



Euroopan unionin rahoittama –
NextGenerationEU



Ympäristöministeriö
Miljöministeriet
Ministry of the Environment

Prizztech

Fosforin talteenotto ja hyödynnettävyys BioP- jätevesiprosessista

Prizztech Oy

Pirjo Taube
Iiris Puhakka
Julia Pihlavisto-Hakala
22.1.2025

SISÄLLYSLUETTELO

Johdanto	1
1. Hankkeen tausta	2
1.1 Biologinen fosforinpoisto (BioP) jätevesiprosessissa	2
1.2 Struviitin muodostuminen jätevesilietteestä	3
1.3 Fosforin vapautuminen lietteestä ennen struviitin kiteytystä.....	5
1.4 Kaupalliset struviitin kiteytystekniikat	6
1.5 Struviitin saostus elektrokoagulaatiolla.....	9
1.6 Muut fosforin talteenottomenetelmät.....	11
1.7 Biopolymeerien käyttö fosforin saostuksessa	12
2. Toteutetut kokeet, menetelmät ja tulokset	13
2.1 Alustavat struviitin valmistuksen kokeet	13
2.2 Saavikokeiden määrälliset ja laadulliset analyysitulokset	15
2.3 Muut haitalliset aineet	16
2.4 Pilot-laitteisto	17
2.5 Koeajot pilot-laitteistolla.....	19
2.6 Fosforin vapautumisen nopeuttaminen	22
2.7 Biopolymeerit ja polymeerit	26
2.8 Magnesiumin fosforinsaostuskokeet.....	29
2.9 Magnesiumhydroksidin biokaasulaituskokeet	30
2.10 Struviitin sähkökemiallinen saostus	31
3. Struviitin saannon ja teollisen mittakaavan tarkastelu	31
4. Tulosten tarkastelu ja yhteenveto	32
Lähteet.....	34
Liiteluettelo: Hankkeessa tilatut analyysit ja asiantuntijapalvelut	37

Johdanto

Tämä raportti on Prizztech Oy:n koordinoiman BioP-Rec-hankkeen loppuraportti. Hankkeen toteutusaika oli 1.9.2022 – 30.11.2024. Hankkeen projektipäällikkönä toimi Pirjo Taube. Asiantuntijoina toimivat Iiris Puhakka sekä Julia Pihlavisto-Hakala (1.10.2024 alkaen).

Hanketta rahoitti Ympäristöministeriö Ravinnekierrätyksen Raki-ohjelmasta. Lisäksi hankkeessa oli yritysrahoittajia, jotka olivat Huittisten Puhdistamo sekä Berner Chemicals Oy.

BioP-Rec-hanke pohjautui Prizztech Oy:n aiemmin toteuttamaan SATA-Ravinne-hankkeeseen (2021–2022), jossa tarkasteltiin pienessä mittakaavassa struviitin kiteytystä Huittisten jätevedenpuhdistamon palautuslietteestä. SATA-Ravinne-hankkeessa todettiin palautuslietteen ravinnepitoisuuden olevan riittävä fosforin talteenottoon struviittina.

BioP-Rec-hankkeesta on laadittu myös Ympäristöministeriölle toimitettu tiivis raportti.

[tiivis raportti](#).

1. Hankkeen tausta

Hankkeen taustalla on tarve edistää fosforin talteenottoa ja kierrätystä yhdyskuntien jätevesistä sekä tarkastella vaihtoehtoisia fosforinpoistomenetelmiä osana jätevesiprosesseja. Fosfori on maataloudessa keskeinen ravinne, ja sen saatavuus perustuu pitkälti neitseellisiin raaka-aineisiin sekä teollisiin kemikaaleihin. Samanaikaisesti jätevesien fosforikuormitus on yksi vesistöjen rehevöitymistä aiheuttavista tekijöistä.

Suomessa fosfori poistetaan jätevesistä pääosin kemiallisella saostuksella rauta- tai alumiinipohjaisilla kemikaaleilla. Näissä prosesseissa fosfori sitoutuu niukkaliukoiseen muotoon, mikä rajoittaa sen myöhempää hyödyntämistä ravinteena. Lisäksi kemiallisten saostuskemikaalien saatavuus ja huoltovarmuus perustuvat pitkälti teollisiin sivuvirtoihin ja tuontiraaka-aineisiin.

Biologinen fosforinpoisto (BioP) tarjoaa vaihtoehtoisen menetelmän fosforin poistoon jätevesiprosessissa. BioP-prosessissa fosfori sitoutuu biologisesti lietteeseen, josta se voi sopivissa olosuhteissa vapautua takaisin vesifaasiin ja olla hyödynnettävissä jatkokäsittelyssä. BioP-Rec-hankkeessa tarkasteltiin erityisesti biologisen fosforinpoiston ja struviitin kiteytyksen yhdistämistä sekä tähän liittyviä teknisiä ja toiminnallisia kysymyksiä.

Hankkeen tavoitteena oli:

- tarkastella biologisen fosforinpoiston palautuslietteen soveltuvuutta fosforin talteenottoon
- kehittää ja testata pilot-mittakaavan laitteisto struviitin kiteyttämiseksi
- arvioida biopolymeerien ja erilaisten saostuskemikaalien käyttöä lietteen käsittelyssä
- tuottaa tietoa struviitin laadusta ja sen soveltuvuudesta ravinnekierrätykseen

Raportin myöhemmissä luvuissa esitetään hankkeessa toteutetut kokeet, saadut tulokset sekä tulosten tarkastelu.

1.1 Biologinen fosforinpoisto (BioP) jätevesiprosessissa

Fosfori poistetaan Suomessa jätevesistä yleisesti kemiallisella saostuksella rauta- tai alumiinipohjaisilla kemikaaleilla. Näissä prosesseissa fosfori muodostaa niukkaliukoisia yhdisteitä, jotka sitoutuvat lietteeseen. Kemiallisesti saostetun fosforin vapautuminen maaperässä on hidasta, mikä rajoittaa sen hyödynnettävyyttä ravinteena.

Biologinen fosforinpoisto (BioP) on vaihtoehtoinen menetelmä fosforin poistamiseen jätevesiprosessissa. BioP-prosessissa fosfori sitoutuu biologisesti aktiivilietteen mikrobibiomassaan. Normaalissa mikrobien kasvussa fosforia sitoutuu noin 10–20 % kokonaisfosforista, mutta BioP-prosessissa fosforia varastoivat mikro-organismit (Phosphorus Accumulating Organisms, PAO) sitovat fosforia polyfosfaattina kasvutarpeensa ylittäviä määriä. Hapettomissa ja aerobisissa olosuhteissa vuorottelevassa prosessissa voidaan saavuttaa alhaisia purkuveden fosforipitoisuuksia, parhaimmillaan alle 0,1 mg/l.

BioP-prosessissa fosfori poistuu jätevesestä ylijäämalietteen mukana biologisesti sitoutuneessa muodossa. Sopivissa olosuhteissa fosfori voi vapautua takaisin vesifaasiin, mikä edellyttää prosessin huolellista hallintaa sekä mahdollisuutta kemialliseen jälkisaostukseen. Jälkisaostuksella varmistetaan, että puhdistamolta poistuvan veden fosforipitoisuudet pysyvät lupaehtojen mukaisina myös prosessihäiriöiden aikana.

Huittisten jätevedenpuhdistamolla biologista fosforinpoistoa on kehitetty osana laitoksen biologista käsittelylinjaa. BioP-prosessin hyödyntäminen on mahdollistanut kemiallisten saostuskemikaalien käytön vähentämisen osan vuodesta. Saostuskemikaaleja voidaan käyttää tarvittaessa biologisen fosforinpoiston yhteydessä jälkisaostuksessa. Biologisen fosforinpoiston etuja Huittisten Puhdistamolla on ollut kemikaalikustannusten sekä lietteen kuljetuksen ja käsittelyn kustannusten väheneminen.

Samalla fosfori on sitoutunut lietteeseen biologisessa muodossa, mikä luo edellytyksiä fosforin talteenotolle ja jatkohyödyntämiselle. Biologinen fosforinpoisto parantaa myös lannoitteiden huoltovarmuutta.

Biologisen fosforinpoiston toimivuus edellyttää jätevedeltä tiettyjä laatuvaatimuksia. Prosessi vaatii riittävän anaerobisen ja aerobisen vaiheen, sopivan ravinnesuhteen sekä toimivan typenpoiston. Anaerobisessa vaiheessa liuennut happi ja nitraatti heikentävät BioP-prosessin toimintaa, joten niiden pitoisuuksien tulee olla alhaisia. Lisäksi prosessi edellyttää riittävää määrää helposti hajoavaa orgaanista ainesta suhteessa fosforiin, mikä mahdollistaa PAO-mikrobien toiminnan. Näitä vaatimuksia on esitetty kirjallisuudessa (Tchobanoglous et al. 2014), ja Huittisten puhdistamon toteutuneita parametrisuhteita on verrattu suosituksiin taulukossa 1.

Taulukko 1. Biologisen fosforinpoiston vaatimukset, jotta päästäisiin alle 0,5 mg/l liukoisen fosforin rajan ja Huittisten Puhdistamon toteutumat. (Tchobanoglous et al. 2014, Halinen 2021)

Parametrisuhde	Suositteluhde	Huittisten Puhdistamo
COD:P	>60	96
BOD:P	>30	50
helpostihajoava COD:P	>18	-
VFA:P	>8	-

Biologisia fosforinpoistotekniikoita hyödynnetään laajasti kansainvälisesti. BioP-prosesseja on käytössä useissa täyden mittakaavan jätevedenpuhdistamoissa eri puolilla maailmaa, mukaan lukien Euroopassa, Aasiassa ja Etelä-Amerikassa. Esimerkiksi Luofangin jätevedenpuhdistamolla Shenzhenissä, Kiinassa hyödynnetään BioP-prosessia. Lisäksi Aqua-Aerobic Systems Inc valmistamia täyden mittakaavan Nereda®-laitoksia on käytössä esimerkiksi Garmerwoldessa Alankomaissa, Frielassa Portugalissa, Deodorossa Brasiliassa, Dublinissa Irlannissa sekä Severn Trent -yhtiön laitoksissa Isossa-Britanniassa.

1.2 Struviitin muodostuminen jätevesilietteestä

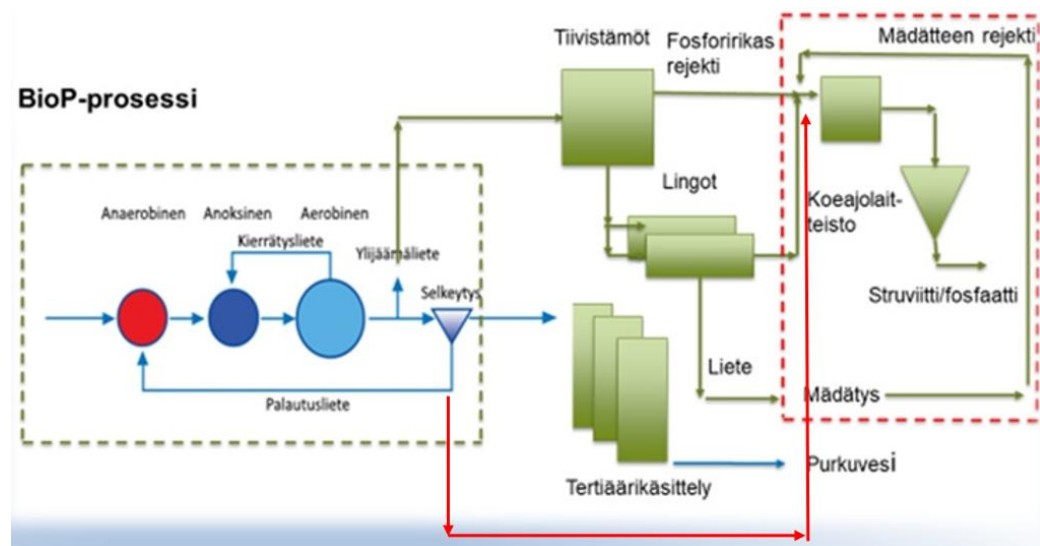
Struviitti ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) on magnesiumammoniumfosfaatin heksahydraatti, joka sisältää fosforia, ammoniumtyyppiä ja magnesiumia. Struviitti tunnetaan myös magnesiumammoniumfosfaattina,

lyhenteellä MAP. Struviitti on fosfaattimineraali, joka esiintyy tavallisesti vaaleina kiteinä ja on kemiallisesti niukkaliukoinen. Sen ravinnesisältö tekee siitä potentiaalisen fosforilannoitteen raaka-aineen.

Struviitin kiteytyminen edellyttää, että fosforin, ammoniumtypen ja magnesiumin pitoisuudet ovat riittävän korkeita ja keskenään sopivissa moolisuhteissa. Lisäksi prosessi vaatii emäksisen ympäristön, tyypillisesti pH-alueella 8–10. Jätevesisovelluksissa pH:ta nostetaan yleensä kemiallisesti esimerkiksi natriumhydroksidilla, hiilidioksidin poistolla (CO₂-strippaus) tai ilmastuksella. Lämpötila vaikuttaa kiteytymisnopeuteen ja kiteiden ominaisuuksiin, ja struviitin muodostumista on havaittu laajalla lämpötila-alueella. Kirjallisuuden mukaan optimaaliset prosessiolosuhteet saavutetaan tyypillisesti noin 20–25 °C lämpötilassa ja pH:ssa lähellä arvoa 9. (González-Morales et al. 2021)

Jätevesiprosesseissa struviitin muodostuminen voi tapahtua hallitsemattomasti esimerkiksi putkistoihin, pumppuihin ja venttiileihin, mikä aiheuttaa käyttö- ja kunnossapitohaasteita. Tästä syystä struviitin kiteytymistä pyritään usein estämään prosessilaitteistossa. Toisaalta hallittu struviitin kiteytys mahdollistaa fosforin, typen ja magnesiumin talteenoton erillisenä kiinteänä tuotteena. Struviitin saostaminen jätevirroista on kasvavan mielenkiinnon kohteena.

Struviittia voidaan kiteyttää useista jätevesipuhdistamon sivuvirroista. Tyypillisiä kohteita ovat lietteenkäsittelyn yhteydessä syntyvät rejektivedet, mädätetty liete ja mädätyksen rejektivesi. Lisäksi struviitin muodostaminen on mahdollista suoraan biologisen fosforinpoiston lietteestä. Biologisen fosforinpoiston yhteydessä fosfori on sitoutunut mikrobibiomassaan, ja sopivissa olosuhteissa se voidaan vapauttaa nestefaasiin ja saostaa struviitiksi. Kuvassa 1 on esitetty BioP-prosessi ja siihen liitetty kokeellinen järjestely struviitin saostamiseksi. Fosforipitoisia jakeita on BioP-prosessissa ja mädätysprosessissa useassa kohdassa. BioP-Rec-hankkeessa on kiteytetty struviittia biologisen fosforinpoiston palautuslietteestä, jossa fosforipitoisuus on ollut suurin (punainen nuoli).



Kuva 1. Struviitin kiteytys koelaitteistolla eri jakeista.

BioP-Rec-hankkeessa struviitin kiteytystä tarkasteltiin erityisesti biologisen fosforinpoiston palautuslietteestä, jossa fosforipitoisuus oli suurempi kuin muissa prosessivirroissa. Palautuslietteestä kiteytettäessä keskeinen haaste on fosforin vapautuminen lietteestä nestefaasiin ennen kiteytystä. Tämä edellyttää lietteen vanhentamista tai muuta käsittelyä, jotta fosfori vapautuu liukoiseen muotoon nestefaasiin.

Euroopassa struviitin talteenotto on yleistynyt osana jätevesien ravinnekierrätystä, ja useita täyden mittakaavan laitoksia on toiminnassa erityisesti biologista fosforinpoistoa hyödyntävissä prosesseissa. Suomessa struviitin kiteytystä ei toistaiseksi ole otettu laajamittaisesti käyttöön, mikä liittyy osittain biologisen fosforinpoiston rajalliseen käyttöön yhdyskuntajätevesipuhdistamoissa. (Lehtoranta et al. 2021)

Arvioiden mukaan vuonna 2020 EU:ssa struviittina otettiin talteen 1000 tonnia fosforia, josta suurin osa tuotettiin Hollannissa (35–43 %), Belgiassa (16–20 %) ja Saksassa (15 %). Muyes:n et al. (2020) tutkimuksessa analysoitiin 24 eri struviittituottajan näytteiden raskasmetallipitoisuuksia. Pitoisuudet olivat selvästi alle lannoitelaissa sallittujen rajojen ja usein jopa alle havaitsemisrajojen. Suurin osa tutkituista taudinaiheuttajista ja indikaattoriorganismeista oli vähäisessä määrin läsnä analysoiduissa struviittinäytteissä. (Muys et al. 2020)

1.3 Fosforin vapautuminen lietteestä ennen struviitin kiteytystä.

Kun struviittia muodostetaan suoraan biologisen fosforinpoiston palautuslietteestä, keskeinen prosessivaihe on fosforin vapautuminen lietteestä nestefaasiin. Biologisessa fosforinpoistossa fosfori on sitoutunut mikrobibiomassaan pääasiassa polyfosfaattina, eikä se ole suoraan hyödynnettävissä kiteytysprosessissa ennen kuin se on vapautunut ortofosfaatiksi liukoiseen muotoon.

Fosforin vapautuminen tapahtuu anaerobisissa olosuhteissa, joissa fosforia varastoivat mikro-organismit (PAO) luovuttavat solunsisäisiä polyfosfaattivarastojaan ympäröivään vesifaasiin. Tämä ilmiö on biologisesti hallittu prosessi, mutta luonnollisesti tapahtuessaan se on hidas ja voi kestää useita päiviä tai jopa viikkoja. Tästä syystä fosforin vapautuminen lietteestä muodostaa palautuslietteestä toteutettavan struviitin kiteytysprosessin ajallisesti rajoittavan vaiheen.

Fosforin vapautumista voidaan tehostaa lisäämällä lietteeseen helposti mikrobien hyödynnettävissä olevaa orgaanista ainesta, kuten etikkahappoa, sokeria tai melassia. Orgaanisen aineen lisäys aktivoi PAO-mikrobit ja käynnistää polyfosfaattien hajoamisen. Samanaikaisesti orgaanisen aineen hajoaminen voi alentaa lietteen pH:ta, mikä edistää kemiallisesti sitoutuneen fosforin liukenemista vesifaasiin. Näin fosforin vapautuminen voi tapahtua sekä biologisten että kemiallisten mekanismien kautta. (Mikola 2023)

Fosforin vapautumista lietteestä voidaan edistää myös fysikaalisilla käsittelymenetelmillä. Ultraääntä on tutkittu keinona tehostaa fosforin vapautumista anaerobisissa olosuhteissa, ja matalaintensiteettisen ultraäänen on havaittu lisäävän PAO-mikrobien fosforinluovutusta (Xie B., Wang L. ja Liu H. 2008 sekä Wen et al., 2024). Käsittelyn tehokkuus riippuu käytetystä energiatihedystä ja käsittelyajasta, ja liian voimakas käsittely voi vaurioittaa mikrobibiomassaa tai hajottaa lietteen rakennetta haitallisesti.

Myös pH:n merkittävä alentaminen tai nostaminen voi edistää fosforin vapautumista lietteestä. (Deng et al. 2024). Äärimmäiset pH-olosuhteet kiihdyttävät sekä biologista että kemiallista hajoamista, mutta niiden soveltuvuutta käytännön jätevesiprosesseihin rajoittavat kemikaalien tarve, prosessiturvallisuus sekä kustannukset.

BioP-Rec-hankkeessa fosforin vapautumista lietteestä tarkasteltiin useilla eri menetelmillä, ja tavoitteena oli löytää käytännössä toteuttamiskelpoisia keinoja, joilla fosforipitoisuus saadaan nostettua riittävän korkeaksi struviitin kiteytystä varten. Fosforin vapautumisen tehokkuus todettiin keskeiseksi tekijäksi sekä struviitin saannon, että prosessin toimivuuden kannalta.

1.4 Kaupalliset struviitin kiteytystekniikat

Struviitin hallittuun kiteytykseen on kehitetty useita kaupallisia prosesseja, joita hyödynnetään erityisesti biologista fosforinpoistoa käyttävillä jätevedenpuhdistamoilla sekä biokaasulaitoksilla. Tekniikat perustuvat pääosin magnesiumammoniumfosfaatin kemialliseen saostumiseen ravinnepitoisista sivuvirroista, kuten mädätetystä lietteestä, mädätyksen rejektivedestä tai biologisen fosforinpoiston yhteydessä syntyvistä virroista.

Kaupallisille struviitin kiteytystekniikoille on yhteistä, että prosessissa säädetään liuoksen pH:ta ja lisätään magnesiumia siten, että struviitin muodostumiselle suotuisat olosuhteet saavutetaan. pH:n nostaminen toteutetaan tyypillisesti ilmastuksella, hiilidioksidin poistolla tai kemiallisesti emäksillä, kuten natriumhydroksidilla. Magnesiumia lisätään yleisimmin liukoisina magnesiumsuoloina tai magnesiumhydroksidina. Prosessien erot liittyvät erityisesti käsiteltävään virtaan, reaktorirakenteeseen, saostuksen hallintaan sekä lopputuotteen erotus- ja puhdistusmenetelmiin.

Euroopassa yleisimmin käytössä olevia struviitin kiteytystekniikoita ovat AirPrex®, ANPHOS®, NuReSys®, Pearl® ja Phosphogreen™. Näitä prosesseja sovelletaan pääasiassa mädätetylle lietteelle, mädätyksen rejektivedelle tai biologisen fosforinpoiston jälkeisille sivuvirroille. Prosessien tekniset ratkaisut ja käyttökohteet eroavat toisistaan, mutta niiden tavoitteena on fosforin talteenotto hallitussa muodossa sekä ei-toivotun struviitin kertymisen ehkäisy prosessilaitteistossa.

Osa kaupallisista prosesseista perustuu leijukerrosreaktoreihin, joissa struviitti kasvaa hallitusti kiteisiksi rakeiksi. Tällöin saadaan tasalaatuinen lopputuote, joka on helppo erottaa vesifaasista. Toisissa ratkaisuihin struviitti muodostuu hienojakoisempana sakkana, joka edellyttää erillistä suodatus- tai laskeutusvaihetta. Prosessivalinta vaikuttaa siten sekä investointikustannuksiin että lopputuotteen ominaisuuksiin.

Kaupallisten struviitin kiteytystekniikoiden soveltuvuutta määrittävät erityisesti käsiteltävän virran fosfori- ja ammoniumpitoisuudet, prosessin kuormitus, tilavaatimukset sekä laitoksen olemassa oleva prosessikokonaisuus. Useimmille tekniikoille on esitetty vähimmäisfosforipitoisuuksia, joiden alapuolella prosessin tekninen ja taloudellinen toimivuus heikkenee.

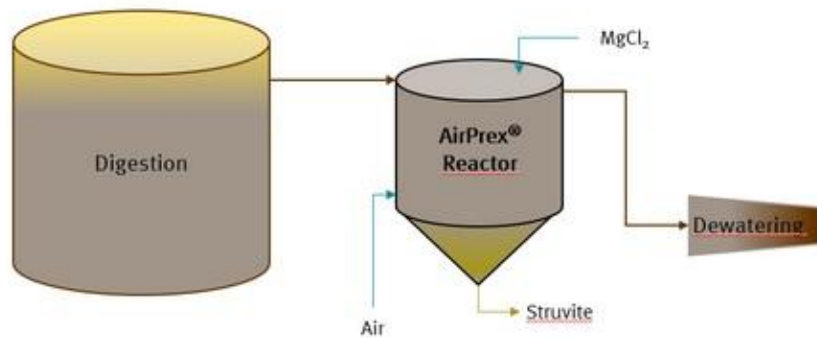
BioP-Rec-hankkeessa kaupallisia struviitin kiteytystekniikoita tarkasteltiin kirjallisuuden ja saatavilla olevien prosessikuvausten perusteella. Tarkastelun tavoitteena oli muodostaa yleiskuva eri tekniikoiden toimintaperiaatteista ja niiden soveltuvuudesta biologisen fosforinpoiston yhteyteen, erityisesti tilanteissa, joissa struviittia pyritään kiteyttämään suoraan jätevesilietteestä tai sen sivuvirroista.

Eri struviitin kiteytystekniikoiden yhteenvedot on esitetty taulukossa 2, jonka jälkeen tekniikoita on esitetty yksitellen tarkemmin.

Taulukko 2. Suurimpia struviittitoimijoita maailmalla

Prosessi	Kohde	pH:n nosto	Mg-kemikaali
AirPrex	mädätetty liete	Hiilidioksidi-strippaus	Mg-suoloja
ANPHOS	mädäte/jätevesi	ilmastus	Mg(hydr)oksidi
NuReSys	mädäte/vedenpoiston jälkeen	ilmastus, NaOH	Mgkloridi
Pearl®	ennen mädätystä/mädätyksen rejekti	NaOH	Mgkloridi
Phosphogreen™	mädätyksen rejekti	ilmastus, NaOH	Mgkloridi
Phospag	teollinen effluentti, lietteen rejekti	happi-ilmastus	Mgoksidi/ Mghydroksidi

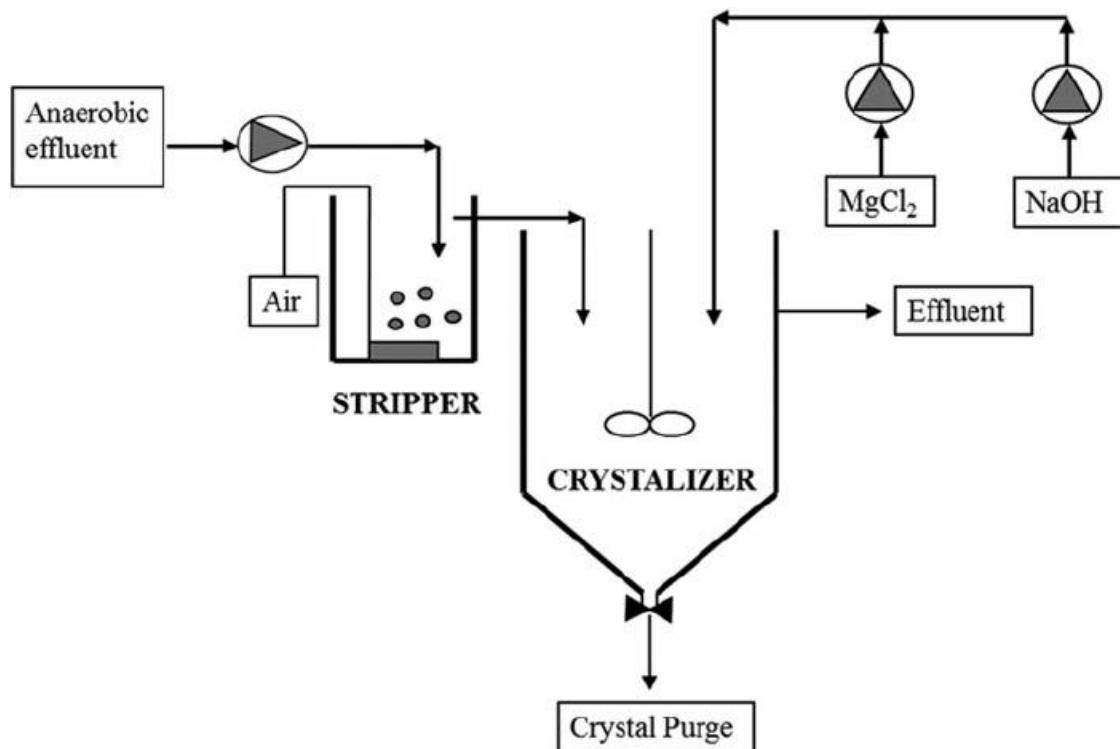
AirPrex-prosessissa mädätetty liete johdetaan reaktoriin, missä se altistuu hiilidioksiditriippaukselle ilmastuksen kautta. CO_2 nostaa pH:ta. Samanaikainen magnesiumsuolojen lisäys johtaa magnesiumammoniumfosfaatin muodostumiseen ja saostumiseen. (CNP Cycles) Prosessikuva on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. AirPrex-prosessi. (CNP Cycles)

ANPHOS-sovellus sopii kaikille jätevesille, joissa fosforitaso on yli 50 mg/l. Peruseriaate prosessissa on jäteveden ilmastus, mikä nostaa pH:ta. Magnesium(hydr)oksidin lisäämisen jälkeen ortofosfaatti reagoi ammonium- ja magnesiumionien kanssa muodostaen magnesiumammoniumfosfaattia tai magnesiumkaliumfosfaattia. Reaktion jälkeen struviitti saostetaan, pestään ja kuivataan. Tuote on valmis maanviljelyksen lannoitteen korvaajaksi. (Colsen International)

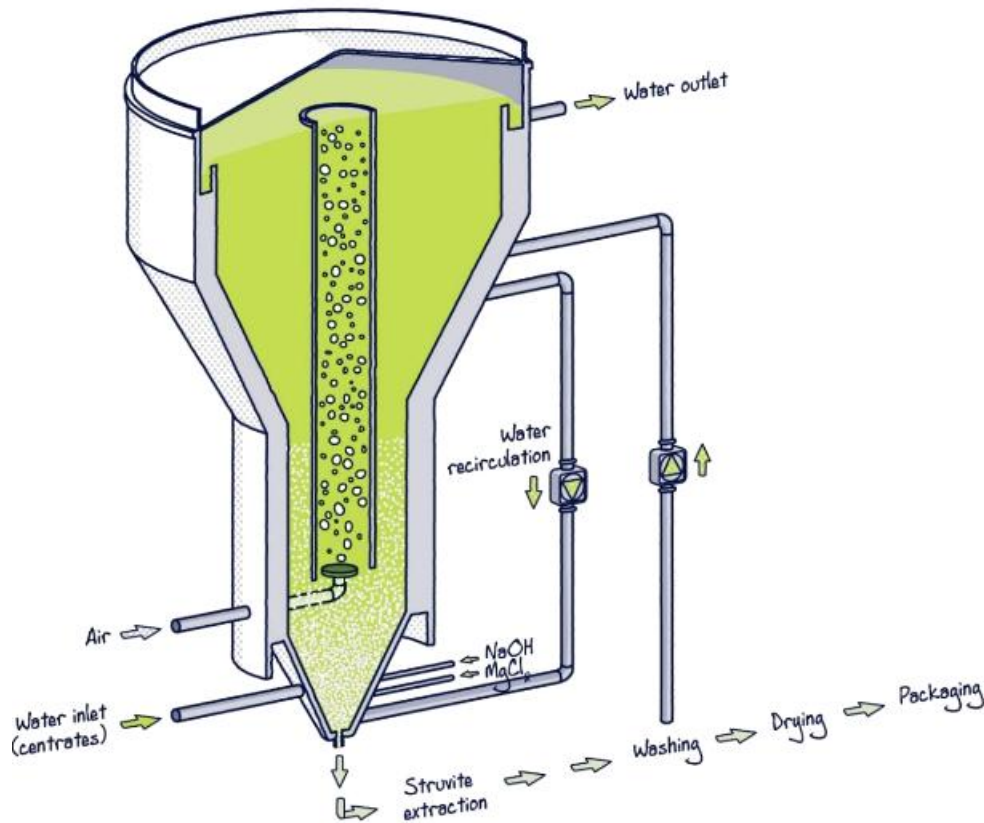
Kuvassa 3 on esitetty NuReSys-teknikka, jossa reaktoriin syötetään magnesiumkloridia ja syötteenä voidaan käyttää niin mädätettä kuin BioP-prosessin käynyttä jätevesilietteen rejektiä. Nostettaessa pH:ta käytetään ilmastusta tai lipeää. (Nuresys)



Kuva 3. NuReSys-tekniikka (Nuresys)

Ostaran Pearl-prosessi perustuu kontrolloituun kemialliseen saostukseen leijukerosreaktorissa, joka ottaa talteen struviitin erittäin puhtaina kiteisinä pelletteinä. Ravinnepitoiset virrat sekoitetaan magnesiumkloridiin ja tarvittaessa natriumhydroksidiin ja syötetään sitten Pearl-reaktoriin, jossa alkaa muodostua pienhiukkasia tai struviitin siemeniä. Yhdyskuntajätevedenpuhdistamossa jopa 90 prosenttia fosforista ja 40 prosenttia ammoniakkikuormasta saadaan poistettua lietteenpoistonesteestä tätä prosessia käyttäen ja tuloksena saatua tuotetta markkinoidaan kaupallisena lannoitteena nimeltä Crystal Green. (Eliquo)

Phosphogreen -tekniikassa effluentin fosforipitoisuuden vähimmäisarvo prosessin teknisen ja taloudellisen elinkelpoisuuden kannalta on 70 mg/l. Jätevesilinjalla on siis usein tarpeen tehdä biologinen fosforinpoisto. (SUEZ Group) Toimintaa on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Phosphogreen-tekniikka (SUEZin esite)

PHOSPAQ-prosessi poistaa biologisesti hajoavaa COD:ta, fosfaattia ja ammoniumia jätevedestä. Hapen avulla COD muuntuu biologisesti uudeksi biomassaksi ja hiilidioksidiksi. Lisäämällä magnesiumoksidia tai -hydroksidia, fosfaatti ja ammonium saostuvat struviitiksi pH:ssa 8,2–8,3. Struviittirakeet poistetaan vesifaasista, ja ne ovat valmiita maatalouskäyttöön. Struviitti täyttää EU:n lannoitestandardeja. PHOSPAQ-prosessi vaatii seuraavanlaiset effluentti olosuhteet: sisään tuleva fosfaatti > 50 mg/l, fosforikuorma > 100 kg P/d, ammoniumin määrä 200 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. (Paques)

Muita struviitin kiteytystekniikoita maailmalla ovat Phosnix, Seaborne, Multiform. Multiform kehitettiin alun perin kiteyttämään struviittia sikalan jätevesistä ja sitä on jatkokehitetty toimimaan maitotilojen jätevesissä (Oilmonster). Nykyään sitä hyödynnetään myös kunnallisille jätevesille (Jeyanayagam et al. 2012).

1.5 Struviitin saostus elektrokoagulaatiolla

BioP-Rec-hankkeessa struviitin elektrokoagulaatiota tarkasteltiin kirjallisuuden sekä ostopalveluna teetettyjen laboratoriomittakaavan kokeiden perusteella. Tarkastelun tavoitteena oli arvioida menetelmän soveltuvuutta fosforin talteenottoon biologisen fosforinpoiston yhteydessä sekä verrata sen toimivuutta muihin struviitin saostusmenetelmiin.

Elektrokoagulaatio on sähkökemiallinen veden ja jäteveden käsittelymenetelmä, jossa saostukseen tarvittavat metalli-ionit tuotetaan suoraan liuokseen elektrodikanteista sähkövirran vaikutuksesta. Menetelmää on tutkittu ja kehitetty vaihtoehtoisena tai täydentävänä tekniikkana perinteiselle kemialliselle koaguloinnille, joka perustuu rauta- ja alumiinipohjaisten saostuskemikaalien, kuten rauta- ja

alumiinisulfaattien, käyttöön. Elektrokoagulaatiossa koagulantti muodostuu prosessissa paikallisesti, mikä vähentää erillisten kemiallisten saostuskemikaalien tarvetta ja mahdollistaa erilaisten jätevesien käsittelyn ilman nestemäisten kemikaalien annostelua. Menetelmää on tarkasteltu erityisesti yhdyskunta- ja teollisuusjätevesien käsittelyssä sekä ravinteiden, kuten fosforin, poistossa ja talteenotossa.

Suomessa menetelmää ravinteiden talteenottoon ja jakeiden puhdistukseen ovat kehittäneet Outotec Oyj ja Kiertä Ympäristöpalvelut Oy. Elektrokoagulaatiomenetelmän etuina on esitetty muun muassa laitteistojen kompakti koko, kemikaalien varastoinnin vähäinen tarve sekä mahdollisuus prosessin automatisointiin sekä hajautetun käytön mahdollisuus ja toimivuus kylmillä vesillä. Menetelmän soveltuvuutta rajoittavat kuitenkin energiankulutus, elektrodimateriaalien kuluminen sekä prosessin skaalaus täyteen mittakaavaan. Lisäksi struviitin muodostumiseen vaikuttavat voimakkaasti virrantiheys, käsittelyaika sekä liuoksen ravinnesuhteet, mikä edellyttää huolellista prosessinhallintaa. (Kuokkanen et al. 2013). (Huoltovarmuusorganisaatio 2020).

Struviitin muodostumisen kannalta elektrokoagulaatiota voidaan soveltaa siten, että prosessissa syntyvät olosuhteet mahdollistavat magnesiumammoniumfosfaatin saostumisen. Sähkökemiallisessa järjestelmässä liuoksen pH voi nousta katodireaktioiden seurauksena, mikä edistää struviitin kiteytymistä ilman erillistä kemiallista pH:n säätöä. Menetelmä struviitin saostuksessa edellyttää magnesiumanodin käyttöä, jonka käyttökulut voivat nousta suuriksi. Samoin suurten jätevesimäärien käsittelyyn investointikustannukset voivat nousta suuriksi.

Tutkimuksissa (Cusick et al. 2011, Kolehmainen 2013, Rajaniemi, 2020) elektrokoagulaatiolla on saavutettu korkeita fosforinpoistotehokkuuksia ja muodostuneen struviitin puhtauden on raportoitu olevan hyvä. Menetelmän pitkäaikaisvaikutuksia, lopputuotteen ominaisuuksia sekä vertailua kemialliseen ja biologiseen saostukseen on kuitenkin toistaiseksi tutkittu pääosin laboratorio- ja pilot-mittakaavassa.

Cusick et al. (2011) käyttivät bioelektrokemiallista menetelmää struviitin kiteyttämiseen elektrolyysin avulla. Menetelmässä struviitti kiteytyi katodille yksikammiossa, mikrobisessa elektrolyytisessä saostamiskennossa (MESC, microbial electrolysis struvite-precipitation cell). Sen toiminta perustuu mikro-organismeihin, jotka muuttavat orgaanista ja epäorgaanista ainesta sähkövirraksi. Struviitin saostaminen on mahdollista myös vesielektrolyysikennossa, mutta tällöin energiankulutus on huomattavasti suurempaa ja prosessi vaatii jalometallikatalyytteja kuten platinaa. Mikrobisessa kennossa elektrolyysikennon energiankulutus on alhaisempaa, eikä siinä vaadita jalometalleja. Cusick et al. arvioivat menetelmän toimivuutta tarkkailemalla liuoksen fosforipitoisuuden muutoksia. Menetelmällä saatiin poistettua 18–40 % liuoksen liukoisesta fosforista, joka saostui struviittina hyvällä energiatehokkuudella. Struviitin lisäksi menetelmässä syntyi vetykaasua. Tutkimuksen lopuksi todettiin, että menetelmästä saataisiin vieläkin tehokkaampi, jos syntyvä vetykaasu hyödynnettäisiin energiana. (Cusick et al. 2011 Kolehmainen 2013 mukaan)

Rajaniemi tutki vuonna 2020 jatkuvatoimista ja panostyypistä elektrokoagulaatiota struviitin kiteyttämisen sekä vertasi niitä kemialliseen saostukseen sekä synteettisellä että aidolla jätevedellä (turvesuon ojitusjätevesi). Päätulokset on esitetty taulukossa 3. Fosforinpoisto elektrokoagulaatiolla oli tehokkaampaa kuin kemiallisessa saostuksessa. Ammoniumia ei poistunut yhtä selvästi paremmin elektrokoagulaatiolla kuin kemiallisella saostuksella. Struviitin saantoon vaikutti varmasti prosessimuodon lisäksi synteettisen ja aidon jäteveden fosfaattipitoisuuden erot. Taloudellinen tarkastelu osoitti, että kemiallinen saostus oli taloudellisin tapa tuottaa struviittia verrattuna jatkuvatoimiseen ja panostyypiseen elektrokoagulaatioon.

Taulukko 3. Päätulokset Rajaniemen 2020 tekemästä jatkuvatoimisen ja panostoimisen elektrokoagulaation sekä kemiallisen saostuksen vertailusta.

	Jatkuvatoiminen elektrokoagulaatio		Panostoiminen elektrokoagulaatio		Kemiallinen saostus	
	Synt. jätevesi	Aito jätevesi	Synt. jätevesi	Aito jätevesi	Synt. jätevesi	Aito jätevesi
PO ₄ ³⁻ poisto [%]	74,50 %	77,80 %	93,60 %	89,70 %	71,60 %	74,40 %
NH ₄ ⁺ poisto [%]	51,50 %	64,10 %	79,40 %	56,10 %	62,50 %	60,90 %
Struviittisaanto [kg/m ³]	0,61	3,04	1,72	2,55	1,54	2,47

Viime aikojen struviitin elektrokoagulaatiotutkimusten mukaan fosforin maksimipoistotehokkuus on ollut 84–98 % ja typenpoistotehokkuus 79,4–94 %. Struviitin puhtaus oli tutkimuksissa 90–98,1 %. Virrantiheys, reaktioaika ja käsitellyn liuoksen molaarinen P:N-suhde ovat tärkeitä tekijöitä struviitin saostumisessa. Kemialliset analyysit ovat osoittaneet, että elektrokoagulaatioprosessissa muodostuva struviitti on laadultaan korkeatasoista, mutta sen vaikutusta kasvien tai muiden organismien kasvuun verrattuna kiteytettyyn struviittiin ei ole vielä tutkittu. (Rajaniemi 2021)

1.6 Muut fosforin talteenottomenetelmät

Struviitin kiteytyksen ja biologisen fosforinpoiston lisäksi jätevesistä ja jätevesilietteistä on kehitetty useita muita fosforin talteenottomenetelmiä. Näiden menetelmien tavoitteena on erottaa fosfori hallitussa muodossa siten, että se on mahdollista hyödyntää esimerkiksi lannoitteena tai raaka-aineena jatkojalostuksessa. Menetelmät eroavat toisistaan käsiteltävän materiaalin, prosessitekniikan sekä lopputuotteen ominaisuuksien osalta.

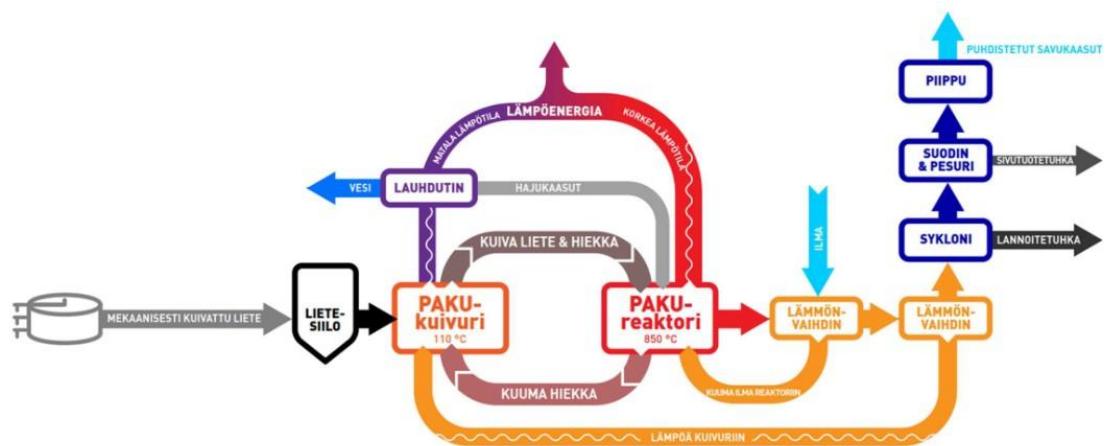
Yksi vaihtoehtoinen fosforin talteenottomenetelmä perustuu vivianiitin muodostumiseen. Vivianiitti on rautafosfaattimineraali, jota esiintyy yleisesti sekä aktiivilietteessä että mädätetyssä lietteessä. Vivianiitin saostus ei edellytä biologista fosforinpoistoa, ja fosfori sitoutuu rautaan kiteisessä muodossa. Vivianiitin talteenottoon on kehitetty muun muassa magneettiseen erotukseen perustuvia menetelmiä, joissa mädätetystä lietteestä erotetaan rautafosfaattipohjainen tuote. ViviMag-prosessi perustuu vivianiitin magneettiseen erotukseen mädätetystä lietteestä. (Lehtoranta et al. 2021). Menetelmän etuna on tekninen yksinkertaisuus, mutta lopputuotteen soveltuvuus maatalouskäyttöön riippuu muun muassa raudan määrästä ja fosforin liukoisuudesta.

Fosforia voidaan ottaa talteen myös kemiallisen jälkisaostuksen yhteydessä. Esimerkkinä tästä on jälkisaostukseen perustuva prosessi, jossa fosfori saostetaan vesifaasista alumiini- tai rautapohjaisilla kemikaaleilla, minkä jälkeen syntynyt sakka erotetaan ja käsitellään. Helsingin seudun ympäristöpalvelut HSY:n RAVITA-prosessissa fosfori otetaan talteen vesifaasista jälkisaostuksessa. Jätevesi käsitellään alumiinipohjaisella saostuskemikaalilla ja polymeerillä. Laskeuttamalla, flotaatiolla tai suodatuksella saadaan sakka (RAVITA-liete) talteen. Lieite kuivataan ja liuotetaan fosforihappoon, jolloin fosfori ja metalli tulevat liukoisiksi ja ne on mahdollista erottaa. Tämän jälkeen alumiini kierrätetään takaisin jälkisaostusosioon. RAVITA-prosessi on pilot-laitteistovaiheessa Viiknän jätevedenpuhdistamolla, kokoluokassa 1 000 AVL (asukasvastineluku). (Huoltovarmuusorganisaatio 2020)

Termisiin käsittelyihin perustuvat menetelmät muodostavat oman fosforin talteenottokokonaisuutensa. Pyrolyysissä jätevesilietteitä käsitellään korkeissa lämpötiloissa (500–700 °C) hapettomissa olosuhteissa, jolloin orgaaninen aines hajoaa ja jäljelle jää kiinteä hiilipitoinen tuote, jota voidaan käyttää maanparannukseen. Fosfori sitoutuu pääosin tähän kiinteään jäännökseen. Terminen käsittely edellyttää korkeaa kuiva-ainepitoisuutta ja merkittäviä energiapanoksia, mutta se mahdollistaa samalla haitallisten

orgaanisten yhdisteiden hajoamisen. Pyrolyysiin syötettävän lietteen kuiva-ainepitoisuus täytyy olla vähintään 80 %. (Ramboll/YM 2023)

Myös tuhkapohjaiset fosforin talteenottomenetelmät ovat kehittyneet viime vuosina. Näissä prosesseissa jätevesiliete poltetaan tai kaasutetaan, minkä jälkeen fosfori otetaan talteen syntyvästä tuhasta kemiallisin tai fysikaalisin menetelmin. PAKU-prosessi on suomalaisen Endev Oy:n suunnittelema jätelietteiden käsittelyyn tarkoitettu leijukerrostekniikan sovellus. Endevin PAKU-teknologialla fosfori saadaan talteen yhdyskuntalietteen tai biokaasulaitoksen mädätysjäännöksen tuhasta. Samalla haitalliset orgaaniset yhdisteet, kuten mikromuovit, lääkeainejäämät, virukset, palonsuoja-aineet ja hormonit tuhoutuvat termisessä käsittelyssä. Lopputuotetuhka sisältää fosforin ja kaliumin lisäksi myös muita ravinteita, kuten kalsiumia, magnesiumia, booria, rautaa, sinkkiä, kuparia ja mangaania. Tuhkaa syntyy noin 9 % lietteen määrästä. Tuhkaa voidaan käyttää suoraan metsälannoitteena, tulevaisuudessa ehkä myös peltolannoitteena. Ravinteiden lisäksi PAKU-teknikassa hyödynnetään myös yhdyskuntalietteen sisältämä energia. Lämpöenergiaa syntyy noin 1 MWh / lietetonni. PAKU-teknologiassa materiaali käy PAKU-kiertomassakuivurissa 110°C:ssa ja PAKU-reaktorissa (850°C). PAKU-prosessi on esitetty kuvassa 5. (Laasonen 2020)



Kuva 5. Yksinkertaistettu kuvaus PAKU-teknologiasta (Laasonen 2020)

1.7 Biopolymeerien käyttö fosforin saostuksessa

Biopolymeerejä, kuten selluloosaa, kitiiniä, tanniinia, ligniiniä ja tärkkelystä, voidaan jalostaa ja käyttää vesien käsittelyssä saostus- ja koagulaatiokemikaaleina. Ne ovat eliöiden tuottamia orgaanisia molekyylejä, joiden raaka-aineita saadaan esimerkiksi metsäteollisuuden, elintarviketeollisuuden ja vesiviljelyn sivuvirroista. Biopolymeerien etuja ovat biohajoavuus ja raskasmetallittomuus. Toisin kuin esimerkiksi ferrisulfaatti, biopolymeerit eivät myöskään muuta veden pH-arvoa. Biopolymeerejä on käytetty menestyksekkäästi yhdyskunta- ja teollisuusjätevesien käsittelyssä, sekä kaivosvesien käsittelyssä. Suomessa biopolymeerien kaupallinen saatavuus, tuotanto ja tunnettavuus ovat vielä vähäisiä. (Turunen et al. 2019)

Laajasti saatavilla olevia luonnollisia biopolymeerejä ovat agar, agaroosi, alginaatti, karrageeni, selluloosa, kitosaani, dekstraani, gelatiini, guarkumi, pektiini ja ksantaani. Niitä on viime vuosina otettu käyttöön jätevesienkäsittelyssä eri tarkoituksiin niiden hyvien ominaisuuksien, kuten joustavuuden, myrkyttömyyden, biologisen yhteensopivuuden ja biohajoavuuden takia. Kitiini, kitosaani ja selluloosa ovat luonnon yleisimpiä biopolymeerejä. Kitiinin ja kitosaanin johdannaisbiopolymeerit voivat adsorboida raskasmetalleja, väriaineita ja proteiinimolekyylejä (Sarode et al. 2018).

Kitosaania esiintyy hyönteisten kynsinauhoissa ja äyriäisten kuorissa. Hydrofobista kitosaania hyödynnetään mm. biokatalyytteinä jätevedenkäsittelyssä. (Russo et al. 2021) Kitiini uutetaan äyriäisten kuorista, jotka ovat merenelävien jalostusteollisuuden jätetuotteita. Se on runsaudeltaan selluloosan jälkeen toiseksi suurin biopolymeeri luonnossa ja se on runsain aminopolysakkaridi. (Thariyan 2018)

Suomen Ympäristökeskuksen (SYKE) ja Jyväskylän ammattikorkeakoulun (JAMK) hankkeessa ”Biopolymeerien hyödyntäminen vesienkäsittelyssä ja ravinteiden kierrättämisessä” tutkittiin useiden erilaisten kemiallisesti muokattujen biopolymeerien soveltuvuutta maatalouden valumavesien käsittelyyn laboratoriokokeilla. Kokeissa tarkasteltiin muun muassa kitiiniä, tärkkelystä ja tanniinia. Laboratoriokokeiden parhaiten toiminutta biopolymeeriä, kationisoitua tanniinia, kokeiltiin lisäksi maastotestauksessa. Maastokokeissa syntyneellä biopolymeerilietteellä tehtiin laboratoriomittakaavan kokeita, joissa seurattiin ravinteiden liukenemista biopolymeerilietteestä huoneenlämmössä sekä kylmissä olosuhteissa. Lisäksi lietteellä tehtiin ruukkukokeita. Ensimmäisissä laboratoriokokeissa tanniinilla ja kitosaanilla saatiin poistettua pelto-ojan vedestä parhaimmillaan noin 90–95 % veden kokonaisfosforipitoisuudesta ja sameudesta. Tärkkelyspohjaisilla biopolymeereillä poisto oli parhaimmillaan 65–80 %. Tarvaalan maastokokeiden perusteella paras puhdistustulos saatiin suurimmalla tanniinin annoksella (8 ml/l), jolloin sameuden reduktio oli keskimäärin 43 %, kokonaisfosforin 75 % ja fosfaattifosforin 50 %, vaihtelun ollessa kuitenkin suurta. Liukenemistestien perusteella ravinteiden liukenemista tapahtui enemmän kylmässä vedessä. Ruukkukokeiden mukaan kiinankaali ja ohra hyötyivät biopolymeeriliettekastelusta. Kasteluun käytetyt lietteet sisälsivät melko vähän kasveille käyttökelpoisessa liukoisessa muodossa olevaa tyyppiä ja fosforia. Ravinnesisällöltään biopolymeerilietteet jäivät reilusti alhaisemmaksi kuin tyyppillinen kastelulannoite. Kasvunlisäys on saattanut johtua myös jostain muusta kuin ravinteista. (Turunen et al. 2019)

2. Toteutetut kokeet, menetelmät ja tulokset

2.1 Alustavat struviitin valmistuksen kokeet

Taustaa ja tavoitteet

Syksyllä 2022 toteutettiin kaksiosainen koesarja, jonka tavoitteena oli selvittää biologisen fosforinpoiston palautuslietteen soveltuvuutta fosforin talteenottoon struviittina. Kokeissa tarkasteltiin erityisesti fosforin vapautumista palautuslietteestä nestefaasiin sekä vapautuneen fosforin saostamista struviitiksi magnesiumin ja typen lisäyksellä.

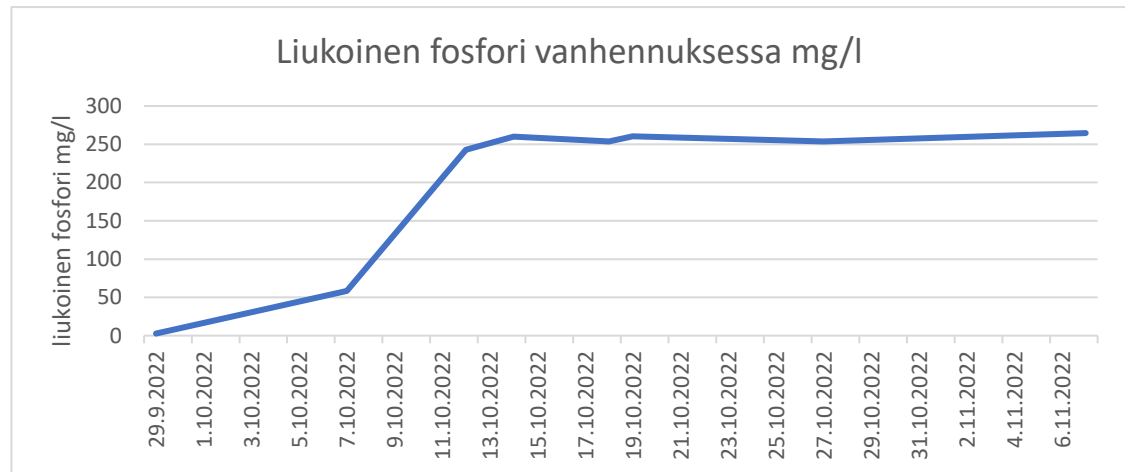
Huittisten jätevedenpuhdistamon prosessia ajetaan osan vuodesta biologisen fosforinpoiston (BioP) mukaisesti, jolloin fosfori sitoutuu biologisesti jätevesilietteeseen ja kemiallisten saostuskemikaalien käyttöä voidaan ajoittain välttää lähes kokonaan. Kun fosfori on sitoutunut lietteeseen biologisesti, se on periaatteessa hyödynnettävissä myöhemmässä vaiheessa esimerkiksi fosforin talteenoton kautta. BioP-prosessin aikana havaittiin puhdistamon tiivistämöllä fosforin vapautumista reaktiiviseen viiveeseen seurauksena. Tämä ilmiö on prosessin kannalta haitallinen, koska vapautunut fosfori voi kulkeutua edelleen purkuveteen ja edellyttää kemiallista jälkisaostusta lupaehtojen täyttämiseksi. Samalla ilmiö osoittaa, että fosfori voi vapautua lietteestä liukoiseen muotoon, mikäli olosuhteet ovat suotuisat. Kokeiden lähtökohtana oli selvittää, voidaanko tätä ilmiötä hyödyntää fosforin talteenotossa struviittina.

Osa 1: Fosforin vapautuminen palautuslietteestä konttimittakaavan kokeilla

Koeajoihin kerättiin Huittisten jätevedenpuhdistamolta palautuslietettä yhteensä kaksi IBC-kontillista, noin 2 000 litraa. Palautusliete otettiin suoraan selkeytyksen jälkeen ja siirrettiin noin 3 m³:n säiliöön, jossa sitä säilytettiin hapettomissa olosuhteissa yhteensä 39 vuorokauden ajan.

Kokeen aikana seurattiin liukoisen fosforin, typen, kemiallisen hapenkulutuksen (COD) sekä pH:n kehittymistä. Kokeen tavoitteena oli selvittää, missä ajassa ja missä määrin fosforia vapautuu biologisesta palautuslietteestä nestefaasiin ilman erillisiä kemiallisia tai fysikaalisia käsittelyjä.

Fosforin vapautuskokeista voitiin nähdä, että biologinen palautusliete vapauttaa fosforia hapettomissa olosuhteissa. Nestejakeen fosforipitoisuus kokeen alussa oli 2,68 mg/l ja kokeen lopussa 265 mg/l. Koe osoitti, että fosforia vapautuu runsaasti nestefaasiin. Fosfori vapautui vesifaasiin kahdessa viikossa, kuten kuva 6 osoittaa.



Kuva 6. Liukoinen fosfori nestefaasissa vanhennuksessa. Kokeiden kesto 39 vrk.

Osa 2: Struviitin talteenottokoe

Vapautumiskokeen päätyttyä toteutettiin struviitin talteenottokoe, jossa jatkettiin kahden 1 000 litran palautuslietemäärän käsittelyä. Lietteen oletettiin laskeutuvan siten, että nestefaasi erottuisi selkeästi, mutta näin ei tapahtunut. Tämän vuoksi kumpaankin IBC-konttiin lisättiin Huittisten jätevedenpuhdistamolla käytössä olevaa kationista polymeeriä (Kemira Superfloc C496 HMW), minkä jälkeen liete siirrettiin lieriön muotoiseen reaktoriin laskeutumaan.

Laskeutuksen jälkeen nestefaasi saatiin erotettua noin yhden IBC-kontillisen verran. Struviitin saostus toteutettiin tähän tarkoitukseen soveltuvalla pilot-mittakaavan laitteistolla, joka sisälsi sekoittimella varustetun reaktorin sekä saostusyksikön.

Vapautumiskokeesta saadusta liuoksesta saostettiin struviittia yhteensä 12 erää. Ensimmäisissä kolmessa 46 litran erässä magnesiumin lähteenä käytettiin 151 g 27-prosenttista magnesiumsulfaattiliuosta. Seuraavissa yhdeksässä erässä magnesiumin lähteenä käytettiin 110 g 53-prosenttista magnesiumhydroksidia. Typen lähteeksi lisättiin kaikissa erissä ammoniumsulfaattia 2,4 g erää kohden. pH säädettiin laimealla natriumhydroksidiliuoksella tasolle noin 9. Lietettä sekoitettiin vähintään kolmen tunnin ajan, minkä jälkeen sen annettiin laskeutua vähintään yön yli. Saostuksen jälkeen neste suodatettiin ja muodostunut sakka kuivattiin 40 °C lämpötilassa (kuva 6). Kokeiden aikana hallin lämpötila oli noin 10–15 °C.

Muodostuneen struviittisakan laatu analysoitiin kokeiden päätteeksi.

2.2 Saavikokeiden määrälliset ja laadulliset analyysitulokset

Fosforin pitoisuuden väheneminen nestefaasista

Saavikokeissa tyyppiä lisättiin suhteessa 1,01 fosforiin kaikissa kokeissa ja magnesiumhydroksidia suhteessa 2,5 fosforiin niissä erissä, jossa saostuksessa hyödynnettiin yksinomaan magnesiumhydroksidia. Ortofosfaattipitoisuus väheni liuoksesta keskimääräisesti 95,4 % ja kokonaistyyppi 74,8 %. Yhdestä 1 000 litran IBC-kontillisesta lietettä sakkaa saatiin noin 2 kiloa.

Struviittisakan analyysit

Ensimmäiset kaksi erää, joissa käytettiin fosforin saostukseen magnesiumsulfaattia ja suurempaa NaOH-annosta olivat visuaalisesti arvioiden likaisempia (saanto 260 g/92 L). Puhtaampaa sakkaa saatiin magnesiumhydroksidilla ja vähäisemmällä NaOH-annoksella seuraavilla 10 erällä, jolloin talteen saadun puhtaamman sakan määrä oli noin 780 g/460 L. Haasteena kokeissa oli liete, jota ei saatu täysin erotettua ylitteestä. Tämän parantamiseksi puolesta välissä kokeita otettiin käyttöön noin 19 cm korkuinen hiekkasuodatuspatja. Hiekkasuodatus vähensi kemiallista hapenkulutusta (COD) poistamalla orgaanisia aineita, mutta COD-pitoisuuden muutoksen arviointi oli haastavaa alkuperäisen lietteen suurten COD-pitoisuuksien vaihteluvälien vuoksi. Lietteiden heterogeenisyys vaikutti mittaustuloksiin ja COD:n määrä kontissa vaihteli välillä 607–15 550 mg/l.

Taulukosta 4 nähdään, että minkään MMM:n kansallisen lannoitelainsäädännön haitallisen aineen enimmäispitoisuus ei ylittynyt struviittikokeista talteenotetussa sakassa.

Taulukko 4. Saavikokeiden struviittisakkojen analyysituloksia ja MMM:n raja-arvot yksikössä mg/kg ka.

	MgSO ₄ ja suuri annos NaOH:ia	Mg(OH) ₂ ja pienempi annos NaOH:ia	Raja-arvot*
Ba	<10	<10	
Na	175	77	
K	8 952	4 906	
Ca	4 792	5 707	
Mg	106 248	170 469	
Mn	141	166	
Fe	5 887	1 933	
Cu	23	6	600
Zn	38	17	1500
Co	<1	<1	
Cr	6	9	300
Ni	1	1	70
P	114 097	95 300	
Al	1 023	439	
S	1 160	205	
Pb	9	40	100
Cd	<0,01	0	1,5
As	1	3	25
Sn	2	2	
Ag	1	1	
Hg	<0,1	<0,1	1

*<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2023/20230964> kohta 1C1. EPÄORGAANINEN PÄÄRAVINNELANNOITE



Kuva 6. Suodatettu ja uunissa (40°C) kuivattu sakka.

2.3 Muut haitalliset aineet

Kahdessa testatusta näytteestä havaittiin yleisesti vain vähäinen määrä haitta-aineita. Magnesiumsulfaatilla saostetusta näytteestä havaittiin pääosin korkeampia pitoisuuksia haitta-aineita, kuin magnesiumhydroksidilla saostetusta struviitista. Yhteensä havaittiin 10:tä eri epäpuhtautta ja 23 aineenvaihduntatuotetta. 16 rasvahapon havaitseminen näytteistä osoittaa, että rasvahapot sitoutuvat hyvin struviittiin. Keskeiset tulokset esitetään tässä lyhyesti ja tarkemmin [Renotechin raportissa](#).

Molemmilla magnesiumsulfaatilla sekä magnesiumhydroksidilla saostetussa struviittinäytteessä struviittia oli 90 %, magnesiumhydroksidia 4 % ja hiiltä 4 % massasta. Pelkästään magnesiumhydroksidilla saostetussa struviittinäytteessä puolestaan struviittia oli 75–76 %, magnesiumhydroksidia 23 % ja hiiltä 1 %. Ylimääräinen magnesiumhydroksidin annostelu johti sen liukenemattomuuteen sekä kertymiseen molempiin sakkoihin ja pH:n nostaminen edisti sen saostumista, sillä magnesiumhydroksidi saostuu pH:n ollessa yli 9. Lisäksi reagoidessaan emäksisen yhdisteen kanssa magnesiumsulfaatti muodostuu magnesiumhydroksidiksi. Magnesiumsulfaatilla saostetussa näytteessä oli myös enemmän lietettä mikä osaltaan lisäsi haitta-aineiden määrää näytteessä.

Pyrolyysin (He-atmosfääri) antamat kemiallisten yhdisteiden komponentit analysoitiin kaasukromatografia-massaspektrometrilla (GC-MS) ja vain magnesiumsulfaatilla saostetusta näytteestä löydettiin analysoitavia komponentteja. Magnesiumsulfaatilla saostetun näytteen Py-GC-MS-määityksessä löytynyt piikki 40, heksaanidioinihapon bis(2-etyyliheksyyli) ester, voi kertoa esimerkiksi muovinpehmentysaineen tai voiteluöljyn jäämästä. Piikki 41 eli 1,2-bentseenidikarboksylihapon dioktyyliesteri kertoo ftalaatista, eli muovin pehmittimenä, liuottimena tai stabilointiaineena käytetystä yhdisteestä. On merkillepantavaa, että

näitä ei löytynyt magnesiumhydroksidilla saostetusta näytteestä. Saostuskemikaalin vaikutusta haitta-aineiden liukenemiseen ja saostumiseen tulee tutkia tarkemmin.

Struviitin sisältämiä haitta-aineita selvitettiin nestekromatografia-massaspektrometrilla eli LC-MS-analyysillä. Molemmista näytteistä löytyi haitta-aineita, joskin magnesiumsulfaatilla saostetusta näytteestä löytyi useampia haitta-aineita ja yleisesti ottaen korkeammissa pitoisuuksissa.

Molemmista struviittinäytteistä havaittiin PFAS-yhdisteitä, antibioottina käytettyä erytromysiiniä sekä hyönteisten karkottamiseen tarkoitettua dietyylitoluamidia. Magnesiumsulfaatilla saostetusta näytteestä löytyi lisäksi verenpaine- ja turvotuslääkkeen hydroklooritiatsidin jäämiä. Hormonivalmisteiden ja monien muiden lääkeaineiden jäämiä ei havaittu kummastakaan näytteestä.

2.4 Pilot-laitteisto

BioP-Rec-hankkeessa ei ollut käytettävissä valmista pilot-mittakaavan laitteistoa struviitin kiteytyskokeiden toteuttamiseen. Tämän vuoksi hankkeessa suunniteltiin ja hankittiin erillinen pilot-laitteisto ostopalveluna.

Laitteiston suunnittelijaksi valittiin Sweco Oy, ja suunnittelutyö valmistui huhtikuussa 2023. Laitteiston kokoaminen ja asennus kilpailutettiin suunnitelmien valmistuttua toukokuussa 2023, ja asennustyön toteuttajaksi valittiin ETH Group. Laitteiston asennus saatiin päätökseen marraskuussa 2023, minkä jälkeen aloitettiin laitteiston koetestaukset ja käyttöönotto Huittisten jätevedenpuhdistamolla.

Pilot-laitteisto koostui korkeasta fosforin vapautumiseen tarkoitetusta lietesäiliöstä, lietteen laskeutukseen käytettävästä IBC-kontista, hiekkasuodattimesta nestejakeen puhdistamiseen sekä kiteytimestä struviitin saostusta varten. Lietteiden laskeutusta voitiin toteuttaa joko ilman polymeeriä tai lisäämällä biopolymeeriä tarpeen mukaan. Laitteisto oli toteutettu panostoisena, ja sen käyttö edellytti manuaalista operointia. Laitteistossa oli säätötaulu eri laitteiden ohjaamiseen sekä pH:n seurantaan, mutta esimerkiksi lisäaineiden automaattista annostelua ei ollut. Kuvassa 7 on esitetty laitteisto Huittisten Puhdistamolle asennettuna



Kuva 7. Struviitin kiteytyksen pilot-laitteisto. Vasemmalla takana lietteen vanhennussäiliö, vasemmalla edessä IBC-kontti lietteen laskeutukseen, oikealla edessä hiekkasuodatin ja oikealla takana kiteytin.

Hankkeen aikana havaittiin, että struviitin ja nestejakeen erottaminen oli keskeinen haaste pilot-mittakaavassa. Tämän vuoksi laitteistoon vuokrattiin erikseen painesuodatin struviitin talteenoton tehostamiseksi. Suodatuksesta huolimatta laitteisto vaati merkittävästi käsin tapahtuvaa operointia, ja prosessin eri vaiheiden seuranta perustui pääosin manuaalisiin havaintoihin.

Varsinaiset struviitin kiteytyksen pilot-kokeet käynnistettiin marraskuussa 2023 samaan aikaan, kun Huittisten jätevedenpuhdistamolla ajettiin biologista fosforinpoistoa. Koeajojen aikana keskityttiin pilot-laitteiston käytettävyyden arviointiin, struviitin kiteytymisen edellytysten tarkasteluun sekä suodatusmenetelmien toimivuuteen. Lisäksi seurattiin fosforin vapautumista palautuslietteestä ja sen vaikutusta kiteytysprosessiin.

Ensimmäisessä koeajossa yhdestä noin 1 000 litran erästä muodostui struviittia, mutta koko määrää ei saatu talteen, koska struviitin ja nestejakeen erotus osoittautui haasteelliseksi. Käytössä ollut suodatinpuski tukkeutui nopeasti, minkä seurauksena vain osa muodostuneesta struviitista saatiin erotettua. Toisen koeajon aikana havaittiin, että palautuslietteen liukoisen fosforin pitoisuus oli laskenut merkittävästi. Tämä johtui fosforinsaostuskemikaalien käyttöönotosta tulvatilanteen vuoksi, minkä seurauksena vanhentunut nestejakeen fosforipitoisuus jäi alle struviitin kiteytyksessä kirjallisuudessa esitetyn vähimmäistason, noin 70 mg/l.

Pilot-kokeissa havaittiin myös, että fosforin vapautumisen ja kiteytyksen toimivuus vaihteli palautuslietteen sakeuden ja ravinnepitoisuuksien mukaan. Kesäaikaan palautusliete oli tyypillisesti laihempaa kuin

loppusyksyllä BioP-ajon päättyessä, mikä vaikutti sekä kiteytyneen struviitin puhtauteen, että lietteen laskeutukseen liittyviin kokeisiin.

2.5 Koeajot pilot-laitteistolla

Syksyllä 2023 tehtiin ensimmäinen erä struviittia pilot-laitteistolla. Erään otettiin ¼ osa palautuslietettä ja loput fosforipitoisuudeltaan laihemmasta altaasta. Polymeeriä ei syötetty, vaan lietteen annettiin laskeutua luonnollisesti. Lisäaineina syötettiin magnesiumhydroksidia, ammoniumsulfaattia ja lipeää, jolla pH nostettiin 9:ään. Lähtötilanteessa erän liukoinen fosforipitoisuus oli 85,3 mg/l ja prosessin aikana fosforia poistui nestejakeesta 91,9 %. Seuraavien erien aikana vuonna 2023 saostuskemikaalien syöttö oli aloitettu, joten palautuslietteen fosforipitoisuus oli alle 50 mg/l eikä struviittia täten saatu kiteytettyä. Kirjallisuudessa struviitinsaostukseen vaadituksi fosforipitoisuudeksi on esitetty 70 mg/l.

Palautuslietteen pilot-kokeita jatkettiin vuonna 2024 erilaisilla magnesiumin ja typen lähteillä sekä erilaisilla Mg:P:N-suhteilla. Lietteen laskeuttamista IBC-kontissa testattiin muutamilla eri polymeereillä. Pilot-mittakaavassa polymeerien syöttöä arvioitiin aiempien kokeiden perusteella ja annosteltiin käsin. Pilot-mittakaavasta teolliseen mittakaavaan siirryttäessä tulee polymeerien käyttömääriä ja syöttöä optimoida, jotta ylisyöttö vältetään. Taulukossa 5 on esitelty yhteenvedona hankkeen aikana pilot-laitteistolla tehdyt kokeet, joissa struviittia saatiin kiteytettyä.

Taulukko 5. Toteutetut koeajot pilot-laitteistolla

eränro	jae	polymeeri	magnesium		typpi		sakka
2023				Mg:P		N:P	
ERÄ1	1/4 palautuslietettä	-	Mg(OH) ₂	3,5	ammoniumsulfaatti	1,6	saatiin
2024							
ERÄ5	palautusliete	biopolymeeri	Mg(OH) ₂	2,5	ei typentarvetta	-	lietettä seassa
ERÄ6	palautusliete	Kemira 496	Mg(OH) ₂	2,5	ei typentarvetta	-	205 g, lietettä seassa
ERÄ7	palautusliete	Suprofloc DPS	MgSO ₄	1,7	ammoniumsulfaatti	2	115 g, suht puhdasta
ERÄ8	palautusliete	Suprofloc DPS	MgSO ₄	1,7	ammoniakkivesi	2	92g
ERÄ9	palautusliete	Suprofloc DPS	Mg(OH) ₂	1	ei typentarvetta	-	vajaa 100 g, suht puhdasta
ERÄ10	palautusliete	Suprofloc DPS	Mg-kakku (hienonnettu)	2	ei typentarvetta	-	rauta värjäsi
ERÄ11	palautusliete	Suprofloc DPS	MgO (karkea)	2	ei typentarvetta	-	suodatusaasteita, Mg ei liuennut täysin

Pilot-kokeissa ortofosfaatti väheni nestejakeesta keskimäärin 91,9 % ja kokonaistyyppi 36,3 %. Saavikokeisiin verrattuna kokonaistypen määrä nestejakeessa väheni vähemmän, sillä pilot-laitteistolla tehdyissä kokeissa tyyppiä lisättiin suhteessa enemmän.

Taulukossa 6 esitetään Maa- ja metsätalousministeriön asetuksen 964/2023 luokan 1C1 mukaiset haitallisten aineiden pitoisuudet sekä hankkeessa analysoitujen struviittinäytteiden vastaavat pitoisuudet. Struviittisakkanäytteet analysoitiin Oulun yliopistolla ICP-OES (induktiivisesti kytketty plasmaoptinen emissio -spektroskopia) -tekniikalla. Ainoastaan ensimmäisessä erässä nikkelin määrä struviitissa ylitti MMM:n lannoiteasetuksen raja-arvot. Tämä johtui todennäköisesti laitteiston hitsausaumoista, joista käytön alkuvaiheessa oli liuennut nikkeliä lietteeseen. Huittisten Puhdistamolla nikkelin määrä jätevedessä ja lietteessä ei ylitä raja-arvoja eikä aiemmissa struviittikiteytyksen laboratorio- ja saavikokeissa nikkeliä ole havaittu vastaavina pitoisuuksina, joten voidaan olettaa kyseessä olevan laitteiston käyttöönottoon liittyvä yksittäistapaus. Nikkelin vapautumista ei tapahtunut enää seuraavissa koeajoissa. Myös kromia oli

ensimmäisessä erässä paljon, muttei yli raja-arvojen. Erä10 (mg-kakku) ja erä11 (MgO karkea) sisälsivät hieman enemmän haitta-aineita (arseeni, kromi, kupari ja sinkki) kuin muut erät. Myös erissä 6 (Mg (OH)₂) ja 8 (MgSO₄) oli vähän enemmän kuparia ja sinkkiä.

Taulukko 6. MMM:n asetuksen lannoitevalmisteista 964/2023 luokan 1C1. Epäorgaaniset pääravinnelannoitteet haitallisten aineiden enimmäispitoisuudet sekä pilot-kokeiden analysoitujen struviittinäytteiden haitallisten aineiden pitoisuudet.

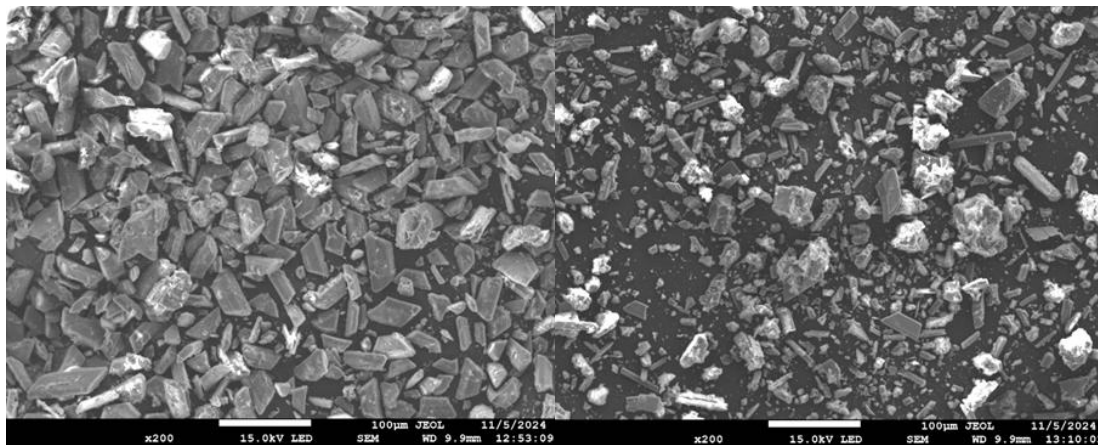
Haitalliset aineet	As	Hg	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Enimmäispitoisuus mg/kg kuiva-ainetta	40	1	1,5	300	600	100	70	1500
Erä1	0,806	ei mitattu	0,039	220	17,3	0,582	148	17,5
Erä6	1,08	0,07	0,07	5,27	41,6	4,36	0,96	61,3
Erä7	0,34	<0,04	0,02	2,25	11	2,04	0,31	16,8
Erä8	0,8	<0,04	0,04	2,54	22,8	2,03	0,5	31,9
Erä9	<1,25	ei mitattu	<0,048	1,89	12,1	0,423	2,01	20,3
Erä10	4,8	ei mitattu	0,087	13,5	22	10,6	11,4	55,5
Erä11	3,19	ei mitattu	0,097	8,23	43,6	5,17	7,55	71,1

Taulukossa 7 on esitetty näytteistä analysoidut alkuainepitoisuudet sekä struviitin saanto. Struviittisakkoihin puhdasta struviittia saatiin 65,5–96,8 % riippuen käytetystä magnesiumin lähteestä. Magnesiumin lähteenä magnesiumhydroksidin ja magnesiumsulfaatin välillä ei ollut oleellisia eroja. Mg-kakulla (Berner Chemicalsin magnesiumpitoinen sivuvirta) huonoin struviitin saanto johtui luultavasti mg-kakun sisältämistä liukenemattomista aineista. Loppu sakoista oli pääosin reagoimatonta magnesiumlähdeä ja hiiltä eli lietteen jäämiä. Hiilen määrän vaihtelu johtui lähinnä lietteen laskeutuksen onnistumisesta ja lietteen laatuvaihteluista. Tuloksia on esitetty tarkemmin kolmessa Oulun yliopiston raportissa erikseen [erän1](#), [erien 6–8](#) ja [erien 9–11](#) osalta.

Taulukko7. Pilot-laitteiston analysoitujen erien struviitti- ja hiilipitoisuudet, sekä muita asiaan liittyviä huomioita.

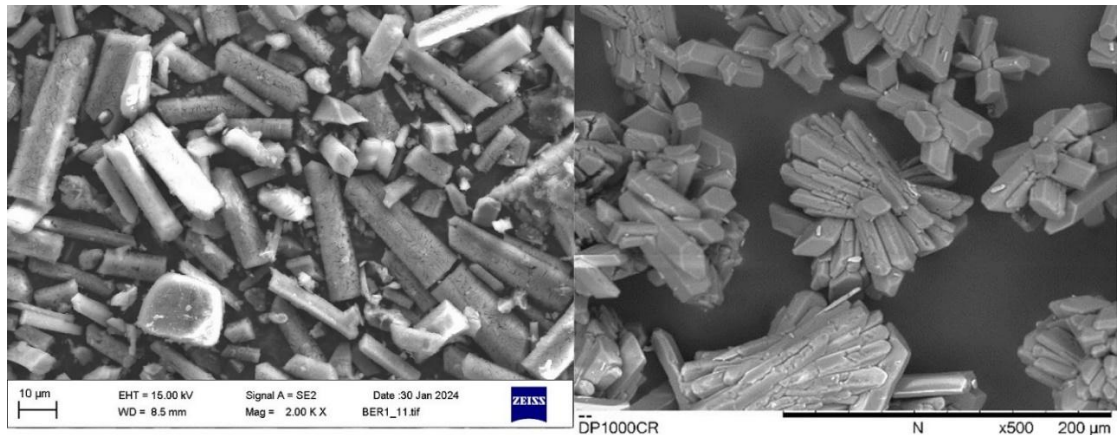
Erä	Mg-lähde	Mg:P	typpi	N:P	struviittia (XRF)	Mg(OH) ₂ (XRD)	hiiltä (alkuaineanalyysi)	HUOM
1	Mg(OH) ₂	3,5	amm.sulf	1,6	94,32 %	5,80 %	3,50 %	
6	Mg(OH) ₂	2,5	-		94,49 %	6,10 %	4,56 %	
7	MgSO ₄	1,7	amm.sulf	2	96,62 %		1,14 %	
8	MgSO ₄	1,7	amm.vesi	2	95,77 %		2,89 %	
9	Mg(OH) ₂	1	-		96,76 %		1,34 %	
10	Mg-kakku	2	-		65,51 %		5,44 %	rikkiä 3,3%, useita analysoimattomia yhdisteitä sisältäen mm. piitä, rautaa, kalsiumia ja rikkiä
11	MgO (karkea)	2	-		83,04 %		8,30 %	useita analysoimattomia yhdisteitä sisältäen mm. piitä, rautaa, kalsiumia ja rikkiä

Eristä teetettiin myös pyyhkäiselektronimikroskooppikuvia. Erien 9 ja 10 kuvat on esitetty kuvassa 8. Vasemmalla SEM-kuva erästä 9 ja oikealla erästä 10 samansuuruisista suurennoista. Erä 9 saostettiin magnesiumhydroksidilla ja puhdasta struviittia näytteestä oli 96,8 %. Erä 10 saostettiin Berner Chemicalsin tehtaan kiertotaloussakalla, josta puhdasta struviittia saatiin 65,5 %. Enemmän puhdasta struviittia sisältävästä erästä 9 otetusta SEM-kuvasta on havaittavissa selkeästi suurempia struviittikiteitä.



Kuva 8. Vasemmalla pyyhkäiselektronimikroskooppikuva erästä 9 ja oikealla erästä 10 samansuuruisesta suurennoksesta.

Struviittikiteitä ei saatu kasautumaan agglomeraateiksi, kuten kirjallisuudessa ja kuvassa 9 on esitetty. Kasautumista voisi saada aikaan käyttämällä siemenkiteitä, joita ei tässä hankkeessa ehditty testata. Struviittisakkojen agglomeraatio suuremmiksi flokeiksi myös koagulanttien ja/tai flokkulanttien avulla on mahdollista. Kationinen polymeeri, kuten polyDADMAC (polydiallyyliidimetyyliammoniumkloridi), joka toimii parhaiten pH ollessa 9, voisi olla sopiva vaihtoehto. Sen hyödyntämistä lannoitetuotteessa ei toistaiseksi ole tutkittu tarpeeksi eikä sen biohajoavuudesta ja ympäristövaikutuksista maaperässä ei ole tarkkaa tietoa. (Le Corre et al. 2007)



Kuva 9. Vasemmalla Oulun yliopiston analyyseistä saatu SEM (pyyhkäiselektronimikroskopia) -kuva kiteytetystä struviitista pilot-laitteistolta (erä1). Oikealla SEM-kuva struviitista kirjallisuudesta, VWR:ltä ostetusta näytteestä (Bianchi et al. 2020).

Haitta-aineanalyysissä tutkittiin kahta pilot-laitteistolla kiteytettyä struviittierää. Toinen oli saostettu käyttäen magnesiuminlähteenä magnesiumhydroksidia ja toinen magnesiumsulfaattia. Molemmista näytteistä löytyi useita per- ja polyfluorattuja alkyylä (PFAS) -yhdisteitä matalissa pitoisuuksissa. Analyysissä tutkittiin useita aineita, mm. lääkeaine diklofenaakkia löytyi molemmista näytteistä, mutta yleistä ibuprofeenia ei kummastakaan. Estrogeenihormonijäämiä löytyi magnesiumhydroksidilla saostetusta näytteestä. Molemmista näytteistä löytyi pieniä määriä glyfosaattia, joka on erittäin tehokas rikkakasvien torjunta-aine. Sen pitkäaikainen käyttö sekä mahdolliset ympäristö- ja terveysvaikutukset ovat nostattaneet huolta. Sen tunnetuimpana kaupanimenä on Roundup. Molemmista näytteistä löytyi myös aminometyylifosfonihappoa (AMPA) ja di(2-etyyliheksyyli) ftalaattia (DEHP). AMPA on glyfosaatin hajoamistuote, joka voi kertoa glyfosaatin laajamittaisesta käytöstä ja sen ympäristövaikutuksista. Sen hajoaminen on hidasta, mutta se on vähemmän myrkyllinen kuin glyfosaatti. DEHP taas on muovien pehmitin, joka toimii ympäristöön päästyään hormonitoimintaa häiritsevänä aineena ja voi kertyä ravintoketjuihin. Struviittiin haitta-aineet päätyvät hyödynnettävästä lietteestä. Saostusolosuhteet, pH sekä lipeän lisäys vaikuttavat haitta-aineiden saostumiseen lietteestä struviittiin. Saadut struviittisakat sisälsivät vain vähäisiä määriä haitta-aineita, osa jopa alle lannoitteiden tyypillisten määritysrajojen. Lisää haitta-aineanalyysien tuloksista voi lukea [Renotechin raportista](#).

2.6 Fosforin vapautumisen nopeuttaminen

Orgaanisten lisäaineiden lisääminen hiilen lähteeksi

BioP-Rec-hankkeessa toteutettiin palautuslietteen fosforin vapautumiskokeita, joiden tavoitteena oli selvittää erilaisten orgaanisten lisäaineiden vaikutusta fosforin vapautumiseen lietteestä sekä lietteen laskeutumisominaisuuksiin. Kokeet liittyivät struviitin kiteytyksen edellyttämään fosforin siirtymiseen biologisesti sitoutuneesta muodosta nestefaasiin.

Kokeissa tarkasteltiin sokerin, melassin ja etikkahapon käyttöä orgaanisen hiilen lähteenä fosforin vapautumisen edistämiseksi. Lisäaineet valittiin niiden saatavuuden ja aiemmassa kirjallisuudessa esitettyjen sovellusten perusteella. Kokeet toteutettiin panostoisina laboratoriomittakaavassa.

Kokeiden alkuvaiheessa fosforin vapautumisen havaittiin lisääntyvän orgaanisen lisäaineen syötön seurauksena. Kokeiden edetessä eri lisäaineiden väliset erot fosforin vapautumisen määrässä jäivät kuitenkin vähäisiksi. Etikkahappoa sisältäneissä kokeissa lietteen laskeutuminen oli havaintojen perusteella tasaisempaa verrattuna sokeria tai melassia sisältäneisiin kokeisiin. Melassia käytettäessä lietteen laskeutuvuus oli heikointa.

Kokeiden aikana havaittiin, että useamman orgaanisen lisäyksen vaikutusta fosforin vapautumiseen ei ehditty arvioida. Rajoitetun koeajan ja käytettävissä olleiden resurssien vuoksi kokeet toteutettiin vain yhdellä lisäyskerralla kutakin lisäainetta kohden.

Lisäksi hankkeessa suunniteltiin juurikasleikkeen käyttöä orgaanisena hiilen lähteenä palautuslietteen fosforin vapautumiskokeissa. Koetta ei kuitenkaan toteutettu, sillä juurikasleikkeen korkea kiintoaine- ja orgaanisen aineksen pitoisuus arvioitiin haasteelliseksi todellisessa jätevesiprosessissa hyödynnettäväksi.

Fosforin vapautumiskokeiden tuloksia hyödynnettiin pilot-mittakaavan struviitin kiteytyskokeiden suunnittelussa ja tulosten tulkinnassa. Kokeet antoivat viitteitä siitä, että orgaanisen hiilen lähteen valinnalla voi olla vaikutusta lietteen käsiteltävyyteen, mutta fosforin vapautumisen tehostamiseen liittyvät mekanismit edellyttävät lisätutkimusta.

Ultraäänikokeet

Myös ultraäänien vaikutusta palautuslietteen fosforin vapautumiseen testattiin (Xie & Liu 2011). Kuvassa 10 on esitetty Virtain puhdistamon PIPPURI-hankkeessa hankittu ultraäänilaitteisto, jota saatiin käyttää lietteen vanhennuksen testaamiseen.



Kuva 10 Ultraäänilaitteisto Virtain jätevedenpuhdistamolla. Edessä alhaalla Huittisten puhdistamolta tuotu palautuslietekomtti ja yläpuolella varoitusteipein merkitty ultraäänilaitte. Kuva: Julia Pihlavisto-Hakala.

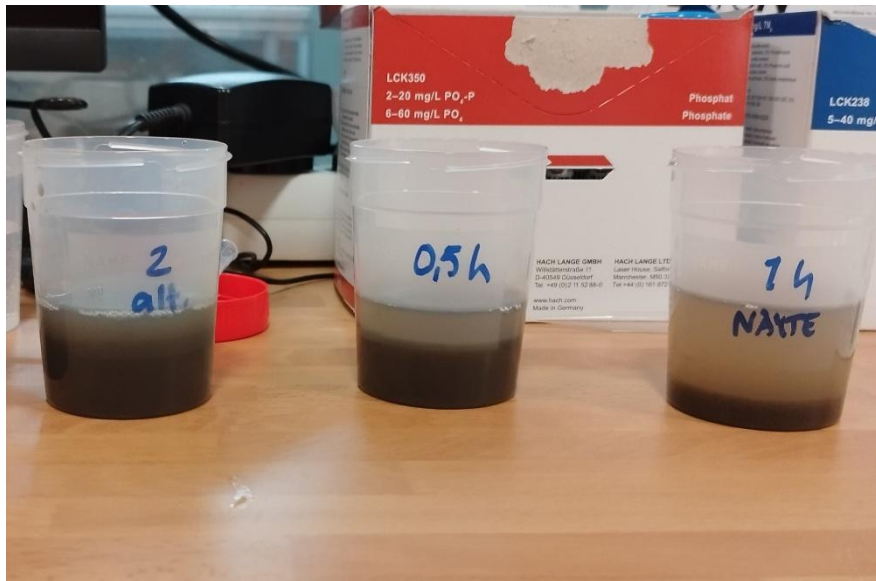
Syksyllä 2024 suoritettiin kolme yhden päivän koeajoa Virtain jätevedenpuhdistamolla. Kaksi ensimmäistä koeajoa olivat oppimiskokemuksia, jossa muun muassa selvitettiin ultraäänikäsittelyn sopivuus Huittisten puhdistamon palautuslietteen vanhentamiseen sekä etsittiin sopivaa laitteen tehoa käsittelyä varten. Kolmannella koeajokerralla tulokset vertautuivat kirjallisuuden teoriaan. Koeajo toteutettiin ultraäänen käsittelytaajuudella 20–40 kHz, laitteen tehon ollessa 400 W ja altistusajan 1–6 minuuttia. Kolmannen koeajon tuloksia on esitetty taulukossa 8. Ennen koeajon aloittamista liete oli vanhentunut noin 19 tuntia lietekommissa. 0-näyte otettiin sen jälkeen, kun lietettä oli kierrätetty laitteiston läpi ilman ultraääntä. Altistusnäyte tarkoittaa koko ajan ultraäänikäsittelyssä olevaa näytettä. Alkutehostus 1 h ja 3 h näytteet

otettiin nimensä mukaisen ajan jälkeen sivuun ja niiden annettiin vanheta luonnollisesti. Näin saatiin tietoa eri alkutehostuksen vaikutuksesta mikrobien fosforin vapautukseen. Todennäköisesti typen määrän vaihtelu johtuu näytteiden sisältämän COD:n vaikutuksesta mittaustulokseen.

Taulukko 8. Virtain ultraäänikoeajon 3/3 tulokset. Kaksi viimeistä riviä ovat 5 ja 12 vrk kokeiden aloituksesta, kun altistus oli jo lopetettu.

Altistusaika (min)	0-näyte		altistusnäyte		alkutehostus 1 h altistus		alkutehostus 3 h altistus	
	liuk. P mg/l	kok. N mg/l	liuk. P mg/l	kok. N mg/l	liuk. P mg/l	kok. N mg/l	liuk. P mg/l	kok. N mg/l
0,00	23,1	328,4						
1,50	24,3	alle 100	40,4	408,2				
3,00	29,5	-	51,5	424	50,7	396,2		
4,50	30,9	alle 100	63,7	-	56,5	100,6		
6,00	35,1	-	75,5	442	62,9	-	86,3	472
7,50	37,9	alle 75	82,1	-	70,3	350,85	86	-
9,00	39,7	-	120,4	445,2	77,7	-	99,1	478,5
	109,4	alle 50	201	157,95	188,8	-	208,2	-
	152,8	-	223	-	212,4	110,1	226,05	136,95

Ultraäänellä havaittiin olevan vaikutusta mikrobien fosforin vapauttamiseen. Heti ultraäänikäsittelyn jälkeen liukoisen fosforin määrä vesifaasissa oli noin 2-kertainen ja joitakin päiviä myöhemmin, kun liete oli lisäksi saanut vanhentunut luonnollisesti, noin 1,5-kertainen käsittelemättömään näytteeseen verrattuna. Optimaaliseen käsittelyaikaan vaikuttaa lietteen laatu, joka vaihtelee käsiteltävän jäteveden mukaan. Tässä kokeessa ei löydetty yhtä oikeaa käsittelyaikaa. Huomattavaa on, että liian pitkä altistusaika, näissä koeajoissa 7,5–9 minuuttia, hajottaa lietteen niin, että erillistä vesifaasia ei muodostu ja hajonnut kiintoaines haittaa fosforin ja typen mittaamista. Tämä on nähtävissä kuvassa 11, joka on otettu toisen koeajon aikana, jolloin näytteet otettiin 0,5 h kierrätetystä (altistusaika ultraäänelle 45sek) ja 1 h kierrätetystä (altistusaika ultraäänelle 90sek) lietteestä.



Kuva 11. 7,5 minuutin ultraäänikäsittelyn vaikutus palautuslietteeseen. Purkit vasemmalta: 7,5 min käsittely liete; 0,5 h alkutehostettu liete sekä 1 h alkutehostettu liete. Kuva: Julia Pihlavisto-Hakala.

Jo lyhyellä ultraäänikäsittelyllä saadaan tehostettua fosforin vapautumista lietteestä vesifaasiin. Ultraäänikäsittely voi olla yksi potentiaalinen ratkaisu lietteen vanhentamiseen, joka hankkeessa havaittiin palautuslietteen hyödyntämistä rajoittavaksi tekijäksi. Tutkimuksia jatketaan mahdollisuuksien mukaan jatkohankkeessa sekä suunnitellaan ultraäänien hyödyntämisen mahdollisuuksia suuremman panoskoon tai jatkuvatoimisen struviitin kiteytyksen yhteydessä. Kokeissa ei tutkittu ultraäänikäsittelyn vaikutusta mikrobeihin.

2.7 Biopolymeerit ja polymeerit

Biopolymeerien kuppikokeissa (2023) kokeiltiin Haarlan tanniinipohjaista HTH 25 biopolymeeriä, sekä kahta eri kitosaani-laatua, viskositeeteilla 5–20 mPa·s ja 200–600 mPa·s. Koska kitosaanit eivät liukene veteen, ne liuotettiin ensin 0,1 molaariseen suolahappoon lämmittämällä kahden tunnin ajan, minkä jälkeen lisättiin vettä niin, että kitosaanin pitoisuus oli 1 %. Suurempiviskositeettinen kitosaani ei liuennut suolahappoon kunnolla, mutta sen testaaminen oli mahdollista. Biopolymeereistä testattiin niiden fosforinpoistokykyä sekä vaikutusta lietteen laskeutumiseen. Huittisten puhdistamon vanhennettua palautuslietettä otettiin 2 dl, johon lisättiin 1 ml biopolymeeriä, sekoitettiin hyvin viiden minuutin ajan ja annettiin seistä viisi minuuttia.

Hankkeen aikana testattiin biopolymeerien lisäksi erilaisia saatavilla olevia perinteisiä synteettisiä hiilipohjaisia polymeerejä, niin jätevedenpuhdistamon palautuslietteen laskeuttamiseen kuin Emomyllyn rejektin flokkaamiseen ja laskeuttamiseen.

Oletuksena oli, että lietettä vanhentaessa liete painuu pohjalle ja nestefaasi nousee pintaan. Näin ei kuitenkaan selkeästi tapahtunut, joten lietteen erottamiseksi kokeiltiin laboratoriomittakaavassa laskeuttaa lietettä erilaisilla polymeereillä ja biopolymeereillä. Käytössä olleita polymeerejä olivat: kationiset Suproflow, Superflow 492 HMW, Superflow C496 HMW, Superflowin nonioninen N-100, Suprokemin anioniset A32.5, D35, A130, DF270 ja A25, Superflow C494HMW, SNF Finlandin kationiset FO 4290 SH, FO 4350 SH, FO 4440 SH ja FO 4490 SH, sekä biopolymeerejä: Betulium Xylocel, Vodonordic-PA17.5.2017 polyamiini, Chemigaten kationiset perunapohjaiset tärkkelyspolymeerit PrimePHASE 3525, PrimePHASE 3501, PrimePHASE 3545 ja PrimePHASE 2545C. Polymeeriä lisättiin desiin palautuslietettä noin 1 ml, sekoitettiin, kunnes flokkulaatiota

havaittiin ja annettiin laskeutua. Polymeerien toimivuudessa havaittiin vaihtelua, jotkut polymeerit eivät laskeuttaneet lietettä lainkaan, kun taas toiset laskeuttivat lietettä vähäisissä määrin. Nonioniset, anioniset polymeerit ja biopolymeerit eivät laskeuttaneet lietettä juuri ollenkaan, mutta kationiset laskeuttivat. Palautusliete oli suhteellisen sakeaa, eli tämä vaikutti osaltaan kiintoaineen laskeutumiseen. Kuvassa 12 on esitetty parhaiten toimineita polymeerejä.



Kuva 12. Parhaiten toimineet polymeerit Suproflow, Superflow C496HMW, Superflow C494HMW, FO 4290 SH, FO 4350 SH, FO 4440 SH ja FO 4490 SH laskeutuksen jälkeen sakeassa palautuslietteessä.

Biopolymeerien palautuslietteen laskeutus- ja fosforinsaostusominaisuuksista suoritettiin lisäkoetta eri biopolymeereillä kuin aiemmin. Kuvassa 13 esitetyt kitosaanit ja Haarlan tanniinipohjainen biopolymeeri laskeuttivat lietettä eivätkä juurikaan poistaneet fosforia. Suurempiviskositeettinen kitosaani poisti fosforista 3 %, pienempiviskositeettinen kitosaani 5 % ja tanniini 16 %. Biopolymeerien haluttiin saostavan fosforia mahdollisimman vähän, sillä se halutaan talteen struviittina. Kitosaanihiutaleet eivät liukene veteen, vaan jotta kitosaanin saa nestemäiseksi ja toimivaksi biopolymeerinä, tulee se liuottaa esim. etikkahappoon tai suolahappoon ja lämmittää. Siksi kitosaaneja ei testattu enää pilottimittakaavassa, sillä niiden hyödyntämistä teollisuussuuremittakaavassa arvioitiin liian hankalaksi. Koska palautusliete oli huomattavasti laihempaa kuin aiemmalla testikerralla, päätettiin testata myös aiemmin testattuja biopolymeerejä: Betulium Xylocel ja Votanordic-PA17.5.2017 polyamiini. Ne eivät laskeuttaneet lietettä.



Kuva 13. Haarlan tanniinilla, pienempi- ja suurempiviskositeettisella kitosaanilla saostetut palautuslietteet.

Kuvassa 14 on esitetty lietteet laskeutuksen jälkeen, kun polymeereinä käytettiin Kemiran polymeerejä 496 ja 492. Fosforia poistui polymeerillä 496 näytteestä 7 % ja polymeerillä 492 vain 3 %.



Kuva 14. Huittisten Puhdistamon laihemman palautuslietteet laskeuttamisen jälkeen. Polymeereinä puhdistamon prosessissa käytössä olevat Kemiran polymeerit Superfloc C496HMW ja Superfloc C492HMW.

Tanniinilla tehtiin lisäksi annoskokeet, jossa selvitettiin kuinka pienellä annoksella tanniinia palautusliete laskeutuisi. Palautusliete näissä kokeissa oli suhteellisen laihaa, joten 0,5 ml/l annoksella saavutettiin pienin järkevä ja toimiva lopputulos.

Kuvassa 15 on esitetty tuloksia syksyllä 2023 tehdystä polymeerikokeesta, jotka tehtiin palautuslietteen ollessa sakeampaa Huittisten puhdistamolla nykyään käytössä olevalla Superfloc C496HMW:lla, tanniinilla sekä Votanordicin FINFLOC-polymeerillä. Nämä kaikki toimivat suhteellisen hyvin sakeammallekin lietteelle.



Kuva 15. Sakeamman palautuslietteen flokkaaminen Haaran tanniini-biopolymeerillä, ja perinteisillä Votanordicin FINFLOC:illa ja Kemiran Superfloc C496HMW:lla.

Anionisia ja nonionisia polymeerejä, sekä kitosaania, FINFLOC:ia ja tanniinia kokeiltiin myös Emomylyn sikatilan biokaasulaitoksen rejektin laskeuttamiseen. Jae oli niin sakeaa, että mikään kokeiluista polymeereistä ei tehokkaasti flokannut ja laskeuttanut sitä. Jaetta oli alun perin tarkoitus testata struviitin kiteytyksen pilot-laitteistolle, mutta liukoisen fosforin määrä rejektissä ei ollut riittävän korkealla, jotta struviittia olisi saanut kiteytettyä. Liukoisen fosforin pitoisuus oli laboratoriotesteissä 19–35 mg/l, kun kirjallisuuden mukaan struviitinkiteytys vaatii selkeästi korkeamman fosforipitoisuuden, vähintään 70 mg/l.

Kesän 2024 lopulla palautusliete oli laihempaa. Tällöin tehtiin polymeerikokeita kationisuusjärjestyksessä pienimmästä suurimpaan esitetyillä SUPROKEM:n kationisilla BPS-, DPS-, FP6S- ja HPS-polymeereillä. Nämä polymeerit flokkasivat ja laskeuttivat lietettä. Samaan aikaan kokeillut Haaran HA3 25 ja HC25 myös flokkasivat ja laskeuttivat lietettä. SUPROKEMin polymeerit tukkivat näytteenkäsittelyssä suodattimen kenties liian suuren annostuksen vuoksi, joten liukoisen fosforin pitoisuutta ei voitu määrittää, mutta Haaran biopolymeerit vähensivät liukoisen fosforin määrää vain noin 5 %. Lisäksi tietyillä polymeereillä suoritettiin annoksen optimointiin liittyviä kokeita. Superfloc C496- ja Votanordicin FINFLOC-polymeerien optimiannokset olivat 0,04 g/l lietettä ja Haaran HTH 25:n 0,5 ml/l lietettä.

Yhteensä testattuja polymeerejä oli 35 usealta eri toimijalta. Oletuksena oli, että kationiset polymeerit toimivat, mutta anioniset ja nonioniset eivät. Tämä oletamus piti suhteellisen hyvin paikkansa. Kationiset polymeerit ovat käytännössä tehokkaimpia jätevesilietteellä, koska niiden varaukselliset ominaisuudet vastaavat lietteen negatiivisesti varautunutta kemiallista luonnetta. Kokeissa toimineet biopolymeerit eivät olleet huonompia kuin perinteiset polymeerit, vaikka näin usein luullaan. Taulukossa 9 on esitetty yhteenvedo onnistuneissa polymeeritesteissä käytetyistä polymeereistä.

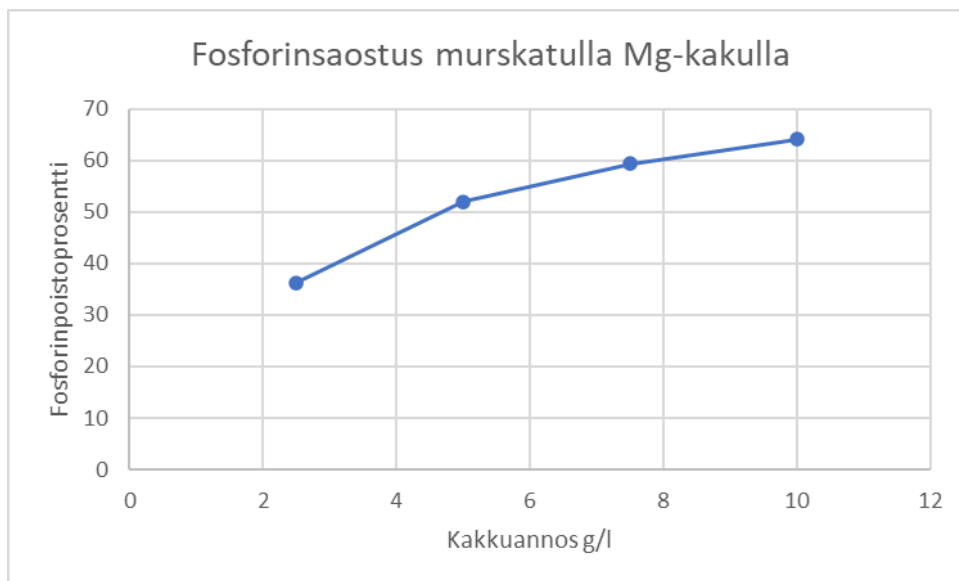
Taulukko 9. Yhteenvedo polymeereistä, jotka flokkuloivat ja laskeuttivat lietettä hyvin.

Lietettä flokkuloineet ja laskeuttaneet polymeerit	Lietettä flokkuloineet ja laskeuttaneet biopolymeerit
Suprofloc BPS (Suprokem)	HTH 25 (Haarla)
Superfloc C492HMW (Kemira)	HA3 25 (Haarla)
Superfloc C496HMW (Kemira)	HC 25 (Haarla)
Superfloc C494HMW (Kemira)	kitosaani 5–20 mPa
FO 4290 SH (SNF Finland)	kitosaani 200–600 mPa
FO 4350 SH (SNF Finland)	
FO 4440 SH (SNF Finland)	
FO 4490 SH (SNF Finland)	
FINFLOC CX8030-20S (Vodanordic)	
DPS (Suprokem)	
FP6S (Suprokem)	
HPS (Suprokem)	
FO 4125 SH (SNF Finland)	
FO 4140 SH (SNF Finland)	
FO 4190 SH (SNF Finland)	

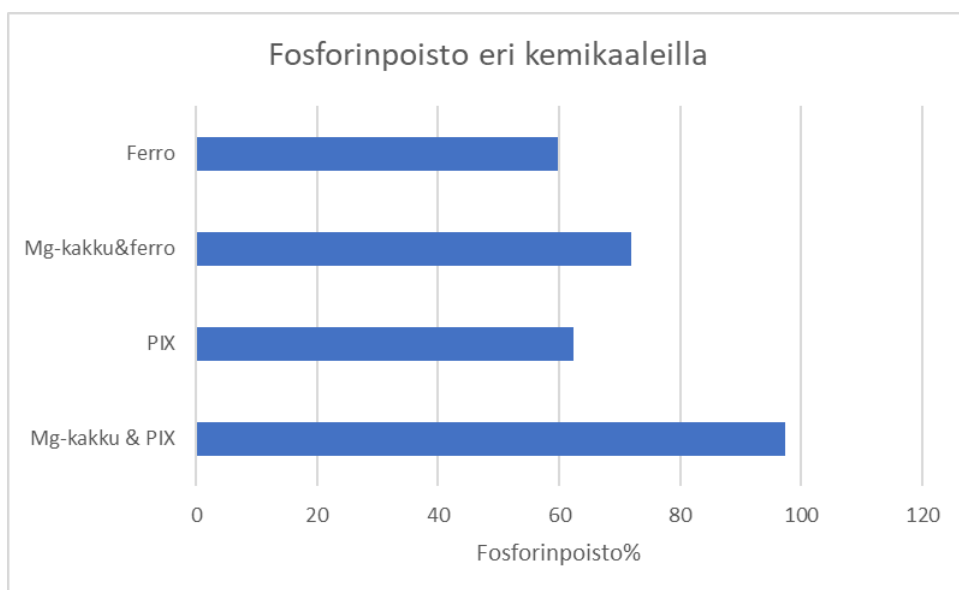
2.8 Magnesiumin fosforinsaostuskokeet

Hankkeen tavoitteena oli tarkastella myös vaihtoehtoisia fosforin saostusmenetelmiä. Keväällä 2023 jatkettiin jo aiemmassa SATA-Ravinne-hankkeessa tehtyjä kokeita magnesiumin hyödyntämisessä fosforin saostajana ilman, että tavoitellaan struviitin muodostusta. Fosforinsaostamista kokeiltiin vertailukemikaaleilla kaupallisella MgO:lla, MgCO₃:lla sekä Berner Chemicalsin sivuvirralla Mg-kakulla. Tulokset on esitetty kappaleessa 3.5.

Kokeissa selvisi, että MgO ja MgCO₃ eivät juurikaan saostaneet fosforia, mutta Mg-kakussa olevat alumiini ja rauta tehostivat fosforinsaostusta huomattavasti. Vähemmän fosforia sisältävällä jätevedellä (2,44 mg/l) päästiin Mg-kakun kanssa jopa fosforinpoistoprosenttiin 85 % annoksella 5 g/l. Tavanomaisella jäteveden fosforipitoisuudella 7,58 mg/l päästiin 5 g/l -annoksella Mg-kakua poistoprosenttiin 52 %, ja 10 g/l -annoksella Mg-kakua poistoprosenttiin 64 %, kuten kuvassa 16 on esitetty. Verrattaessa Mg-kakun toimivuutta yhdessä Huittisten Puhdistamolla käytössä olevan ferrisulfaatin eli PIX:in kanssa, 5 g/l:n annos Mg-kakua paransi puhdistustulosta 35 %. Verrattaessa Mg-kakun toimivuutta yhdessä ferrosulfaatin kanssa, joka on Kokemäen jätevedenpuhdistamolla käytössä oleva fosforinsaostuskemikaali, 5 g/l:n annos Mg-kakua paransi puhdistustulosta 12 %. Tulokset on esitetty kuvassa 17.



Kuva 16. Fosforinsaostus murskatulla Mg-kakulla.



Kuva 17. Mg-kakun vaikutus tavanomaisiin fosforinpoistokemikaaleihin.

Magnesiumkakku ei kuitenkaan ole järkevä jätevesilaitoksen fosforinsaostajana, sillä toimiakseen sitä tulee annostella runsaasti suhteessa muihin testattuihin fosforinsaostuskemikaaleihin. Tällöin myös laitoksen lietteenkäsittelykustannukset kasvavat.

2.9 Magnesiumhydroksidin biokaasulaituskokeet

Magnesiumhydroksidilla sanotaan olevan positiivisia vaikutuksia biokaasulaitosprosessiin. Jotkut myyjät mm. väittävät, että se lisää biokaasuntuottoa, vähentää syntyvän rikkivedyn määrää, vähentää liukoisen fosforin määrää ja TS (kokonaiskuiva-aine), VS (haihtuva kuiva-aine), TCOD (kemiallinen hapenkulutus) ja

SCOD (liukoinen kemiallinen hapenkulutus) määrä vähenee. Magnesiumin syöttö biokaasulaitosprosessiin voisi myös edesauttaa struviitin saostamista esimerkiksi mädätteen nestejakeesta.

Keväällä 2024 hankkeessa teetettiin Hämeen ammattikorkeakoululla (HAMK) magnesiumhydroksidin laboratoriomittakaavan biokaasulaituskokeet. Kokeet toteutettiin Gasumin Huittisten biokaasulaitoksen hygienisoidusta lietenäytteestä, joka oli otettu prosessista ennen itse mädätystä, mesofiilisesta lämpötilasta 35–38°C. Huittisten biokaasulaitos käsittelee useamman kunnan ja kaupungin puhdistamolietteitä, paikallisten sikaloiden lietteitä sekä elintarviketeollisuuden lietemäisiä sivuvirtoja. Kokeet olivat panoskokeita 21 vuorokauden viipymällä. Berner Chemicalsin magnesiumhydroksidi saosti liukoista fosforia selvästi 0-näytteeseen verrattuna, mutta muihin väitteisiin tällä magnesiumhydroksidilla ei ollut vaikutusta. HAMK:n raportti on luettavissa [tästä](#).

2.10 Struviitin sähkökemiallinen saostus

Hankkeessa teetettiin ostopalveluna Oulun yliopistolla laboratoriomittakaavan testit struviitin sähkökemiallisesta saostuksesta. Saostuskokeissa fosfaatti-ioni väheni Huittisten Puhdistamon palautuslietteestä erotetusta nestefaasista 90–99 % eri koeolosuhteilla. Nämä tulokset ovat samansuuntaisia kuin Huittisten puhdistamon pilot-kokeissa saadut ortofosfaatin vähenemät. Moolisuhteet Oulun yliopiston testeissä olivat Mg:P 1:1 tai 1,6:1. Lähes puhdasta struviittisakkaa, jossa struviitin pitoisuus vaihteli 96,6–100 % välillä, saatiin noin 0,5 g/l:sta nestettä. Oulun yliopiston raportti löytyy täältä: [Sähkökemiallinen saostus](#).

3. Struviitin saannon ja teollisen mittakaavan tarkastelu

BioP-Rec-hankkeessa tarkasteltiin struviitin saantoa ja fosforin talteenoton potentiaalia suhteessa Huittisten jätevedenpuhdistamon prosessivirtoihin ja biologisen fosforinpoiston ajanjaksoihin. Tarkastelu perustui hankkeessa toteutettuihin pienimuotoisiin kokeisiin, pilot-mittakaavan kokeisiin sekä kirjallisuudessa esitettyihin tietoihin vastaavista prosesseista.

Pienimuotoisten saavikokeiden ja pilot-kokeiden perusteella struviitin muodostuminen edellytti riittävää liukoisin fosforin pitoisuutta nestefaasissa sekä magnesiumin ja typen hallittua lisäystä. Fosforin vapautuminen palautuslietteestä osoittautui keskeiseksi tekijäksi struviitin saannon kannalta. Vapautuneen fosforin määrä vaihteli kokeiden välillä, mikä vaikutti suoraan kiteytyneen struviitin määrään.

Hankkeen kokeiden perusteella Huittisten jätevedenpuhdistamon palautuslietteestä muodostuvan struviitin määräksi arvioitiin noin 0,6–2,1 kg / 1 000 litraa lietettä. Arvio perustuu kokeellisiin tuloksiin ja sisältää epävarmuuksia, jotka liittyvät erityisesti fosforin vapautumisen hallintaan, lietteen koostumuksen vaihteluun sekä kiteytys- ja erotusprosessien toimivuuteen pilot-mittakaavassa.

Kun arvioidaan struviitin talteenoton potentiaalia pidemmällä aikavälillä, voidaan tarkastella biologisen fosforinpoiston ajanjaksoa Huittisten jätevedenpuhdistamolla. Mikäli biologista fosforinpoistoa ajetaan noin kuuden kuukauden ajan vuodessa, struviitin kokonaismäärä voisi kokeellisten tulosten perusteella olla noin 11,5–38 tonnia kyseisen ajanjakson aikana. Tämä tarkastelu edellyttää oletusta jatkuvatoimisesta ja teknisesti toimivasta struviitin talteenotto-prosessista. Struviitin saantoa ja magnesiumlisäyksen tarpeen laskentaa on esitetty taulukossa 10.

Teollisen mittakaavan tarkastelussa on huomioitava, että hankkeessa käytetty pilot-laitteisto ei ollut jatkuvatoiminen eikä täysin automatisoitu. Lisäksi struviitin ja nestejakeen erotus osoittautui teknisesti

haastavaksi. Näillä tekijöillä on merkittävä vaikutus prosessin toimintavarmuuteen, käyttökustannuksiin ja saantoon täysimittakaavaisessa sovelluksessa.

Struviitin talteenottoon liittyvät laskennalliset tarkastelut perustuivat rajalliseen aineistoon, eikä hankkeen aikana laadittu täydellistä fosforin massatasetta Huittisten jätevedenpuhdistamolle. Teollisen mittakaavan soveltuvuuden arviointi edellyttäisi pidempiaikaista seurantaa, tarkempaa tietoa prosessivirroista sekä jatkuvatoimisen prosessin pilotointia.

Taulukko 10. Palautuslietteen ortofosfaatin määrän vaihtelujen mukaan saatava struviitin teoreettinen määrä Huittisten Puhdistamolla vuodessa nykyisellä BioP-ajorytmillä ja tarvittava magnesiumin lähteen teoreettinen määrä (magnesiumhydroksidi tai magnesiumsulfaatti) jatkuvatoimisessa prosessissa. Ylijäämälietemäärä on 100 m³/vrk.

	mg/l	kg/vrk	t/0,5a
Mg (OH)₂ minimi	300	30	5,5
maksimi	940	94	17,1
MgSO₄ minimi	1376	137,6	25,0
maksimi	4291	429,1	78,1
ortofosfaatti (fosfaattifosfori) min	85	8,5	1,5
max	265	26,5	4,8
struviitti minimi	634	63,4	11,5
maksimi	2100	210	38,2

4. Tulosten tarkastelu ja yhteenveto

BioP-Rec-hankkeessa tarkasteltiin biologisen fosforinpoiston yhteydessä syntyvän palautuslietteen soveltuvuutta fosforin talteenottoon struviittina sekä tähän liittyviä teknisiä ja prosessiin liittyviä edellytyksiä. Hankkeessa toteutettiin pienimuotoisia kokeita, pilot-mittakaavan kokeita sekä kirjallisuuteen perustuvaa tarkastelua, joiden perusteella muodostettiin kokonaiskuva struviitin talteenoton mahdollisuuksista ja rajoitteista BioP-prosessin yhteydessä.

Hankkeessa toteutettujen pilot-kokeiden perusteella palautuslietteen kokonaisfosforista saatiin talteen struviittina noin 22 %. Tämä arvio perustuu mitattuun lietteen kokonaisfosforipitoisuuteen ja pilot-laitteistolla toteutettuihin kokeisiin. Tulosta voidaan pitää suuntaa antavana, sillä pilot-mittakaavan prosessi ei ollut jatkuvatoiminen ja struviitin sekä nestejakeen erotukseen liittyi teknisiä haasteita.

Kirjallisuuden perusteella kaupallisilla struviitin talteenottomenetelmillä (muun muassa Pearl, DHV, PRISA, Struvia, RePhos, PhosPac, eco:P, PhosphoGreen) jätevedenpuhdistamolle tulevasta fosforista voidaan talteenottaa tyypillisesti noin 10–25 %, mikäli syötteenä käytetään mädätetyn lietteen kuivauksessa syntyvää rejektivettä. Mikäli myös ennen mädätystä tapahtuvassa lietteen esikuivauksessa tai tiivistyksessä syntyvää rejektivettä tai lietettä hyödynnetään, fosforin talteenottoaste voi kirjallisuuden mukaan nousta jopa noin 50 %:iin (von Bahr & Kärrman 2019). BioP-Rec-hankkeen tulokset asettuvat tältä osin kirjallisuudessa esitettyjen arvojen vaihteluväliin.

Hankkeen aikana aloitettiin Huittisten jätevedenpuhdistamon fosforivirtoja koskeva massavirtamallinnus. Mallinnusta ei kuitenkaan saatu valmiiksi hankkeen aikana, koska BioP-ajon aikaisista virtaamista ja ravinnepitoisuuksista ei ollut käytettävissä riittävän kattavaa ja ajantasaista aineistoa. Massataseen laatiminen edellyttäisi pidempiaikaista seurantaa sekä useampia mittauspisteitä puhdistamon prosessissa.

Hankkeessa toteutettujen struviitin kiteytyskokeiden (pienimuotoiset saavikokeet, pilot-kokeet ja sähkökemialliset saostuskokeet) perusteella Huittisten jätevedenpuhdistamon ylijäämälietteestä voitaisiin teoreettisesti saada talteen struviittia noin 0,6–2,1 kg / 1 000 litraa lietettä. Tämä vastaisi noin 11,5–38 tonnia struviittia puolen vuoden BioP-ajon aikana, mikäli struviitin talteenotto prosessi olisi jatkuvatoiminen ja teknisesti toimiva. Arvio perustuu kokeellisiin tuloksiin ja sisältää epävarmuuksia, jotka liittyvät erityisesti prosessin mittakaavaan, fosforin vapautumisen hallintaan sekä struviitin erotustekniikoihin.

Yhteenvedona BioP-Rec-hanke tuotti kokeellista ja kirjallisuuteen perustuvaa tietoa biologisen fosforinpoiston ja struviitin talteenoton yhdistämisestä suomalaisessa jätevesiprosessissa. Hankkeen tulokset osoittavat, että fosforin talteenotto biologisen fosforinpoiston yhteydessä on teknisesti mahdollista, mutta prosessin jatkokehittäminen edellyttää erityisesti fosforin vapautumisen hallinnan, erotustekniikoiden sekä jatkuvatoimisten ratkaisujen tarkempaa tarkastelua.

Työ jatkuu hankkeessa "Biologisen fosforinpoiston ja struviitinkiteytyksen kehittäminen - BioStruvi" (2024–2025), jossa keskeisinä toimenpiteinä ovat biokaasun rejektin hyödyntäminen pilot-laitteistolla, struviitin kiteytyksen fosforin saannon tarkempi arviointi jätevesilietteestä sekä BioP-ajon ympärivuotisen ajon mahdollisuuksien selvittäminen. Lisäksi pilot-laitteistoa pyritään kehittämään tässä hankkeessa havaittujen tarpeiden pohjalta sekä löytämään ratkaisuja lietteen vanhennuksen nopeuttamiseen.

Lähteet

CNP Cycles. AirPrex Patented Sludge Optimization Process. [Viitattu 29.6.2023] Saatavissa: <https://cnp-cycles.de/en/processes/airprex-p-recovery-process>

Colsen International. ANPHOS - Phosphate Recovery from Wastewater. [Viitattu 29.6.2023] Saatavissa: <https://www.environmental-expert.com/products/anphos-phosphate-recovery-from-wastewater-200047>

Cooper J., Lombardi R., Boardman D. ja Carliell-Marguet C. 2011. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. Resources, Conservation and Recycling, vol. 57, pp. 78–86. Doi: 10.1016/j.resconrec.2011.09.009.

Deng S., Liu J., Yang X., Sun D., Wang A., van Loosdrecht M. ja Cheng X. 2024. Release of phosphorus through pretreatment of waste activated sludge differs essentially from that of carbon and nitrogen resources: Comparative analysis across four wastewater treatment facilities. Bioresource Technology. Volume 396.

Eliquo. [Viitattu 11.8.2023]. Saatavissa: <https://www.eliquo-we.com/en/pearl.html>

Gonzàles-Morales C., Fernández B., Molina F., Naranjo-Fernández D., Matamoros-Veloza A. ja Camargo-Valero M. A. 2021. Influence of pH and temperature on struvite purity and recovery from Anaerobic Digestate. Sustainability, vol. 13 (19), p.10730. DOI: 10.3390/su131910730

Halinen A. 2021. BioP-prosessi jätevedenpuhdistamolla. SATA-Ravinne-hankkeen webinaari 31.8.2021. Viitattu [3.1.2025]. Saatavissa: https://www.prizz.fi/media/bio-ja-kiertotalous/bio-ja-kiertotalous-materiaalit/huittisten_puhdistamo_bio-p-2021.pdf

Hao K-Y., Zhang N., Li Y-W. ja Zong Y-C. 2021. Effect of ultraviolet radiation on nitrogen and phosphorus removal from sewage in plateau environment. Desalination and Water Treatment 216, s. 232-238.

Hao X., Wang C., van Loosdrecht M.F.M., Hu Y. 2013. Looking beyond struvite for P-recovery. Environ. Sci. Technol. 49: 4965–4966.

Huoltovarmuusorganisaatio 2020. Kemiällisen saostuksen huoltovarmuuden parantaminen Suomen vesihuollossa. SBN 978-952-5608-72-4

Jeyanayagam S., Hahn T., Fergen R. & Boltz J. 2012. Nutrient recovery, and emerging component of a sustainable biosolids management program. Proceedings in the Water Environment Federation vol 2, pp. 1078-1088.

Kolehmainen T. 2013. Kemiällinen saostus metallien talteenotossa ja vedenpuhdistuksessa. Pro gradu. Oulun yliopisto. Kemian laitos.

Kozik A., Hutnik N., Matynia A., Gluzinska J. & Piotrowski K. 2011. Recovery of phosphate(V) ions from liquid waste solutions containing organic impurities. Chemik, 65: 675-686.

Kuokkanen V., Kuokkanen T., Rämö J. & Lassi U. 2013. Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater – A review. Green and Sustainable Chemistry 3, 89–121.

Laasonen A. 2020. Webinaari – Jätevesien ravinteet kiertoon 23.10.2020. [Viitattu 28.11.2024] Saatavissa: https://ym.fi/documents/1410903/42721411/3a_PAKU_Laasonen.pdf/35aa434f-2864-1dc9-2cf1-dde4b103c374/3a_PAKU_Laasonen.pdf?t=1603875135467

Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Jefferson B. ja Parsons S.A. 2007. Agglomeration of struvite crystals. Water Research, Volume 41, Issue 2, s. 419–425.

Lehtola M. J., Miettinen I. T., Vartiainen T., Rantakokko P., Hirvonen A. ja Martikainen P. J. 2003. Impact of UV disinfection on microbially available phosphorus, organic carbon, and microbial growth in drinking water. Water Research 37, s. 1064–1070.

Lehtoranta S., Malila R., Fjäder P., Laukka V., Mustajoki J., Äystö L. 2021. Jätevesien ravinteet kierto on turvallisesti ja tehokkaasti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 18/2021. Suomen ympäristökeskus

Lemola R., Uusitalo R., Luostarinen S., Tampio E., Laakso J., Lehtonen E., Skyttä Annaliina ja Turtola E. 2023. Fosforin kierrätyksen tarve ja potentiaali kasvintuotannossa: Synteesiraportti. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 10/2023. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 56 s.

Mikola A. 2023. Sähköpostikeskustelu 24.10.2023. Aalto-yliopisto

Muys M., Phukan R., Brader G., Samad A., Moretti M., Haiden B., Pluchon S., Roest K., Vlaeminck S., Spiller M. 2020. A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. Science of the Total Environment Volume 756 (2021) 143726.

Negrea A., Lupa L., Negrea P., Ciopec P. ja Muntean C. 2010. Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate Ions from Wastewaters and Characterization of the resulting Product. Chemical Bulletin of Politechnica University of Timisoara. Vol. 55, nro 2, pp. 136–142.

Nuresys. [Viitattu 2.12.2024] Saatavissa: <https://www.nuresys.com/technology.html>

Oilmonster. Multiform Harvest Inc. [Viitattu 30.6.2023] Saatavilla: <https://www.oilmonster.com/company/multiform-harvest-inc/29859>

Paques. [Viitattu 14.8.2023]. Saatavissa: <https://en.paques.nl/products/other/phospag>

Ramboll / YM 2023. Yhdyskuntien jätevesien ravinteiden talteenoton menetelmäselvitys raportti. [Viitattu 28.11.2024]. Saatavissa: https://ym.fi/documents/1410903/73050749/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf/07a08a7f-713b-3160-2534-fa65c8d65f6c/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf?t=1683646440065

Rajaniemi K. 2020. Electrocoagulation in water treatment: continuous versus batch processes and sludge utilization. Väitöskirja. Oulun yliopisto.

Rajaniemi K. 2021. Electrocoagulation sludge valorization – a review. Resources 2021, 10, 127.

Russo T., Fucile P., Giacometti R. & Sannino F. 2021. Sustainable removal of contaminants by biopolymers: a novel approach for wastewater treatment. Current state and future perspectives. Processes 9, 719. Saatavilla: <https://www.mdpi.com/2227-9717/9/4/719>

Sarode S., Upadhyay P., Khosa M.A., Mak T., Shakir A., Song S. & Ullah A. 2018. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. International Journal of Biological Macromolecules Volume 121, pages 1086–1100. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813018339588>

SUEZ Group. [Viitattu 11.8.2023]. Saatavissa: <https://www.google.com/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0CAIQw7AJahcKEwiAwMGymdSAAxUAAAAAHQAAAAAQBg&url=https%3A%2F%2Fwww.suez.com%2Fen%2Fdenmark%2Fwastewater%2Fphosphorus-recovery-via-struvite-precipitation&psig=AOvVaw3AbnOOan7b4fV8Tstlxan&ust=1691829137081405&opi=89978449>

Suezin esite. [Viitattu 26.11.2024]. Saatavissa: <https://www.suez.com/-/media/suez-global/files/dk/brochures/brochure-phosphogreen-marselisborg-case-english.pdf?open=true>

Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R., Burton F.L., Abu-Orf M., Bowden G., Pfrang W. & Metcalf & Eddy. 2014. Wastewater engineering: Treatment and resource recovery. 5th ed. New York: McGraw-Hill Education.

Thariyan J. 2018. Biopolymers in Waste Water Treatments. Polysaccharide-based materials used in as adsorbents in wastewater treatment. [Viitattu 31.5.2023.] Saatavissa: <https://www.slideshare.net/JUNIYATHARIYAN/biopolymers-in-waste-water-treatments>

Turunen J., Nilivaara-Koskela R., Stenman T., Ruuska K., Lahtela S., Karppinen A. & Ihme R. 2019. Biopolymeerien hyödyntäminen vesienkäsittelyssä ja ravinteiden kierrättämisessä (BioP) Loppuraportti. Syke

von Bahr, B. & Kärrman, E. 2019. Tekniska processer för fosforåtervinning ur avloppsslam. RISE Rapport 2019:59. Saatavissa: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1386080/FULLTEXT01.pdf>

Wen H., Cheng D., Chen Y., Yue W. ja Zhang Z. 2024. Review on ultrasonic technology enhanced biological treatment of wastewater. Science of the Total Environment. Volume 925, 171260.

Xie B., Wang L. ja Liu H. 2008. Using low intensity ultrasound to improve the efficiency of biological phosphorus removal. Ultrasonics Sonochemistry 15, s. 775-781.

Xie B. ja Liu H. 2011. Optimization of the proportion of the activated sludge irradiated with low-intensity ultrasound for improving the quality of wastewater treatment. Water, Air and Soil Pollution, 215:621–629.

Liiteluettelo: Hankkeessa tilatut analyysit ja asiantuntijapalvelut

[Hamk:n raportti magnesiumhydroksidin vaikutuksesta laboratoriomittakaavan biokaasulaitoskokeissa](#)

[Oulun yliopiston sähkökemiallinen saostus](#)

[Renotechin raportti saavikokeiden struviittisakan analyysit](#)

[Oulun yliopiston analyysi pilot-laitteiston ensimmäisestä struviittierästä](#)

[Oulun yliopiston analyysi pilot-laitteiston struviittieristä 6–8](#)

[Oulun yliopiston analyysi pilot-laitteiston struviittieristä 9–11](#)

[Renotechin raportti pilot-laitteiston struviittierän haitta-aineista](#)