



Struviitin sähkökemiallinen saostus

”Kohti kestävämpiä ratkaisuja jätevesien käsittelyssä” -webinaari

28.9.2023, Sari Tuomikoski

Kestävän kemian tutkimusyksikkö, Oulun yliopisto



**KESTÄVÄN KEMIAN
TUTKIMUSYKSIKÖ**

**OULUN
YLIOPISTO**



Kestävän kemian tutkimusyksikkö



– Oulun yliopisto, Teknillinen tiedekunta

– 53 työntekijää

– Tutkimusteemat:

1) Epäorgaaninen kiertotalous

- Materiaalikemia
- Vedenpuhdistusratkaisut
- Kierrätyslannoitteet
- Arvoaineiden talteenotto
- Analyttisten menetelmien kehitys

2) Kestävä biotalous

- Orgaaninen materiaalikemia
- Biomassapohjaiset tuotteet (mm. vedenpuhdistus ja kemikaalikonversio)
- Biomassapohjaiset polymeerit



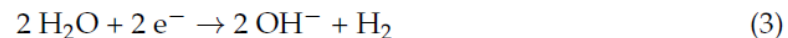
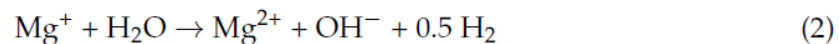
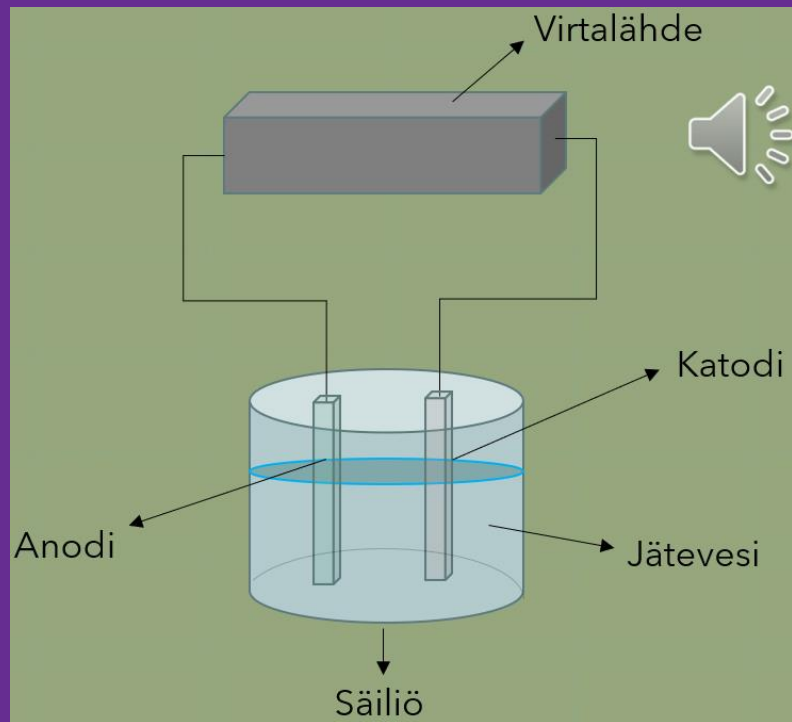
Uudet vedenpuhdistus ratkaisut ja arvoaineiden talteenotto



- (Sähkö)kemiallinen saostus
 - Metalli-, sulfaatti- ja ravinnepitoisten vesien käsittely
- Adsorptio
 - Uusien kiertotalous- tai biotalouspohjaisten adsorbenttien kehitys
- Katalyyttiset menetelmät
 - Uusien katalyyttien tai katalyyttitukiaineiden kehitys
- Kierrätyslannoitteet
 - Struviitti



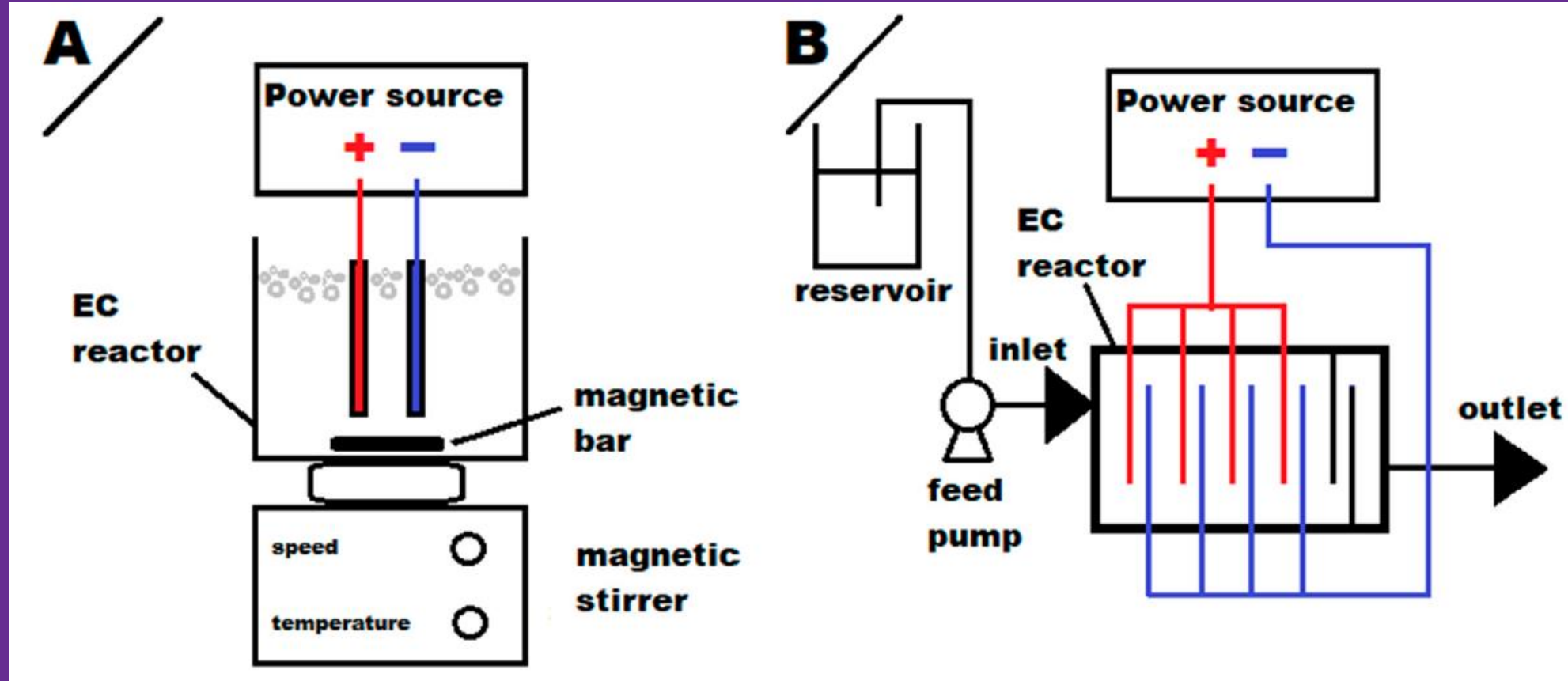
Sähkökemiallinen saostus



- Metallianodi liukenee virran vaikutuksesta → muodostaa sakkaa veden epäpuhtauksien kanssa
- Olosuhteiden vaikutus:
 - Virta / virrantiheys
 - pH
 - Johtavuus
 - Epäpuhtauksien pitoisuudet vedessä
 - Aika
 - Lämpötila
 - Sekoitus



Panos- ja jatkuvatoiminen prosessi



A) Panostoiminen prosessi

B) Jatkuvatoiminen prosessi



Struviitti

5,7 m-% typpeä
12,6 m-% fosforia
9,9 m-% magnesiumia



- **Struviitti ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)**
 - Moolisuhteet Mg:P:N 1:1:1
 - Hidasliukoinen lannoite
 - Mukana EU:n uudessa lannoiteasetuksessa¹ → Struviittilannoitteita voi myydä EU:n alueella
- Ammonium ja fosfaatti voidaan saostaa struviittina jätevesistä lisäämällä magnesiumia emäksisissä olosuhteissa
- Optimaalisesti fosfaattipitoisuus korkeampi kuin ammoniumpitoisuus

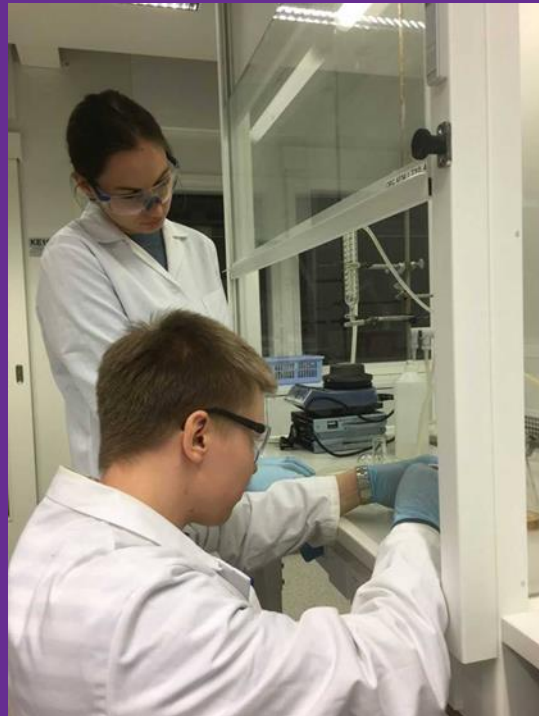


¹ Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and repealing Regulation (EC) No 2003/2003 (2019)



Sähkökemiallisen saostamisen tavoitteet

- Ammoniumin poisto-%
- Fosfaatin poisto-%
- Alhainen jäännösmagnesiumpitoisuus
- Sakan puhtaus
- Elektroodin korroosion vähäisyys
- Kustannustehokkuus





Case Yara

- Ammoniumpitoinen ja fosfaattipitoinen vesi sekoitettiin → optimaalinen moolisuhte
- Saanto jopa 100 %
- Optimaalinen pH-alue 7-9
- Korkein fosfaatinpoisto (99,7 %) moolisuhteella $Mg:NH_4:PO_4$ 1,7:2:1
- Mg-anodin korroosio vähäisintä laimennetuilla vesillä

DOI: 10.1111/wej.12848

RESEARCH ARTICLE

Water and Environment Journal
Promoting Sustainable Solutions



WILEY

Usage of phosphoric acid plant's circulate pond waters in struvite precipitation—Effect of conditions

Sari Tuomikoski¹ | Emilia Sauvola^{1,2} | Marko Riponiemi² | Ulla Lassi¹ | Janne Pesonen¹

¹Research Unit of Sustainable Chemistry, University of Oulu, Oulu, Finland

²Yara, Siilinjärvi, Finland

Correspondence

Sari Tuomikoski, Research Unit of Sustainable Chemistry, University of Oulu, P.O. Box 4300, FI-90014 Oulu, Finland.

Email: sari.tuomikoski@oulu.fi

Funding information

ERDF, Grant/Award Number: A74635; Karelia CBC, Grant/Award Number: KA4020

Abstract

Struvite is a suitable fertilizer, and electrochemical precipitation of nutrients from industrial waters provides one answer to the circular economy. Molar ratio between ammonium and phosphate is crucial: Water suitable for the precipitation includes more or at least the same amount ammonium than phosphate. That kind of water typically does not exist in industry. Therefore, ammonium-rich industrial water was mixed with phosphorus-rich water to obtain a suitable molar ratio for struvite precipitation. Parameters were studied to determine their effect on removal-% and struvite yield. 100% struvite yield was obtained under several conditions even without pH control with pH 7–9. The highest phosphate removal (99.7%) was occurred with the molar ratio 1.7:2:1 for $Mg:NH_4:PO_4$ (pH 9.0). Waters dilution prevents magnesium anode corrosion. Formed struvite has potential as recycled fertilizer due to low bio-availability of metals and high leachability of nutrients studied by four-stage sequential leaching.

KEYWORDS

ammonium, electrochemical precipitation, phosphate, pond water, struvite



Case turvesuon vedet

- Panos- tai jatkuvatoiminen EC-laitteisto
- Malliliuos ja reaalivesi (turvesuon valumavesi)

Taulukko 1. Panostoiminen prosessi

Näyte	Saanto [kg/m ³]	Hinta [€/kg]	Fosfaatin poisto [%]	Ammoniumin poisto [%]
Malliliuos	1,72	0,55	93,6	79,4
Reaalivesi	2,55	0,35	87,7	56,1





Taulukko 2. Jatkuvatoiminen prosessi

Näyte	Saanto [kg/m ³]	Hinta [€/kg]	Fosfaatin poisto [%]	Ammoniumin poisto [%]
Malliliuos	0,61	0,55	74,5	51,5
Reaalivesi	3,04	0,22	77,8	64,1



Article

Phosphate and Ammonium Removal from Water through Electrochemical and Chemical Precipitation of Struvite

Kyösti Rajaniemi, Tao Hu , Emma-Tuulia Nurmesniemi , Sari Tuomikoski  and Ulla Lassi * 

Research Unit of Sustainable Chemistry, University of Oulu, P.O. Box 4300, FI-90014 Oulu, Finland; kyosti.rajanemi@oulu.fi (K.R.); tao.hu@oulu.fi (T.H.); emma-tuulia.nurmesniemi@oulu.fi (E.-T.N.); sari.tuomikoski@oulu.fi (S.T.)

* Correspondence: ulla.lassi@oulu.fi; Tel.: +358-400294090

Abstract: Batch electrocoagulation (BEC), continuous electrocoagulation (CEC), and chemical precipitation (CP) were compared in struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) precipitation from synthetic and authentic water. In synthetic water treatment (SWT), struvite yield was in BEC 1.72, CEC 0.61, and CP 1.54 kg/m³. Corresponding values in authentic water treatment (AWT) were 2.55, 3.04, and 2.47 kg/m³. In SWT, 1 kg struvite costs in BEC, CEC, and CP were 0.55, 0.55, and 0.11 €, respectively, for AWT 0.35, 0.22 and 0.07 €. Phosphate removal in SWT was 93.6, 74.5, and 71.6% in BEC, CEC, and CP, respectively, the corresponding rates in AWT were 89.7, 77.8, and 74.4%. Ammonium removal for SWT in BEC, CEC, and CP were 79.4, 51.5, and 62.5%, respectively, rates in AWT 56.1, 64.1, and 60.9%. Efficiency in CEC and BEC are equal in nutrient recovery in SWT, although energy efficiency was better in CEC. CP is cheaper than BEC and CEC.

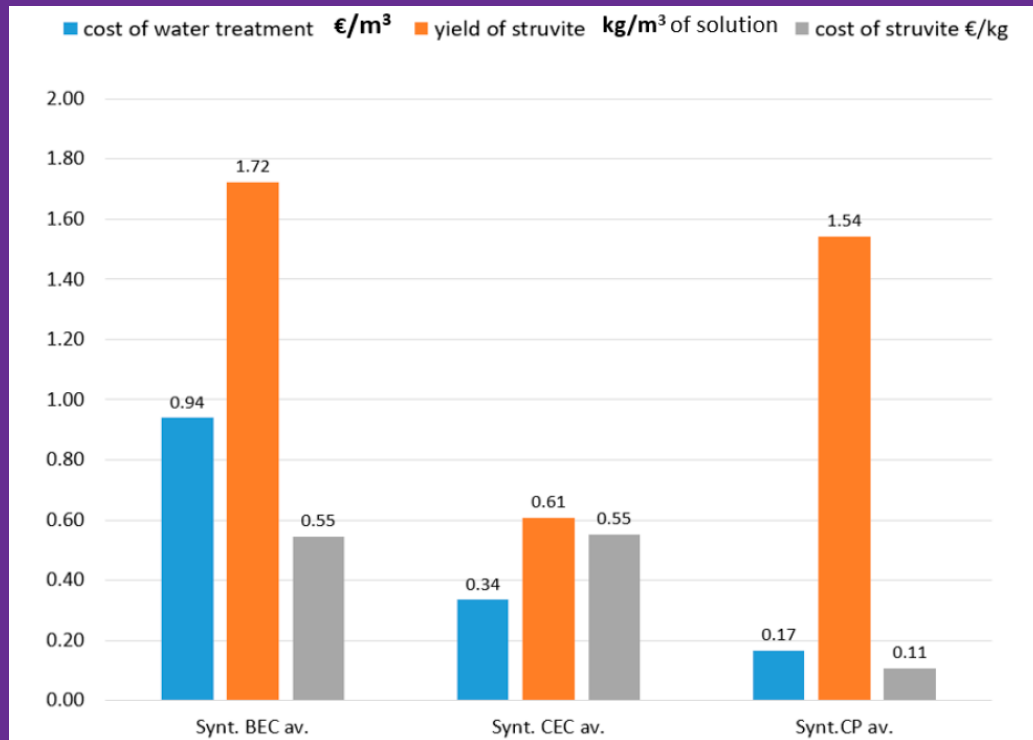
Keywords: electrocoagulation; struvite; chemical precipitation; wastewater; ammonium; phosphate



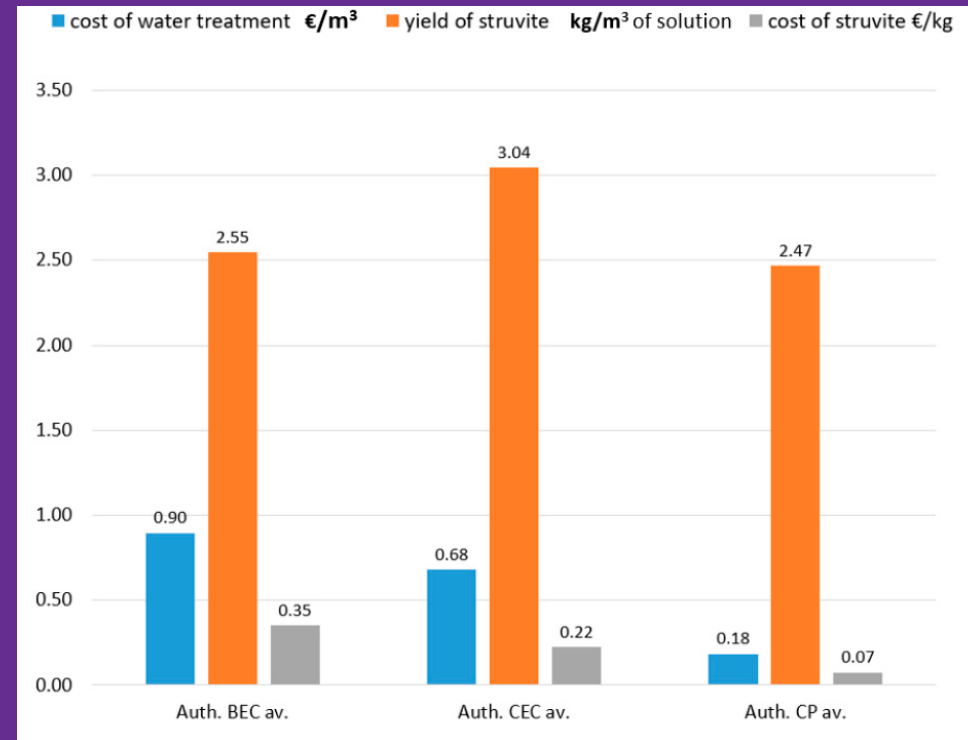
Kustannukset (turvesuon vedet)

- Struviitin saanto parempi sähkökemiallisesti kuin kemiallisesti saostamalla
- Vedenpuhdistus edullisempaa kemiallisesti saostamalla

Malliliuos



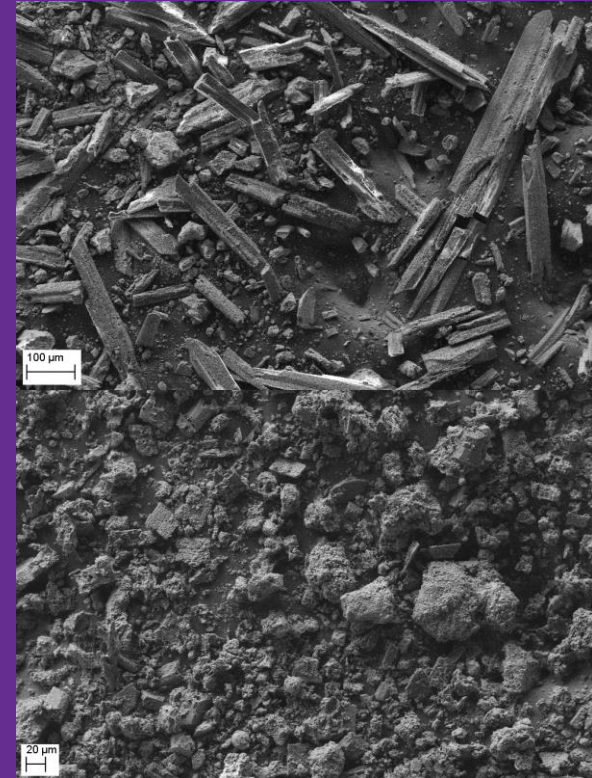
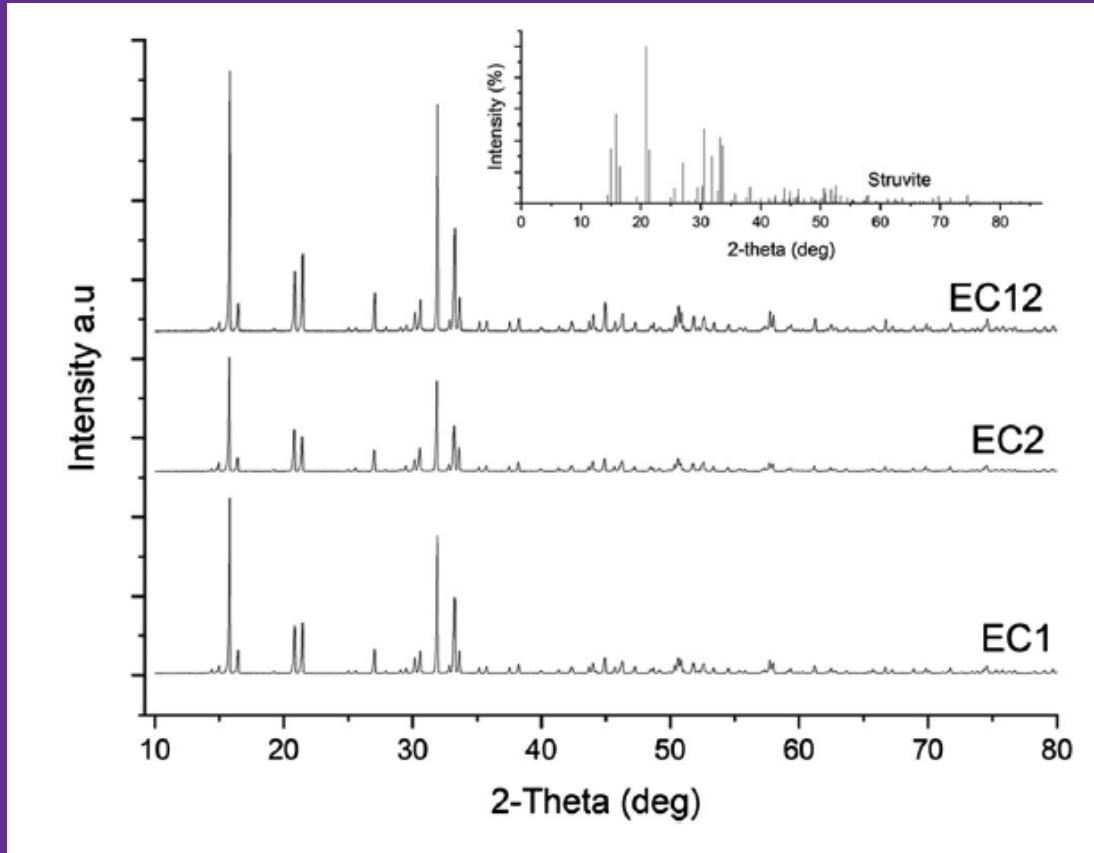
Reaalivesi





Struviitin karakterisointi

- XRD
- SEM





Yhteenveto



- Case Yara
 - ❑ Reaalivesissä harvoin optimaalisia ravinnepitoisuuksia → ammonium- ja fosfaattipitoisten vesien sekoitus
 - ❑ pH-alue 7-9
 - ❑ XRD:n perusteella sakka puhdasta struviittia
 - ❑ Fosfaatinpoisto jopa 100 %
- Case turvesuon vedet
 - Sähkökemiallinen saostus panostoimisesti
 - Sähkökemiallinen saostus jatkuvatoimisesti
 - ❑ Turvesuon vesiä puhdistettaessa saanto parempi ja hinta alhaisempi reaalivedelle kuin malliliuokselle
 - ❑ Fosfaatinpoisto jopa 88 %



Kiitos mielenkiinnostanne!

Sari Tuomikoski
Oulun yliopisto
Kestävän kemian tutkimusyksikkö
sari.tuomikoski@oulu.fi