

Ravinteiden vapauttaminen lietteistä (Bio-P-25) – Loppuraportti

Prof. Marika Kokko, tutkijatohtori Zhenyu Zhao, tutkimusapulainen Oliver Pay

Hankkeen tavoite

Hankkeen tavoitteena oli tutkia fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$) sekä ammoniumtypen ($\text{NH}_4\text{-N}$) vapautumista biolietteestä biologisen fosforinpoiston jälkeen sekä panos- että reaktorikokeissa. Samalla selvitettiin haihtuvien rasvahappojen (VFA, volatile fatty acids) sekä liukoisen hapenkulutuksen (COD) muuttumista kokeiden aikana.

Hankkeen tausta

Fosfori on välttämätön alkuaine, jota esiintyy usein kunnallisissa jätevesivirroissa. Sillä on ratkaiseva rooli maailmanlaajuisessa ruokaturvassa, koska se on lannoitteiden keskeinen osa, joka tukee kasvien kasvua ja maatalouden tuottavuutta. Perinteisesti fosforia on louhittu fosfaattikivistä; tämä on kuitenkin rajallinen, uusiutumaton luonnonvara. EU on luokitellut fosfaatin kriittiseksi raaka-aineeksi vuonna 2014 ja lisäsi alkuainefosforin kriittisten raaka-aineiden listaan vuonna 2017 (Euroopan komissio, 2014; 2017). Fosforin talteenotto ja uudelleenkäyttö jätevedestä on siksi yhä tärkeämpää, jotta voidaan vähentää riippuvuutta rajallisista fosfaattikivivarannoista ja edistää kestävämpää luonnonvarojen hallintaa. Fosforin poisto jätevedestä vähentää rehevöitymisriskejä, kun taas talteenotto keskittyy ravinnekierroon sulkemiseen, mikä mahdollistaa sekä ympäristönsuojelun että resurssien kiertotalouden.

Yhdyskuntajätevedestä fosforia poistetaan kemiallisen saostumisen tai biologisen fosforinpoiston avulla. Biologisessa fosforinpoistossa (BPR) fosforia keräävät mikro-organismit (PAO) varastoivat fosforia normaalia aineenvaihduntatarvettaan suurempia määriä. Tämä saavutetaan kierrättämällä biomassaa anaerobisten ja aerobisten olosuhteiden välillä: anaerobisissa olosuhteissa PAO:t vapauttavat fosforia varastoimalla hiiltä polyhydroksialkanoaatteina (PHA), ja myöhemmissä aerobisissa olosuhteissa ne ottavat enemmän fosforia kuin vapauttavat ja varastoivat sen solunsisäisenä polyfosfaattina. Fosfori poistetaan lopulta järjestelmästä biolietteen mukana.

Kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa syntyvä kuivattu liete on erittäin fosforipitoista, ja fosforin osuus lietteen kuivapainosta on usein 2–5 prosenttia. Tämä kertyminen johtuu siitä, että suuri osa puhdistamoon tulevasta fosforista, usein jopa 90 % jäteveden uusiutumattomasta fosforista, jää lopulta lietteeseen. Anaerobisessa mädätyksessä 60–80 % kokonaisfosforista vapautuu nestefaasiin (biologisen fosforinpoiston jälkeen), jolloin syntyy liukoista fosforia (Xi et al., 2023). Tämä vapautuminen johtuu biomassan hajoamisesta, jolloin myös polyfosfaattia keräävien organismien (PAO) mikrobisoluihin varastoitu polyfosfaatti liukenee. Biomassa hajoaminen vapauttaa myös liukoista tyyppiä ammonium-typen muodossa sekä haihtuvia rasvahappoja. Fosforipitoinen liete onkin merkittävä resurssi ravinteiden talteenotolle, kuten struviitin saostumiselle, mikä mahdollistaa fosforin kierrätyksen.

Materiaalit ja menetelmät

Bioliete

Bioliete tutkimuksiin toimitettiin Huittisten jätevedenpuhdistamolta, biologisen fosforinpoiston jälkeen. Panoskokeita varten bioliete toimitettiin 9.6.2025 ja reaktorikokeita varten biolietettä toimitettiin viikoittain 14.7.2025, 21.7.2025, 28.7.2025 ja 4.8.2025 (tosin viimeistä liete-erää ei käytetty).

Panoskokeet

Panoskokeet tehtiin anaerobisissa serum-pulloissa (työtilavuus 1 L) kolmena rinnakkaisena ajona. Jokainen pullo sisälsi 630 mL biolietettä ja 70 mL inokulanttia (mikrobien lähdettä). Testattiin kolmea erilaista inokulanttia: (1) Milli-Q-vesi (kontrolli), (2) käsittelemätön mädäte (jota haettiin Viinikanlahden jätevedenpuhdistamolta), ja (3) lämpökäsitelty mädäte, jota oli kuumennettu 100 °C:ssa 10 minuutin ajan. Anaerobisten olosuhteiden luomiseksi reaktorit suljettiin ja pulloja typetettiin typpikaasulla 3 minuutin ajan. Tyhjät kaasunkeräyspusstit kiinnitettiin jokaiseen reaktoriin. Reaktorikokeet suoritettiin huoneenlämmössä ($23.3 \pm 0.5^\circ\text{C}$) ja ravisteltiin nopeudella 140–150 rpm koko kokeen ajan (23 päivää). Nestemäiset näytteet (15 mL) otettiin päivittäin ensimmäisten 6 päivän ajan ja sen jälkeen muutaman päivän välein. Näytteet otettiin ruiskulla, suodatettiin 0,2 µm:n ruiskusuodattimella ja pakastettiin. Nestenäytteiden ottamisen aikana otettiin myös 2 mL:n kaasunäyte kaasuruiskulla.

Reaktorikokeet

Puolijatkuvatoimiset reaktorikokeet tehtiin lasipulloissa (työtilavuus 2 L) kolmena rinnakkaisena ajona. Kokeet aloitettiin lisäämällä reaktoreihin 1500 mL biolietettä, joita ajettiin kahdella eri viipymäajalla (HRT): 3 d ja 6 d. Anaerobisten olosuhteiden luomiseksi reaktorit suljettiin ja niitä typetettiin 3 minuutin ajan. Alipaineen estämiseksi näytteenoton aikana kaasunkeräyspusstit esitäytettiin typpellä ($0,880 \text{ l} \pm 0,037 \text{ l}$), koska kaasun tuotanto oli aluksi vähäistä. Reaktoriajot tehtiin huoneenlämmössä ($27.2 \pm 0.6^\circ\text{C}$) ja niitä ravisteltiin jatkuvasti nopeudella 140–150 rpm koko kokeen ajan, joka kesti 3 HRT:tä. Reaktoreita syötettiin päivittäin. Reaktoreissa, joissa oli 6 päivän viipymä, poistettiin päivittäin 250 mL lietettä, joka korvattiin 250 mL:lla tuoretta biolietettä. Reaktoreissa, joissa oli 3 päivän viipymä, poistettiin päivittäin 500 mL lietettä, joka korvattiin 500 mL:lla tuoretta biolietettä. Poistetusta lietteestä otettiin näytteitä, suodatettiin 0,2 µm:n ruiskusuodattimella ja pakastettiin. Päivittäin otettiin myös 2 mL:n kaasunäytteitä kaasuruiskulla.

Analyysit

PO_4^{2-} määritettiin standardin SFS-EN ISO 10304-1 mukaisesti käyttäen Dionex ICS-1600 - ionikromatografiaa, jossa on AS-DV-automaattinäytteenotin ja ASRS 300 -vaimennin (4 mm)

(Thermo Fisher Scientific, USA). Käytettiin IonPac AG22, AS22 (4 mm) anioninvaihtokolonnia, jossa käytettiin eluenttina 4,5 mM Na₂CO₃/1,4 mM NaHCO₃ virtaamalla 1,2 mL/min.

NH₄⁺ määritettiin kationi-ionikromatografialla (HIC-NS, Shimadzu), joka oli varustettu Shim-pack IC-C4 -kolonnilla (7 µm, Shimadzu). Erotus suoritettiin käyttämällä 2,5 mM metaanisulfonihapon eluenttiä virtausnopeudella 1,0 mL/min. Liukoisen typen pitoisuuden määritettiin vain reaktorikokeista.

pH mitattiin pH sensorilla (WTW-330i, Germany). Kemiallinen hapenkulutus mitattiin kolorimetrisesti Hachin® COD-kennotestisarjoilla (LCK514, Hach Company, USA) pitoisuudessa 100–2000 mg/L ja fotometrillä (LT200, Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Saksa).

Haihtuvat rasvahapot (VFA) analysoitiin kaasukromatografilla, jossa on liekki-ionisaatiodetektorilla (GC-FID 2010 Plus, Shimadzu, Japani) ja joka on varustettu Zebron ZB-WAX plus -kolonnilla. Kantokaasuna käytettiin heliumia virtausnopeudella 84,4 mL/min. Uunin lämpötila asetettiin ensin 40 °C:seen ja pidettiin 2 minuuttia, minkä jälkeen sitä kuumennettiin 160 °C:seen nopeudella 20 °C/min ja nostettiin lämpötilaa edelleen 220 °C:seen nopeudella 40 °C/min ja pidettiin sitten 3 minuuttia. Injektorin ja detektorin lämpötilat asetettiin 250 °C:een. VFA:t analysoitiin vain reaktorikokeista.

Tuotetun kaasun koostumus analysoitiin lämmönjohtavuusdetektorilla (TCD) varustetulla Shimadzu GC-2014 -kaasukromatografilla. Heliumia käytettiin kantokaasuna virtausnopeudella 30 mL/min. Erottelu saavutettiin käyttämällä ShinCarbon ST -kolonnia (Restek, Bellefonte, PA, USA). Injektori ja detektori pidettiin 100 °C:ssa ja 150 °C:ssa. Uunin lämpötilaksi asetettiin 60 °C. Kaasun tilavuus määritettiin kokeiden lopussa nesteen korvaus -menetelmällä.

Tulokset

Biolietteiden ominaisuudet

Biolietteitä toimitettiin erikseen sekä panos- että reaktorikokeisiin. Biolietteiden ominaisuudet on annettu taulukossa 1.

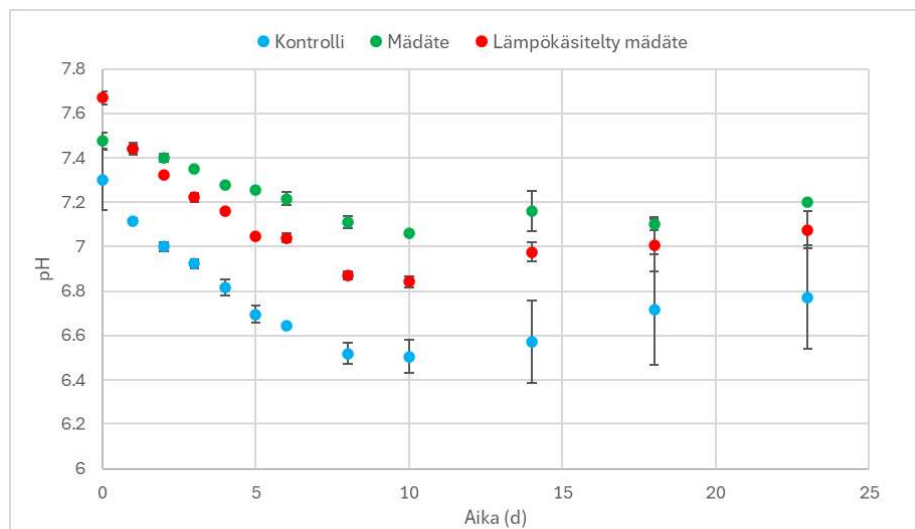
Taulukko 1. Kokeissa käytettävien biolietteiden ominaisuudet.

Bioliete	TS (%)	VS (%)	VS/TS (%)
9.6.2025	0,26	0,19	71
14.7.2025, laskeutettu#	1,34	0,98	73
21.7.*	0,83 / 0,54	0,59 / 0,39	72 / 71
21.7. laskeutettu*#	1,11 / 1,59	0,77 / 1,11	70 / 70
28.7. laskeutettu*#	0,82 / 0,72	0,56 / 0,49	68 / 68

* Kaksi rinnakkaista kanisteria, ” Puolet liuosfaasista poistettiin kanisterista

Panoskokeet

Panoskokeet tehtiin joko ajamalla biolietettä yksinään hapettomissa panospulloissa tai lisäämällä biolietteen mikrobin lähteenä joko mädätettä tai lämpökäsiteltyä mädätettä (jonka pitäisi estää / hidastaa metanogeenien kasvua). Ulkopuolisia mikrobeja lisättiin, jotta pystyttäisiin nopeuttamaan biolietteen hydrolyysia ja fosforin vapautumista biolietteestä. Panoskokeiden aikana pH laski alun pH arvoista 7,3–7,7 pH arvoon 6,5–7,1 ensimmäisen 10 päivän aikana, jonka jälkeen pH nousi hitaasti (Kuva 1).

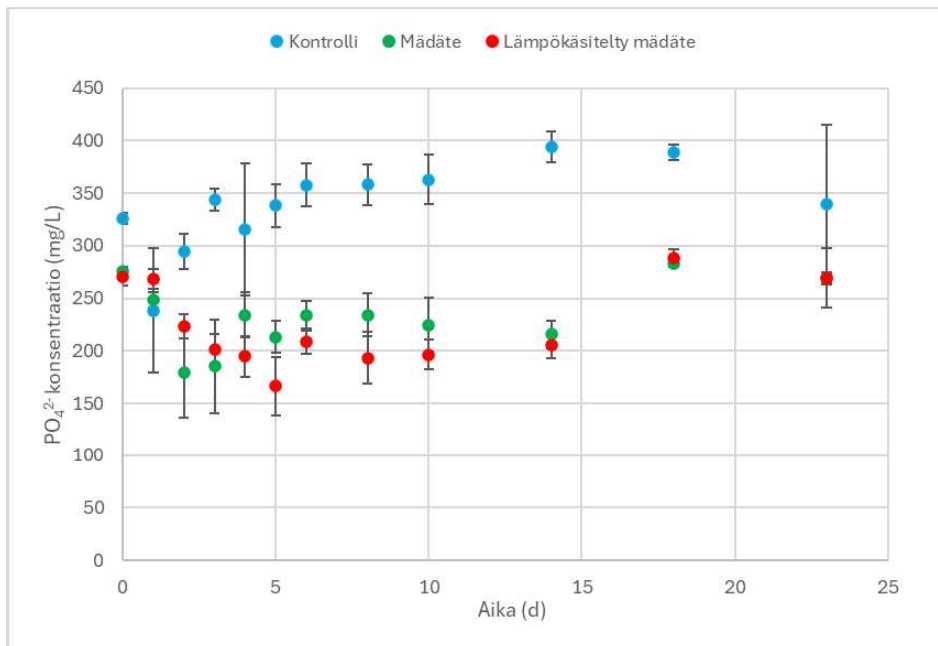


Kuva 1. Panoskokeiden aikaiset muutokset pH:ssa.

Kokeiden pääasiallisena tavoitteena oli tutkia fosforin vapautumista biolietteestä. Liuoksessa olevan fosfaatin muutokset panoskokeen aikana on annettu Kuvassa 2. Pelkkää biolietettä sisältävissä panospulloissa fosfaatin konsentraatio laski ensimmäisenä mittauspäivänä, jonka jälkeen fosfaatin konsentraatio nousi päivään 14 saakka. Päivän 1 jälkeen fosfaatin pitoisuus

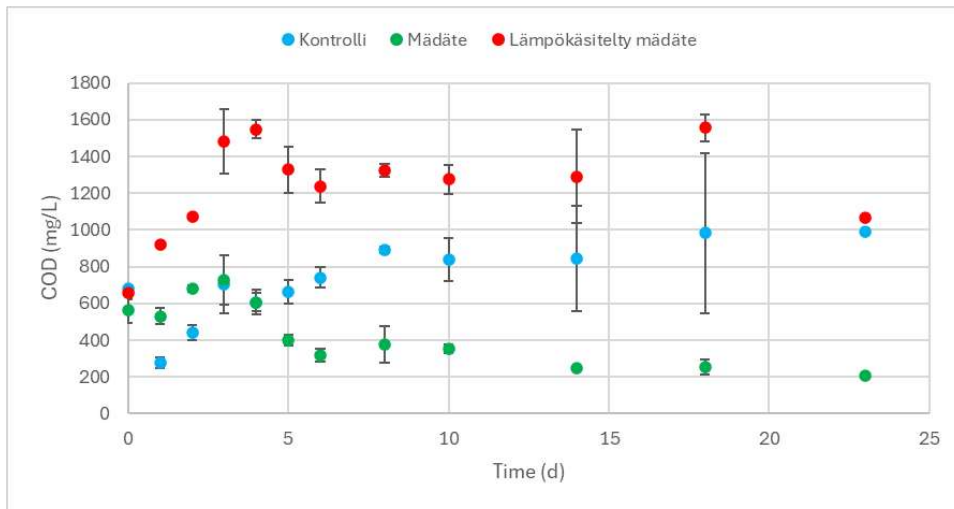
nousi yhteensä n. 150 mg/L (38 %) eli biolietteestä vapautui 37 mg fosfaattia grammaa lisättyä VS:ää kohti (37 mg/g VS).

Sen sijaan panospulloissa, joissa käytettiin mädätettä tai lämpökäsiteltyä mädätettä mikrobien lähteenä, fosfaatin konsentraation ei noussut alkukonsentraatioon verrattuna. Tämä saattaa johtua siitä, että mädäte haettiin biokaasulaitokselta, joka käsittelee kemiallisen fosforin poiston jätevedenpuhdistamon lietettä. Mädäte on siis todennäköisesti sisältänyt rautasuoloja, jotka ovat voineet saostaa biolietteestä mahdollisesti vapautuneen fosfaatin. Jos jatkokokeissa halutaan käyttää ulkopuolisia mikrobien lähteitä, tulisi niiden alkuperä miettiä tarkkaan.



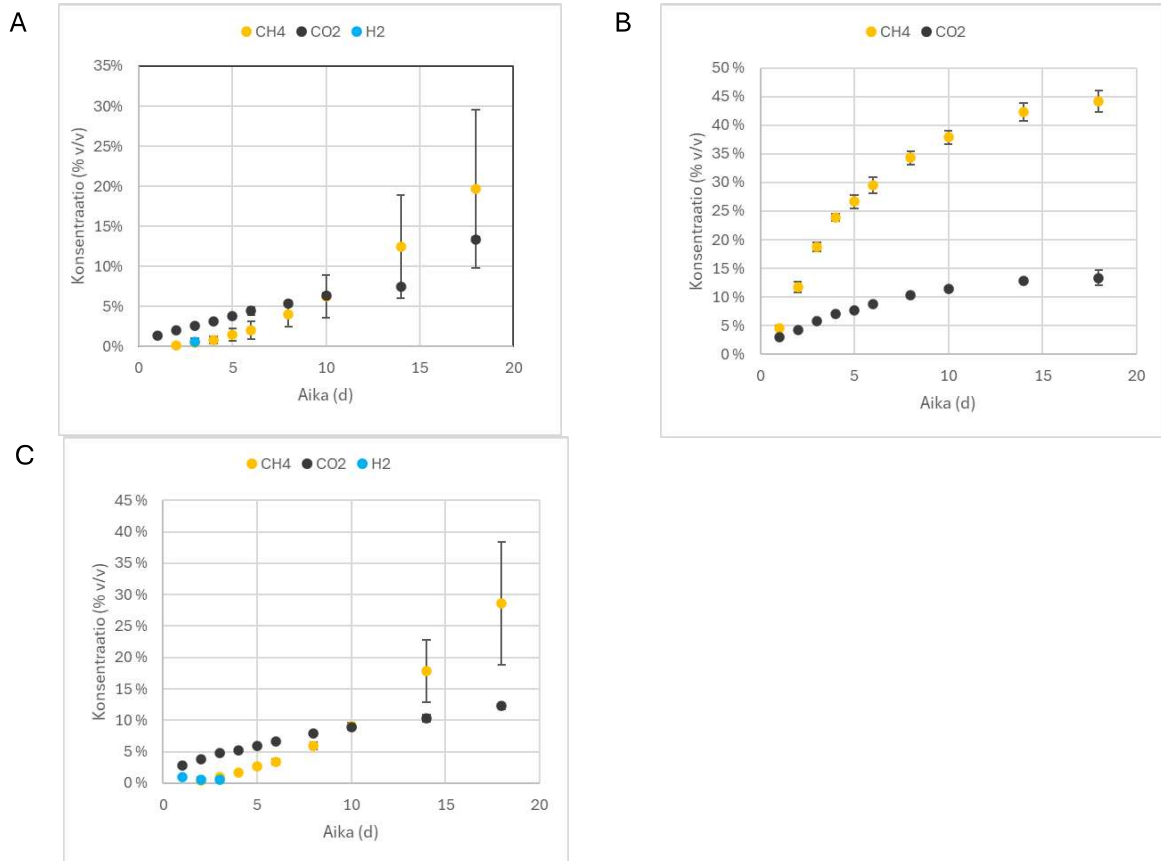
Kuva 2. Fosfaatin konsentraatio ajan suhteen panoskokeissa.

Anaerobisissa olosuhteissa tavoitteena on hydrolysoida biolietettä, minkä fosfaatin vapautumisen lisäksi tulisi vapauttaa liukoista hiiltä biolietteestä. Liukoisen COD:n määrä lisääntyi sekä kontrollipulloissa, joissa oli pelkkää biolietettä, että ensimmäisten neljän päivän aikana pulloissa, joissa käytettiin mikrobien lähteenä lämpökäsiteltyä mädätettä (Kuva 3). Biolietteestä liukoista COD:ta vapautui ensimmäisen päivän jälkeen yhteensä 720 mg/L, joista suurin osa vapautui ensimmäisten 8 päivän aikana.



Kuva 3. Liukoisen COD:n muutokset panoskokeissa.

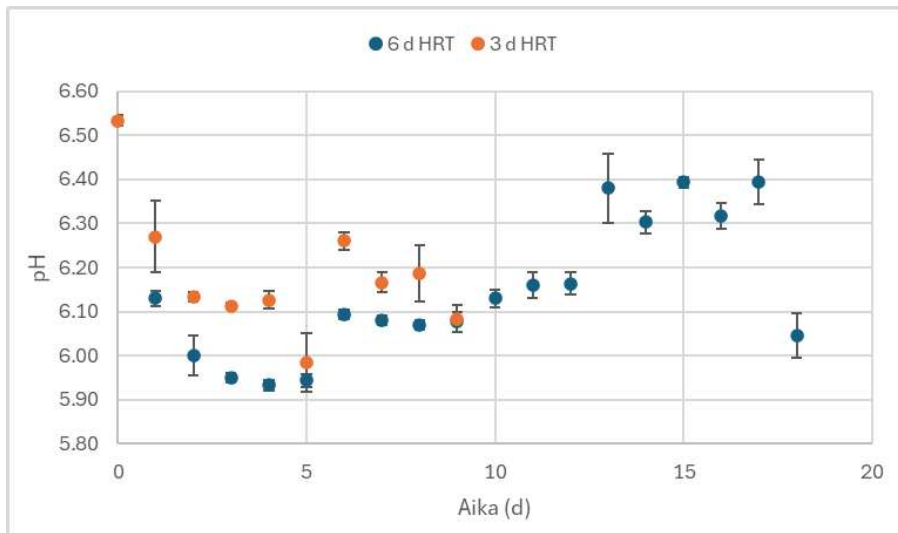
Kun käytettiin eiskäsittelemätöntä mädätettä mikrobien lähteenä, huomattiin että liukoinen COD nousi vain vähän alussa, jonka jälkeen liukoista COD:ta kulutettiin. Liukoista COD:ta kulutettiin todennäköisesti metaanintuottoon, koska metaanin pitoisuus kaasufaasissa nousi koko kokeen ajan lähes 45 %:iin ja metaania tuotettiin kokeen aikana n. 0,4 L (Kuva 4). Lämpökäsiteltyä mädätettä käytettäessä mikrobien lähteenä metaanin tuotto alkoi myöhemmin ja kokeen lopussa saavutettiin n. 30 % metaanipitoisuus ja n. 0,14 L metaanintuotto. Myös pelkkää biolietettä käytettäessä metaanintuotto alkoi nousta ensimmäisten viiden päivän jälkeen ja metaanipitoisuus kokeen lopussa oli 20 %, jolloin metaania oli tuotettu 0,07 L.



Kuva 4. Kaasun koostumus A) kontrollipulloissa, B) määdte-pulloissa, ja C) termokäsitelty määdte - pulloissa.

Reaktorikokeet

Puolijatkuvatoimiset reaktorikokeet tehtiin kahdella eri viipymällä, 3 ja 6 d, koska haluttiin selvittää viipymän vaikutus fosforin vapautumiseen. Viipymä vaikuttaa sekä biolietteen hydrolysoitumisen nopeuteen että esimerkiksi metanogeenien rikastumiseen reaktorissa, joten jotta voitaisiin välttää orgaanisen aineen muuntuminen metaaniksi, halutaan pitää viipymä melko lyhyenä. Koska panoskokeiden aikana metaanin tuotto biolietteestä nousi ensimmäisten viiden päivän jälkeen ja fosforin konsentraatio nousi eniten kuuden ensimmäisen päivän aikana. Näistä syistä reaktorikokeisiin valittiin viipymät 6 d (tavoitteena maksimoida fosfaatin liukeneminen sekä minimoida metaanin tuotto) että 3 d (tavoitteena minimoida metaanin tuotto ja mahdollistaa fosfaatin liukeneminen). Reaktorikokeiden aikana pH vaihteli välillä 5,9–6,4 viipymällä 6 d ja välillä 6,0–6,5 viipymällä 3 d (Kuva 5).

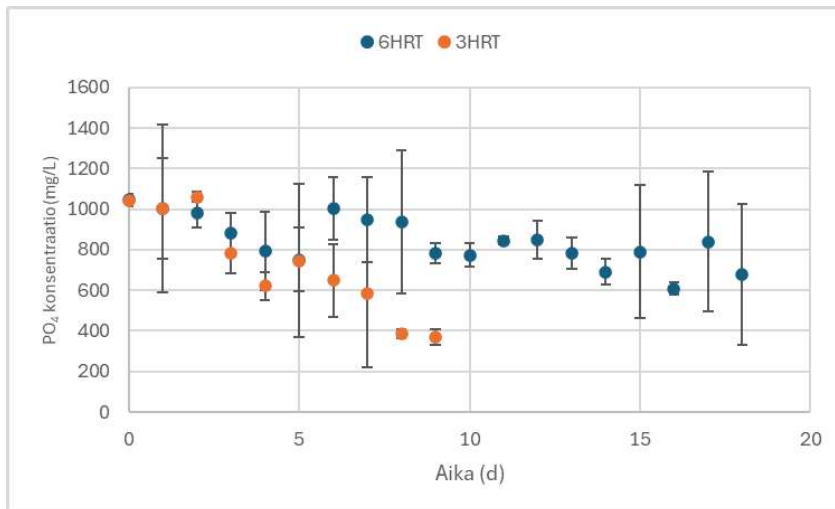


Kuva 5. Muutokset pH reaktorikokeissa, joita ajettiin kahdella eri viipymällä.

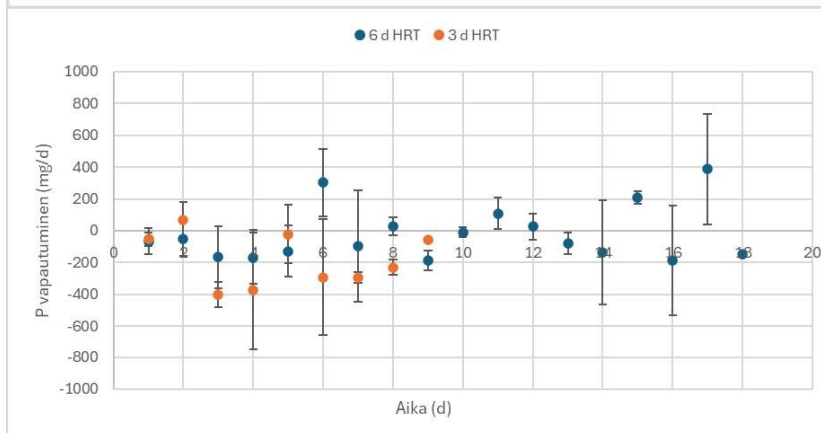
Liukoisen fosfaatin pitoisuuksia seurattiin päivittäin reaktorikokeiden ajan (Kuva 6.A). Lyhyellä viipymällä (3 d) liukoisen fosfaatin konsentraatio reaktorissa laski lähes koko koeajon ajan. Pidemmällä viipymällä (6 d) fosfaatin konsentraatio sekä laski että nousi kokeen aikana. Reaktorissa olevien fosfaattikonsentraatioiden sekä päivittäin poistettujen ja lisättyjen fosfaattimäärien perusteella laskettiin päivittäin, miten paljon reaktorissa joko sitoutui tai vapautui fosfaattia (Kuva 6.B). Lyhyemmällä 3 päivän viipymällä fosfaattia vapautui vain yhtenä päivänä pieniä määriä (n. 70 mg/d, 42 mg/g VS) ja muina päivinä fosfaatin konsentraatio liuoksessa pieneni. Suuremmalla 6 päivän viipymällä sen sijaan fosfaattia vapautui kuudentenä päivänä sekä päivän 14 jälkeen. Parhaimmillaan fosfaattia vapautui lähes 400 mg/d (280 mg/g VS) koeajon viimeisenä päivänä.

Koska fosforin vapautuminen biolietteestä anaerobisissa olosuhteissa on pääasiassa riippuvainen biolietteen hydrolyysistä, pitää reaktoriin rikastaa sopivia mikrobeja, jotta biolietteen hydrolyysi on mahdollista. Näitä koeajoja ajettiin kolme kertaa yhden viipymän ajan, mikä vaikuttaisi olevan liian lyhyt ajoaika fosforin liukenemisen varmistamiseksi. Viipymät valittiin panoskokeiden perusteella, joissa fosforia liukeni jo muutaman ensimmäisen päivän aikana. Reaktorikokeiden tuloksissa suuremmalla viipymällä näkyy kokeen loppuvaiheessa nousua fosforin liukenemisessä. Jatkossa voisi vielä testata, olisiko pidemmillä reaktorikokeilla mahdollista päästä parempiin fosforin liukenemistuloksiin, jos mikrobiyhteisöä rikastetaan kauemmin biolietteen hydrolyysia varten.

A

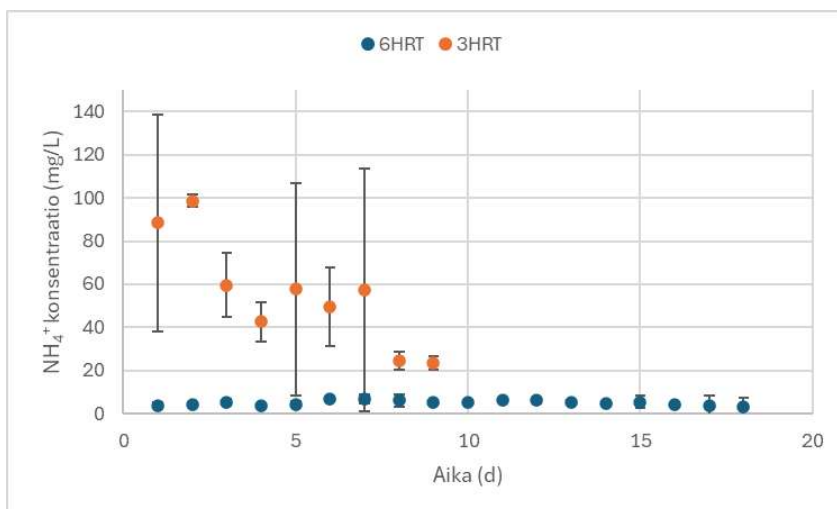


B



Kuva 6. Liukaisen fosfaatin konsentraation muutokset reaktorissa (A) sekä fosforin vapautuminen biolietteestä (mg/d) (B) kahdella eri biolietteen viipymällä. B-kuvassa negatiiviset arvot kuvaavat fosforin sitoutumista lietteeseen ja positiiviset arvot fosforin vapautumista lietteestä.

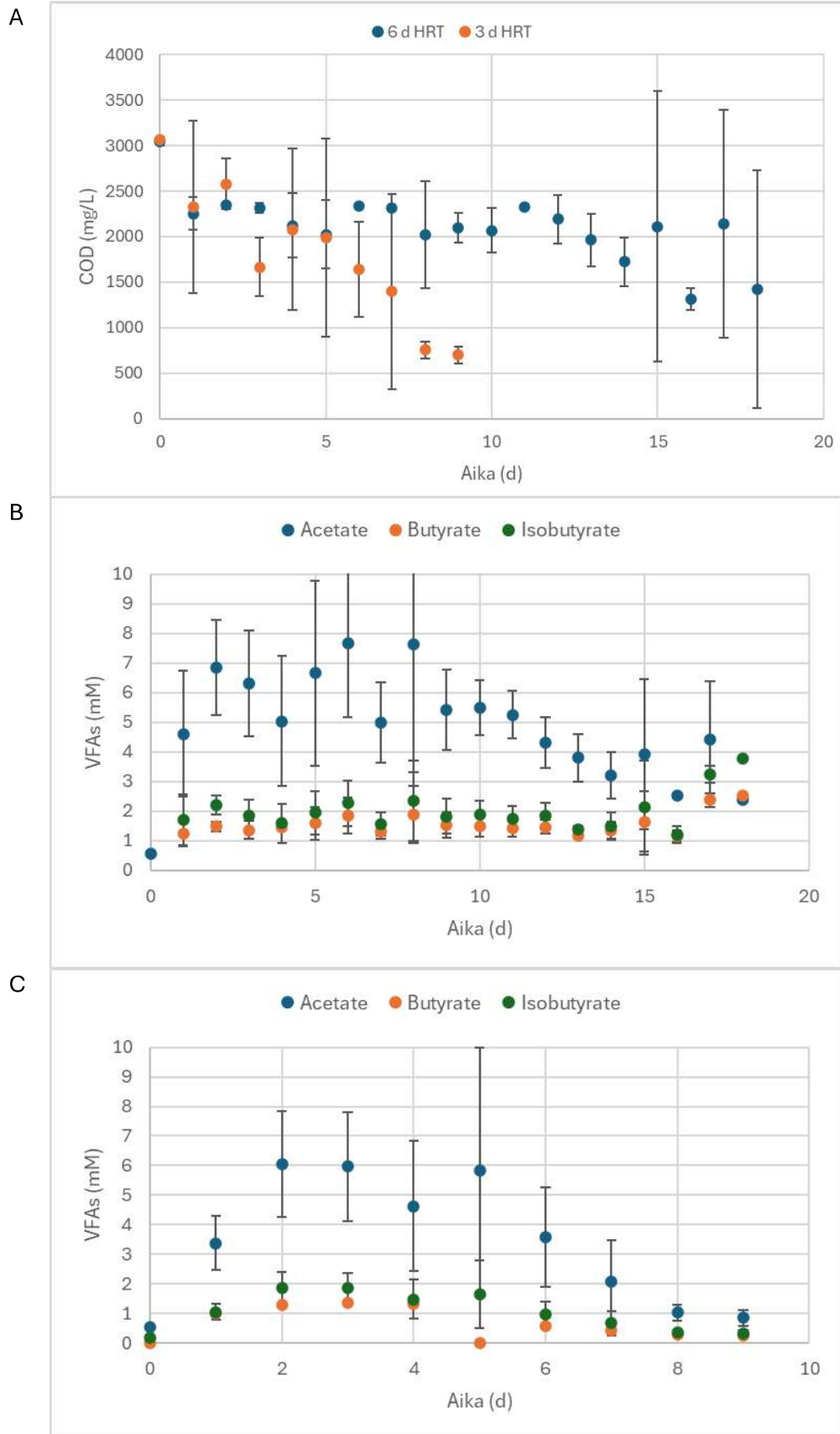
Myös liukaisen typen pitoisuuksia seurattiin päivittäin reaktorikokeiden ajan (Kuva 7). Lyhyellä viipymällä (3 d) liukaisen typen konsentraatio reaktorissa laski lähes koko koeajon ajan, kun taas pidemmällä viipymällä (6 d) typen konsentraatio pysyi alhaisena koko kokeen ajan. Analyysit ajetaan uudelleen, koska oletuksena on, että pidemmällä viipymällä ammonium-typen pitoisuuksien tulisi olla korkeammat.



Kuva 7. Liukaisen typen konsentraation muutokset reaktorissa kahdella eri biolietteen viipymällä.

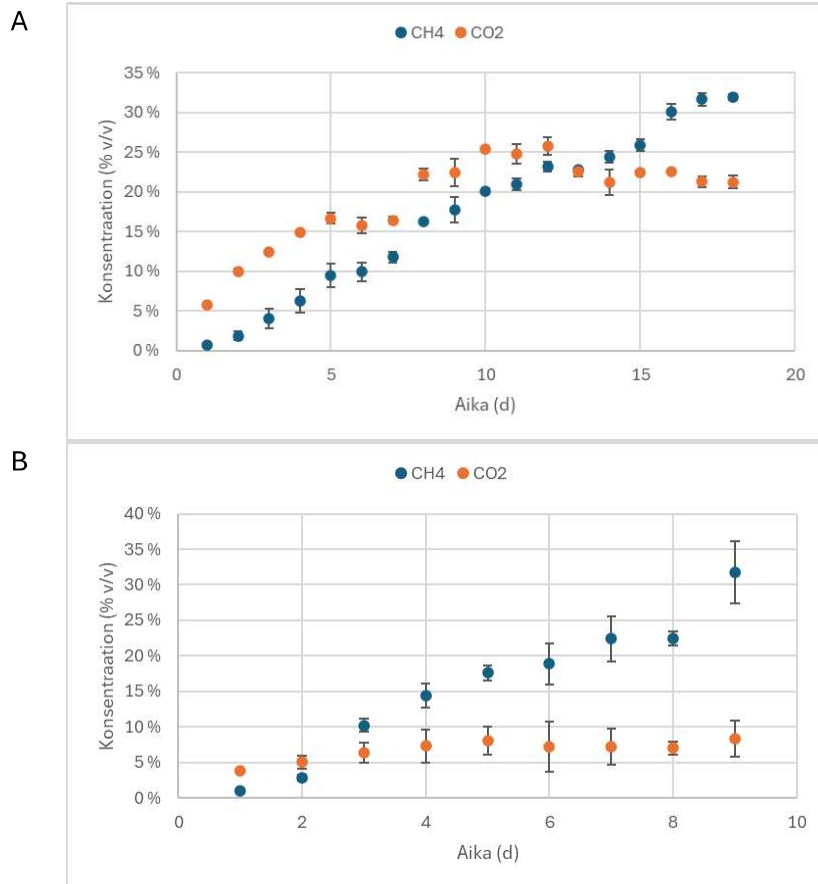
Reaktorikokeissa ei tapahtunut suuria muutoksia liukoisen COD:n konsentraatioissa 6 päivän viipymällä. Liukoinen COD vaihteli välillä 1,3–2,3 g/L ja laski hieman kokeen loppua kohti (Kuva 8.A). VFA:ista 6 päivän viipymällä havaittiin asetattia, butyraattia ja isobutyraattia, joista asetaatin konsentraatio (2,1–7,7 mM) laski hieman kokeen loppua kohti, kun taas butyraatin (1,2–2,5 mM) ja isobutyraatin (1,6–3,7 mM) konsentraatiot nousivat hieman (Kuva 8.B).

Kolmen päivän viipymällä liukoisen COD:n konsentraatio laski koko kokeen ajan konsentraatiosta 3,1 g/L konsentraatioon 0,7 g/L. Samanaikaisesti myös asetaatin (6,0–0,9 mM), butyraatin (1,4–0,3 mM) ja isobutyraatin (1,9–0,4 mM) konsentraatiot laskivat (Kuva 8.C).



Kuva 8. COD:n (A) ja VFA:iden muutokset 6 h (B) ja 3 h (C) viipymällä reaktorikokeiden aikana.

Lyhyestä viipymästä huolimatta myös reaktorikokeissa tuotettiin metaania (Kuva 10). Metaanin pitoisuus kaasufaasissa ylsi 32 %:iin kummallakin viipymällä kokeen lopussa, kun taas 6 d viipymällä hiilidioksidin pitoisuus kaasufaasissa oli 21 % ja 3 d viipymällä 8 %. Metaania tuotettiin 6 d viipymällä n. 0,65 L ja 3 d viipymällä n. 0,15 L. Tulos on odotettu, sillä lyhyemmän viipymän pitäisi tehokkaammin poistaa hitaasti kasvavia metanogeenia reaktorista.



Kuva 10. Kaasun koostumus reaktorikokeissa 6 d (A) ja 3 d (B) viipymällä.

Johtopäätökset

Projektissa tutkittiin, voidaanko biolietteen fosforin vapautumista edistää anaerobisissa olosuhteissa. Kokeet tehtiin ensin panoskokeina, jotta saatiin tarkempaa tietoa fosfaatin sekä hiilen liukenemisesta. Panoskokeiden perusteella päätettiin viipymät, joilla puolijatkuvatoimisia reaktoreita ajettiin.

Panoskokeissa, jotka kestivät 23 päivää, biolietteestä vapautuvan fosfaatin konsentraatio nousi päivään 14 saakka. Päivän 1 jälkeen fosfaatin pitoisuus nousi yhteensä n. 150 mg/L (38 %), mikä vastaa syötettyä biolietettä kohti 37 mg/g VS. Panoskokeissa myös liukoisen COD:n vapautuminen biolietteestä nousi ensimmäisen päivän jälkeen ja yhteensä 720 mg/L liukoista COD:ta vapautui biolietteestä, josta suurin osa ensimmäisten 8 päivän aikana. Panoskokeiden aikana metaanin tuotto biolietteestä nousi ensimmäisten viiden päivän jälkeen ja fosforin konsentraatio nousi eniten kuuden ensimmäisen päivän aikana. Näistä syistä reaktorikokeisiin valittiin viipymät 6 d (tavoitteena maksimoida fosfaatin liukeneminen sekä minimoida metaanin tuotto) että 3 d (tavoitteena minimoida metaanin tuotto ja mahdollistaa fosfaatin liukeneminen).

Reaktorikokeissa lyhyemmällä 3 päivän viipymällä fosfaattia vapautui vain yhtenä päivänä pieniä määriä (n. 70 mg/d, 42 mg/g VS) ja muina päivinä fosfaatin konsentraatio liuoksessa pieneni. Suuremmalla 6 päivän viipymällä sen sijaan fosfaattia vapautui kuudentenä päivänä sekä päivän 14 jälkeen. Parhaimmillaan fosfaattia vapautui lähes 400 mg/d (280 mg/g VS) koeajon viimeisinä päivinä. Liukoisen COD:n konsentraatiot eivät indikoineet selvästi biolietteen hydrolyysiä reaktorikokeissa. Koska fosforin vapautuminen biolietteestä anaerobisissa olosuhteissa on pääasiassa riippuvainen biolietteen hydrolyysistä, ja koska reaktorikokeiden tuloksissa suuremmalla viipymällä näkyy kokeen loppuvaiheessa nousua fosforin liukenemisessä, tulisi jatkossa tutkia, voisiko pidemmällä reaktorikokeilla mahdollista paremman biolietteen hydrolyysin ja fosforin liukenemisen.

Lähteet

Euroopan komissio (2014) Methodology for establishing the EU list of critical raw materials: guidelines. Luxembourg: Publications Office of the European Union.

Euroopan komissio (2017) Methodology for establishing the EU list of critical raw materials: guidelines. Luxembourg: Publications Office of the European Union

Ting Xie, Chuangrong Mo, Xiaoming Li, et al., (2017) Effects of different ratios of glucose to acetate on phosphorus removal and microbial community of enhanced biological phosphorous removal (EBPR) system. Environmental Science and Pollution Research. 24, 4494-4505.