

Tekniikan kandidaatintyö

Typen sitoutuminen kuituun

Lappeenranta 2019

Iita Hinkkanen

TIIVISTELMÄ

LUT-yliopisto
School of Engineering Science
Kemiantekniikka
Iita Hinkkanen

Typen sitoutuminen kuituun

38 sivua (+3), 13 kuvaa, 8 taulukkoa

Ohjaajat: Prof. Satu-Pia Reinikainen, TkT Eeva Jernström ja DI Tuomas Sihvonen

Hakusanat: puukuidut, sellu, valunta, nitraatti, typpi, urea, lannoitus, adsorptio

Luonnon monimuotoisuuden varjeleminen ja kasvavat päästörajoitukset ajavat maa- ja metsäteollisuuden toimijat kehittämään uusia tapoja hyödyntää jätevirtoja. Samaan aikaan kasvavan väestön ruokkimiseksi viljelyspeltojen lannoitustoimintaan on panostettava, jotta ravinnon tuotanto olisi mahdollisimman tehokasta. Typen valunta pelloilta on kuitenkin suuri ongelma, mikä aiheuttaa esimerkiksi Suomessa järvien rehevöitymistä. On havaittu, että peltoon lisättynä orgaaninen aines, kuten puukuidut, lisäävät mikrobitoimintaa. Tämän seurauksena maan mururakenne paranee vähentäen eroosiota ja ravinnehuuhtoumaa. Edellisten tutkimusten perusteella on havaittu, että kuitumateriaaleihin, kuten selluun, sitoutuu typpeä.

Työn tavoitteena oli selvittää, kuinka paljon erilaisiin kuitumateriaaleihin sitoutuu typpeä, missä muodossa se sitoutuu ja kuinka nopeasti sitoutuminen tapahtuu. Kuitumateriaaleina käytettiin nollakuitua, sellua, sekä ruskeaa ja valkoista kartonkia. Kuitumateriaalit lisättiin typpiliuokseen, joka oli valmistettu liuottamalla ammoniumnitraattia ja ureaa puhtaaseen veteen. Kokeita tehtiin ravistelijassa, virtaussysteemissä ja dekanterilasissa käsimittarin avulla. Kokonaistypin määritykset tehtiin TOC:lla, nitraattimääritys IC:llä ja nitraatti- sekä ammoniummäärityksiä käsimittarilla. Kuitumateriaalit myös märkäpoltettiin kokeiden jälkeen ja saadut liokset analysoitiin, jotta saatiin selville, paljon kuitumateriaaleihin on todellisuudessa sitoutunut typpeä, ja missä muodossa typpi on.

Tulosten perusteella kuitumateriaaleihin sitoutuneesta tyyppistä suurin osa on nitraattityppeä. Sitoutumista tapahtui myös eniten, kun käytössä oli pelkästä ammoniumnitraatista valmistettu liuos. Suurin osa sitoutumisesta tapahtui ensimmäisten minuuttien aikana, mutta esimerkiksi ruskea kartonki satoi typpeä enemmän pidemmissä kokeissa. Tämä voi johtua sen sisältämästä ligniinistä ja täyteaineista, jotka pitävät sen rakenteen koossa. Sellu vastaavasti vain luovutti typpeä liuokseen, koska sen rakenne hajosi vesiliuoksessa.

Lyhenneluettelo

TOC	Total Organic Carbon (Kokonaistyyppi ja -hiili analysaattori)
IC	Ionikromatografi
p.vesi	Puristevesi
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
NH ₄ ⁺ -N	Ammonium-tyyppi, eli ammoniumionin sisältämä typpi
NO ₃ ⁻ -N	Nitraatti-tyyppi, eli nitraatti-ionin sisältämä typpi
KOK-N	Kokonaistyyppi
ka	Kuiva-aine
ha	Hehtaari, pinta-alan yksikkö alueella 10 000 m ²

Symboliluettelo

C _i	komponentin i konsentraatio, mg/L
V	liuoksen tilavuus, L
m	massa, g

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	5
2.1 Typen kierto.....	6
2.2 Lannoitus	7
3 BIOJALOSTAMOT	10
3.1 Puukuidut	10
3.2 Biojalostamojen tuotteet.....	11
3.3 Biojalostamojen jätteet	12
4 LIETEKOKKEET	13
4.1 Itämiskokeet	14
4.2 Typensidontakokeet	14
5 ADSORPTIO	15
5.1 Adsorptiokokeet	15
KOKEELLINEN OSA	16
6 KOKEIDEN TARKOITUS	16
7 MATERIAALIT JA MENETELMÄT	17
7.1 Tyypiliuokset	17
7.2 Kuitumateriaalit.....	18
7.4 Virtauskokeet	21
7.5 Pikakokeet.....	22
7.6 Analyysit	22
8 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	23
8.1 Pitkät tasapainokokeet	23
8.2 10 min tasapainokokeet	27
9 JOHTOPÄÄTÖKSET	33
LIITTEET	39
Liite I. 48h ravistelukokeiden ja 24h virtauskokeen tulokset sekä märkäpolttonäytteiden kuiva-	
aineet	39

KIRJALLISUUSOSA

1 JOHDANTO

Kestävä kehitys ja luonnon monimuotoisuuden varjeleminen ajavat teollisuusyritykset kehittämään jatkuvasti tehokkaampia tapoja käsitellä ja hyödyntää jäte- ja sivuvirtojaan. Esimerkiksi Suomessa perinteinen paperiteollisuus tuottaa paljon erilaisia jätteitä, joille yksi varteenotettava sijoituspaikka löytyy maataloudesta. Orgaanisten materiaalien lisääminen peltoihin on tutkitusti havaittu parantavan maaperän laatua ja vähentävän eroosiota lisäämällä mikrobitoimintaa (Luo et al., 2018). Esimerkiksi paperiteollisuudessa syntyvät lietteet ja kuitumassat sisältävät paljon orgaanisia hiiliyhdisteitä, puukuituja.

Typen kierto on häiriintynyt ihmisen toiminnan seurauksena aina teollisesta vallankumouksesta lähtien. Lisääntyvä ruuan tuotanto ja synteettisten lannoitteiden valmistus ja käyttö ovat yksi syy tähän. (Yingcheng et al., 2019) Typen valunta onkin pääsyy pohjavesien typpipitoisuuden nousuun, rehevöitymiseen ja veden laadun heikkenemiseen (peda.net,b). Lisäämällä peltomaan pieneliöaktiivisuutta orgaanisen aineen avulla, saadaan typpeä sidottua enemmän maaperään. Maaperään mururakenteesta tulee kestävämpi ja ravinnehuuhtouma pienenee. Samalla peltojen tuottavuus paranee ja teollisten lannoitteiden käyttöä voidaan vähentää. (Luo et al., 2018) Tois- taiseksi tuntemattomasta syystä kasvit myös saavat kuituihin sitoutuneen typen paremmin käyttöönsä.

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää, kuinka paljon ja kuinka nopeasti erilaiset kuitumateriaalit sitovat eli adsorboivat itseensä typpeä ja missä muodossa typpi sitoutuu. Kirjallisuusosassa käsitellään ensin typen kiertoa luonnossa sekä lannoitustoimintaa. Lisäksi käsitellään biojalostamojen tuotteita ja jätteitä sekä näille jo tehtyjä kokeita. Kokeellisessa osassa puolestaan testattiin, kuinka paljon ammoniumnitraatista ja ureasta valmistettujen typpiliuosten pitoisuudet muuttuvat kuitujen lisäyksen jälkeen ja kuinka nopeasti muutokset tapahtuvat. Lopuksi analysoitiin myös märkäpoltetut näytteet, eli selvitettiin, onko itse kuiva-aineeseen todella sitoutunut typpeä ja kuinka suuri osuus siitä on nitraattityppeä. Analyysit suoritettiin TOC:lla, IC:llä ja käsimitarilla.

2 TYPPI

Typpi (N) on epämetalleihin kuuluva hajuton ja mauton kaasu, ja samalla myös ilmakehän yleisin alkuaine, 78 %:n osuudella. Typpikaasu on kemiallisesti passiivinen ja kaksiatominen (N₂). Maaperässä ja vesistöissä typpeä esiintyy puolestaan suoloina. Typpi esiintyy myös reaktiivisissa muodoissa, kuten typpidioksidina (NO₂), typpihappona (HNO₃) ja ammoniakkinä (NH₃). (Luonnonvarakeskus, 2013) Typen eri yhdisteitä hyödynnetään lannoitteissa, elintarvikkeissa ja räjähdysaineissa.

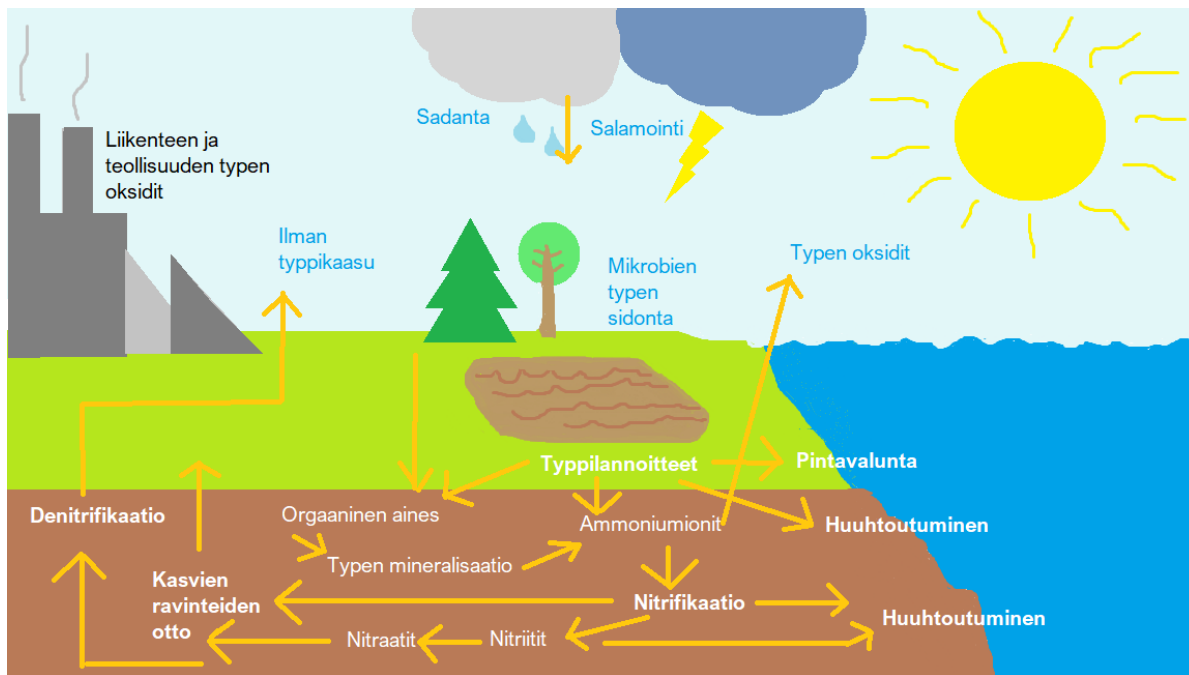
2.1 Typen kierto

Typpi on luonnossa yleinen alkuaine ja sitä esiintyy kaikissa aminohapoissa. Kaikki eliöt tarvitsevat sitä proteiinien raaka-aineeksi. Vaikka ilmassa on paljon typpeä, ei sen saanti kasveille ole aina riittävää. Kasvit eivät yleensä voi hyödyntää typpeä kaasumuodossa, ja siksi typen kierto maaperässä on tärkeää kasvien kasvamisen kannalta. Jotkin typensitojabakteerit pystyvät kuitenkin sitomaan typpeä ilmasta. Näitä bakteereja elää muun muassa lepän ja hernekasvien juurinystryöissä. Ne sitovat typen ilmasta, muuntaen sen ammoniumioneiksi (NH₄⁺), joita kasvit puolestaan käyttävät. Näitä typensitojakasveja käytetään maaperän typpipitoisuuden nostamiseksi luonnollisella tavalla. (peda.net, a)

Typen kierto on esitetty kuvassa 1. Maaperässä oleva typpi ei aina ole kasveille otollisessa muodossa, eli ammonium-, nitriitti- tai nitraattimuodossa (peda.net, a). Jotkin maaperän bakteerit, kuten nitrifikaatiobakteerit, hapettavat ammoniumionit nitriitiksi (NO₂⁻) ja sitten nitraatiksi (NO₃⁻). Tämän prosessin nimi on nitrifikaatio ja se tapahtuu hapen läsnä ollessa, eli se on aerobinen prosessi. Denitrifikaatio puolestaan tapahtuu hapettomissa olosuhteissa ja vaatii toimiakseen hiiltä. Denitrifikaatiossa bakteerit pelkistävät nitraatti- ja nitriitti-ioneja takaisin typpikaasuksi. (Karttunen, 2004)

Kasveista typpi siirtyy niitä syöviin eliöihin ja takaisin maaperään niiden virtsan ja ulosteen mukana. Kuolleen eläimen sisältämän typpi hajotetaan hajottajabakteerien avulla ammoniumioneiksi. Typpi palautuu maaperään myös kasvien maatuessa. Typpi on siis muidenkin

alkuaineiden tapaan jatkuvassa kierrossa. Maatalouden lannoitustoiminnan vuoksi luontoon päätyy ylimääräistä typpeä sekoittaen ravinnetasapainoa. Tämä johtaa vesistöjen rehevöitymisen. Typpipäästöjä syntyy myös muualla ja esimerkiksi typen oksidit vaikuttavat alailmakehän otsonin muodostumiseen. Näitä NO_x -päästöjä syntyy palamisen seurauksena muun muassa liikenteessä ja energiantuotannossa. (peda.net, a)



Kuva 1. Typen ja sen yhdisteiden kierto luonnossa (mukaillen pelastajärvi.fi, 2013)

2.2 Lannoitus

Lannoitteiden käytöllä pyritään saamaan suurempia satoja ja nostamaan peltojen käyttökapasiteettia. Tehomaatalous on välttämätöntä kasvavan ihmismäärän ruokkimiseksi, joten lannoitteiden käyttöä ei voida kokonaan lopettaa. Ympäristökuormituksen vuoksi kemiallisille lannoitteille on kuitenkin pyrittävä kehittämään parempia vaihtoehtoja. (Luo et al., 2018) Lannoitteet sisältävät yleensä typpeä, fosforia ja kaliumia, jotka ovat kasvien pääraaka-aineita. Nämä yhdessä muodostavat NPK-arvon, jossa N tarkoittaa typpeä, P fosforia ja K kaliumia. Typellä on kuitenkin näistä suurin vaikutus kasvin kasvuun. Esimerkiksi Yara myy typpilannoitteita, jotka sisältävät ammonium- ja nitraattityppeä. Typen määrä maaperässä vaikuttaa oleellisesti kasvin

kasvuun ja valkuaisainepitoisuuteen, ja siksi sen lisäys lannoitteena on yleensä välttämätöntä. (Yara)

Typpilannoitteiden käytön on havaittu lisäävän typen valuntaa pelloilta eksponentiaalisesti lineaarisen sijaan. Tämä tarkoittaa sitä, että typpilannoitemäärän lisääntyessä valunta kasvaa suhteessa enemmän. Ilmiö johtuu maaperän suuresta typpikuormasta. Tästä syystä typpilannoitteiden määrän vähentäminen ei suoraan näy typen valunnan pienentymisenä. Ammoniumnitraattilannoitteiden on myös havaittu kasvattavan typen valuntaa ureaa ja lantaa enemmän. (Yingcheng et al. 2019)

Taulukossa I on esitetty kuinka typen määrä lannoitteessa vaikuttaa nitraattitypen valuntaan. Kokeissa käytettyjen viljalajien lukumäärän avulla on laskettu myös typen määrän keskiarvo. Laskennassa hyödynnetään EF-kerrointa, joka on peltojen typen valunnan päästökerroin. Arvon ollessa yli nolla, kasvaa typen valunta verrattuna lisättyyn lannoitetyypen määrään. Yingchen et al. (2019) vertailivat tutkimuksessaan käytettyjä laskentamalleja. IPCC:n mallin mukaan noin 30 % lisäystä lannoitetyypistä poistuu valuntana. Toisen yleisesti käytetyn mallin mukaan 19 % lisäystä lannoitetyypistä poistuu valuntana. Δ EF-mallin laskennassa käytettiin uusia EF-arvoja. (Yingcheng et al. 2019)

Taulukon I tulosten mukaan käytetyt laskentamallit ovat antaneet liian suuria arvioita typen valunnasta. Valunta kuitenkin kasvaa, kun lannoitemäärä kasvaa. Esimerkiksi, kun lannoitetyypä laitetaan noin 80 kg hehtaarille, valuu siitä eri tutkimusten eri mukaan 4-24 kg N/ha.

Taulukko I. Typen valunta suhteessa käytettyyn typpilannoite määrään. (Mukaihen Yingcheng et al. 2019)

Typen määrä, kg N/ha	Vilja lajien lkm	Keskiarvo, kg N/ha	Typen valunta/hehtaari, kg NO ₃ -N/ha		
			(ICPP, 30%)	(19 % malli)	ΔEF
0 < N ≤ 50	10	33,33	10,00	6,33	1,29
50 < N ≤ 100	16	78,56	23,57	14,93	4,17
100 < N ≤ 150	9	131,12	39,33	24,91	8,99
N > 150	11	204,53	61,36	38,86	19,00
Yhteensä	46	109,13	32,74	20,74	8,04

2.3 Rehevöityminen

Rehevöityminen tarkoittaa ravinteiden lisääntymisestä johtuvaa kasvillisuuden ja kasviplanktonin lisääntymistä, jonka seurauksena myös eläimistö lisääntyy. Vaikka monimuotoisuus kasvaa, johtaa rehevöityminen lopulta ongelmiin. Matalikot kasvavat umpeen, osa lajeista häviää, sini-levä yleistyy ja happikato vaivaa etenkin talvella. Rehevöityminen on Suomessa suuri ongelma, sillä järvet ovat matalia, ja pellot usein vanhaa järvenpohjaa, eli ne sijaitsevat järvien vieressä. Myös Itämeri on matala ja sen tila varsinkin talvisin on paikoittain kriittinen happikadon takia. Typpi ja fosfori ovat rehevöitymisen pääaiheuttajia, sillä ne vaikuttavat kasvien kasvuun merkittävästi. Maataloudesta aiheutuva ravinteiden valuminen ympäristöön on yksi rehevöitymisen pääsyyistä. (peda.net, b) Tämän takia typen sidontaan yritetään löytää keinoja, jotka eivät vahingoita luontoa.

Tähän asti pelloilta tulevaa valumakuormitusta on yritetty hallita muun muassa suojakaistojen, eli pellon ja vesistön väliin jätettävän maa-alueen avulla. Lannoitteiden määrä yritetään optimoida pienimmäksi mahdolliseksi ja ne yritetään sijoittaa maanpinnan alle, josta ne eivät valuisi niin helposti pois. (peda.net, b) Yksi tapa vähentää typen valumista on hallita nitrifikaatiota. Se

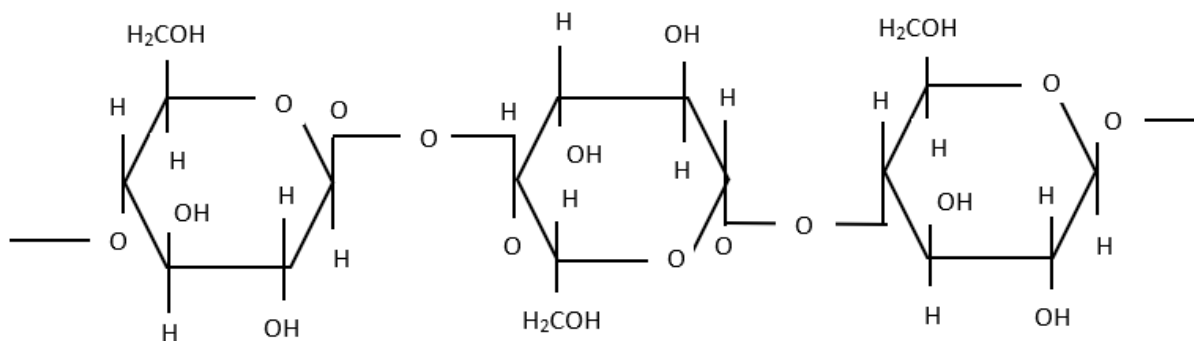
voidaan tehdä vähentämällä nettomineralisaatiota eli orgaanisen typen muuttumista ammoniumiksi tai lisäämällä typen sitoutumista ammoniumina maahan. Nämä voidaan saavuttaa lisäämällä maahan orgaanisia materiaaleja, joilla on matala typpipitoisuus. (Kirchman & Berström, 2013) Tällaisia materiaaleja saadaan muun muassa biojalostamoilta.

3 BIOJALOSTAMOT

Biojalostamot ovat tehtaita, jotka tuottavat erilaisia tuotteita ja energiaa hyödyntämällä uusiutuvia luonnonvaroja, kuten puuta. (Alen et al., 2011) Puuperäisistä materiaaleista voidaan valmistaa muun muassa puu- ja paperituotteita, kemikaaleja, lääkkeitä, biopolttoaineita ja kangaskuitua. (García et al., 2012) Puukuitujen rakenne mahdollistaa loputtomasti erilaisia sovelluksia, ja siksi ala on kasvava (Metsäteollisuus ry, 2000). Biojalostamojen tuotteet ja jätteet sisältävät myös paljon orgaanista hiiltä, joka on työn kannalta oleellinen ominaisuus.

3.1 Puukuidut

Puukuidut ovat biopolymeerejä, joiden rakenne koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä (Koch, 2006). Yleisin komponentti on selluloosa, jonka rakenne koostuu pitkistä, haarautumattomasta hiiliketjusta, sekä hapestä ja vedystä (kuva 2). Selluloosa on veteen liukenevatonta. Selluloosaa on puun rakenteesta noin 40-50 %, josta suurin osa sijaitsee soluseinässä. Rakenne koostuu glukoosiyksiköistä, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa β -1,4-sidoksilla. Selluloosan rakenteessa olevat hydroksyyliiryhmät sitovat selluloosamolekyylejä toisiinsa vetysidoksilla suuremmiksi kimpuiksi vahvistaen rakennetta. Näin muodostuu alkeisfibrillejä ja mikrofibrillejä. Näissä selluloosakimpuissa on sekä kiteisiä, että amorfisia alueita. (Klemm et al., 2014)



Kuva 2. Selluloosan rakennekaava (mukaiillen CelluForce, 2016)

Selluloosan ja erilaisten liuottimien väliset vuorovaikutukset esiintyvät amorfisilla alueilla ja kiderakenteen pinnalla. Reaktiivisia ryhmiä ovat glukoosiyksiköiden hydroksyyliiryhmät, pelkistävät pääteryhmät sekä β -1,4-sidos. Näistä tärkeimpiä ovat hydroksyyliiryhmät, jotka vaikuttavat selluloosajohdannaisten valmistukseen. (Klemm et al., 2014) Eräs selluloosan johdannaisista on nitroselluloosa, jossa selluloosan hydroksyyliiryhmät on korvattu nitroriymillä (NO_2). Reaktiivisena tuotteena lohkeaa vettä. (Balsler et al., 2000). Selluloosaa on modifioitu myös adsorboimaan paremmin muun muassa raskasmetalleja ja proteiineja (Chen et al., 2019).

Hemiselluloosan rakenne on kuin selluloosalla, mutta se on haarautunut (Kärkkäinen, 2003). Ligniini puolestaan toimii sidosaineena selluloosan ja hemiselluloosan välillä (Watkins et al., 2015). Havupuun rakenteesta sekä hemiselluloosaa, että ligniiniä on noin 25-30 %. Lehtipuilla hemiselluloosan osuus on suurempi, noin 30-35 % ja ligniinin osuus 20-25 %. (Koch, 2006)

3.2 Biojalostamojen tuotteet

Yksi biojalostamojen päätuotteista on sellu, joka on puuhakkeesta valmistettua paperimassaa. Sitä käytetään muun muassa paperin ja kartongin valmistusaineena ja koko ajan enemmän muovin korvaajana. Muita käyttösovelluksia ovat esimerkiksi elintarvikkeiden ja lääkkeiden sidosaineet, etiketit ja vaipat. (UPM, 2019) Sellu voi olla pitkä- tai lyhytkuituista riippuen valmistuksessa käytetystä puulajista. Havupuista tuotettu sellu on pitkäkuituista ja esimerkiksi eukalyptuksesta tuotettu sellu lyhytkuituista. Pitkät kuidut antavat paperille lujuutta ja lyhyistä kuituista tuotettu paperi on puolestaan tasalaatuisempaa. (Metsäteollisuus ry, 2000) Sellua voidaan

valmistaa kemiallisesti ja mekaanisesti. Sulfaattimenetelmää käytettäessä sellun valmistuksen ensimmäisessä vaiheessa puu kuoritaan ja haketetaan. Seuraavaksi hake keitetään sellukeittimessä kemikaaliliuoksessa, jolloin puukuidun sideaineet liukenevat ja saadaan massaa. (Biotalous, 2019) Massan pesu ja valkaisu vaiheessa lähes kaikki ligniini saadaan poistettua ja massa saa valkoisen värinsä. Ligniinin liuotessa kuituverkosto hajoaa ja materiaalista tulee huokoista. (Sten, 1997) Lopuksi sellu kuivataan ja pakataan paaleihin. (Biotalous, 2019)

Toinen biojalostamojen päätuotteista on kartonki, paperintuotannon laskiessa. Kartonkilajeja on useita, kuten taivekartonki, elintarvikekartonki ja nestepakkaukset. Eri lajien valmistuksessa käytetään erilaisia massoja, kuten mekaanista massaa, uusiomassaa ja kemiallista massaa. Massojen välillä puukuitujen ominaisuudet ja pitoisuudet vaihtelevat, joten myös kartonkilajien ominaisuudet vaihtelevat. Massan lisäksi kartongin valmistukseen tarvitaan täyteaineita, liimoja sekä erilaisia lisä- ja päällystysaineita. Valmis kartonki on neliöpainoltaan noin 100-600 g/m². (KnowPap, 2005)

3.3 Biojalostamojen jätteet

Biojalostamoilla syntyy jätteitä muun muassa jätevedenpuhdistuksessa. Jätevesistä kerätään pois kaikki kiintoaine esimerkiksi laskeutusaltaiden ja suotonauhapuristimien avulla, jolloin saadaan lietettä. (VTT, 2001) Lietteellä tarkoitetaan kiinteää tai suhteellisen kiinteää vedenpuhdistamon ylijäämää (Parmila & Saroha, 2016). Primääriliete otetaan jätevedenpuhdistamolla sedimentointi vaiheen, eli mekaanisen puhdistuksen jälkeen. Se sisältää paljon typpeä sekä maatuva kuitua, joihin luetaan mukaan selluloosa ja hemiselluloosa (Kirchman & Berström, 2013). Paperi- ja selluteollisuudessa primäärilietettä syntyy noin 1,5-2 % tuotannon määrästä ja selluteollisuudessa noin 2 % tuotannon määrästä, kun määrä lasketaan kuiva-aineena. (VTT, 2001) Sekundääriliete saadaan biologisen puhdistuksen jälkeen. Biologisessa puhdistuksessa lisättävien ravinteiden vuoksi sekundääriliete sisältää aina paljon ravinteita. (Kirchman & Berström, 2013)

4 LIETEKOKKEET

Paperiteollisuuden jätelietteiden soveltumista peltojen maanparannusaineeksi on tutkittu jonkin verran. Jätevedenpuhdistamoilla syntyvä liete on suuri ongelma niin kunnallisella, kuin teollisellakin puolella. Pelkästään kunnallisesta jätevedenpuhdistuksesta syntyy EU:n alueella yli 10 miljoona tonnia lietettä vuodessa (Demirbas et al., 2017). Perinteisesti lietteitä on hävitetty esimerkiksi polttamalla ja maantäyttöaineena.

Jätelietteiden kemiallinen koostumus määräytyy sen syntypaikan ja puhdistustavan mukaan (Demirbas et al., 2017) Fysikaalinen, kemiallinen ja biologinen koostumus määrittelevät sen, mihin jätelietteitä voidaan käyttää (Kacprzak et al., 2017; Mohamed et al., 2018). Koska jätelietteet sisältävät monia haitallisia aineita, ei niitä voida aina hyödyntää (Nissim et al., 2018). Tämä pätee myös paperiteollisuuden jätelietteisiin. Kun otetaan huomioon näiden lietteiden orgaaninen koostumus ja niiden sisältämät mineraalit, kannattaa niitä kuitenkin hyödyntää maatalouden tarpeisiin. (Antonkiewicz et al., 2019

; Demirbas et al., 2017). Erilaiset jätesekoitukset voivat rajoittaa tai lisätä kasvien kasvua sekä vaikuttaa maaperän mikro-organismien laatuun ja määrään viljelysmailla (Kopeck et al., 2013). Sekä kunnalliset, että paperiteollisuuden jätelietteet sisältävät paljon kivennäis- ja hivenaineita, jotka voidaan saada takaisin kiertoön (Antonkiewicz et al., 2019). Metsäteollisuudesta peräisin olevat lietteet sisältävät enemmän ligniiniä, selluloosaa, hiilihydraatteja ja tuhkaa ja vastaavasti vähemmän rasvaperäisiä aineita, kuin kunnalliset lietteet (Pere et al., 1992).

4.1 Itämiskokeet

Paperiteollisuuden ja kunnallisen puolen jäteliätteiden soveltuvuutta maatalouden käyttöön on tutkittu monin tavoin. Itämiskokeiden avulla voidaan tutkia lietteiden vaikutusta kasvin kasvuun laboratorio-olosuhteissa. Myös kasvien soluhengityksen voimakkuutta voidaan tutkia (Kirchman & Berström, 2013) Antonkiewicz et al. (2019) kokeissa on havaittu sellun valmistuksessa syntyvien jätteiden käytön kasvin kasvualustana lisäävän juurien kasvunopeutta. Jätteen syntytapa ja sen sisältämät aineet vaikuttavat kuitenkin vahvasti siihen, mikä on lopputulos. Kunnallisen puolen jäteliätteet eivät toimineet yhtä tehokkaasti kuin teollisen puolen. Lietteen vaikutus kasvin kasvuun oli kuitenkin riippuvainen kasvin lajikkeesta. (Antonkiewicz et al., 2019)

Itämiskokeiden yhteydessä on tutkittava aina myös jätteiden fysikokemialliset ominaisuudet, kuten hiven- ja kivennäisaineiden pitoisuudet, raskasmetallipitoisuudet, pH, orgaanisen hiilen määrä ja kuiva-ainepitoisuus. Rungas raskasmetallien pitoisuus voi muun muassa estää jätteiden hyödyntämisen viljelysmailla. (Antonkiewicz et al., 2019) Esimerkkinä ovat siistauslietteet, jotka syntyvät, kun painovärejä sisältävä kuitumateriaalia puhdistetaan. Lietteet voivat myös sisältää liikaa kuparia ja lyijyä, jotta niitä voisi hyödyntää pelloilla. (Kirchman & Berström, 2013) Jotkin lietteiden ominaisuuksista puolestaan lisäävät niiden käyttömahdollisuuksia. Esimerkiksi korkea kalsiumpitoisuus mahdollistaa jäteliätteiden hyödyntämisen happamalla mailla. Paperiteollisuuden jätteissä onkin usein paljon kalsiumia, sillä sitä käytetään monissa paperien täyteaineissa. (Kulhánek et al., 2014)

4.2 Typensidontakokeet

Typensidontakokeita on tehty esimerkiksi paperitehtaan primääri- ja sekundäärilietteille. Kirchman & Bertrömin (2013) tekemissä tutkimuksissa primäärilietteeseen saatiin sidottua 2,5-25 g N/ kg substraatti-C. Sekundäärilietteessä oli puolestaan suurimmat pitoisuudet typpeä ja muita ravinteita, jopa enemmän kuin eläinten lannassa. Se kuitenkin maatu todella nopeasti, eikä sisältänyt sisältänyt juurikaan kuituja. Tämän vuoksi kyky sitoa typpeä ei ollut kovin hyvä. (Kirchman & Berström, 2013) Kirchman & Bertrömin (2013) kokeen mukaan vähiten ravinteita löytyi puujätteestä ja se myös maatu materiaaleista hitaiten. Paperin valmistuksessa ja

jäteveden käsittelyssä jätekuitujen ravinnepitoisuus siis kasvaa verrattuna raakamateriaaleihin. Vaikka puujätteessä on paljon selluloosaa ja hemiselluloosaa, estää ligniini kuitujen hajoamisen ja näin myös typen sitoutuminen on vähäistä. (Kirchman & Berström, 203)

5 ADSORPTIO

Adsorptio tarkoittaa prosessia, jossa nesteestä tai kaasusta erotetaan komponentteja saattamalla ne huokoisen aineen pinnan kanssa yhteen. Reaktio perustuu kiinteiden aineiden ominaisuuteen sitoa pinnalleen kaasuja ja nesteitä. Yleensä kiintoaine pysyy paikallaan ja fluidi virtaa sen läpi. Joskus kiintoaine voi kuitenkin olla sekoittuneena fluidiin, jolloin se erotetaan käsittelyn jälkeen laskeuttamalla tai suodattamalla. Prosessin tehokkuus riippuu fluidin ja kiintoaineen välisistä aineensirtonopeuksista ja tasapainotiloista. Adsorbentit eli adsorpoivat materiaalit ovat usein hyvin huokoisia, kuten myös sellu on. Adsorbentit ovat yleensä rakeita tai jyvämäisiä, ja niiden halkaisija on noin 0,1-12 mm. Adsorbentteja kasataan yleensä päällekkäin joskus hyvin korkeaksi kerrokseksi reikälevyn päälle. (McCaben et al., 2005)

Adsorptiota käytetään hyväksi usein silloin, kun poistettavan komponentin pitoisuus kaasussa tai nesteessä on hyvin pieni. Nestefaasissa tapahtuvaa adsorptiota hyödynnetään orgaanisten komponenttien poistossa esimerkiksi juomavedestä ja värin poistoon kasviöljyistä. Fluidifaasin ja kiintoaineen välistä tasapainotilaa vakiolämpötilassa kuvaa adsorptioisotermi. Se kuvaa fluidifaasin ja kiintoaineen liunneen aineen konsentraatioiden välistä tasapainoa. Nestefaasissa tasapaino esitetään yleensä massayksikkönä tilavuutta kohden. (McCaben et al., 2005)

5.1 Adsorptiokokeet

Adsorptiotasapainoa voidaan tutkia panos- tai jatkuvatoimisissa systeemissä. Panossysteemiä käytetään yleensä hyödyksi, kun käsittelyä tehdään harvoin. Se sopii myös laimeiden liuosten puhdistukseen. Reaktio suoritetaan sekoitusreaktorissa, jossa adsorbentit ja puhdistettava liuos muodostavat suspension. Tietyn ajan kuluttua sekoitus lopetetaan ja adsorbenttimateriaali erotetaan liuoksesta joko laskeuttamalla tai suodattamalla. (McCaben et al., 2005)

Kokeet voidaan tehdä myös monivaiheisena. Tällöin kerran käsitelty liuos käsitellään uudestaan puhtaalla adsorbenttimateriaalilla. Tämä toistetaan useita kertoja. Kun kertojen määrää

kasvatetaan, pienenee kokonaisadsorptiomateriaali määrän tarve. Jatkuvatomisessa kiintope-
tiadsorptiossa fluidi virtaa adsorbentti kerroksen läpi, yleensä ylhäältä alaspäin. Näin vältetään
partikkelien jauhautuminen. Jatkuvatomisessa prosessissa liuoksen ja kiintoaineen liuenneen
aineen konsentraatiot muuttuvat kerroksen ajan ja paikan funktiona. Suurin aineensiirto tapah-
tuu alussa, jolloin fluidin konsentraatio laskee eksponentiaalisesti. (McCaben et al., 2005)

KOKEELLINEN OSA

6 KOKEIDEN TARKOITUS

Kokeellisessa osassa tutkittiin kuinka paljon ja kuinka nopeasti typpeä sitoutuu kuitumateriaa-
leihin adsorptiotasapainokokeissa. Kuitumateriaaleina käytettiin sellua, valkoista elintarvike-
kartonkia, ruskeaa kartonkia sekä nollakuitua. Typen sitoutumista tutkittiin typpeä sisältävien
liuosten avulla. Typpi saatiin joko ammoniumnitraattista tai ureasta. Kasvit voivat hyödyntää
typpeä myös nitriittimuodossa, mutta nitrifikaation takia suurin osa nitriiteistä muuttuu nopeasti
nitraateiksi, eikä niitä siksi tutkita tässä työssä.

Suoritettavat kokeet olivat adsorptiotasapainokokeita, eli niiden avulla voitiin selvittää, kuinka
paljon typpeä sitoutuu liuoksesta kuitumateriaaleihin. Liuoksen alkupitoisuuden ja kiintoaineen
massan ollessa selvillä, voitiin laskea, kuinka paljon typpeä sitoutui per kg kuiva-ainetta. Ad-
sorptiotasapainokokeiden jälkeen kiintoaineista otettiin vielä puristevedet, jotka analysoitiin
erikseen. Puristevesi on kiinni kiintoaineessa, joten kasvit voivat käyttää myös sen sisältämiä
ravinteita. Lopuksi kiintoaine myös märkäpoltettiin. Saadut liuokset analysoitiin IC:llä eli io-
nikromatografilla ja TOC:lla eli total organic carbon analyzerilla, jotta saatiin selville, kuinka
paljon typpeä oli oikeasti sitoutunut. Tämän vuoksi näytteet märkäpoltettiin ja analysoitiin
TOC:lla myös ennen adsorptiokokeita.

Kokeita varten kuiva-aineet revittiin pieniksi, noin 5-25 mm paloiksi. Repiminen ei katko kui-
tuja, vaan niiden rakenne säilyy. Koska testattavat materiaalit ovat hyvin kevyitä, erotettiin ne

kokeiden lopuksi liuksesta suodattamalla. Suodatuksessa ei käytetty apuna alipainetta, jotta kuitumateriaaleista saatiin lopuksi irti puristevesi.

7 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Kaikki työssä käytetyt materiaalit olivat biohajoavia kuitumateriaaleja, joita tuotetaan biojalostamoissa. Liuosten valmistuksessa puolestaan huomioitiin typpipitoisuus ja kasveille otolliset typen eri fraktiot.

7.1 Typpiliuokset

Työssä käytettiin neljää erilaista liuosta, jotka valmistettiin ammoniumnitraatista (EMSURE ACS, puhtaus 99 %) ja ureasta (AnalaR NORMAPUR, puhtaus 99,8 %). Ammoniumnitraatin pitoisuus liuksissa vaihteli 0-200 mg/L välillä ja urean 0-100 mg/L välillä. Liuokset valmistettiin punnitsemalla tietty massa kemikaalia ja liuottamalla se puhtaaseen veteen. Lopullinen liuostilavuus oli kaikissa kokeissa 0,5 L. Kokeiden jälkeisiä typpipitoisuuksia verrattiin näihin teoreettisiin arvoihin tai analysoidun kantaliuoksen arvoihin.

Taulukko II. Kokeita varten valmistetut typpiliuokset ja niiden typpipitoisuudet.

Nimi	Ammoniumnitraatti, mg/L	Urea, mg/L	Kokonaistyppipitoisuus, mg/L
Liuos 1	100	-	35,00
Liuos 2	50	50	40,82
Liuos 3	-	100	46,65
Liuos 4	200	-	70,00

Urea ($\text{OC}(\text{NH}_2)_2$) on orgaaninen yhdiste ja puhtaana väritään valkoista. Teknillistä ureaa käytetään lannoitteena ja esim. jätevedenpuhdistamoilla hajottajabakteerien ravinteena. Teknillinen urea on yleensä raemuodossa, mutta hyvän liukoisuutensa vuoksi liukenee hyvin veteen. Luonnossa ureaa syntyy eläinten proteiiniainevaihdunnan lopputuotteena. (Ilo, 2018) Urean

typpipitoisuus on 46,65 p-%, joten esimerkiksi urealiuos, jonka pitoisuus on 100 mg/L ja tilavuus 1 L, sisältää 46,65 mg typpeä.

Liuoksissa käytettiin myös ammoniumnitraattia, joka on valkoista, reamaista jauhetta ja se liukenee helposti veteen. Ammoniumnitraatti on hajutonta ja voimakas hapetin. Sen kanssa yhteensopimattomia ovat monet hapot ja räjähdystarvikkeet. Ammoniumnitraatti ei kuitenkaan ole itsessään palavaa, vaan kiihdyttää muiden aineiden palamista. (OVA-ohjeet) Ammoniumnitraatti sisältää 22,5 p-% ammoniumioneja ja 77,5 p-% nitraatti-ioneja. Kokonaistyyppipitoisuus on 35,0 p-%. Ammoniumioni-muodossa oleva typpi haihtuu helposti. Aineiden hajoaminen tulee huomioida myös kokeita tehdessä, sillä pitkien säilytysaikojen takia osa tyyppistä voi muuttua muotoaan, esimerkiksi kaasuksi.

7.2 Kuitumateriaalit

Yksi tutkittavista kuitumateriaaleista on sellu (kuva 3), joka koostuu selluloosasta ja hemiselluloosasta sekä lajista riippuen ligniinistä ja erilaisista uuteaineista. Tässä työssä tutkitaan kemiallisesti valmistettua sellua, joka on valmistettu UPM Kaukaan tehtailla. Sellua käytetään sen kuiturakenteen mahdollistaman suuren adsorptiopinta-alan takia. Sellua hyödynnetään myös yleisesti ioninvaihtomateriaaleissa (Angelo et al. 2013). Yleisesti adsorptioon vaikuttavat myös liuoksen pH. (Chen et al., 2019) Toinen tutkittava kuitumateriaali oli nollakuitu (kuva 3), joka on paperikoneelta saatua kuitumassaa. Tuotteen kaupp nimi on Soilfood Nollakuitu, ja se on tarkoitettu eloperäisen aineen lisäämiseksi luonnonmukaisessa maa- ja puutarhatalouden pelto- ja viljelykasveille viljelymailla. Massa on väriltään valkoista, ja se sisältää paperikoneella lisättyjä täyteaineita, kuten kalsiumia. Massan hiili-typpi-suhde on 419 ja se sisältääkin paljon orgaanista hiiltä. Haitalliset metallit, arseeni, elohopea, kadmium, kromi, kupari, lyijy, nikkeli ja sinkki ovat pitoisuudeltaan alle maa- ja metsätalousministeriön asettamien rajojen. (Soilfood)

Kokeissa tutkittiin myös kahta erilaista kartonkia. Toinen näistä kartongeista on kaksikerroksinen ruskea kartonki (kuva 3). Ruskean kartongin valmistuksessa käytettävä sellu on valkaisu-matonta, eli se sisältää ligniiniä. Toinen kartongeista on kolmikerroksinen valkoinen elintarvikekartonki (kuva 3), jota käytetään elintarvikepakkauksissa. Pinta- ja taustakerroksissa käytetään perinteisesti valkaistua kemiallista massaa tuomaan lujuutta ja keskikerroksessa mekaanista massaa tuomaan paksuutta. (Kuusipalo, 2008)



Kuva 3. Kokeissa käytetyt kuitumateriaalit: sellu, nollakuitu, ruskea kartonki ja valkoinen kartonki.

Kuitumateriaalien kuiva-ainepitoisuudet määritettiin laskuja varten kuivaamalla niitä noin 12 h uunissa 105 °C lämpötilassa. Kaikkien materiaalien kuiva-aineet olivat noin 97 %. Tulokset on esitetty taulukossa III. Myös märkäpoltettujen näytteiden kuiva-aineet määritettiin, koska ne olivat punnittaessa kosteita. Tulokset on esitetty liitteessä I.

Taulukko III. Kuitumateriaalien kuiva-ainepitoisuudet

Näyte	w _{ka} , %
Sellu	97,87
Nollakuitu	97,40
Valkoinen kartonki	97,78
Ruskea kartonki	97,66

7.3 Ravistelukoeket

Adsorptiokokeita tehtiin kolmella eri tavalla. Ensin tutkittiin, kuinka paljon kuitumateriaalit adsorboivat typpeä ravistelukoekissa. Ravistelijana käytettiin GFL 3005 ravistelijaa ja kierrosnopeus säädettiin 175 rpm. Ravistelut tehtiin suljetuissa astioissa, joihin mitattiin 0,5 L typpiliuosta ja 4 g kuitumateriaalia. Kokeet suoritettiin suurissa astioissa, jotta kuitumateriaalia olisi tarpeeksi puristeveden saamista varten. Ensimmäinen ravistelukoek kesti 48 h. Toinen koek kesti 13 vuorokautta, mutta näytteet olivat ravistelijassa vain kokeen alussa, yhteensä noin viisi tuntia. Loppuajan näytteet seisoivat huoneenlämmössä.

7.4 Virtauskokeet

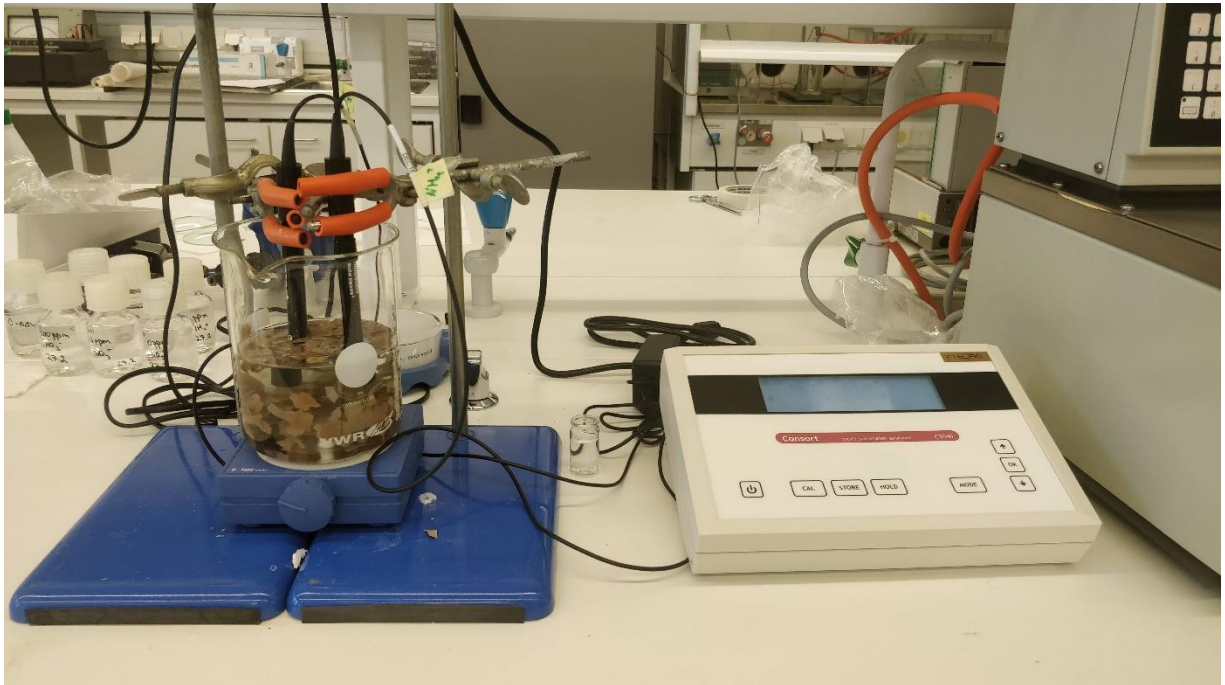
Virtauskokeet suoritettiin laitteistolla, jossa liuos virtasi kuitumateriaalin läpi. Ensin kiintoaine asetettiin lasisintterin päälle tasaiseksi kerrokseksi. Liuos laitettiin 1 L dekanterilasiin, josta sitä imettiin pumpun avulla. Liuos johdettiin letkulla lasisintteriin, josta se valui takaisin dekanterilasiin. Sintteri ja dekanterilasi päällystettiin parafiinikalvolla, jotta mahdollinen roiskuminen ja haihtuminen saatiin minimoitua.



Kuva 4. Koelaitteisto jatkuvatoimiselle kiintopetiadsorptiolle. Koelaitteisto koostuu pumpusta, letkusta, lasisintteristä sekä 1 L dekanterilasista. Pumpun kierroslukua voitiin säätää sen omalla säätimellä.

7.5 Pikakokeet

Kuitumateriaalien kykyä sitoa typpeä testattiin myös nopeilla 10 min kokeilla. Kokeissa dekantterilasiin mitattiin 0,5 L liuosta ja 4 g kuiva-ainetta. TEOPAL:n multi-parameter analyser C3040-käsimittarin avulla seurattiin ammonium- ja nitraattipitoisuuksien muuttumista. Mittarissa oli omat elektrodit ammonium- ja nitraatti-ionien mittaamiselle. Laite kalibroitiin kokeissa käytetyllä ammoniumnitraatti-liuoksella, jotta mahdollinen taustaioneista aiheutuva virhe olisi mahdollisimman pieni.



Kuva 5. 10 min tasapainokokeiden koejärjestelmä. Käsimittarin molemmat elektrodit on asetettu typ-piliuosta ja kuitumateriaalia sisältävään dekantterilasiin, joka on asetettu magneettisekoittajan päälle.

7.6 Analyysit

Näytteet märkäpoltettiin MILESTONEN UltraWAVE-märkäpolttolaitteistolla. Liuottimena käytettiin puhdasta vettä, koska suolahapon (HCl) käyttö kasvattaisi näytteiden kloridi-pitoisuutta huomattavasti, jolloin niitä tulisi laimentaa todella paljon ennen analyyseja. Tällöin typen

havaitseminen olisi lähes mahdotonta. Nitraatit analysoitiin IC:llä. Laitteistona käytettiin Thermo SCIENTIFIC:n DIONEX ICS-1100 laitteistoa. Anionikokeissa eluentina käytettiin liuosta, joka sisältää 4,5 mM natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja 1,4 mM natriumvetykarbonaattia (NaHCO_3). Näytteiden oli oltava oikealla vahvuusalueella, jotta ne voitiin tarkasti havaita. Nitraatti-pitoisuus tuli olla välillä 0,5-20 mg/L, jotta tulos olisi luotettava. Näyteliuoksia laimennettiin kolme- tai neljäkertaisesti ennen IC-analyysia. Kokonaistyyppi analysoitiin SHIMADZU TOC-L Total organic carbon analyzer- laitteella. Kokonaistyyppianalyysia varten näytteitä ei tarvinnut laimentaa. Ammonium- ja nitraatti-ionien pitoisuuksia analysoitiin myös TEOPAL:n multi-parameter analyser C3040-käsimittarilla.

Tulokset muutettiin yksikköön g N/kg_{ka} yhtälön 1 mukaan.

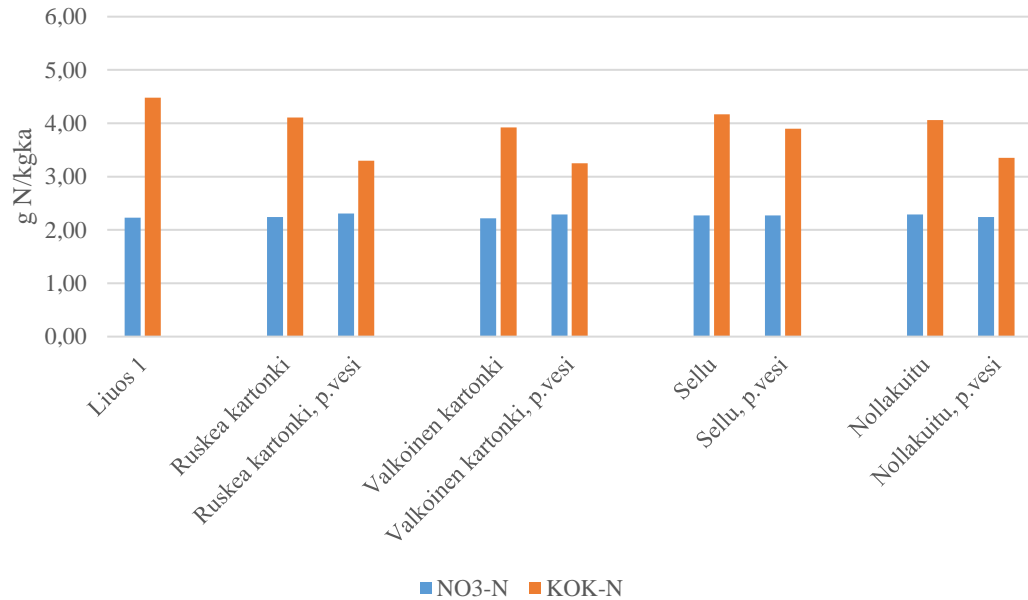
$$x = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

jossa	c_0	liuoksen typpipitoisuus ennen koetta yksikössä g/L
	c_t	typpipitoisuus kokeen lopussa yksikössä g/L
	V	liuoksen tilavuus yksikössä L
	m	kuiva-aineen massa yksikössä kg

8 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

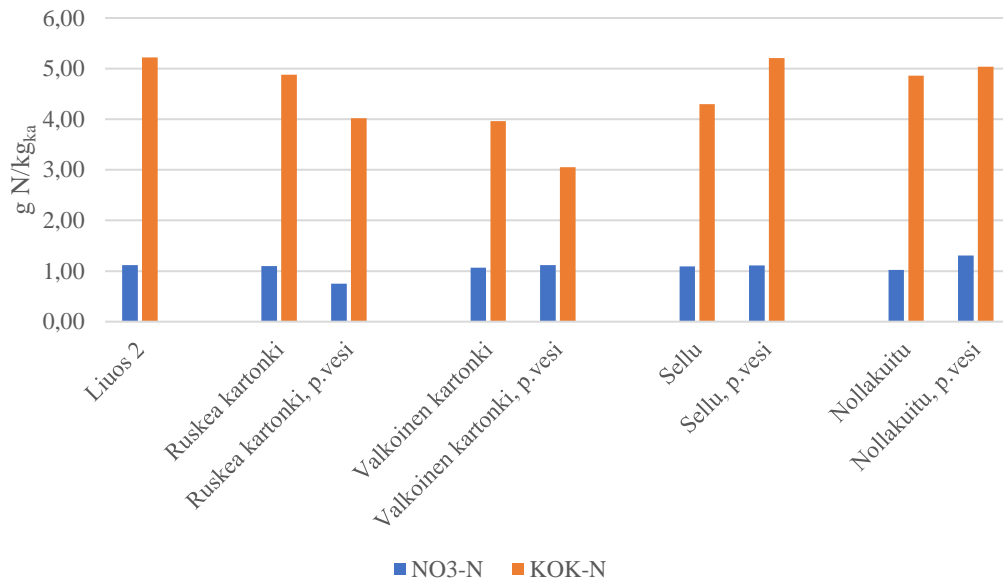
8.1 Pitkät tasapainokokeet

Kuvissa 6 ja 7 on esitetty 48 h ravistelukokeiden tulokset. Analyysit suoritettiin kokeiden jälkeen kuiva-aineesta erotetuille liuoksille ja typen alenema muutettiin yksikköön g N/ kg_{ka}. Kuvissa vertaillaan kokeiden jälkeisiä arvoja nollaliuoksen typpi ja nitraattityppi arvoihin. Tuloksista huomataan, että typen pitoisuus liuoksessa on alentunut noin 1-40 p-% liuoksen typpimäärästä. Voidaan siis ajatella ainakin osan tyyppistä sitoutuneen kuituihin. Liuoksen nitraattipitoisuus on puolestaan kasvanut jokaisessa kokeessa. Tulosten lukuarvot on esitetty liitteessä I.



Kuva 6. 48 h ravistelukokeen tulokset esitettynä yksikössä g N/kg_{ka}. Kokeessa kuitumateriaalit laitettiin typpiliukseen ja seosta ravisteltiin ravistelijassa 48 h. Kokeen jälkeen liuksista analysoitiin kokonaistyyppi, sekä nitraattityppi. Vertailuarvona käytetään kokeissa käytettyä typpiliuosta ennen kokeita. Liuos 1 oli valmistettu ammoniumnitraatista.

Kuvasta 6 huomataan, että kaikissa kokeissa liuosten nitraattityypin pitoisuudet ovat hieman kasvaneet. Kokonaistyyppipitoisuudet puolestaan laskivat kaikissa liuksissa, etenkin puristeveksissä. Kartongeilla puristeveden ja normaalin liuoksen välinen ero oli suurempi kuin sellulla, jolla muutokset olivat tasaisia molemmissa liuksissa. Nitraattipitoisuuden muutokset olivat samanlaisia molemmissa liuksissa. Suurin muutos tapahtui valkoisen kartongin puristevedessä, jonka kokonaistyyppipitoisuus laski 1,22 g N/kg_{ka}.

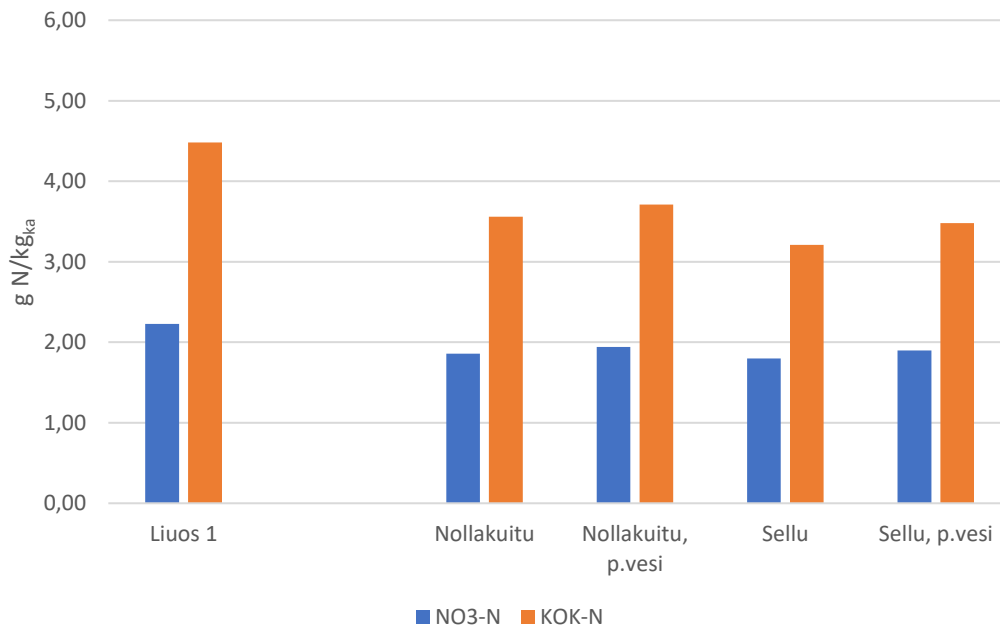


Kuva 7. 48 h ravistelukokeen tulokset esitettynä yksikössä g N/kg_{ka}. Kokeessa kuitumateriaalit laitettiin typpiliuokseen ja seosta ravisteltiin ravistelijassa 48 h. Kokeen jälkeen liuoksista analysoitiin kokonaistyyppi, sekä nitraattityppi. Vertailuarvona käytetään kokeissa käytettyä typpiliuosta ennen kokeita. Liuos 2 oli valmistettu ammoniumnitraatista ja ureasta.

Kuvasta 7 huomataan, että kantaliuoksen typpipitoisuus oli alussa suurempi ja nitraattipitoisuus pienempi, kuin kokeessa, jossa käytettiin liuosta 1. Tämä näkyy myös tuloksissa, sillä liuosta 2 käytettäessä liuosten nitraattitypen pitoisuudet pääasiassa hieman laskivat, poikkeuksena nollakuitu. Typen alenema oli suurin valkoisen kartongin puristevedessä, jonka typpipitoisuus laski noin 40 %. Kartongeilla puristeveden typen alenema oli suurempi kuin normaalin liuoksen ja toisin kuin liuosta 1 käytettäessä, nollakuidulla muutokset olivat tasaisemmat puristeveden ja normaalin liuoksen välillä.

Kokeita vertaillessa huomataan, että valkoisen kartongin liuoksista on poistunut eniten typpeä. Ruskealla kartongilla oli toiseksi suurimmat typen alenemat, ja puristeveden typpialenema oli jopa noin 25 % molempia liuoksia käytettäessä. Kokeiden perusteella huomataan, että liuoksen 1 ja 2 tuloksissa oli eroja. Valkoinen kartonki sitoi enemmän typpeä itseensä, kun liuoksessa oli mukana ureaa. Muut kuitumateriaalit puolestaan sitoivat enemmän typpeä, kun liuoksessa oli vain ammoniumnitraattia. Muutoksia näkyi lähinnä kokonaistypen määrässä, nitraattitypen pysyessä lähes vakiona. Suurimmat muutokset näkyivät yleisesti ottaen aina puristevedessä.

Kuvassa 8 on esitetty 24 h virtauskokeen tulokset. Kokeet suoritettiin vain sellulle ja nollakuidulla käyttäen ammoniumnitraattiliuosta (liuos 1). Virtauskokeiden tulokset eivät juurikaan eroa ravistelukokeiden tuloksista. Hieman pienempi typen alenema voi johtua siitä, että virtauskoe kesti 24 h lyhyemmän ajan.



Kuva 8. 24 h virtauskokeen tulokset. Kokeet suoritettiin kuvan 4 laitteistoa hyödyntäen sellulle ja nollakuidulla käyttämällä ammoniumnitraattiliuosta (liuos 1). Kokonaistyyppi määritettiin TOC:lla ja nitraattityppi IC:llä.

Taulukossa IV. on esitetty 13 vuorokauden tasapainokokeen tulokset. Pitkässä, 13 vuorokauden kokeissa oli käytössä vahvemmat ammoniumnitraattiliuokset (liuos 4), kuin muissa kokeissa ja ureaa käytettiin vain omassa liuoksessaan (liuos 3).

Taulukko IV. 13 vuorokauden tasapainokoe.

Näyte	g N/ kg _{ka}	Typen alenema g N/kg _{ka}	N jäljellä, %
Liuos 4, sellu	8,18	0,76	92 %
Liuos 4, nollakuitu	9,18	-0,20	102 %
Liuos 4, ruskea kartonki	6,25	2,71	70 %
Liuos 4, valkoinen kartonki	7,52	1,43	84 %
Liuos 3, sellu	5,41	0,55	91 %
Liuos 3, nollakuitu	4,98	1,00	83 %
Liuos 3, ruskea kartonki	3,25	2,72	54 %
Liuos 3, valkoinen kartonki	5,35	0,61	90 %

Sellulla ja valkoisella kartongilla kokonaistypen pitoisuus laski lähes saman verran, kuin lyhyemmissä kokeissa, molempia liuoksia käytettäessä. Nollakuidulla liuoksen typpipitoisuus oli pysynyt lähes samana ja ruskean kartongin liuoksen kokonaistypipitoisuus oli laskenut jopa 30 %, kun käytössä oli liuos 4. Liuosta 3 käytettäessä nollakuituliuoksen typpipitoisuus puolestaan laski lähes 20 % ja ruskean kartongin liuoksen typpipitoisuus laski lähes puoleen alkuperäisestä.

Ruskea kartonki siis sitoi typpeä enemmän pitkässä kokeessa, eli se jatkoi typen sitomista kauemmin kuin muut kuitumateriaalit. Sellu ja valkoinen kartonki puolestaan sitoivat typen nopeammin, mutta sitoutumista ei tapahtunut enää pitkällä aikavälillä. Nollakuitu käyttäytyi liuosta 4 käytettäessä samoin, kuin lyhyemmissä kokeissa, mutta liuosta 3 käytettäessä typen alenema oli sen kokeiden suurin.

8.2 10 min tasapainokokeet

Kuvissa 9-12 on esitetty 10 min tasapainokokeiden tulokset kaikille kuitumateriaaleille, kahdella eri liuoksella tehtynä. Analyysit suoritettiin käsimittarin avulla, kuvan 5 koelaitteistolla.

Kuvissa on esitetty $\text{NH}_4^+\text{-N}$ - ja $\text{NO}_3^-\text{-N}$ - pitoisuuksien muutos, ja näiden summa ajan funktiona. Liuosta 2 käytettäessä tyyppiä tuli ammoniumnitraatin lisäksi myös ureasta, joten kokonaistyyppipitoisuus ei ole sama kuin kuvaajissa esitetty $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-N}$ -pitoisuus. Tyyppiä on voinut liueta myös kuitumateriaaleista. Tämän takia kokonaistyyppipitoisuudet määritettiin myös TOC:lla. Nämä tulokset on esitetty taulukossa V. Kokonaistyyppipitoisuuden muutosprosentti laskettiin vertaamalla kokeen jälkeistä liuoksen tyyppipitoisuutta analysoidun kantaliuoksen tyyppipitoisuuteen.

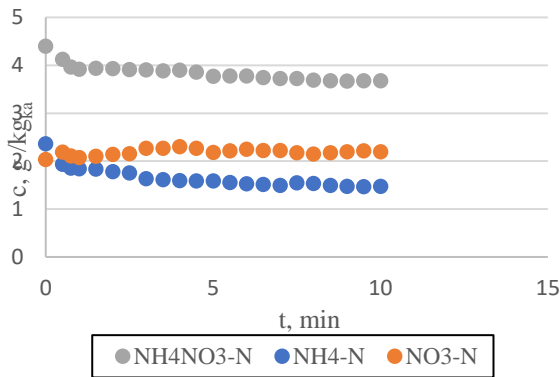
Taulukko V. 10 min tasapainokokeiden liuosten kokonaistyyppipitoisuudet ja muutosprosentit. Liuos 1 sisälsi ammoniumnitraattia ja liuos 2 ammoniumnitraattia sekä ureaa.

Näyte	g N/ kg _{ka}	muutos, %
Liuos 1	3,96	-
Liuos 2	8,76	-
Liuos 1, sellu	3,72	-5,90
Liuos 2, sellu	9,62	9,92
Liuos 1, nollakuitu	4,73	19,51
Liuos 2, nollakuitu	9,39	7,20
Liuos 1, valkoinen kartonki	2,9	-26,75
Liuos 2, valkoinen kartonki	6,65	-24,04
Liuos 1, ruskea kartonki	4,57	15,63
Liuos 2, ruskea kartonki	9,18	4,88

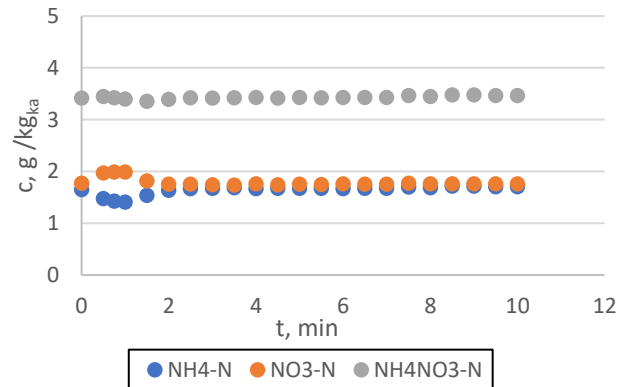
Kuvassa 9.a on esitetty tulokset kokeesta, jossa kuitumateriaalina oli sellu ja liuoksena käytettiin liuosta 1. Liuoksen $\text{NH}_4^+\text{-N}$ -pitoisuus laski ja $\text{NO}_3^-\text{-N}$ -pitoisuus nousi kokeen aikana. $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-N}$ -pitoisuus kuitenkin laski kokeen aikana noin 0,7 g N/kg_{ka}. Tämä tulos on yhtenevä TOC-mittauksen kanssa, jonka mukaan lopussa kokonaistyyppipitoisuus oli 3,7 g N/kg_{ka}, laskien siis noin 5%.

Kuvassa 9.b on esitetty tulokset kokeesta, jossa kuitumateriaalina oli sellu ja liuoksena käytettiin liuosta 2, eli se sisälsi ammoniumnitraatin lisäksi myös ureaa. Kuvasta huomataan, että tyyppipitoisuudet muuttuvat nopeasti heti kokeen alussa, mutta palaavat takaisin lähes lähtöpitoisuuteen.

Sellu näyttäisi siis sitovan $\text{NH}_4^+\text{-N}$:ä, mutta luovuttavan sen pois. Tämä viittaa siihen, ettei typpi sitoudu kovin tiukasti sellun rakenteeseen. TOC:lla määritetty kokonaistyyppi oli $9,62 \text{ g N/kg}_{\text{ka}}$, eli pitoisuus oli noussut lähes 10%. Urean läsnäollessa tyyppiä siis vapautui liuokseen.



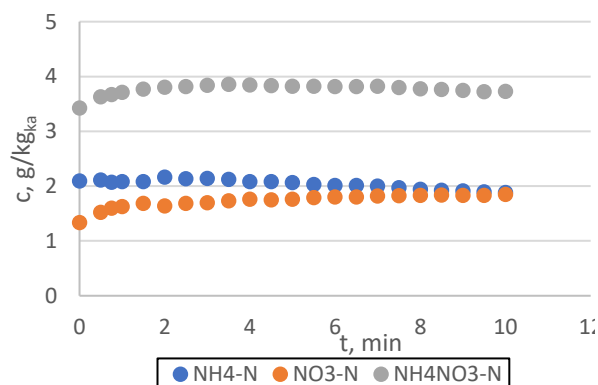
Kuva 9.a 10 min tasapainokoe, jossa kuitumateriaalina oli sellu ja käytössä oli ammoniumnitraattiliuos (liuos 1).



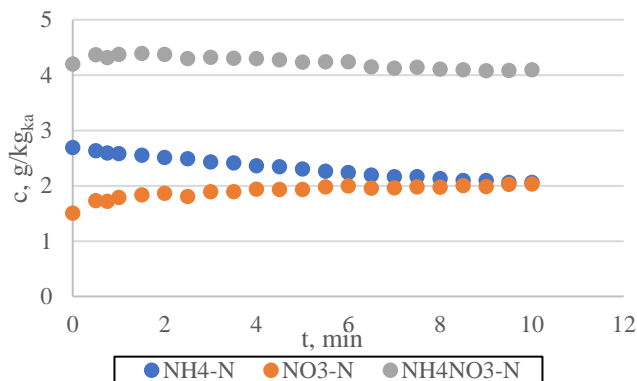
Kuva 9.b 10 min tasapainokoe, jossa kuitumateriaalina oli sellu ja käytössä liuos, jossa oli ammoniumnitraattia ja ureaa (liuos 2).

Kuvassa 10.a on esitetty tulokset kokeesta, jossa kuitumateriaalina oli nollakuitu, ja käytössä oli liuos 1. Myös tässä kokeessa $\text{NH}_4^+\text{-N}$ -pitoisuus laski ja $\text{NO}_3^-\text{-N}$ -pitoisuus nousi. TOC:lla saatu arvo heittää hieman käsimittarin arvosta, mutta molemmilla tavoilla mitattuna typpipitoisuus nousi. TOC:lla saatu arvo on $4,73 \text{ g N/kg}_{\text{ka}}$. Typpipitoisuus siis kasvoi noin 20 %.

Kuvassa 10.b on esitetty tulokset kokeesta, jossa kuitumateriaalina oli nollakuitu ja käytössä oli liuos 2. Tässä kokeessa $\text{NH}_4^+\text{-N}$ -pitoisuus laski huomattavasti enemmän ja $\text{NO}_3^-\text{-N}$ -pitoisuus nousi saman verran, kuin liuosta 1 käytettäessä. Urean läsnäolo siis vaikuttaa typhen sitoutumiseen. TOC:lla määritetty kokonaistyyppi oli $9,39 \text{ g N/kg}_{\text{ka}}$, eli typpipitoisuus kasvoi noin 7 %. $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-N}$ -pitoisuus kuitenkin laski. Molemmissa tapauksissa liuoksen typpipitoisuus kasvoi. Suurimmat muutokset pitoisuudessa tapahtuivat kokeen alussa, joka puoltaa pidempien kokeiden tulosta siitä, että typhen sitoutumista ei tapahdu enää pitkällä aikavälillä.



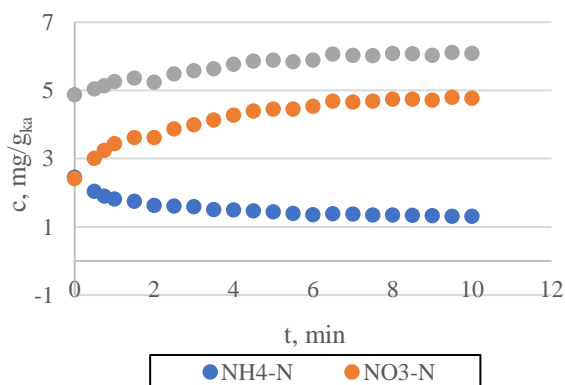
Kuva 10.a 10 min tasapainokoe, jossa kuitumateriaalina oli nollakuitu ja käytössä oli ammoniumnitraattiliuos (liuos 1).



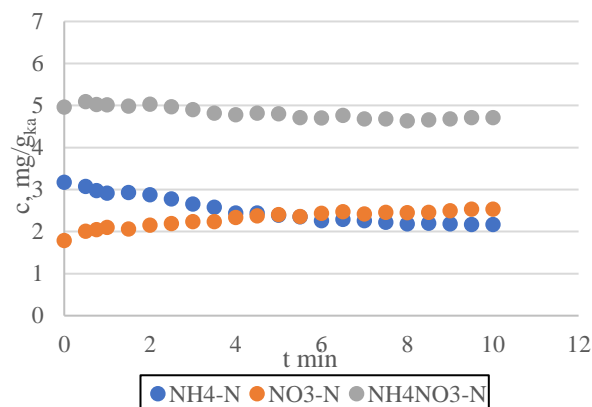
Kuva 10.b 10 min tasapainokoe, jossa kuitumateriaalina oli nollakuitu ja käytössä liuos, jossa oli ammoniumnitraattia ja ureaa (liuos 2).

Kuvissa 11.a ja 11.b on esitetty tulokset kokeista, joissa kuitumateriaalina oli valkoinen kartonki. Näissä kokeissa muutokset typen pitoisuudessa olivat suurempia muihin kuitumateriaaleihin verrattuna. Kuvan 11.a kokeessa käytössä oli liuos 1. NH_4^+ -N-pitoisuus laski 47 % ja NO_3^- -N-pitoisuus nousi 97 %. NH_4NO_3 -N pitoisuus kuitenkin nousi kokeessa noin 25 %. TOC:lla määritetty kokonaistyyppi oli 2,90 g N/ kg_{ka}, eli tyypipitoisuus laski noin 27 %.

Kuvassa 11.b on esitetty tulokset kokeesta, jossa liuksena oli liuos 2. NO_3^- -N-pitoisuus nousi 41% ja NH_4^+ -N-pitoisuus laski 32 %. NH_4NO_3 -N-pitoisuus pysyi lähes samana. TOC:lta saatu kokonaistyyppipitoisuus oli 6,65 g N/kg_{ka}, eli kokonaistyyppipitoisuus laski 24 %. Kaikki sitoutunut tyyppi on siis ns. urea-tyyppiä. Valkoiseen kartonkiin sitoutui siis huomattavasti enemmän tyyppiä, verrattuna muihin kuitumateriaaleihin.



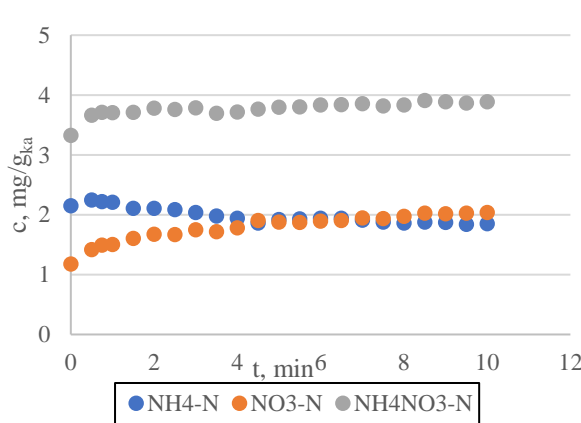
Kuva 11.a 10 min tasapainokoe, jossa kuitumateriaali oli valkoinen kartonki ja käytössä oli ammoniumnitraattiliuos (liuos 1).



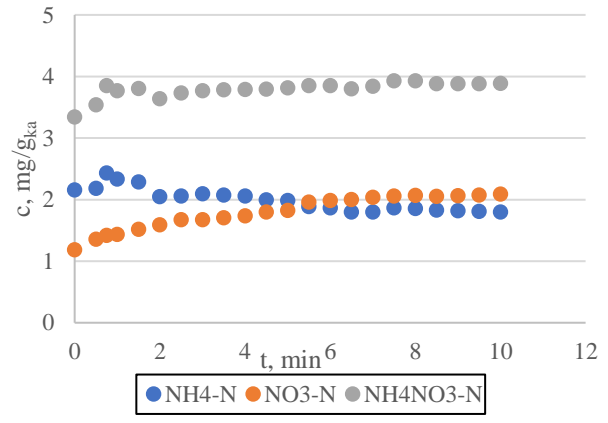
Kuva 11.b 10 min tasapainokoe, jossa kuitumateriaalina oli valkoinen kartonki ja käytössä liuos, jossa oli ammoniumnitraattia ja ureaa (liuos 2).

Kuvien 12 kokeissa oli käytössä ruskea kartonki ja kuvan 12.a kokeessa oli käytössä liuos 1. NH_4^+ -N-pitoisuus laski 14 % ja NO_3^- -N-pitoisuus nousi 73 %. TOC:lla määritetty kokonaistyyppipitoisuus oli 4,57 g N/kg_{ka} ja käsimittarilla mitattu 3,89 g N/ kg_{ka}. TOC:lla määritettyyn kokonaistyyppien verraten typpipitoisuus nousi noin 16 %.

Kuvan 12.b kokeessa oli käytössä liuos 2. Tässä kokeessa NH_4^+ -N-pitoisuus laski 14 % ja NO_3^- -N-pitoisuus nousi 73 %. TOC:lla määritetty kokonaistyyppi oli 9,18 g N/kg_{ka}, eli pitoisuus nousi noin 5 %. Ruskeaa kartonkia käytettäessä liuoksen typpipitoisuus siis nousi hieman, varsinkin liuosta 1 käytettäessä.



Kuva 12.a 10 min tasapainokoe, jossa kuitumateriaalina on ruskea kartonki ja käytössä oli ammoniumnitraattiliuos (liuos 1).

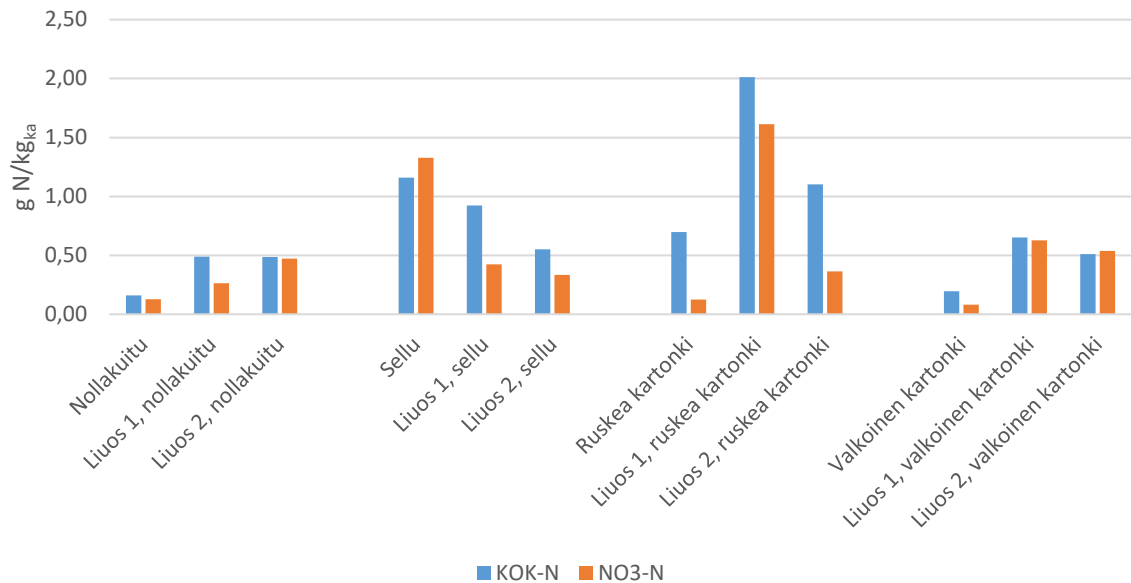


Kuva 12.b 10 min tasapainokoe, jossa kuitumateriaalina on ruskea kartonki ja käytössä liuos, jossa oli ammoniumnitraattia ja ureaa (liuos 2).

Kaikissa kokeissa tulokset olivat samankaltaisia, eli nitraattipitoisuus nousi ja ammoniumpitoisuus laski. Tulos on yhtenevä ravistelukokeiden tulosten kanssa, sillä myös niiden mukaan liuosten nitraattityypin pitoisuus kasvoi kokeissa. Lopullinen kokonaistyyppipitoisuus kuitenkin vaihteli kokeiden välillä. Muutokset näyttivät tapahtuvan nopeasti, joten sitoutuminen johtuu adsorptioteorian mukaan molekyylien sisäisistä voimista (Pignatello & Xing, 1995) Valkoisen kartongin typpiliuoksen typpipitoisuus laski noin neljänneksen, mutta muita kuitumateriaaleja käytettäessä typpipitoisuus nousi.

8.3 Märkäpoltto

Kuvassa 13 on esitetty märkäpoltettujen näytteiden kokonaistyyppi- ja nitraattityppi-pitoisuudet ennen kokeita ja kokeiden jälkeen. Kaikki kuiva-aine ei kuitenkaan liennut märkäpoltossa, ja siksi tuloksissa voi olla virhettä. Liukenemattoman kuiva-aineen seassa voi olla orgaanista tyyppiä, mutta tällöin se on mukana myös alkuperäisissä näytteissä.



Kuva 13. Märkäpoltettujen kuiva-aineiden kokonaistyyppi ja nitraattityypipitoisuudet

Suurin kokonaistyyppi ja nitraattityppi-pitoisuus kuitumateriaaleista on sellulla. Tulosten mukaan nitraattityypin pitoisuus on suurempi, kuin kokonaistypen. Analyysissä on voinut tapahtua virhettä, mutta nitraattityypin osuus on selvästi suuri. Myös nollakuidun sisältämästä tyypestä suurin osa on nitraattityppeä. Kartongeilla nitraattityypin osuus on huomattavasti pienempi kuin sellulla ja nollakuidulla, varsinkin ruskealla kartongilla, jonka kokonaistyyppipitoisuus on kuitenkin toiseksi suurin.

Tulosten perusteella nollakuitu sitoi itseensä saman verran tyyppiä molempien liuosten kohdalla, noin kaksinkertaisen määrän alkuperäiseen pitoisuuteen verrattuna. Liuosta 2, joka sisältää myös ureaa, käytettäessä lähes kaikki sitoutuneesta tyypestä oli kuitenkin nitraattityppeä, toisin kuin pelkkää ammoniumnitraattiliuosta käytettäessä. Tulos on yhtenevä ravistelukokeiden

tulosten kanssa, sillä liuosta 2 käytettäessä liuoksen nitraattityppi-pitoisuus oli pienempi kuin liuosta 1 käytettäessä. Nitraattia oli siis siirtynyt liuoksesta kuituun. Virtauskokeen tulokset eroavat tästä hieman. Ero voi johtua esimerkiksi siitä, että systeemi oli lähes avoin. Tällöin ammoniumtyppi on päässyt haihtumaan ammoniakkinä paljon helpommin pois.

Sellu puolestaan näyttäisi vapauttavan typpeä lisää liuokseen, eikä sitovan sitä. Tulos on sama, kuin nopeissa tasapainokokeissa, joissa ensin tapahtui reaktio, jonka jälkeen typpipitoisuudet asettuivat lähes alkuperäiselle tasolle. Pitkä liuotusaika voi saada typen liukenemaan liuokseen, sillä sellun rakenne hieman hajoaa vesiliuoksessa.

Valkoiseen kartonkiin sitoutui suhteessa eniten typpeä, jopa yli kaksinkertainen määrä alkupe-
räiseen, kun käytössä oli liuos 1. Molempia liuoksia käytettäessä suurin osa sitoutuneesta ty-
pestä oli nitraattityppeä. Myös ruskea kartonki satoi itseensä paljon enemmän typpeä, kun käy-
tössä oli liuos 1, eikä liuos 2. Ruskeaan kartonkiin oli sitoutunut määrällisesti eniten typpeä.
Kartonkeihin siis adsorboituu nitraattityppeä.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää kuinka paljon eri kuitumateriaalit sitovat typpeä, missä muodossa typpi sitoutuu ja kuinka nopeasti sitoutuminen tapahtuu. Kokeellisessa osassa määri-
tettiin sellun, nollakuidun sekä valkoisen kartongin ja ruskean kartongin typensitomiskapasi-
teettia.

Tulosten perusteella kuitumateriaaleihin sitoutuu typpeä. Suurin sitoutuminen tapahtuu ensim-
mäisten minuuttien aikana, jolloin esimerkiksi valkoisen kartongin typpiliuoksen alenema oli
0,27 g N/kg_{ka}. Ruskea kartonki kuitenkin satoi typpeä enemmän pitkässä kokeessa. Tämä voi
johtua ruskean kartongin sisältämästä ligniinistä ja sidosaineista, joka pitävät kuidut tiukemmin
kiinni toisissaan. Ligniinin ansiosta kuiturakenne ei hajoa vesiliuoksessa niin nopeasti ja typpi
pysyy tiukemmin kiinni kuiturakenteessa. Myös valkoisessa kartongissa oli mekaanisesta mas-
sasta valmistettu kerros, joka sisältää ligniiniä. Vastaavasti valkaistun sellun rakenne hajoaa no-
peammin vesiliuoksessa ja typpi ei sitoudu vahvasti.

Nollakuitukokeiden liuoksissa typen alenemaa ei havaittu kovin paljoa, mutta märkäpolton mukaan kuiva-aineeseen oli sitoutunut alkupitoisuuteen verraten kaksinkertainen määrä typpeä. Grammamääräinen sitoutuminen oli silti pienempää kuin kartongeilla. Nollakuituun sitoutui typpeä paremmin kuin selluun, koska se sisältää täyte- ja sidosaineita, jotka pitävät rakenteen paremmin kasassa. Nollakuitu myös sisälsi vähiten typpeä alun perin. Kuiturakenteen säilyminen näyttäisi siis vaikuttavan siihen, kuinka hyvin tyyppi sitoutuu ja kuinka hyvin se pysyy kiinni rakenteessa. Lähes kaikki kuitumateriaaleihin sitoutunut tyyppi oli nitraattityppeä, vaikka liuoksissa sen määrä vain kasvoi. Tämä viittaisi siihen, että ammonium-ionit muuttuvat nitraatti-ioneiksi vesiliuoksessa kuidun läsnä ollessa.

Kuitumateriaalien kapasiteettia sitoa typpeä peltomaassa ei voida suoraan verrata työssä saatuihin tuloksiin, koska maaperässä typen sitoutuminen perustuu mikrobitoimintaan. Tuloksista saatiin kuitenkin tietoa typen fraktioiden käyttäytymisestä kuitujen lähellä. Pelloille levityksen näkökulmasta nollakuitu toimisi sellua paremmin, sillä sitä voisi hyödyntää myös maaperän happamuuden torjumisessa. Kartonkeja voidaan kierrättää myös uusien tuotteiden valmistuksessa, joten jätteeksi luokiteltu nollakuitu olisi parempi vaihtoehto. Jatkotutkimuksissa kannattaa mädätyskokeisiin, joissa kuitumateriaali lisätään maaperään. Nämä koeolosuhteet vastaavat parhaiten peltoympäristöä. Tällaisilla kokeilla saataisiin selville konkreettiset muutokset, joita maaperässä tapahtuu. Kokeisiin kannattaa yhdistää myös maa-aineksen pH:n seuranta sekä mikrobi määrän tarkkailu.

LÄHDELUETTELO

Alén, R., 2011. Biorefining of Forest Resources, Papermaking Science and Technology, Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy.

Antonkiewicz Jacek, Baran Agnieszka, Pełka Robert, Wisła-Świder Anna, Nowak Ewelina, Konieczka Piort. 2019. A mixture of cellulose production waste with municipal sewage as new material for an ecological management of wastes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* Volume 169, pages 607-614.

Angelo James M, Cvetkovic Aleksandar, Gantier Rene, Lenhoff Abraham M. 2013. Characterization of cross-linked cellulosic ion-exchange adsorbents: 1. Structural properties. *Journal of Chromatography A*, 1319, Pages 46-56.

Balser, K., Lutz, H., Eicher, T., Wandel, M., Astheimer, H-J., Steinmeier, H. ja Allen, J. M. 2000. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH GmbH Co. KGaA Weinheim, Germany.

Biotalous. 2019. [verkkosivu]. [viitattu 1.2.2019]. Saatavilla: <https://www.biotalous.fi/sellu/>

Chen Quan, Jiewei Zheng, Liyang Wen, Chen Yang, Lijuan Zhang. 2019. A multi-functional-group modified cellulose for enhanced heavy metal cadmium adsorption: Performance and quantum chemical mechanism. *Chemosphere* 224, s. 509-518.

Cellulforce. 2016. [verkkosivu]. [viitattu 28.3.2019] Saatavilla: <https://www.cellulforce.com/en/products/cellulose-nanocrystals/>

Demirbas, A., Edris, G., Alalayah, W.M., 2017. Sludge production from municipal wastewater treatment in sewage treatment plant. *Energy Sources, Part A: Recovery, Util., Environ. Eff.* 39 (10), 999–1006.

García, A., Erdocia, X., González Alriols, M., Labidi, J., 2012 Effect of ultrasound treatment on the physicochemical properties of lignin, *Chemical Engineering and Processing*, 62, Pages 150–158.

Kirchman Holger and Berström Lars. 2013 Use of Paper-mill Wastes on Agricultural Soils: Is This a Way to Reduce Nitrate leaching? *Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil and Plant Sci.* 56-63.

Ilo. International Labour Organization. Urea. 2018. [verkkosivu]. [viitattu 1.2.2019]. Saatavilla: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0595&p_version=2

Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grossem, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almås, Å., Singh, B.R., 2017. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environ. Res.* 156, 39–46.

Karttunen, E. 2004. RIL 124-2 Vesihuolto II. Helsinki, Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL r.

Klemm, D., Schmauder, H.-P. ja Heinze, T. Cellulose Kirjassa: Steinbüchel, A. Biopolymers Online. John Wiley Sons Inc., 1999-2014, s. 277-289

KnowPap. 2005. [Viitattu 23.3.2019]. Saatavilla: http://www.know-pap.com/www_demo/suomi/knowpap_system/user_interfaces/tuotantoprosessit/tuotantoprosessit.htm

Koch, G. Raw Material for Pulp. In: Sixta, H. (ed), 2006. *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. p.22.

Kopeć, M., Gondek, K., Baran, A., 2013. Assessment of respiration activity and ecotoxicity of composts containing biopolymers. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 89, 137–142.

Kulhánek, M., Balík, J., Černý, J., Vašák, F., Shejbalová, Š., 2014. Influence of long-term fertilizer application on changes of the content of Mehlich-3 estimated soil J.

Kuusipalo, J., 2008. *Papermaking Science and Technology: Paper and Paperboard Converting*. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy.

Kärkkäinen, M., 2003 *Puutieteen perusteet*. Metsälehti Kustannus, Hämeenlinna, p.17–108

Luonnonvarakeskus. 2013. [verkkosivu]. [viitattu 20.2.2019]. Saatavilla <http://www.metla.fi/metinfo/metsienterveys/raskasmetalli/kartta-typpi.htm>

- Luo Gongwen, Li Ling, Friman Ville-Petri, Guo Junjie, Guo Shiwei, Shen Qirong, Ling Ning. 2018 Organic amendments increase crop yields by improving microbe-mediated soil functioning of agroecosystems: A meta-analysis. *Soil Biology and Biochemistry* 124, 105-115
- McCabe, Warren L, Smith, Julian C, Harriot, Peter. 2005. Unit Operations of Chemical Engineering. [1. s.496-809]
- Metsäteollisuus ry, Metsäteollisuus, [verkkosivu], [viitattu 20.2.2019]. Saatavilla: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/metsateollisuus/>
- Nissim, W.G., Cincinelli, A., Martellini, T., Alvisi, L., Palm, E., Mancuso, S., Azzarello, E., 2018. Phytoremediation of sewage sludge contaminated by trace elements and organic compounds. *Environ. Res.* 164, 356–366
- OVA-ohjeet. 2018. [verkkosivu]. Saatavilla: <http://www.ttl.fi/ova/ammonnit.html>
- Parmila Devi, Saroha Anil K. 2016 Utilization of sludge based adsorbents for removal various pollutants.
- Peda.net, a Typen kierto. [verkkosivu]. [viitattu 20.1.2019]. Saatavilla: <https://peda.net/vierema/vierem%C3%A4nlukio/oppiaineet2/biologia/biologia/b3vo/symbioosi3-090115/1hvve/10-2-typen-kierto>
- Peda.net, b Rehevöityminen. [verkkosivu]. [viitattu 20.1.2019] Saatavilla: https://peda.net/yhdistykset/bmol-ry/oppimateriaalit/eyy/yhteinen_ymparisto/rehev%C3%B6ityminen
- Pelastajarvi.fi. 2013. [verkkosivu]. [viitattu 20.2.2019]. Saatavilla: http://www.pelastajarvi.fi/typen_kierto
- Pere, J., Thun, R., Alen, H., Kyllönen, H. & Viikari, L. 1992. Metsäteollisuuden jäteliitteet. SYTYKE-ohjelma. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja - sarja A. Helsinki: Vesi- ja ympäristöhallitus
- Pignatello, J. J., & Xing, B. 1995. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology*, 30, 1–11.

Roy, D., Semsarilar, M., Guthrie, J.T., Perrier, S., 2009. Cellulose modification by polymer grafting: a review. *Chem. Soc. Rev.* 38, 2046e2064

SOILFOOD. Tuoteseloste. SOILFOOD NOLLAKUITU I.

Stén, M. 1997, Johdatus paperikemiaan. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, p.1–7.

UPM. 2019. [verkkosivu]. [viitattu 1.2.2019]. Saatavilla: <https://www.upmpulp.com/fi/vastuulinen-sellu/mita-sellu-on/>

Watkins, D., Nurrudin, Md., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., Jeelani, S. 2015. Extraction and characterization of lignin from difference biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 4 (1), p.26–32.

Yara. Lannoitteet. 2019. [verkkosivu]. [viitattu 10.3.2019]. Saatavilla: <https://www.yara.fi/lannoitus/lannoitteet/yarabela/>

Yingcheng Wang, Hao Ying, Yulong Yin, Huifang Zheng, Zhenling Cu. 2018. Estimating soil nitrate leaching of nitrogen fertilizer from global meta-analysis. *Science of the Total Environment* 657 (2019) 96–102

VTT, Tiedote. 2001. Elina Lohiniva, Tuula Mäkinen & Kai Sipilä. Lietteiden käsittely Uudet ja käytössä olevat tekniikat

LIITTEET

Liite I. 48h ravistelukokeiden ja 24h virtauskokeen tulokset sekä märkäpolttonäytteiden kuiva-aineet

Taulukko I. 48h ravistelukokeen tulokset yksikössä g N/kg_{ka}. Kokeen jälkeen kokonaistyyppi määritettiin TOC:lla ja nitraattityppi IC:llä. Alenemat laskettiin vertaamalla nollanäytteisiin. Liuos 1 oli valmistettu ammoniumnitraatista ja liuos 2 ammoniumnitraatista ja ureasta.

Näyte	g N/kg _{ka}	Typen alenema, g N/kg _{ka}	Jäljellä oleva KOK-N, %	g NO ₃ ⁻ -N/kg ka	Nitraatti-typen alenema, g NO ₃ ⁻ -N/kgka
Liuos 1	4,48	-	-	2,23	-
Ruskea kartonki	4,11	0,37	92	2,24	-0,04
Ruskea kartonki, p.vesi	3,30	1,18	74	2,31	-0,33
Valkoinen kartonki	3,92	0,55	88	2,22	0,02
Valkoinen kartonki, p.vesi	3,25	1,22	73	2,29	-0,25
Sellu	4,17	0,30	93	2,27	-0,18
Sellu p.vesi	3,90	0,57	87	2,27	-0,20
Nollakuitu	4,06	0,43	90	2,29	-0,23
Nollakuitu, p.vesi	3,35	1,15	75	2,24	-0,03
Liuos 2	5,22	-	-	1,12	-
Ruskea kartonki	4,88	0,35	93	1,10	0,06
Ruskea kartonki, p.vesi	4,02	1,20	77	0,75	1,60

Valkoinen kartonki	3,96	1,25	76	1,07	0,20
Valkoinen kartonki, p.vesi	3,05	2,17	58	1,12	-0,02
Sellu	4,30	0,91	83	1,09	0,12
Sellu, p.vesi	5,21	0,00	100	1,11	0,02
Nollakuitu	4,86	0,37	93	1,02	0,42
Nollakuitu, p.vesi	5,04	0,20	96	1,31	-0,85

Taulukko II. Virtauskokeiden tulokset. Kokonaistyyppi määritettiin TOC:lla ja nitraattityppi IC:llä. Alenemat laskettiin vertaamalla nollanäytteisiin. Kokeissa käytettiin ammoniumnitraattiliuosta (liuos 1).

Näyte	g N/kg _{ka}	Typen alenema, g N/kg _{ka}	Jäljellä oleva KOK-N, %	g NO ₃ ⁻ -N/kg ka	Nitraatti-typen alenema, g NO ₃ ⁻ -N/kgka
Liuos 1	4,48	-	-	2,23	-
Nollakuitu	3,56	0,04	99	1,86	-0,30
Nollakuitu, p.vesi	3,71	-0,12	103	1,94	-0,68
Sellu	3,21	0,37	90	1,80	-0,07
Sellu, p.vesi	3,48	0,10	97	1,90	-0,52

Taulukko III. Märkäpolttokokeissa käytettyjen kuitumateriaalien kuiva-aineet.

Näyte	w _{ka} , %
Liuos 1, sellu	28 %
Liuos 2, sellu	30 %
Liuos 1, sellu, virtauskoe	33 %
Liuos 1, nollakuitu	33 %
Liuos 2, nollakuitu	36 %
Liuos 1, 0-kuitu, virtauskoe	34 %
Liuos 1, ruskea kartonki	39 %
Liuos 2, ruskea kartonki	36 %
Liuos 1, valkoinen kartonki	37 %
Liuos 2, valkoinen kartonki	36 %