *Energy Conversion and Management*, 47 (13-14), S. 1711–1722. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.10.016> [viitattu 6.6.2022].

Fängmark, I. E., Hammarström, L. G., Strömqvist, M. E., Ness, A. L., Norman, P. R. & Neale, M., 2002. Estimation of activated carbon adsorption efficiency for organic vapours: I. A strategy for selecting test compounds [verkkodokumentti]. *Carbon*, 40 (15), S. 2861–2869. Saatavilla: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00222-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00222-1) [viitattu 17.6.2022].

Gasum, 2022. Miten biokaasua tuotetaan? [verkkodokumentti]. Gasum. Saatavilla: <https://www.gasum.com/kaasusta/biokaasu/biokaasu/miten-biokaasua-tuotetaan/> [viitattu 29.3.2022].

Golmakani, A., Nabavi, S. A., Wadi, B. & Manovic, V., 2022. Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation [verkkodokumentti]. *Fuel*, 317. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123085> [viitattu 14.3.2022].

Gong, H., Zhou, S., Chen, Z. & Chen, L., 2019. Effect of volatile organic compounds on carbon dioxide adsorption performance via pressure swing adsorption for landfill gas upgrading [verkkodokumentti]. *Renewable Energy*, 135, S. 811–818. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.12.068> [viitattu 14.6.2022].

Hernández, S. P., Scarpa, F., Fino, D. & Conti, R., 2011. Biogas purification for MCFC application [verkkodokumentti]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (13), S. 8112–8118. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.055> [viitattu 16.5.2022].

Kapoor, R., Ghosh, P., Kumar, M. & Vijay V. K., 2019. Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review [verkkodokumentti]. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (12), S. 11631–11661. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04767-1> [viitattu 18.6.2022].

Karellas, S., Boukis, I. & Kontopoulos, G., 2010. Development of an investment decision tool for biogas production from agricultural waste [verkkodokumentti]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (4), S. 1273–1282. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.12.002> [viitattu 30.3.2022].

Khan, F. I. & Ghonsal, A. K., 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air [verkkodokumentti]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 (6), S. 527–545. Saatavilla: [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(00\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(00)00007-3) [viitattu 17.5.2022].

Köppel, W., Götz, M. & Graf, F., 2009. Biogas Upgrading for Injection into the Gas Grid [verkkodokumentti]. Saatavilla: <https://www.researchgate.net/publication/271073651> [viitattu 6.5.2022].

Lanzini, A., Madi, H., Chiodo, V., Papurello, D., Maisano, S., Santarelli, M. & Van herle, J., 2017. Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: Degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods [verkkodokumentti]. *Progress in*

Energy and Combustion Science, 61, S. 150–188. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2017.04.002> [viitattu 16.6.2022].

Madi, H., Lanzini, A., Diethelm, S., Papurello, D., Van herle, J., Lualdi, M., Larsen, J. G. & Santarelli, M., 2015. Solid oxide fuel cell anode degradation by the effect of siloxanes [verkkodokumentti]. Journal of Power Sources, 279, S. 460–471. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.01.053> [viitattu 17.6.2022].

Malhautier, L., Quijano, G., Avezac, M., Rocher, J. & Fanlo, J. L., 2014. Kinetic characterization of toluene biodegradation by Rhodococcus erythropolis: Towards a rationale for microflora enhancement in bioreactors devoted to air treatment [verkkodokumentti]. Chemical Engineering Journal, 247, S. 199–204. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.02.099> [viitattu 18.6.2022].

Mshandete, A., Björnsson, L., Kivaisi, A. K., Rubindamayugi, M. S. T. & Mattiasson, B., 2006. Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste [verkkodokumentti]. Renewable Energy, 31 (14), S. 2385–2392. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2005.10.015> [viitattu 31.3.2022].

Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I. & Jeison, D., 2015. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading [verkkodokumentti]. Environmental Science and Biotechnology, 14 (4), S. 727–759. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9379-1> [viitattu 5.5.2022].

Påledal, N., Arrhenius, K., Moestedt, J., Engelbrektsson, J. & Stensen, K., 2016. Characterisation and treatment of VOCs in process water from upgrading facilities for compressed biogas (CBG) [verkkodokumentti]. Chemosphere, 145, S. 424–430. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.083> [viitattu 8.3.2022].

Orzi, V., Cadena, E., Dimporzano, G., Artola, A., Davoli, E., Crivelli, M. & Adani, F., 2010. Potential odour emission measurement in organic fraction of municipal solid waste during anaerobic digestion: Relationship with process and biological stability parameters

[verkkodokumentti]. *Bioresource Technology*, 101 (19), S. 7330–7337. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.098> [viitattu 6.6.2022].

Papurello, D., Tomasi, L., Silvestri, S., Belcari, I., Santarelli, M., Smeacetto, F. & Biasoli, F., 2016a. Biogas trace compound removal with ashes using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry as innovative detection tool [verkkodokumentti]. *Fuel Processing Technology*, 145, S. 62–75. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.028> [viitattu 23.3.2022].

Papurello, D., Tomasi, L., Silvestri, S. & Santarelli, M., 2016b. Evaluation of the Wheeler-Jonas parameters for biogas trace compounds removal with activated carbons [verkkodokumentti]. *Fuel Processing Technology*, 152, S. 93–101. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.006> [viitattu 25.3.2022].

Papurello, D., Schuhfried, E., Lanzini, A., Romano, A., Cappellin, L., Märk. T. D., Silvestri, S. & Biasoli, F., 2014. Influence of co-vapors on biogas filtration for fuel cells monitored with PTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry) [verkkodokumentti]. *Fuel Processing Technology*, 118, S. 133–140. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2013.08.011> [viitattu 17.6.2022].

Papurello, D., Schuhfried, E., Lanzini, A., Romano, A., Cappellin, L., Märk. T. D., Silvestri, S., Santarelli, M. & Biasoli, F., 2015. Proton transfer reaction-mass spectrometry as a rapid inline tool for filter efficiency of activated charcoal in support of the development of Solid Oxide Fuel Cells fueled with biogas [verkkodokumentti]. *Fuel Processing Technology*, 130, S. 78–86. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2014.09.042> [viitattu 17.6.2022].

Pierucci, P., Porazzi, E., Martinez, M. P., Adani, F., Carati, C., Rubino, F. M., Colombi, A., Calcaterra, E. & Benfenati, E., 2005. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant [verkkodokumentti]. *Chemosphere*, 59 (3), S. 423–430. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.10.040> [viitattu 16.6.2022].

Polimann, T., Ondarts, M., Outin, J., le Pierres, N. & Gonze, E., 2021. Suitability of thermal swing adsorption for the treatment of siloxanes and toluene in biogas: An experimental study [verkkodokumentti]. *Energy and Fuels*, 35 (6), S. 4954–4965. Saatavilla: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03959?ref=pdf> [viitattu 13.6.2022].

Rasi, S., Läntelä, J. & Rintala, J., 2011. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review [verkkodokumentti]. *Energy Conversion and Management*, 52 (12), S. 3369–3375. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.07.005> [viitattu 8.3.2022].

Rasi, S., Veijanen, A. & Rintala, J., 2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants [verkkodokumentti]. *Energy*, 32 (8), S. 1375–1380. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018> [viitattu 8.3.2022].

Castillo, A. S. R., Santiago, A., Biard, P. F., Guihéneuf, S., Paquin, L., Amrane, A. & Couvert, A., 2019. Assessment of VOC absorption in hydrophobic ionic liquids: Measurement of partition and diffusion coefficients and simulation of a packed column [verkkodokumentti]. *Chemical Engineering Journal*, 360, S. 1416–1426. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.10.146> [viitattu 18.6.2022].

Ryckebosch, E., Drouillon, M. & Vervaeren, H., 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane [verkkodokumentti]. *Biomass and Bioenergy*, 35 (5), S. 1633–1645. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.02.033> [viitattu 18.6.2022].

Gómez, J. I. S., Lohmann, H. & Krassowski, J., 2016. Determination of volatile organic compounds from biowaste and co-fermentation biogas plants by single-sorbent adsorption [verkkodokumentti]. *Chemosphere*, 153, S. 48–57. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.128> [viitattu 8.3.2022].

Santos-Clotas, E., Cabrera-Codony, A., Boada, E., Gich, F., Muñoz, R. & Martín, M. J., 2019b. Efficient removal of siloxanes and volatile organic compounds from sewage biogas by an anoxic biotrickling filter supplemented with activated carbon

[verkkodokumentti]. *Bioresource Technology*, 294. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122136> [viitattu 15.6.2022].

Santos-Clotas, E., Cabrera-Codony, A., Comas, J. & Martín, M. J., 2020. Biogas purification through membrane bioreactors: Experimental study on siloxane separation and biodegradation [verkkodokumentti]. *Separation and Purification Technology*, 238. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116440> [viitattu 13.6.2022].

Santos-Clotas, E., Cabrera-Codony, A., Ruiz, B., Fuente, E. & Martín, M. J., 2019a. Sewage biogas efficient purification by means of lignocellulosic waste-based activated carbons [verkkodokumentti]. *Bioresource Technology*, 275, S. 207–215. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.12.060> [viitattu 14.6.2022].

Scheutz, C., Mosbæk, H. & Kjeldsen, P., 2004. Attenuation of Methane and Volatile Organic Compounds in Landfill Soil Covers [verkkodokumentti]. *Journal of Environmental Quality*, 33 (1), S. 61–71. Saatavilla: <https://doi.org/10.2134/jeq2004.6100> [viitattu 28.5.2022].

Schweigkofler, M. & Niessner, R., 1999. Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis [verkkodokumentti]. *Environmental Science and Technology*, 33 (20), S. 3680–3685. Saatavilla: <https://doi.org/10.1021/es9902569> [viitattu 25.5.2022].

Schweigkofler, M. & Niessner, R., 2001. Removal of siloxanes in biogases [verkkodokumentti]. *Journal of Hazardous Materials*, 83 (3), S. 183–196. Saatavilla: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00318-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00318-6) [viitattu 18.6.2022].

Shen, Y., Linville, J. L., Urgan-Demirtas, M., Mintz, M. M. & Snyder, S. W., 2015. An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: Challenges and opportunities towards energy-neutral WWTPs [verkkodokumentti]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, S. 346–362. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.129> [viitattu 30.3.2022].



Smet, E., van Langenhove, H. & de Bo, I., 1999. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste [verkkodokumentti]. *Atmospheric Environment*, 33 (8), S. 1295–1303. Saatavilla: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00260-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00260-X) [viitattu 25.5.2022].

Sonoc, A. C., Thurgood, C., Peppley, B. & Kelly, D. G., 2017. Kinetic study of the thermal decomposition of octamethylcyclotetrasiloxane on activated gamma alumina [verkkodokumentti]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (5), S. 4858–4865. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.07.057> [viitattu 18.6.2022].

Speight, J. G. (toim.), 2019. *Biogas: Production and Properties* [verkkodokumentti]. New York, Nova. Saatavilla: <http://pc124152.oulu.fi:8080/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=e000xww&AN=2096547&site=ehost-live&scope=site> [viitattu 14.3.2022].

Sun, S., Niu, Y., Xu, Q., Sun, Z. & Wei, X., 2015. Efficient SO<sub>2</sub> Absorptions by Four Kinds of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride [verkkodokumentti]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54 (33), S. 8019–8024. Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01789> [viitattu 18.6.2022].

Supek, E., Makoś, P., Gębicki, J. & Rogala, A., 2019. Purification of model biogas from toluene using deep eutectic solvents [verkkodokumentti]. *E3S Web of Conferences*, 116. Saatavilla: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911600078> [viitattu 14.6.2022].

Tan, X., Liu, S., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Hu, X., Wang, X., Liu, S. & Jiang L., 2017. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage [verkkodokumentti]. *Bioresource Technology*, 227, S. 359–372. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.12.083> [viitattu 17.6.2022].

US EPA, 2022. What are volatile organic compounds (VOCs)? [verkkodokumentti]. US EPA. Saatavilla: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/what-are-volatile-organic-compounds-vocs> [viitattu 16.5.2022].

Villarim, P., Genty, E., Zemmouri, J. & Fourmentin, S., 2022. Deep eutectic solvents and conventional solvents as VOC absorbents for biogas upgrading: A comparative study [verkkodokumentti]. *Chemical Engineering Journal*, 446. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.136875> [viitattu 13.6.2022].

Wang, W., Ma, X., Grimes, S., Cai, H. & Zhang, M., 2017. Study on the absorbability, regeneration characteristics and thermal stability of ionic liquids for VOCs removal [verkkodokumentti]. *Chemical Engineering Journal*, 328, S. 353–359. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.06.178> [viitattu 18.6.2022].

Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J. & Jones, D. L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources [verkkodokumentti]. *Bioresource Technology*, 99 (17), S. 7928–7940. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044> [viitattu 30.3.2022].

Weiland, P., 2010. Biogas production: current state and perspectives [verkkodokumentti]. *Microbiology and Biotechnology*, 85 (4), S. 849–860. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7> [viitattu 2.5.2022].

Wu, H., Yan, H., Quan, Y., Zhao, H., Jiang, N. & Yin, C., 2018. Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment [verkkodokumentti]. *Journal of Environmental Management*, 222, S. 409–419. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.06.001> [viitattu 18.6.2022].

Yang, C., Qian, H., Li, X., Cheng, Y., He, H., Zeng, G. & Xi, J., 2018. Simultaneous Removal of Multicomponent VOCs in Biofilters [verkkodokumentti]. *Trends in Biotechnology*, 36 (7), S. 673–685. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.02.004> [viitattu 18.6.2022]

Yang, L. & Corsolini, S. I., 2019. Online removal of volatile siloxanes in solid-state anaerobic digester biogas using a biofilter and an activated carbon filter [verkkodokumentti]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (5). Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103284> [viitattu 18.6.2022].

Zou, S. C., Lee, S. C., Chan C. Y., Ho, K. F., Wang, X. M., Chan, L. Y. & Zhang, Z. X., 2003. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China [verkkodokumentti]. *Chemosphere*, 51 (9), S. 1015–1022. Saatavilla: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00004-3) [viitattu 19.5.2022].