

**STRUVIITIN SAOSTUS VIRTSASTA, LIETELANNASTA JA
REJEKTIVEDESTÄ**



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Forssa, Kestävä kehitys

Kevät, 2018

Laura Peltonen

Kestävä kehitys
Forssa

Tekijä	Laura Peltonen	Vuosi 2018
Työn nimi	Struviitin saostus virtsasta, lietelannasta ja rejektivedestä	
Työn ohjaaja	Harri Mattila	

TIIVISTELMÄ

Struviitti on fosfaattimineraali, jota voidaan käyttää lannoitteena väkilannoitteiden tapaan. Struviittia voidaan saostaa erilaisista jätevesistä. Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää struviitin saostusprosessin optimaalinen magnesiumin ja fosforin moolisuhde ja sekoitusaika. Tutkittavina syötteinä käytettiin virtsaa, separoitua lietelantaa sekä biokaasutuksen rejektivettä. Työn tarkoituksena oli selvittää, mikä tutkituista syötteistä on optimaalisin struviitin saostukseen sekä mitä hyötyjä saostuksesta on.

Opinnäytetyön tilaajana toimi Energian ja ravinteiden kierrätyksen uudet mahdollisuudet vesihuollossa (KEHÄ) -hanke. Hankkeessa ovat mukana Hämeen ammattikorkeakoulu, Aalto-yliopisto, Laurea-ammattikorkeakoulu, Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry. ja Suomen ympäristöopisto.

Työ koostuu koesuunnitelmasta sekä saostuskokeista. Koesuunnitelma laadittiin oletuksilla kirjallisuustutkimuksen pohjalta. Virtsan optimaaliseksi moolisuhteeksi oletettiin 1:1 ja sekoitusajaksi 10 minuuttia. Lietelannan optimaalinen moolisuhde on 1,5:1 ja rejektiveden 1,3:1. Kummallakin optimaalisen sekoitusajan oletettiin olevan 30 minuuttia.

Saostuskokeita tehtiin jokaisella syötteellä yksi. Kokeet toistettiin kerran. Kokeissa käytettiin Tampereen ammattikorkeakoululta lainassa ollutta saostuslaitteistoa. Magnesiumlisänä käytettiin magnesiumkloridia. Optimaalisimmaksi syötteeksi valikoitui virtsa. Virtsasta poistui fosforia saostuksen aikana keskimäärin 97,3 %. Struviittia saostui noin 20–35 g jokaisesta koeerästä. Rejektivedestä fosforia poistui keskimäärin 21,6 %. Struviittia ei saostunut. Separoitu lietelanta oli niin kiintoainepitoista, että onnistunutta saostusta ei pystytty tekemään.

Avainsanat Struviitti, struviitin saostus, fosfori, kierrätyslannoite

Sivut 52 sivua, joista liitteitä 2 sivua

Degree Programme in Sustainable Development
Forssa

Author	Laura Peltonen	Year 2018
Subject	Struvite Precipitation from Urine, Liquid Manure and Reject Water	
Supervisor	Harri Mattila	

ABSTRACT

Struvite is a phosphate mineral that can be used as a fertilizer. It can be precipitated from waste waters. The aim of this bachelor's thesis was to solve the optimal molar ratio of magnesium and phosphorus and the optimal stirring time. The waste waters investigated were urine, liquid manure and reject water. The aim of the thesis was also to solve which of these wastes is the most optimal for the process and what benefits the precipitation of struvite has.

The commissioner of the thesis was New opportunities of energy and nutrient recycling in water management (KEHÄ) project. The project partners are Häme University of Applied Sciences, Aalto University, SYKLI Environmental School of Finland, Laurea University of Applied Sciences and The Association for Water and Environment of Western Uusimaa.

The thesis consists of an experimental design and experiments in a laboratory. The experimental design was based on the conclusions drawn from the literature review. The molar ratio of 1:1 was assumed to be the optimal for urine. The optimal stirring time was assumed to be 10 minutes. The optimal molar ratio for liquid manure was 1.5:1 and for reject water 1.3:1. For both the optimal stirring time was assumed to be 30 minutes.

The experiments were conducted once for each waste water and then repeated. According to the results, urine proved to be the most optimal. Average of 97.3 % phosphorus was removed during precipitation. About 20–35 g of struvite was precipitated from each batch. The amount of phosphorus removal from reject water was approximately 21.6 % and no struvite was formed. Because of the excessive amount of solid matter in the liquid manure, struvite could not be precipitated properly.

Keywords Struvite, struvite precipitation, phosphorus, recycled fertilizer

Pages 52 pages including appendices 2 pages

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	TYÖN TOTEUTUSTAPA	2
3	FOSFORI (P).....	2
3.1	Fosforilannoitteet.....	3
3.2	Raakafosfaatti.....	4
4	STRUVIITTI MAP	6
4.1	Saostukseen vaikuttavat tekijät	7
4.2	Käyttömahdollisuudet ja kaupallinen tuotanto	10
4.3	Vertaisanalyysi	12
4.3.1	Opinnäytetyö panostoisella laitteistolla	12
4.3.2	Tutkimus virtsan ja hydrolysoidun virtsan eroista	13
4.3.3	Tutkimusartikkeli lypsykarjan lannan käytöstä syötteenä	13
4.3.4	Lopputyö, jossa syötteenä rejektivettä	14
5	SAOSTUSKOKEIDEN SYÖTTEET	15
5.1	Virtsa	15
5.2	Separoitu lietelanta	16
5.3	Biokaasutuksen rejektivesi.....	18
6	TUTKIMUS- JA TOTEUTUSMENETELMÄT.....	20
6.1	Saostuslaitteisto	20
6.2	Koesuunnitelma	23
7	SAOSTUSKOKEET.....	25
7.1	Ravinnemääritykset.....	27
7.1.1	Fosforipitoisuus	27
7.1.2	Kokonaistyyppipitoisuus.....	28
8	KOKEIDEN TULOKSET	28
8.1	Virtsa	28
8.2	Rejektivesi	31
8.3	Separoitu lietelanta.....	33
8.4	Syötteiden vertailu	37
9	KEHITYSEHDOTUKSIA LAITTEISTOON	38
10	POHDINTA.....	39
10.1	Tulokset ja prosessin kannattavuus	39
10.2	Työosuus.....	41
	LÄHTEET	43

Liitteet

Liite 1 Fosforimääritykset ja magnesiumlisän määrä

1 JOHDANTO

Fosfori on korvaamaton ravinne kasvien kasvulle ja ruoantuotannolle. Vuoteen 2050 mennessä fosforintarpeen odotetaan kasvavan 50–100 prosenttia. Suurin osa lannoitteisiin käytettävästä fosforista louhitaan raakafosfaattina, joka on uusiutumaton luonnonvara. Nykyisien raakafosfaattivarojen ennustetaan ehtyvän 50–100 vuodessa. Fosforituotannon huippu saavutetaan mahdollisesti jo vuonna 2033. (Cordell, Drangert & White 2009.) Raakafosfaatin korvaamiseen on pyritty löytämään keinoja, joista struviitin saostaminen on yksi lupaava keino. Struviitin käyttämisellä lannoitteena on myös muita positiivisia puolia.

Struviitti MAP (magnesium ammonium phosphate) on fosfaattimineraali, joka sisältää fosfaattia, ammoniumtyyppiä sekä magnesiumia (Sääksluoto n.d.). Struviittia muodostuu, kun magnesiumin, typen ja fosforin moolisuhde on vähintään 1:1:1 ja pH on emäksinen (Urdalen 2013). Muodostumiseen vaikuttaa lisäksi muita tekijöitä. Struviittia on mahdollista valmistaa saostamalla ja kiteyttämällä. Sitä muodostuu myös luonnollisesti jätevesien käsittelyssä aiheuttaen tukoksia putkistoihin ja pumppuihin (Sääksluoto n.d.).

Struviittia voidaan käyttää lannoitteena ja korvata siten raakafosfaatin käyttöä. Struviitin käyttö lannoitteena muun muassa vähentää ympäristön ravinnekuormitusta, sillä se on hidasliukoista. (Sääksluoto n.d.)

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää struviitin saostusprosessin optimaalinen magnesiumin ja fosforin moolisuhde sekä sekoitusaika. Tarkoituksena oli selvittää, mikä testatuista syötteistä on optimaalisin struviitin saostukseen. Testattavina syötteinä käytettiin erilliskerättyä virtsaa, separoitua lietalantaa sekä biokaasutuksen rejektivettä. Magnesiumlisänä käytettiin magnesiumkloridia. Struviitin valmistusta on tutkittu muun muassa Tampereen ammattikorkeakoulussa (TAMK), josta valmistukseen kehitetty testauslaitteisto lainattiin tätä opinnäytetyötä varten. Opinnäytetyö toteutettiin Energian ja ravinteiden kierrätyksen uudet mahdollisuudet vesihuollossa (KEHÄ) -hankkeessa, joka on Hämeen ammattikorkeakoulun (HAMK), Laurea-ammattikorkeakoulun, Suomen ympäristöopiston (SYKLI), Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry:n (LUVY) ja Aaltoyliopiston yhteinen EAKR-hanke.

2 TYÖN TOTEUTUSTAPA

Opinnäytetyö koostuu kirjallisuustutkimuksesta sekä struviitin saostuskokeista. Opinnäytetyössä esitellään kirjallisuuskatsauksen pohjalta teoriatietoa fosforista, struviitista sekä tutkituista syötteistä. Kirjallista tietoa on haettu Hämeen ammattikorkeakoulun Finna-hakupalvelusta sekä jonkin verran muista hakupalveluista. Teoriatieto koostuu esimerkiksi sähköisistä tieteellisistä artikkeleista, tutkimusartikkeleista ja lopputöistä sekä painetusta aineistosta.

Toiminnallisessa osuudessa tehdyt struviitin saostuskokeet on suoritettu Hämeen ammattikorkeakoulun jätevesilaboratoriossa. Kokeet on tehty TAMK:n saostuslaitteistolla. Saostuskokeiden koesuunnitelma on laadittu kirjallisuuden pohjalta. Saostuskokeiden lisäksi syötteille on tehty myös fosforimääritykset jätevesilaboratoriossa. Kokeissa tutkitut syötteet, virtsa, separoitu lietelanta ja rejektivesi, on noudettu laboratoriolle eri toimijoilta.

Opinnäytetyö on tutkimuksellinen ja määrällinen, mutta siinä on myös laadullisen tutkimuksen piirteitä. Määrällisessä tutkimuksessa tutkimusaineisto on mitattavissa. Tutkittavia asioita käsitellään numeerisesti, esimerkiksi kuvaillaan numeroin muuttujien välisiä eroja. Numerotiedot selitetään myös sanallisesti. (Vilka n.d., 13–14, 35.) Tässä opinnäytetyössä suoritettavat laboratoriokokeet tuloksineen antavat määrällistä tietoa struviitin saostamisesta. Työssä vertaillaan eri syötteiden soveltuvuutta struviitin saostamiseen, joten opinnäytetyön tutkimus on myös vertaileva. Vertaileva tutkimus tuo vertailun avulla esille muuttujien välisiä eroja (Vilka n.d., 21).

Opinnäytetyössä koesuunnitelma tehtiin kirjallisuuskatsauksen perusteella oletuksina. Kokeita suoritettiin melko vähän. Kummatkin ovat laadullisen tutkimuksen piirteitä. Laadullisessa tutkimuksessa aineisto on usein pienempi, ja tutkimuksessa havainnoidaan ja tulkitaan mittaamisen sijaan (Tutkijan ABC 2015).

3 FOSFORI (P)

Kasvinravinteet ovat välttämättömiä kasveille. Ravinteita on 16, joista typpi, fosfori ja kalium ovat pääravinteita ja usein myös minimitekijöitä kasville. (Yli-Halla 2009, 6–9.) Kasvinravinteita on sekä makro- että mikro-ravinteita, joista mikroravinteita kasvi tarvitsee pienissä määrin ja makroravinteita paljon. Maaperän ravinteista vain pieni osa on kasveille käyttökelpoista. Tämä johtuu siitä, että ravinteet ovat vahvasti kiinnittyneitä maaperään. Kasvit ottavat ravinteet ionimuotoisina juurtensa kautta. (Troeh & Thompson 2005, 11–12.)

Fosforia viljelykasvit käyttävät noin 10–30 kg/ha vuodessa. Maaperässä on fosforia sekä mineraalina että orgaanisessa muodossa. Epäorgaaninen fosfori on apatiittia eli mineraalia. (Troeh & Thompson 2005, 231–233.) Viljelyssä kivennäismaissa fosfaattivarannoista 70 % on kivennäisaineksessa ja 30 % orgaanisessa aineksessa. Laskeumana fosforia ei tule juuri lainkaan. (Yli-Halla 2009, 18.)

Useimmat fosfaatit ovat lähes liukenemattomia. Alhainen liukoisuus pienentää fosforin saantimahdollisuuksia mutta toisaalta vähentää ravinteiden huuhtoutumista pelloilta. Fosforia poistuu pelloilta sadonkorjuun yhteydessä, joten sitä tulee usein lisätä lannoitteena. (Troeh & Thompson 2005, 231.)

3.1 Fosforilannoitteet

Lannoitteet lisäävät kasvin kasvua ja parantavat kasvin laatua. Niitä käyttämällä on mahdollista saada ravinteikkaampaa ruokaa. Lannoitteiden käyttö on maailmanlaajuisesti kasvanut suuresti. 1950-luvulla lannoitteita käytettiin 10 miljoonaa tonnia. 2000-luvun alussa määrä oli jo noussut lähes 120 miljoonaan tonniin. Monet tekijät, kuten viljeltävä kasvi, ilmasto, maaperä ja talous, vaikuttavat lannoitteiden käyttöön. (Troeh & Thompson 2005, 187–190.)

Lannoitteita voidaan luokitella monella tavalla. Ne voidaan jakaa orgaanisiin ja mineraalilannoitteisiin, jotka sopivat kummatkin kasveille ja eläimille. Niitä voidaan luokitella myös ominaisuuksien, kuten hidasliukoisuuden, ja tuotantotavan perusteella. Monet mineraalilannoitteet ovat nopeasti liukenevia, jolloin ne ovat välittömästi kasvien saatavissa. Välitön saatavuus saattaa kuitenkin johtaa ravinteiden liikaa ottamiseen tai ravinteiden huuhtoutumiseen. Hidasliukoista lannoitetta käyttämällä voidaan välttää näitä ongelmia. Hidasliukoisia lannoitteita on orgaanisia sekä mineraalilannoitteita ja rakeina. (Troeh & Thompson 2005, 193–195.) Lannoitus useimmiten sisältää yhtä tai useampaa pääravinnetta (Yli-Halla 2009, 9).

Fosforilannoitteiden fosfori on useimmiten peräisin apatiitista, jota louhitetaan ja sen jälkeen liuotetaan rikki- tai typpihapolla. Päätuotteena syntyy fosforihappoa. (Kleemola, Partanen, Kari & Peltonen 2009, 43.) Lannoitteiden fosforista 60 % tulee raakafosfaatista, loput muun muassa lannasta ja ihmisten jätöksistä (Cooper, Lombardi, Boardman & Carliell-Marquet 2011). Kaupallisia fosforilannoitteita on erilaisia. Tavallisimmin lannoitteena käytetään monokalsiumfosfaattia sekä diammoniumfosfaattia. Diammoniumfosfaatti sisältää fosforia noin 20 %. (Troeh & Thompson 2005, 243–244.)

Happamaan maahan lannoitteen fosfaattifosfori sitoutuu tiukasti. Suomalaisessa maaperässä on paljon rauta- ja alumiinihydroksideja, jotka pitävät fosforia. Vuosittaisesta lannoituksesta kasveihin päätyy fosforia noin

10 %, lopun fosforin kasvit saavat maaperästä. Pitkään jatkunut fosforilannoitus kasvattaakin maan epäorgaanisen fosforin varannot suuriksi. (Kleemola ym. 2009, 43; Kleemola, Jaakkola, Sipiläinen, Alakukku, Peltonen & Savela 2009, 64.)

Fosforia on kertynyt peltoihin lannoituksen myötä lähes tuhat kiloa hehtaarille vuosikymmenten aikana. Tästä fosforista osa säilyy kasveille käyttökelpoisena, joten helppoliukoisen fosforin pitoisuudet maaperässä ovat kohonneet merkittävästi. (Yli-Halla 2009, 15–18.) Liika fosforilannoitus aiheuttaa riskejä ympäristölle.

Fosforia kulkeutuu pelloilta pois sadon mukana mutta myös huuhtoutumalla veteen liuenneena fosfaattina. Fosforin huuhtouma pelloilta on keskimäärin 1,1–1,2 kiloa hehtaarilta. Kaikesta ravinnekuormituksesta yli 90 % tapahtuu kasvukauden ulkopuolella, mutta esimerkiksi rankat kesäsaateet lisäävät ravinteiden huuhtoutumista. Fosforia huuhtoutuu sekä partikkelimaisena maa-aineksen mukana että liukoisessa muodossa. Eroosion myötä partikkelimainen huuhtouma lisääntyy. Eroosiota voidaan vähentää pellon muokkauskäytäntöjä keventämällä ja esimerkiksi suorakylvöä lisäämällä. Kun partikkelimaisen fosforin huuhtouma vähenee, liukoisen fosforin huuhtouma pyrkii kasvamaan. Liukoinen fosfori on partikkelimaista haitallisempaa, sillä se on välittömästi käytettävissä myös vesistöissä. (Puustinen 2009, 88–90.)

Fosforin ja typen kertyminen vesistöön ulkoisena kuormituksena aiheuttaa rehevöitymistä. Vesistön rehevöityessä esimerkiksi planktonlevät, ranta- ja vesikasvillisuus sekä särkikalat lisääntyvät ja veden laatu heikkenee. Rehevöityminen vähentää kasvillisuuden monimuotoisuutta ja heikentää vesistön virkistyskäyttöä. Kasviplanktonin lisääntyessä leväkukinnot lisääntyvät ja sinilevää esiintyy useammin. Kertyneet ravinteet varastoituvat pohjalietteeseen, josta ne voivat vapautua ja aiheuttaa sisäistä kuormitusta. (Sarvilinna & Sammalkorpi 2010.)

3.2 Raakafosfaatti

Maailmanlaajuisesti tärkein fosforin lähde on raakafosfaatti. Raakafosfaatti on uusiutumaton luonnonvara. (Cordell & Neset 2014.) Sen tuotanto alkoi 1800-luvulla ja kiihtyi nopeasti 1950–1990-luvuilla (Cooper ym. 2011). Fosfaattiesiintymät ovat muodostuneet useimmiten merissä ja mannerjalustoissa ja niitä esiintyy muutamissa osissa maailmaa. Raakafosfaatti eli apatiitti sisältää fosforia ja kalsiumia ja on lähes liukenematonta. (Troeh & Thompson 2005, 231, 234.)

Varantojen riittävydestä on esitetty erilaisia arvioita (Cooper ym. 2011). Nykyiset raakafosfaatin varannot voivat ehtyä 50–100 vuodessa. Ennusteet fosforipiikistä vaihtelevat, piikkiä on ennustettu jo vuodelle 2033 tai

vasta 2100-luvun alkuun. Ennusteet vaihtelevat johtuen esimerkiksi erilaisista näkökulmista tai varantojen puutteellisesta läpinäkyvyydestä. (Cordell ym. 2009; Cordell & Neset 2014.)

Laadullisten varantojen ehtyminen aiheuttaa tulevaisuudessa fosforipulaa. Varantojen laatu on huononemassa, sillä varannoista laadukkaimmat louhitaan ensin. Fosforin prosentuaalinen määrä raakafosfaatissa pienenee ja epäpuhtauksia esiintyy enemmän. Tämä johtaa siihen, että tuotantoon kuuluu enemmän energiaa ja resursseja. Korkealaatuisten varantojen määrästä ei ole kuitenkaan varmuutta. (Cordell & Neset 2014.)

Fosforintarpeen odotetaan kasvavan vuoteen 2050 mennessä jopa 50–100 %. Ruoantuotantoon käytetään 90 % kaikesta fosforista. (Cordell ym. 2009.) Väestönkasvun myötä ruokaa pitää tuottaa enemmän ja siihen tarvitaan myös enemmän fosforia. Biopolttoaineiden tuotanto kasvattaa osaltaan myös fosforintarvetta tulevaisuudessa, sillä fosforia käytetään lannoitteena myös biopolttoaineiden rehulle. Fosforintarpeeseen vaikuttavat myös muut tekijät, kuten ruokatrendit ja erityisesti eläinperäisen ruoan syöminen. Tulevaisuudessa myös viljelijöiden varallisuus saattaa kasvaa niin, että yhä useammalla on varaa ostaa lannoitteita. (Cordell & Neset 2014.)

Varantojen hupenemisen lisäksi raakafosfaatin tuotannossa on muitakin riskejä. Raakafosfaattivarantoja on vain muutamilla valtioilla. 90 % varannoista jakautuu kuuden maan, Marokon, Kiinan, Algerian, Syyrian, Jordanian ja Etelä-Afrikan kesken. Marokolla yksistään on varannoista yli 70 %. (Cordell & Neset 2014.) Euroopan unioni on täysin riippuvainen EU:n ulkopuolelta tulevasta fosfaatista. Suomella varantoja on omasta takaa, Yaran tuotantolaitokset sijaitsevat Siilinjärvellä (Hongisto 2017). Tuontivaltiot ovat siis riippuvaisia tuotantomaiden fosforista. Riskejä tulee muun muassa siitä, että vientivaltiot voivat määrätä fosfaatin markkinahinnan (Cooper ym. 2011). Maat, jotka ovat riippuvaisia tuonnista, ovat myös herkempiä poliittisille muutoksille (Cordell & Neset 2014).

Raakafosfaatin louhiminen aiheuttaa päästöjä ympäristöön. Prosessointi kuluttaa energiaa ja kemikaaleja sekä aiheuttaa hiilipäästöjä. Sivutuotteena syntyy radioaktiivista ainetta, phosphogypsumia. Jokainen tuotettu tonni raakafosfaattia tuottaa sivutuotteena 5 tonnia phosphogypsumia (Cordell & White 2011). Radioaktiivisuutensa takia ainetta ei usein pystytä hyödyntämään (Cordell ym. 2009).

Raakafosfaatin louhiminen ja kaivosten toiminta aiheuttavat ympäristövaikutuksia. Kaivoksista esimerkiksi aiheutuu haittoja ympäröivälle asutukselle, sillä louhimisesta syntyy ääntä ja värinää sekä muutoksia maisemaan. Luontoon ne vaikuttavat suoraan tuhoamalla ekosysteemejä, aiheuttamalla ilmanpäästöjä sekä mahdollisesti pilaamalla vesistöjä. (Cordell &

White 2011.) Myös kuljetukset aiheuttavat päästöjä ympäristöön, sillä raakafosfaattia ja lannoitteita kuljetetaan vuosittain noin 30 miljoonaa tonnia (Cordell ym. 2009; Cordell & White 2011).

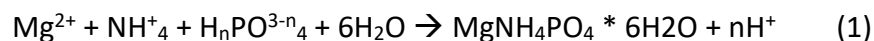
4 STRUVIITTI MAP

Struviitti on fosfaattimineraali, joka sisältää fosfaattia, ammoniumtyypeä ja magnesiumia. Struviitista käytetään myös nimitystä MAP (magnesium-ammonium-phosphate) ja sen kemiallinen kaava on $MgNH_4PO_4$. (Sääksluoto n.d.) Struviittia muodostuu, kun magnesiumin, typen ja fosforin moolisuhde on vähintään 1:1:1 ja pH on emäksinen (Urdalen 2013). Struviitti aiheuttaa ongelmia esimerkiksi jätevesien käsittelyssä, sillä se saattaa tukkia putkistoja ja pumppuja. (Sääksluoto n.d.). Biokaasuprosesseissa struviitti heikentää lämmönvaihtimien toimintaa kiteytyessään niiden pinnoille. Struviittia pitääkin poistaa säännöllisesti. (Christensen & Sommer 2013, 60.) Lannoitteeksi struviittia voidaan valmistaa saostamalla tai kiteyttämällä. (Sääksluoto n.d.)

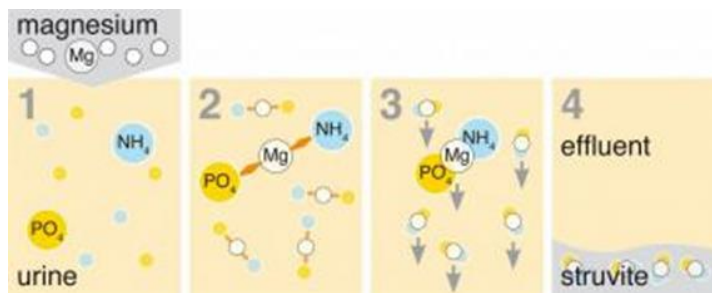
Puhdas struviitti on valkoista jauhetta, mutta sitä esiintyy myös kellertävänä ja rusehtavana sekä erilaisina kiteinä. Lannoiteominaisuudeltaan struviitti on hidasiukoinen ja sitä on käytetty lannoitteena muun muassa vihanneksille ja nurmikentille. (Rahman, Salleh, Ahsan, Hossain & Ra 2014.)

Struviittia saostetaan useimmiten kemiallisesti. Kemiallinen saostus on yksinkertaista. Prosessissa käytetään kemikaaleja, useimmiten magnesiumia. Prosessi saattaa vaatia myös muita kemikaaleja, esimerkiksi typpi- tai fosforilisä tai kemikaaleja pH:n säätämiseksi. Kemikaalien käyttö nostaa kustannuksia. Struviitin saostukseen on testattu myös muita metodeja, kuten sähkökemian ja biomineralisaatiota. (Kataki, West, Clarke & Baruah 2016a.)

Kemiallisessa saostuksessa struviittia muodostuu kaavan (1) mukaisesti (Urdalen 2013):



Kiteytyminen alkaa ytimen muodostumisella. Ytimen muodostuttua kide voi alkaa kasvaa. Kummatkin vaativat ylikylläiset olosuhteet. (Hirvelä 2015.) Liuoksessa on siis oltava tarpeeksi magnesiumia, fosforia ja tyyppiä (Luostarinen, Paavola, Ervasti, Sipilä & Rintala 2011). Kiteet voidaan muodostumisen jälkeen kerätä talteen (kuva 1, s.7).



Kuva 1. Struviitin muodostuminen virtsasta (Etter, Tilley & Spuhler n.d.).

Struviittia voidaan saostaa esimerkiksi jatkuvatoimisella leijupetireaktorilla. Leijupetireaktori on yksi käytetyimmistä struviitin saostukseen ja se on käytössä maailmanlaajuisesti. Valmis struviitti on tiivistä ja helppoa käyttää lannoitteena. (Gagnon 2016.) Esimerkiksi Ostara Pearl -prosessi toimii leijupetireaktorilla. Ostara Pearl -prosessi sopii parhaiten biologisen ravinteiden poiston ja mädätyksen yhteyteen. (Hongisto 2017.)

Struviittia saostetaan myös esimerkiksi ilmastetulla täyssekoitusreaktorilla. Reaktorissa poistuu kemiallisen hapentarpeen poiston yhteydessä fosforia, typpeä ja hiilidioksidia. Fosfori saostuu magnesiumlisäyksen jälkeen, kun hiilidioksidi stripataan ilmasyötöllä. Strippaus nostaa pH:n saostusprosessille sopivaksi. (Hongisto 2017.)

Struviittia on valmistettu myös panostoimisilla reaktoreilla. Etterin, Tilley, Khadkan & Udertin (2011) mukaan yksinkertaisen reaktorin voi valmistaa esimerkiksi Nepalissa paikallisista raaka-aineista. He kehittivät tutkimuksessaan saostusreaktorin, joka on käsikäyttöinen ja panostoiminen. Laitteistolla pystyttiin ottamaan talteen virtsan fosfaatista yli 90 % magnesiumi- ja fosforin moolisuhteen ollessa 1:1.

4.1 Saostukseen vaikuttavat tekijät

Tärkeimpiä struviitin saostukseen vaikuttavia tekijöitä on liuoksen pH, magnesiumin, fosforin ja typen pitoisuudet sekä lämpötila (Luostarinen ym. 2011). Näiden lisäksi prosessiin vaikuttaa ylikyllästymisen, jota voidaan pitää prosessin alkuun panevana voimana (Gagnon 2016). Vierailta ioneilla ja yhdisteillä on usein prosessia haittaavia vaikutuksia (Le Corre, Valsami-Jones, Hobbs & Parsons 2005). Myös viipymäaika vaikuttaa struviitin muodostumiseen (Tao, Fattah & Huchzermeier 2016). Sekoitusaika ja -tapa vaikuttavat myös prosessiin.

pH

pH:n vaikutusta prosessiin on tutkittu paljon (Le Corre ym. 2005). Optimi pH riippuu saostukseen käytettävästä jätevedestä ja on useimmiten 8–11. Struviitin liukoisuus laskee, kun pH on 8–10 ja nousee pH:n ylittäessä kymmenen. (Luostarinen ym. 2011.) Struviitin liukoisuutta on vähennettävä saostuksen tehostamiseksi, kuitenkin niin että pH on kontrolloitu (Tao ym.

2016). PH:n säätämiseen voi käyttää kemikaaleja, esimerkiksi magnesium- tai kaliumhydroksidia, magnesiumoksidia, hiilidioksidia tai kalkkia (Ezquerro 2010). Luostarisen ym. (2011) mukaan sitä voidaan säätää myös ilmastuksella.

PH-arvossa tapahtuu muutoksia saostusprosessin aikana, esimerkiksi magnesiumioneja lisättäessä (Le Corre ym. 2005). PH vaikuttaa prosessissa esimerkiksi struviittikiteiden kasvuun ja kokoon. PH:n noustessa ylikylläisyys kasvaa ja kiteet kasvavat nopeammin. Korkeampi pH pienentää kiteiden kokoa. PH:lla on myös vaikutusta muun muassa kiteiden laatuun. (Rahman ym. 2014.) Kiteiden puhtaus laskee, kun pH nousee yli kymmenen (Tao ym. 2016).

Tässä työssä käytettäville syötteille on annettu tutkimuksissa erilaisia optimi pH-arvoja struviitin saostukseen. Optimi pH lypsykarjan lannalle on noin 8,5–9,3 (Tao ym. 2016). Virtsalle optimi on noin 8,3–8,5 (Xu, Luo, He, Liu & Cui 2015). Biokaasuprosessien jätevesillä pH on useimmiten tarpeeksi korkea struviitin saostumiseen biokaasuprosessin puskuroinnin seurauksena (Luostarinen ym. 2011).

Magnesiumin ja Fosforin moolisuhde (Mg:P)

Struviitin muodostumiseen tarvitaan fosforia, magnesiumia ja typpeä. Jätevesissä ei yleensä ole magnesiumia tarpeeksi, joten sitä tulee lisätä. Struviitin saostumiseen tarvitaan Mg:N:P moolisuhde 1:1:1, kuitenkin kirjallisuuden perusteella suhteen tulisi olla korkeampi pyrittäessä onnistuneeseen saostukseen. (Ezquerro 2010.) Useimmiten magnesiumin lähteenä käytetään magnesiumkloridia, mutta magnesiumoksidia ja -hydroksidia voi myös käyttää. Merkittäviä eroja näiden välillä ei ole. (Rahman ym. 2014.) Magnesiumin lähteeksi sopii myös merivesi, sillä se sisältää magnesiumia ja kalsiumia. Meriveden käyttö vähentäisi kustannuksia verrattuna kemikaalien käyttöön. (Rubio-Rincón, Lopez-Vazquez, Ronteltap & Brdjanovic 2014.)

Optimimoolisuhteita on kirjallisuudessa esitetty useita. Optimimoolisuhteeseen vaikuttaa saostumisen päämäärä. Mikäli halutaan fosforin poiston lisäksi poistaa myös ammoniumtyppi, lisätään syötteeseen myös fosforia magnesiumin lisäksi. Ammoniumtyppipitoisuus ei ole yhtä tärkeä, mikäli keskitytään vain fosforin saostumiseen. Ezquerro (2010) mainitsee tutkimuksia, joissa on esitetty optimimoolisuhteiksi struviitin saostamiseen 1,6:0,6:1 (Mg:N:P) sekä 1,8:1:1.

Optimimoolisuhteet vaihtelevat myös jätevedestä riippuen (Luostarinen ym. 2011). Taon ym. (2016) mukaan minimi magnesiumin ja fosforin moolisuhde lypsykarjan lannalle olisi 1,05–1,3:1. Magnesiumin ja typen optimimoolisuhde naudun lannalle olisi magnesiumkloridia lisättäessä noin 1,3:1 (Luostarinen ym. 2011). Rejektivesille on yhdeksi toimivaksi moolisuh-

teeksi esitetty Mg:N:P suhdetta 1,3:1:0,9, jolloin syötteeseen lisätään magnesiumin lisäksi myös fosforia (Drosg, Fuchs, Al Seadi, Madsen & Linke 2015). Virtsan optimaalinen moolisuhde on tutkimusten mukaan 1:1 (Kloet 2016; Etter 2009).

Magnesiumpitoisuuden kasvattaminen suurentaa kiteiden kokoa ja tyypillisen (ortorombinen) muotoisia kiteitä esiintyy useammin. Magnesium myös lyhentää prosessin reaktioaikaa. (Le corre ym. 2005.)

Lämpötila

Lämpötila vaikuttaa saostusprosessiin, tosin ei yhtä paljon kuin pH tai liuoksen ylikylläisyys. Lämpötilalla on vaikutusta struviitin liukoisuuteen sekä kiteiden muotoon. (Gagnon 2016.) Korkeammassa lämpötilassa struviitin liukoisuus kasvaa, esimerkiksi 35 C° liukoisuus on suurempaa kuin 25 C° (Crutchik & Garrido 2016). Alhaisessa lämpötilassa muodostuvat kiteet ovat kooltaan pienempiä, joskin niitä muodostuu paljon. Tähän on syynä ylikyllästyminen, jota alhainen lämpötila osaltaan kasvattaa. (Ronteltap, Maurer, Hausherr & Gujer 2010.)

Mikäli lämpötila on liian korkea, syntyy struviitin sijaan muita yhdisteitä. Kun lämpötila on 100 C° syntyy newberyiteksi ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) kutsuttua yhdistettä ja lämpötilan noustessa 300 asteeseen magnesiumpyrofosfaattia ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$). (Rouff 2013.) Optimilämpötila struviitin saostukseen on noin 25–90 C° (Luostarinen ym. 2011).

Ylikyllästyminen

Ylikylläinen liuos tarkoittaa liuosta, jossa on liuenneena enemmän aineita kuin kylläisessä liuoksessa. Ylikylläiset olosuhteet vaaditaan kiteiden muodostumiseen ja kasvamiseen. Ylikylläisyyden tulisi olla sopiva, mikäli halutaan hyvän kokoisia ja laadultaan hyviä kiteitä. Mikäli ylikylläisyys on liian alhainen, kiteitä syntyy vähän mutta ne ovat kooltaan suuria. Suuressa ylikylläisyydessä taas kiteitä syntyy paljon mutta ne ovat pieniä. (Hirvelä 2015.) Alikylläisessä liuoksessa saostumista ei tapahdu lainkaan. Metastabiilissa liuoksessa kiteiden muodostuminen tapahtuu yleensä toissijaisena ydintymisenä tai jos liuokseen on lisätty siemenmateriaalia. (Gagnon 2016.)

Vieraat ionit ja yhdisteet

Vieraat ionit ja yhdisteet voivat häiritä tai hidastaa struviitin saostusta. Vieraita yhdisteitä on esimerkiksi kalsium, kalium, karbonaatti-ionit ja kloridi. Jätevesissä vieraita yhdisteitä on usein paljon, erityisesti kalsiumia ja karbonaatti-ioneja. (Le Corre ym. 2005.) Liete- ja linkovesissä kalsiumia voi olla suuret määrät (Gagnon 2016).

Kalsiumpitoisuus vaikuttaa vahvasti struviitin kiteiden kokoon, muotoon ja puhtauteen. Pitoisuuden noustessa kiteet pienenevät, niiden kasvu estyy tai muodostuminen häiriintyy. Korkea kalsiumpitoisuus voi johtaa myös jonkin muun aineen syntymiseen. Kalsium- ja fosfaatti-ionit voivat reagoida keskenään ja muodostaa kalsiumfosfaattia. Kalsiumfosfaattia muodostuu, kun magnesiumin ja kalsiumin välinen moolisuhde on yli 1:1. Tällöin ei muodostu kiteytyviä yhdisteitä. (Le Corre 2005.)

Myös karbonaatti-ionit voivat vaikuttaa kielteisesti kiteiden kasvamiseen ja pidentää prosessin reaktioaikaa (Le corre ym. 2005). Natrium-ionit saattavat hidastaa struviitin muodostumista, mikäli natriumin pitoisuus liuoksessa on tarpeeksi korkea, noin 1150 mg/L (Cagnon 2016). Struviitin saostus pienentää raskasmetallipitoisuuksia tutkimusten mukaan (Uysal, Yilmazel & Demirer 2010).

Viipymäaika

Struviitin viipymäaika vaikuttaa muodostuneiden kiteiden kykyyn kestää vahinkoja kiteiden keräämisen ja kuivaamisen aikana. Tuotteesta on mahdollista tehdä tiiviimpää pidentämällä viipymäaikaa. (Cagnon 2016).

Sekoitusaika ja -tapa

Sekoituksen vaikutuksia prosessiin ei täysin tunneta. Sekoituksella on kuitenkin vaikutuksia struviittikiteiden kokoon ja muodostumiseen. Kiteiden ydintymiseen kuluva aika lyhenee, mikäli sekoitusenergia on korkea. Sekoituksen teholla on suurta vaikutusta kiteiden syntymiseen. (Kim, Kim, Ryu & Lee 2009.) Kiteiden ydintyminen tapahtuu nopeammin, kun sekoitus on nopeampaa (Rahaman, Ellis & Mavinic n.d.). Nopeampi ydintyminen saattaa kuitenkin johtaa kiteiden koon pienenemiseen. Muodostuneet kiteet eivät pääse kasvamaan suuriksi tai ne saattavat mennä prosessin aikana rikki. (Ronteltap 2009.)

Tutkimuksissa on käytetty erilaisia sekoitusaikoja struviitin saostamisessa. Tao ym. (2016) suosittelevat sekoitusajaksi optimi pH:lla yli 30–60 minuuttia lypsykarjan lannalle. Xun ym. (2015) mukaan struviitin tuotanto lisääntyy reaktioajan kasvaessa. Heidän tutkimuksessaan tuotanto oli suurimmillaan 25 minuutin reaktioajalla. Suurin osa fosfaatista saostui puolen tunnin aikana. Syötteenä tutkimuksessa käytettiin hydrolysoitua virtsaa. (Xu ym. 2015.) Kloet (2016) tuli opinnäytetyössään tulokseen, jonka mukaan optimaalinen sekoitusaika on 5 minuuttia. Tutkimuksessa käytettiin syötteenä virtsaa.

4.2 Käyttömahdollisuudet ja kaupallinen tuotanto

Struviittia voidaan käyttää lannoitteena kuten kaupallisiakin lannoitteita (Miso & Spuhler 2009). Struviitti sopii lannoitteeksi esimerkiksi viljelykasveille, nurmikentille ja kukille. Sillä voidaan lannoittaa myös magnesiumia

tarvitsevia viljelykasveja, kuten sokerijuurikkaita. (Rahman ym. 2014.) Japanissa struviitilla lannoitetaan riisipeltoja. (El Diwani, El Rafie, El Ibiari & El-Aila 2007.)

Lannoitteena struviitti on hidasliukoinen. Alhaisen liukoisuutensa takia ravinteet ovat vähemmän liikkuvia verrattuna korkealiukoisiin lannoitteisiin. Alhainen liukoisuus on positiivista, sillä se vähentää ravinteiden huuhtoutumista ja näin ollen rehevöitymistä. Lannoittamisen ei tarvitse olla yhtä tiheää kuin korkealiukoisilla lannoitteilla, ja kasvit pystyvät käyttämään lannoitteen ravinteet paremmin hyödyksi. (Urdalen 2013.) Struviitti onkin lannoitteena pidempiaikainen kuin tavanomaiset lannoitteet. Struviitista kasvit saavat fosforia myös myöhemmin kasvukautensa aikana. (Talboys, Heppell, Roose, Healey, Jones & Withers 2016.) Struviitti kuitenkin kattaa nykyisellään vain pienen määrän hidasliukoisten lannoitteiden markkinoista. (Urdalen 2013.) Struviittia käyttämällä voidaan vähentää fosforivarantojen käyttöä ja samalla saada jätevesistä ravinteita paremmin talteen (Sääksluoto n.d.). Toistaiseksi kierrätysfosforilla on ollut kuitenkin vähän kysyntää (Suomen Vesilaitosyhdistys ry. 2016).

Struviitin lannoitekäytöllä on sekä hyviä että huonoja puolia. Struviittia on yksinkertaista valmistaa, ja sitä voidaan valmistaa paikallisista raaka-aineista. Valmistamiseen ei välttämättä tarvita sähköä. Valmistu tuotetta on helppo kuljettaa, varastoida ja käsitellä. Käyttäjälle lannoite on helppokäyttöinen. Vaikka struviittia valmistetaan esimerkiksi virtsasta, struviitti ei haise miltään. (Etter, Tilley & Spuhler n.d.)

Lääkejäämät ja raskasmetallit jäävät lähes kokonaan syötteeseen saostuksen jälkeen, joten ne eivät vaikuta struviitin puhtauteen. Struviitin raskasmetallipitoisuudet ovat alhaisempia kuin kaupallisissa lannoitteissa. (Etter 2009.) Struviittitekiteet kuitenkin sisältävät raskasmetalleja. Metallien liukoisuuteen vaikuttaa esimerkiksi virtsan säilytysaika. Esimerkiksi nikkeli voi saostua karbonaattina tai hydroksidina. Mikäli syötteenä on virtsaa, raskasmetallipitoisuudet struviitissa ovat kuitenkin hyvin alhaiset, sillä virtsassa on alun perin vähän raskasmetalleja. (Ronteltap 2009.)

Struviitin valmistuksessa on vielä kehitettävää. Valmistus vaatii paljon raaka-aineita, esimerkiksi 500 litrasta virtsaa saa tuotettua noin kilon struviittia (Etter ym. n.d.). Jätevedenpuhdistamoilla struviittia voitaisiin ottaa talteen 100 kuutiosta jätevettä noin kilo (Rahman ym. 2014). Prosessi vaatii myös magnesiumlisää, mikä kasvattaa kustannuksia (Etter ym. n.d.). Prosessin kannattavuus onkin herättänyt huolta, sillä kemikaalien käyttöön nähden tuotto on ollut melko alhaista. Korkealaatuista magnesiumlisää käytettäessä, kulut magnesiumista voivat olla jopa 75 % koko tuotannon kuluista. Vaihtoehtoisten magnesiumlähteiden löytäminen onkin tullut tärkeämmäksi. Vaihtoehtoisia lähteitä ovat muun muassa merivesi, magnesiitti sekä sen sivutuotteet. Meriveden käyttö rannikon läheisyydessä saattaa olla taloudellinen vaihtoehto. (Kataki, West, Clarke & Baruah 2016b.)

Tuotannosta tulee myös kuljetuskustannuksia, kun syöte, esimerkiksi virtsa, tulee kuljettaa tuotantopaikalle. Syötteeseen jää fosforin saostuksen jälkeen käyttämättömiä ravinteita, kuten typpeä ja kaliumia. Jäljelle jäävien ravinteiden talteen ottoon on kehitteillä uusia teknologioita. (Etter ym. n.d.)

Struviittia tuotetaan kaupallisesti Japanissa, Hollannissa, Saksassa, Australiassa, Kanadassa, Iso-Britanniassa, Italiassa ja Yhdysvalloissa. Tuotannoissa käytetään kunnallista jätevettä. Struviittia on saostettu myös teollisuuden jätevesistä, kuten tekstiilien tuotannosta, teurastamoilta ja nahka-tehtailta tulevista jätevesistä. (Kataki ym. 2016a.)

Fosforin talteen ottoon on käytössä useita eri teknologioita, esimerkiksi PHOSNIX ja Ostara Pearl®, jotka kummatkin perustuvat leijupetitekniikkaan. (Hongisto 2017.) Phosnix on kehitetty Japanissa, jossa se otettiin käyttöön täydessä mittakaavassa vuonna 1998. Prosessissa käytetään syötteenä useimmiten rejektivettä. Magnesiumlähteenä käytetään magnesiumhydroksidia ja pH säädetään sopivaksi, noin 8,2–8,8, natriumhydroksidilla. (Urdalen 2013.)

Ostara Pearl -prosessi on kehitetty Kanadassa ja se on kaupallisessa käytössä Pohjois-Amerikan lisäksi myös Euroopassa. Prosessi on samankaltainen kuin Phosnix. Syötteenä käytetään useimmiten rejektivettä, pH säädetään sopivaksi mutta magnesiumlisänä käytetään magnesiumkloridia. Struviittilannoitetta myydään Crystal Green -nimellä. (Urdalen 2013.)

4.3 Vertaisanalyysi

4.3.1 Opinnäytetyö panostoimisella laitteistolla

Kloetin (2016) tekemässä opinnäytetyössä optimoitiin struviitin saostus virtsasta. Työssä optimoitiin prosessiin vaikuttavista tekijöistä sekoitusaika sekä magnesiumin ja fosforin moolisuhde. Tutkimus suoritettiin yhdistelykokeena, jossa valittiin kahdelle muuttujalle useita tasoja. Kaikki mahdolliset yhdistelmät testattiin ja toistettiin kaksi kertaa. Tämän lisäksi suoritettiin myös yksi koe 60 minuutin sekoitusajalla. Magnesiumlisänä käytettiin magnesiumkloridia.

Kokeet suoritettiin panostoimisella laitteistolla, joka on suunniteltu Tampereen ammattikorkeakoululla SSWM (sustainable sanitation and water management) työkalupakin pohjalta. Virtsa käsiteltiin 20 litran erissä. (Kloet 2016.) Laitteisto on sama kuin tässä opinnäytetyössä käytetty laitteisto, ja sen tarkempi kuvaus löytyy luvusta viisi.

Koesuunnitelma tehtiin kirjallisuuden perusteella. Tutkitut sekoitusajat olivat 5, 10 ja 20 minuuttia ja moolisuhteet 1:1 ja 1,5:1. Suoritettujen kokeiden perusteella optimisekoitusajaksi määritettiin 5 minuuttia ja moolisuhteeksi 1:1. Nämä osoittautuivat resurssitehokkaimmiksi arvoiksi, sillä ne kuluttavat vähiten aikaa ja magnesiumlisää. Sekoitusaajan pidentäminen kuitenkin kasvattaa saostuneen struviitin määrää. Esimerkiksi moolisuhteella 1:1 saostui 5 minuutissa noin 25,3 g struviittia ja 10 minuutin aikana noin 26,4 g. Moolisuhteella 1,5:1 saostui 5 minuutissa 26,7 g struviittia ja 10 minuutissa 26,3 g. (Kloet 2016.) Erot ovat kuitenkin hyvin pieniä eri sekoitusaikojen ja moolisuhteiden välillä.

Prosentuaalinen fosforinpoisto oli keskimäärin 73,95 %. Moolisuhteella 1:1 ja 5 minuutin sekoitusajalla fosforia poistui noin 88 %, mikä oli kokeiden paras tulos. Struviitin tuotanto ei yltänyt samoihin lukuihin fosforin poiston kanssa, eli fosforia ”hävisi” jonkekin noin 30 %. Tekijän mukaan syynä saattoivat olla suodatuksessa syntyneet häviöt tai muut tekijät, kuten pH.

4.3.2 Tutkimus virtsan ja hydrolysoidun virtsan eroista

Tutkimuksessa verrattiin tuoreen ja hydrolysoidun virtsan eroja struviitin saostuksessa. Tutkimuksessa optimoitiin pH, reaktioaika sekä magnesiumin ja fosforin moolisuhte. Magnesiumlisänä käytettiin magnesiumoksidia. Tuoreen virtsan pH:ta säädettiin natriumhydroksidilla, hydrolysoidun virtsan pH oli jo optimaalisella tasolla. Struviitin saostuskokeet tehtiin ortogonaalisena kokeena. Sekoitusaikoina testattiin 10, 20 ja 30 minuutin aikoja ja pH vaihteli 7 ja 9 välillä. Moolisuhteina testattiin suhteita 1:1, 1,4:1 sekä 1,8:1. Optimi pH struviitin saostukseen on tutkimuksen mukaan 8–10. Tutkimuksessa todetaankin, että hydrolysoidun virtsan pH:ta ei tarvitse säätää, mikä alentaa kustannuksia. Paras saostustulos saavutettiin, kun pH oli 9, moolisuhte 1,4:1 ja reaktioaika 30 minuuttia. Tällöin fosforista saostui 96,7 %. Kun moolisuhte oli 1:1 ja sekoitusaika 20 minuuttia, saostui 89,6 %. (Xu ym. 2015.)

4.3.3 Tutkimusartikkeli lypsykarjan lannan käytöstä syötteenä

Tutkimusartikkelin mukaan struviittia on saostettu erilaisista lietteistä, kuten sikojen lietteestä, lypsykarjan lannasta ja lietelannasta. Lypsykarjan lanta sisältää korkeina pitoisuuksina struviitin saostusprosessia haittaavia kalsiumioneja sekä kiintoaineita. Lannassa on myös liukoista fosforia vähän verrattuna kokonaisfosforin määrään. (Tao ym. 2016.) Lypsykarjan lanta ei siis artikkelin mukaan ole täysin ihanteellinen struviitin tuottamiseen.

Optimaaliseksi sekoitusajaksi Tao ym. (2016) suosittelevat yli 30–60 minuuttia lypsykarjan lannalle laboratorioskokeissa. Minimi magnesiumin ja fosforin moolisuhte struviitin saostukselle on 1,05:1–1,3:1. Lypsykarjan

lannassa on jo korkea magnesiumpitoisuus. Lietelanta sisältää paljon ammoniumtyyppiä ja siinä on myös korkea kokonaisfosforipitoisuus. Lietelannassa magnesiumin ja fosforin moolisuhde saattaakin olla ennestään jo 1,5:1, mikäli näin on niin magnesiumia ei välttämättä tarvitse lisätä prosessiin lainkaan. (Tao ym. 2016.)

Artikkelissa on esitelty monia erilaisia optimimoolisuhteita, joita on tullut eri tutkimuksissa aiemmin esille. Esimerkiksi sikojen lietteestä on poistettu fosforia maksimaalisesti moolisuhteella 1,6:1 pH:n ollessa 9. Lypsykarjan lannalla on päästy 60–80 % poistoon, kun moolisuhde on ollut 2:1 ja pH 9. (Tao ym. 2016.)

4.3.4 Lopputyö, jossa syötteenä rejektivettä

Hutagalungin (2017) lopputyössä tutkittiin struviitin optimiolosuhteita sekä struviitin saostamista jätevesien käsittelyssä suuressa mittakaavassa. Tutkimuksen laboratorioskokeissa syötteinä käytettiin rejektivettä sekä kei-notekoista jätevettä. (Hutagalung 2017.)

Optimiolosuhteiden selvittämiseksi tehtiin testejä eri moolisuhteilla. Rejktiveden pH säädettiin optimiksi eli 10 ja magnesiumin ja fosforin moolisuhteita 1:1; 1,5:1; 2:1 ja 2,5:1 tutkittiin. Magnesiumlisänä käytettiin magnesiumkloridia, tutkimuksia tehtiin myös merivedellä. Tutkimuksessa selvitettiin myös erilaisten sekoitusaikojen merkitystä. (Hutagalung 2017.)

Optimaaliset moolisuhteet rejktivedelle tulosten perusteella olivat 1:1 ja 1,5:1. Moolisuhteen ollessa 1:1, fosforista saostui 97 % ja moolisuhteella 1,5:1, kaikki. Mikäli moolisuhde oli 2 tai enemmän, saostui struviitin sijaan jotakin muuta yhdistettä. Optimaalisin sekoitusaika oli 10 minuuttia nopeasti ja 20 minuuttia hitaasti. Nopea sekoitus tarkoittaa tässä tutkimuksessa yli 100 rpm ja hidas noin 50 rpm. Nopean sekoitusajan nostaminen minuuttista 10 minuuttiin johti struviitin tuotannon hienoiseen lisääntymiseen. (Hutagalung 2017.)

Merivettä lisättäessä optimimäärät olivat testien perusteella 10 % ja 15 % näytteen tilavuudesta. Tutkimuksen mukaan merivesi sopii käytettäväksi magnesiumin lähteenä. Merivesi tosin nostaa myös kalsiumpitoisuutta, joka on prosessia haittaava tekijä. Tästä syystä merivettä ei siis tutkimuksen mukaan kannata lisätä prosessiin korkeina pitoisuuksina. (Hutagalung 2017.)

5 SAOSTUSKOKEIDEN SYÖTTEET

Saostuskokeissa käytetään syötteinä virtsaa, separoitua lietelantaa ja bio-
kaasutuksen rejektivettä. Jokaista syötettä noudetaan 60 litraa (kuva 2).



Kuva 2. Syötteet noudettiin 30 litran kanistereilla.

5.1 Virtsa

Virtsa on kuonaeritettä, joka erittyy ihmisen munuaisista. Virtsan koostumus vaihtelee ihmisen ja asuinalueen mukaan. Koostumukseen vaikuttaa muun muassa ruokavalio, juodun veden määrä, fyysinen aktiivisuus, koko ja ympäristötekijät. (Karak & Bhattacharyya 2011.) Esimerkiksi proteiinien kulutus vaikuttaa erittyvien ravinteiden määrään. Fosfori- ja kalsiumpitoisuudet virtsassa nousevat, kun proteiinin kulutus on vähäistä. Typpipitoisuus taas on korkeampi, kun proteiineja syödään enemmän. (Rose, Parker, Jefferson & Cartmell 2015.)

Virtsasta 91–96 % on vettä (Rose ym. 2015). Pääosin virtsa sisältää veden lisäksi natriumkloridia ja ureaa (Jaatinen 2016). Virtsassa on lisäksi orgaanisia suoloja ja ammoniumsuoloja. Virtsan kuiva-aineet sisältävät noin 14–18 % typpeä, 13 % hiiltä, 3,7 % fosforia ja 3,7 % kaliumia. (Rose ym. 2015.) Tuoreen virtsan pH on noin 4,7–8, keskiarvoltaan 6 (Jaatinen 2016). Säilytyksen aikana pH nousee noin yhdeksään. Säilytys muuttaa virtsan ominaisuuksia muutenkin, esimerkiksi typpi muuntuu suurelta osin ammoniakiksi tai ammoniumioniksi. Säilytyksen aikana virtsa hydrolysoituu ja pH:n nousussa tapahtuu myös luonnollista saostumista. (Koskue 2017.)

Virtsaa sisältää joitakin taudinaiheuttajia, kuten Salmonella Typhi, sekä viruksia ja loiseläinten munia. Ihmisen käyttämistä synteettisistä hormoneista ja lääkkeistä erittyy virtsaan noin 60–70 %. Virtsaa voi sisältää myös jäämiä käyttämistämme kemikaaleista, kuten muoveista. (Jaatinen 2016.) Myös vähäisiä pitoisuuksia raskasmetalleja erittyy virtsaan. Pitoisuudet ovat kuitenkin pienempiä kuin esimerkiksi lannalla. (Karak & Bhattacharyya 2011.) Hydrolysoituneessa virtsassa ammoniakki toimii puhdistajana ja voi vaikeuttaa taudinaiheuttajien toimintaa (Koskue 2017).

Vuosittain jokainen ihminen tuottaa noin 500 kiloa virtsaa. Ravinteita erittyy muutamia kiloja, tyypeä 2,5–5,7 kg, fosforia 0,3–1 kg ja kaliumia 0,1–1,2 kg. (Jaatinen 2016.)

Virtsaa voidaan käyttää suoraan lannoitteena, ja se on ollut käytössä erilaisille sadoille antiikin ajoista lähtien. Sillä on lannoitettu esimerkiksi vihanneksia ja maissia. Pohjoisessa se sopii hyvin kurkkujen lannoittamiseen. (Karak & Bhattacharyya 2011.) Virtsaa voidaan käyttää lannoitteena jossain määrin myös vesiviljelyssä, esimerkiksi mikroleville. Ihmisen virtsaa vapauttaa ravinteita kasvien käyttöön eläinten eritteitä nopeammin. Suoran käytön lisäksi virtsasta voidaan saostaa struviittia. (Jaatinen 2016.)

Virtsan suoralla käyttämisellä lannoitteena on hyviä ja huonoja puolia. Virtsaa käyttämällä useimmat viljelijät voivat saada parempaa satoa ja tuottoa sadostaan, verrattuna siihen, että lannoitteita ei käytetä lainkaan. Kustannukset laskevat, mikäli ei tarvita kemikaalilannoitteita. Tämä vähentää myös kemikaalilannoitteiden käytöstä syntyviä päästöjä ympäristöön. (Karak & Bhattacharyya 2011.) Virtsan suora käyttö lannoitteena saattaa kuitenkin kasvattaa maaperän suolaisuutta, jolloin kasvien veden ja ravinteiden otto saattaa heikentyä. Liika suola maaperässä voi vaikuttaa myös maan rakenteeseen. Myös virtsan kuljetus tuottaa ongelmia, sillä suurin osa siitä on vettä. (Koskue 2017.)

Virtsaa on lupaava tuote lannoittamiseen ja struviitin saostamiseen, sillä se sisältää korkeina pitoisuuksina ravinteita. Virtsan pH on säilytyksen jälkeen sopiva saostusprosessille. Siitä saadaan saostettua struviittia enemmän kuin jätevesistä jätevedenpuhdistamoilla. (Winker, Vinnerås, Muskulus, Arnold & Clemens 2009.)

Tässä työssä käytetään syötteenä erilliskerättyä virtsaa Tampereen Hiedanrannasta. Kyseistä virtsaa on kerätty tankkiin kesästä 2017 lähtien. Virtsaa on siis vanhaa ja oletettavasti sen pH on saostusprosessille tarpeeksi korkea.

5.2 Separoitu lietelanta

Lannalla tarkoitetaan useimmiten karjanlantaa, ja se sisältää orgaanisen materiaalin lisäksi ravinteita. Lietelannalla tarkoitetaan karjan erittämää ulostetta ja virtsaa, jossa on useimmiten mukana vettä ja pahnoja. Liete

saadaan nestemäisemmäksi käyttämällä vettä ja sen kuiva-ainepitoisuus on alle 12 %. (Christensen & Sommer 2013, 42.) Separoinnilla kiinteä aine ja neste erotetaan toisistaan mekaanisesti. Typestä suurin osa jää nesteosaan ja fosforista kiinteään ainekseen. (Hellstedt, Tornainen & Alasuutari 2009, 59.) Separoinnin tuotteena saadaan separoitua lietelantaa.

Lietelantaa voidaan separoida mekaanisesti ja kemiallisesti. Mekaaninen separointi tehdään yleensä ruuvipuristimella. (Reiskone Oy n.d.) Ruuvipuristimella liete puristetaan seulan läpi. Separointimenetelminä käytetään myös esimerkiksi nauhakuivaimia ja kuivauslinkoja. (Hellstedt ym. 2009, 61.) Separoitua nesteosaa voidaan käsitellä myös kemikaaleilla, jolloin kuiva-ainepitoisuus on alhaisempi kuin pelkällä mekaanisella separoinnilla (Reiskone Oy n.d.).

Lannan ravinnepitoisuudet vaihtelevat eläimestä ja niiden ruokavaliosta riippuen. Ravinnepitoisuuksiin vaikuttaa myös lannan talteenottomenetelmät, käsittelytavat ja varastointi. Esimerkiksi naudalla väkirehun fosforipitoisuus vaikuttaa naudän fosforin saantiin. Valkuaisväkirehut lisäävät rehun fosforipitoisuutta. Lietelannassa on ravinteita, esimerkiksi typpeä noin 55 g/kg, fosforia 9 g/kg ja kaliumia 60 g/kg. (Tuori, Partanen, Valaja, Salo, Palojärvi & Palva 2009, 5, 7) Lietelannassa on sekä orgaanista että epäorgaanista typpeä. Typen pitoisuuteen vaikuttaa ruoan proteiinin määrä. Proteiineista 55–95 % erittyy virtsaan ja lantaan. (Cocolo 2013.) Typpi esiintyy ammoniumtyyppinä (Kleemola ym. 2009, 33). Lietelannan fosforista suurin osa on ortofosfaattisessa muodossa. (Cocolo 2013.) Kaliumista suurin osa erittyy virtsaan. Lietelannassa se on helposti liukenevassa ionimuodossa ja saman tien kasvien hyödynnettävissä. (Arkima 2015.) Lietelannan pH on yleensä noin 7 (Salo, Grönroos, Luostarinen, Kapuinen, Manninen, Rankinen & Myllyviita 2015, 6).

Raakalietteessä on hieman raskasmetalleja, kuten kuparia, kadmiumia ja elohopeaa. Lannoitettaessa peltoa lannalla, maaperään kerääntyy raskasmetalleja, joista jotkin saattavat aiheuttaa ympäristölle riskejä. Raskasmetallipitoisuuksiin voi kuitenkin vaikuttaa lantaa käsittelemällä, esimerkiksi separoimalla. (Arkima 2015.) Lanta sisältää myös lääkettäjämiä ja muita orgaanisia aineksia, jotka saattavat olla myrkyllisiä. Antibiooteista 90 % erittyy virtsaan ja sонтаan, yhtenä tärkeimpänä tetrasykliinit. Eläinten laiduntaessa antibiootteja voi päätyä suoraan maaperään tai epäsuorasti esimerkiksi käyttämällä lantaa lannoitteena. Lanta sisältää myös erilaisia taudinaiheuttajia, kuten viruksia. (Bloem, Albihn, Elving, Hermann, Lehmann, Sarvi, Schaaf, Schick, Turtola & Ylivainio 2017.)

Karjanlanta on monipuolinen lannoite. Riippuen lantalajista, ravinteet ovat kasveille käyttökelpoisessa muodossa. Lannassa oleva orgaaninen aine estää fosforia sitoutumasta maaperään. Tästä syystä lannan fosfori saattaa olla kasveille käyttökelpoisempaa kuin mineraalilannoitteiden fosfori. Orgaaninen aine myös parantaa maaperää. (Kleemola ym. 2009, 32.) Myös typpi ammoniumtyyppimuodossa on kasveille heti käyttökelpoinen. Lannan

ravinnesisältö on monipuolisempi kuin NPK-lannoitteiden. Ravinteet ovat kuitenkin useimmiten suhteiltaan erilaisia kuin mitä viljelykasvit tarvitsevat. (Tuori ym. 2009, 12–14; Salo, Mattila, Palva, Tolonen & Mustonen 2009, 23.)

Maatalous kuormittaa ympäristöä. Suurin osa maatalouden ympäristöhaitoista aiheutuu lannasta. Lannan käsittely ja käyttäminen aiheuttaa kaasuja ja ravinnepäästöjä, jotka aiheuttavat rehevöitymistä, happamoitumista ja voimistavat kasvihuoneilmiötä. Lisäksi naapurustolle aiheutuu hajuhaittoja ja lannan mikrobit aiheuttavat hygieniariskejä. (Turtola, Mattila, Alakukku & Ruoho 2009, 34.) Esimerkiksi lannalla lannoittaminen voi edesauttaa fosforin huuhtoutumista, vaikka fosforia huuhtoutuu melko vähän maaperästä. Erityisesti, mikäli lanta altistuu vedelle heti lisäämisen jälkeen, huuhtoutumisriski kasvaa. Fosforia voi myös kerääntyä maaperään, mikäli lantaa käytetään lannoitteena useiden vuosien ajan. Kun maasta tulee fosforikyllästetty, sen fosforinotto kyky heikkenee ja huuhtoutuminen kasvaa. Toisaalta karjanlannan ja fosforin huuhtoutumisen yhteydestä ei olla täysin varmoja. (Sørensen & Jensen 2013, 203–205.)

Rehevöitymistä ja happamoitumista aiheuttaa esimerkiksi lannasta haihtuva ammoniakki. Ammoniumioni ei ehdi imeytyä maahan, jos lanta levitetään vain pellon pinnalle. Tällöin se pääsee haihtumaan ammoniakkinä. Typpeä voidaan joutua lisäämään maahan mineraalilannoitteena korvaamaan haihtumista. Mineraalilannoitteiden käyttö aiheuttaa taas omia ympäristövaikutuksiaan. Ammoniakin haihtumista voidaan välttää sekoittamalla lanta maaperään. (Salo ym. 2015, 5–6.) Lannan käsittelyllä ja levityksellä voidaan vaikuttaa ravinteiden käyttökelpoisuuteen. Levityksellä voidaan vaikuttaa muun muassa ravinteiden sijaintiin maassa. (Tuori ym. 2009, 15.) Lantaa käytettäessä lannoitteena myös kuljetuskustannuksilla on merkitystä. Kustannussyistä lanta saatetaan levittää aina lähelle, jolloin se ei päädy sinne, missä tarvitaan esimerkiksi lannasta saatavaa fosforiliä. (Bloem ym. 2017.)

Struviitin saostusta on esitetty taloudellisena menetelmänä fosforin talteenottoon lannasta (Dao & Shwartz 2010). Struviittia on saostettu onnistuneesti esimerkiksi hevosen lannasta (Shen, Tan, Chong, Xiao & Wang 2017).

Tämän kokeen lietelanta saadaan HAMKin Mustialan koenavetasta. Lanta on lypsykarjan lietelantaa ja separoitu Avoimien ovien yhteydessä järjestetyssä separointinäytöksessä.

5.3 Biokaasutuksen rejektivesi

Biokaasulaitoksilla syntyy rejektivettä lietteen kuivatuksen ja mahdollisen esikäsitteilyn yhteydessä. Biokaasulaitoksia on kolmenlaisia, maatilakokoluokan laitoksia, jätevedenpuhdistamoilla toimivia laitoksia sekä yhteiskä-

sittelylaitoksia. Laitoksilla käytetään biokaasun tuotantoon erilaisia syötteitä ja erilaiset syötteen vaikuttavat myös rejektiveden laatuun ja puhtautteen. (Latvala 2009, 19, 55.)

Maatilalaitoksilla syötteenä käytetään useimmiten lietelantaa ja biomassaa. Prosessissa syntyvää rejektivettä voi usein käyttää lannoitteena sellaisenaan. Jätevedenpuhdistamoiden biokaasulaitoksilla syötteinä käytetään jätevesilietteitä sekä muita lietteitä. Siellä syntyvä rejektivesi on käsiteltävä. Yhteiskäsittelylaitoksilla syötteinä voidaan käyttää edellä mainittujen lisäksi esimerkiksi biojätettä ja muuta orgaanista jätettä. Näiden laitosten rejektillä voidaan lannoittaa, mikäli syötteenä on käytetty vain kasvi- ja eläinperäistä jätettä. Suoran lannoitekäytön lisäksi rejektivedestä voi myös tehdä lannoitteita. (Latvala 2009, 19, 55.)

Yhteiskäsittelylaitosten ja jätevedenpuhdistamoiden biokaasulaitoksilla rejektivesi sisältää paljon typpeä ja orgaanista ainesta. Erityisesti yhteiskäsittelylaitosten rejektissä pitoisuudet ovat korkeat. Rejektiveden sisältöön vaikuttaa syötemateriaali, kuivausprosessi ja biokaasuprosessin tehokkuus. Fosfori on sitoutunut kiintoaineeseen. Rejektivedessä olevaa liukoista fosforia voi poistaa kemiallisella saostuksella. (Latvala 2009, 55-58.) Fosforipitoisuus riippuu täysin syötteen fosforipitoisuudesta. Myös typen pitoisuus riippuu syötteen kokonaistypen määrästä. Tuoreessa mädätysjäännöksessä pH on yleensä 7,5–8. (Drosg ym. 2015.) Pääravinteiden lisäksi myös syötteen mukana tulleet hivenaineet jäävät mädätysjäännökseen (Paavola & Kapuinen 2015, 95).

Biokaasuprosessin syötteen voi sisältää esimerkiksi metalleja, kasvi- ja eläintauteja, lääkettä sekä hormonijäämiä. Haitallisia metalleja ja kemikaalijäämiä saattaa päätyä prosessin lopputuotteisiin, jolloin ne vaikuttavat lopputuotteen käytettävyyteen. Erityisesti osa lääkkeistä ja orgaanisista aineista aiheuttaa riskejä lopputuotteen käyttämiselle. Osaa näistä ei saada poistettua jätevedenpuhdistamoilla, jolloin ne päätyvät biokaasulaitokselle puhdistamolietteen mukana. Biokaasulaitokselta ne saattavat jatkaa matkaansa lannoitteisiin. Haitallisten aineiden määrään voidaan vaikuttaa esimerkiksi jätevedenpuhdistamoiden käsittelymenetelmien parantamisella, jätteen syntyä paikkalajittelulla ja hygienisoinnilla. (Paavola & Kapuinen 2015, 95–97.)

Rejektivedestä voidaan saostaa struviittia esimerkiksi täyssekoitusreaktorilla tai leijupetiteknikalla. Rejektivedessä on fosforin ja typen lisäksi myös magnesiumia. (Suomen Vesilaitosyhdistys ry. 2016.)

Tässä työssä käytetään rejektivettä, joka saadaan Envor Group Oy:ltä. Kyseinen näyte rejektivedestä otetaan ennen kuin siitä on poistettu typpi.

6 TUTKIMUS- JA TOTEUTUSMENETELMÄT

Työn tarkoituksena on vastata seuraaviin tutkimuskysymyksiin:

1. Mikä tutkituista syötteistä on optimaalisin struviitin saostukseen?
2. Mikä on optimaalisin sekoitusaika sekä magnesiumin ja fosforin moolisuhde?
3. Mitä hyötyjä struviitin saostamisesta on?

Tutkimuskysymyksiin 1 ja 2 vastataan kirjallisuustutkimuksen pohjalta tehdyn koesuunnitelman avulla sekä suorittamalla saostuskokeita laboratoriossa. Struviitin käyttömahdollisuuksiin on perehdytty luvussa 4.2.

6.1 Saostuslaitteisto

Panostoiminen saostuslaitteisto lainattiin Tampereen ammattikorkeakoululta opinnäytetyön kokeita varten. Tätä opinnäytetyötä varten laitteistoa täytyi hieman muokata.

Laitteisto on rakennettu työpöydän päälle (kuva 3). Laitteistossa on lieriö, jonka sisällä on käsin kahvasta pyöritettävä lapa. Metallinen lapa toimii syötteen sekoittajana. Lieriön sisälle tulee syöte. Syötettä sekoitetaan määrätty aika, jonka jälkeen syöte päästetään letkua pitkin suodatinpussiin. Syöte poistuu painovoiman avulla, ja struviitti suodattuu suodatinpussiin. Laitteiston kapasiteetti on 30 litraa, mutta syötettä käsitellään 20 litran erissä.



Kuva 3. Saostuslaitteisto muokkausten jälkeen.

Laitteiston saapuessa siitä puuttui muovinen palloventtiili, jonka avulla syöte on pidetty lieriön sisällä sekoituksen ajan (Kloet 2016). Sopivaa palloventtiiliä ei löytynyt, joten sen tilalla käytettiin letkupihtejä.

Laitteistossa on ollut lyhyt letku, jonka päässä palloventtiili on ollut. (Kloet 2016). Tässä opinnäytetyössä laitteistoon asennettiin ensin myös lyhyempi letku letkupihtien kanssa. Testikokeessa kuitenkin huomattiin, etteivät pihdit ole täysin pitävät ja virtsaa pääsi valumaan suodatinpussiin ennen aikojaan. Ongelma ratkaistiin asentamalla lyhyen letkun sijaan niin pitkä pätkä letkua, että sen toisen pään pystyy pitämään vesirajan yläpuolella sekoituksen ajan. Letkun kiinni pysyminen varmistettiin letkunkiristimellä. Letkun päähän asennettiin muovinen kara suodatinpussin kiinnitystä varten. Kun sekoitus lopetetaan, letkupihdit avataan ja letku lasketaan alemmas, jolloin syöte valuu suodatinpussin kautta ämpäriin. Letkupihtien pitävyyttä parannettiin lisäämällä niihin palat letkua (kuva 4). Testikokeessa huomattiin myös, että lieriön alaosassa on liian vähän tiivistettä, joten sitä lisättiin, jotta syöte ei vuotaisi sitä kautta ulos.



Kuva 4. Letkupihdit, joissa on palat letkua.

Saostuslaitteiston levy oli aiemmissa saostuskokeissa ruostunut, joten levy päätettiin kunnostaa (kuva 5, s. 22). Levyn kunnosti Ohutlevykeskus, joka toimii Hämeenlinnan korkeakoulukeskuksen alueella sekä Riihimäellä ja Valkeakoskella (Hämeen ammattikorkeakoulu n.d.). Ruostuneesta levystä olisi voinut irrota sekoituksen aikana ruostetta syötteeseen, joka olisi mahdollisesti haitannut prosessia. Myös ruostunut kannatinristikko kunnostettiin samassa yhteydessä. Kunnostukset tehtiin hiekkapuhaltamalla, jonka jälkeen osat maalattiin.



Kuva 5. Sekoituslevy kunnostettuna.

Laitteiston mukana saatiin suodatinpussimalli sekä suodatinkangasta, josta pusseja voi valmistaa. Samoja materiaaleja on käytetty Michael Kloetin opinnäytetyössä tehdyissä kokeissa. Suodatinpussimateriaali on saatu Ahlstrom Trinitexiltä. Saadut suodatinkankaat olivat materiaaleiltaan K972 ja 70 g/m³ sekä K1006 ja 140 g/m³. (Kloet 2016.)

Tässä työssä suodatinpussit ommeltiin ohuemmasta materiaalista, joka oli K972, 70 g/m³. Suodatinpussin muoto ei näyttänyt mallissa olevan ihanteellinen, joten pussiin tehtiin pidempi kaula (kuva 6). Pidemmän kaulan ajateltiin helpottavan pussin kiinnittämistä ja kiinni pysymistä. Jokaiselle syötteelle ommeltiin oma suodatinpussinsa.



Kuva 6. Suodatinpussi.

Kloetin opinnäytetyössä suodatinpussit kiinnitettiin nippusiteillä. Työssä kuitenkin todettiin, etteivät nippusiteet ole kiinnitykseen ihanteellisia niiden huonon pitävyyden takia. (Kloet 2016.) Erilaisia kiinnitysmahdollisuuksia pohdittiin tässä työssä, mutta päädyttiin kuitenkin käyttämään avattavia nippusiteitä. Avattavat nippusiteet on melko nopea avata ja suodatinpussi poistaa saostuksen jälkeen. Pidemmän kaulan ansiosta oletettiin, että pussit pysyvät joka tapauksessa paremmin kiinni.

6.2 Koesuunnitelma

Koesuunnitelman muuttujat valittiin oletuksella aikaisempien tutkimusten perusteella. Optimaaliset arvot vaihtelivat hieman syötteestä riippuen, joten jokaiselle syötteelle valittiin omat optimiarvonsa (taulukko 1).

Taulukko 1. Koesuunnitelma

Syöte	Mg:P moolisuhde	Sekoitusaika (min)
Virtsa	1:1	10
Separoitu lietelanta	1,5:1	30
Rejektivesi	1,3:1	30

Jokaisella syötteellä suoritetaan yksi koe optimaalisilla arvoilla ja koe toistetaan. Näiden lisäksi testauskoe suoritetaan virtsalla optimiarvojen mukaisesti. Yhteensä kokeita tehdään seitsemän.

Koesuunnitelman perustelut:

Virtsa

Virtsan saostukseen optimaalisimman magnesium ja fosforin moolisuhteen oletetaan olevan 1:1, sillä tutkimuksissa tällä suhteella on päästy hyvään tai optimaaliseen saostukseen. Optimaalisen sekoitusajan oletetaan olevan 10 minuuttia, sillä samanlaisella tai samankokoisella reaktorilla 5–10 minuutin sekoitusaika virtsalla on ollut optimaalinen. Panosreakto-reissa reaktiot ovat usein tapahtuneet nopeasti (Lee, Weon, Lee & Koopman 2003). Lisäksi virtsan pH:n oletetaan olevan melko korkea. Korkeassa pH:ssa kiteet kasvavat nopeammin (Rahman ym. 2014.).

Struviitin saostusta on tutkittu esimerkiksi Kloetin (2016) opinnäytetyössä, jossa optimoitiin moolisuhde sekä sekoitusaika. Tutkimus tehtiin panostoisella reaktorilla ja optimaaliseksi moolisuhteeksi määritettiin 1:1. Optimisekoitusajaksi riittää tutkimuksen mukaan 5 minuuttia. Panosreaktoria on käytetty myös Etterin (2009) opinnäytetyössä, jonka mukaan optimaalinen moolisuhde on 1:1 ja sekoitusaika 10 minuuttia.

Separoitu lietelanta

Magnesiumin ja fosforin optimaalisen moolisuhteen oletetaan olevan 1,5:1. Lietelannassa on ennestään korkea magnesium-, typpi- ja kokonaisfosforipitoisuus. Lietelannassa voi olla magnesiumin ja fosforin moolisuhde jo ennestään 1,5:1, jolloin magnesiumlisää ei tarvita. Minimi moolisuhde struviitin saostukseen on 1,05:1 ja 1,3:1 välillä. Optimaalinen sekoitusaika struviitin saostukseen lietelannasta on kirjallisuuden perusteella yli 30–60 minuuttia. (Tao ym. 2016.) Optimaalisen sekoitusajan oletetaan olevan 30 minuuttia.

Tutkimuksissa on saostettu struviittia onnistuneesti sikojen lietteestä. Esimerkiksi moolisuhteilla 1:1 ja 1,5:1 on saavutettu yli 90 % saostus. Kun moolisuhde nostetaan 2:1, saadaan saostettua lähes kaikki struviitti. Moolisuhteen nostaminen parantaa saostustulosta hieman, mutta alle 10 %. (Çelen, Buchanan, Burns, Robinson & Raman 2007.) Lypsykarjan lietteestä on saostettu myös moolisuhteella 2:1 onnistuneesti struviittia. Tutkimuksessa fosfaatin poisto on ollut noin 60–80 %. (Tao ym. 2016.) Moolisuhde 1,5:1 on riittävä optimaaliseen tulokseen, mutta kuluttaa kuitenkin vähemmän kemikaalia kuin suhteella 2:1. Erot näiden välillä fosforin poistumisessa ovat suhteellisen pienet.

Rejektivesi

Optimaalisen moolisuhteen oletetaan olevan 1,3:1 ja sekoitusajan 30 minuuttia. Optimaalinen magnesiumin ja fosforin moolisuhde rejektivesille struviitin saostuksessa on 1:1–2:1 (Hutagalung 2017).

Hutagalungin (2017) tutkimuksessa optimisuhteeksi määrytyi 1,5:1, jolloin struviitti saostui kokonaan. Samassa tutkimuksessa struviitista saostui 97 % moolisuhteella 1:1. Erot eri moolisuhteiden välillä saostustehokkuudessa olivat pieniä. Aiemmissa tutkimuksissa optimaaliseksi moolisuhteeksi on annettu 1,4:1. Optimisekoitusaika Hutagalungin tutkimuksessa on yhteensä 30 minuuttia. Liuosta on sekoitettu ensin 10 minuuttia nopeasti ja sitten 20 minuuttia hitaasti, kun magnesiumlisänä on käytetty magnesiumkloridia. Merivettä käyttäessä sekoitusaika lyhenee 11 minuuttiin. Rejektiveden pH on tutkimuksessa säädetty kymmeneen. Drosgin ym. (2015) mukaan optimaalisin moolisuhde rejektivesille on 1,3:0,9. Prosessiin lisätään magnesiumin lisäksi myös fosforihappoa ja pH on noin 8,5–9.

Koesuunnitelmassa optimoitiin moolisuhde sekä sekoitusaika. Muista prosessiin vaikuttavista tekijöistä osa huomioitiin. Kaikkia tekijöitä ei ollut mahdollista ottaa huomioon, johtuen esimerkiksi opinnäytetyön rajauksesta.

pH:

Syötteestä mitataan pH ennen koetta. PH:ta ei säädetä kemikaaleilla, sillä sen oletetaan olevan tarpeeksi korkea ainakin virtsassa ja rejektivedessä. Säilytetyn virtsan pH on noin 9 (Koskue 2017). Rejektiveden pH on noin 7,5–8 (Drosg ym. 2015).

Lämpötila:

Laboratorion lämpötila on noin 21 C° ja kokeet tehdään tässä lämpötilassa. Lämpötila on melko lähellä optimia, joten sitä ei pyritä nostamaan korkeammaksi. Monia aiempia tutkimuksia on tehty myös huoneenlämmössä. (Uysal ym. 2010; Le Corre ym. 2005.) Syötteet ovat myös huoneenlämpöisiä.

Ylikyllästyminen:

Ylikyllästymisen oletetaan olevan sopiva magnesium ja fosforin moolisuhteen optimoinnin seurauksena.

Vieraat ionit ja yhdisteet:

Vieraita ioneja ja yhdisteitä on paljon jätevesissä (Le Corre ym. 2005). Kaikkien näiden vaikutusten huomioiminen ei ole mahdollista tässä opinnäytetyössä ja tarvitsee tuekseen enemmän tutkittua tietoa.

Viipymäaika:

Viipymäaikaa ei huomioida, sillä sen vaikutuksista prosessiin ei ole opinnäytetyön tekijällä tarpeeksi tietoutta. Useissa tutkimuksissa viipymääjan vaikutuksia ei mainita. Myöskään laitteiston sopivuudesta viipymääjan huomioimiseen ei ole tarpeeksi tietoutta.

Sekoitustapa:

Sekoitustapa määräytyy laitteiston mukaisesti. Laitteistossa on käsikäyttöinen, metallinen lapa. Sekoitusnopeutta on hankala määrittää käsin sekoitettaessa.

Lisäksi suodatinpussin materiaalina käytetään saatuja materiaaleja, sillä ne ovat olleet toimivia myös Kloetin (2016) opinnäytetyössä. Suodatinpussien optimaalisuudesta ei ole varmuutta, mutta työn rajauksen vuoksi niitä ei optimoida.

7 SAOSTUSKOKEET

Jokainen koe eteni saman kaavan mukaisesti. Suodatinpussin kuivatusaika vaihteli hieman kokeesta riippuen, sillä jotkin saostuskokeet suoritettiin loppuviikolla, jolloin suodatinpussi jäi viikonlopuksi uuniin.

Koeprosessi:

1. Syöte otetaan huoneenlämpöön, sekoitetaan ja jaetaan 5 litran kannuihin. Tämän jälkeen kannut laitetaan vesihauteeseen lämpiämisen nopeuttamiseksi ja lämpöä mitataan lämpömittarilla
2. Punnitaan tyhjä suodatinpussi
3. Tarkistetaan, että laitteiston venttiili on kiinni
4. Mitataan laitteistoon 20 l syötettä

5. Syötteestä otetaan näyte -> näytteestä pH
6. Näytteen fosforipitoisuus määritetään
7. Kokonaisfosforin määrän perusteella lasketaan magnesiumlisän määrä
8. Lisätään magnesiumkloridia ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) laskettu määrä
9. Sekoitetaan määrätty aika, aika mitataan ajastimella
10. Avataan venttiili ja annetaan syötteen virrata letkun kautta ämpäriin
11. Suodatusprosessin aikana otetaan näyte omaan astiaansa (kun puolet, eli 10 l tullut läpi)
12. Suodattuminen jatkuu
13. Ämpärit tyhjennetään viemäriin, kun kaikki syöte on suodattunut läpi
14. Irrotetaan suodatinpussi
15. Suodatinpussi jää yön yli siivilään valuttamaan lopun nesteen ulos
16. Seuraavana päivänä kuivatetaan uunissa noin 50 asteessa vähintään vuorokauden
17. Kuiva suodatinpussi punnitaan ja struviitti kerätään pussista talteen
18. Struviitti säilötään kannelliseen purkkiin
19. Näytteestä määritetään fosforipitoisuus ja lasketaan, kuinka paljon fosforia on poistunut

Syötteitä varastoitiin kylmiössä, jonka lämpötila on noin 6–8 astetta. Syötteet tuli lämmittää huoneenlämpöiseksi ennen kokeita. Syötteitä lämmitettiin vesihauteessa 5 litran erissä ja lämpiäminen kesti noin 1–2 tuntia (kuva 7).



Kuva 7. Separoitua lietelantaa vesihauteessa.

Suodatusprosessi kesti sen verran kauan, että suodatinpussi jätettiin yön yli siivilään valuttamaan lopun nesteen ulos. Suodatusaika vaihteli noin 1,5 tunnista kolmeen tuntiin. Suodatinpussi laitettiin uuniin 50 asteeseen seuraavana päivänä, ja kuivatusaika vaihteli jonkin verran. Virtsalla testiko-keessa suodatinpussi oli uunissa noin neljä tuntia, ensimmäisessä kokeessa noin vuorokauden ja toisessa kokeessa viikonlopun yli. Rejektiveden ko-keissa suodatus kesti virtsaa kauemmin ja suodatinpussissa oli seuraavana aamunakin vielä vettä jäljellä. Pussi laitettiin sellaisenaan uuniin ja sen an- nettiin olla siellä viikonlopun yli.

Testikokeessa struviitti punnittiin vasta, kun se otettiin kuivuneesta suodatinpussista ulos. Pussiin jäi kuitenkin struviittia sen verran, että varsinaisissa kokeissa päätettiin punnita suodatinpussi ensin tyhjänä ja sitten kuivatuksen jälkeen.

7.1 Ravinnemääritykset

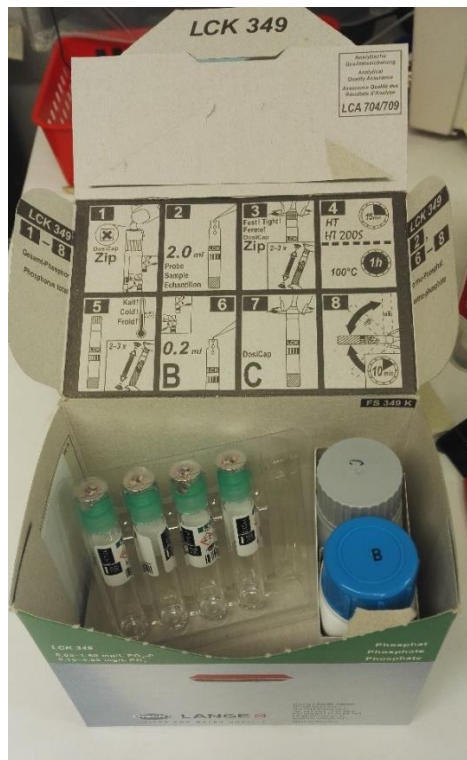
Syötteistä otettiin näytteet sekä ennen koetta että suodatuksen puolella välissä. Näytteestä mitattiin fosforipitoisuudet ennen ja jälkeen saostuskokeen sekä syötteen alkuperäinen pH. Kokonaistypen määrä oli tarkoitus mitata Kjeldahl-menetelmällä kaikista näytteistä samaan aikaan. Laiterikon vuoksi kokonaistyyppiä ei voitu kuitenkaan mitata.

7.1.1 Fosforipitoisuus

Fosforipitoisuus mitattiin käyttäen HACH Langen LCK 349-kyvettä. Jokaiselle syötteelle valmistettiin laimennokset sen perusteella, paljonko syötteissä arvioitiin olevan fosforia. Arviot pitoisuuksista haettiin kirjallisuudesta.

Määritystä varten virtsaa laimennettiin suhteilla 1/1500, 1/2000 ja 1/2500. Rejektivedelle tehtiin laimennokset suhteilla 1/100, 1/500 ja 1/1000. Liehtelannalle laimennokset 1/1500 ja 1/2000 onnistuivat. Fosforimääritysten laimennokset sekä tulokset ovat liitteessä 1.

Fosforimääritys suoritettiin seuraamalla LCK-349 pakkauksen ohjetta. (kuva 8, s. 28). Arvot luettiin spektrofotometrillä.



Kuva 8. Fosforimääritys LCK-349.

Mittauksen perusteella virtsassa oli fosforia keskimäärin 245 mg/l, rejektivedessä keskimäärin 50,1 mg/l ja lietelannassa keskimäärin 352 mg/l.

7.1.2 Kokonaistyyppipitoisuus

Kokonaistyyppiä analysoimalla olisi saatu tietää paljonko syötteet sisältävät tyyppiä sekä paljonko sitä prosessin aikana poistuu. Tyyppiä ja fosforin määrää olisi voitu vertailla. Olisi ollut kiinnostavaa selvittää esimerkiksi sitä, poistuu tyyppiä enemmän vai vähemmän kuin fosforia.

8 KOKEIDEN TULOKSET

Saostuskokeet tehtiin ensin virtsalla, sitten rejektivedellä ja viimeiseksi lietelannalla. Seuraavassa esitellään kokeiden tuloksia.

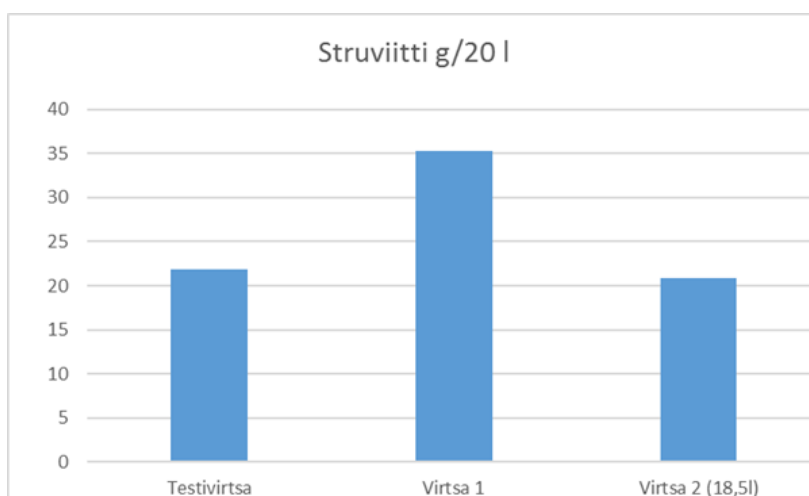
8.1 Virtsa

Ravinnemääritysten perusteella virtsassa oli fosforia alun perin keskimäärin 245 mg/l. Fosforia oli saostuksen jälkeen jäljellä keskimäärin 6,6 mg/l (taulukko 2, s. 29). Fosforin poisto prosentteina oli keskimäärin 97,3 %. Virtsan pH mitattiin ja se oli noin 8,9.

Taulukko 2. Fosforin poisto

Koe	Fosforia jäljellä saostuksen jälkeen mg/l	Fosforia poistui %
Testivirtsa	10,7	95,6
Virtsa 1	5,25	97,9
Virtsa 2	3,75	98,5
keskiarvo	6,6	97,3

Virtsalla tehdyissä kokeissa saostui struviittia noin 20–35 g jokaisesta 20 litran erästä (kuvat 9 & 10). Virtsa 1 kokeesta struviittia saostui eniten.



Kuva 9. Struviitin määrä.



Kuva 10. Saostunutta struviittia. Vasemmalla testikokeen, keskellä virtsa 1 kokeen ja kolmantena virtsa 2 kokeen struviitti.

Testierän ja virtsa 2 kokeen tulokset ovat samankaltaisia, tosin virtsa 2 kokeessa syötettä oli jäljellä enää noin 18,5 litraa. Tämä huomioitiin magnesiumia lisätessä, niin että moolisuhde pysyi samana, 1:1. Testierässä syntynyt struviitti punnittiin vasta sen jälkeen, kun se oli otettu pussista ulos, joten testierän tulosta ei voi täysin verrata muihin tuloksiin. Jälkimmäisissä

kokeissa suodatinpussi punnittiin ennen koetta sekä kuivana kokeen jälkeen. Näiden erotuksesta laskettiin talteen saadun struviitin määrä.

Kaikissa virtsan kokeissa syötteessä oli havaittavissa sekoituksen jälkeen valkeita, pieniä kiteitä. Kun koko 20 litraa oli suodattunut, struviittia jäi jonkin verran lieriön pohjalle. Tätä struviittia ei otettu talteen, sillä työn teki jällä ei ollut mahdollisuutta kaataa virtsaa uudelleen laitteen läpi. (Suodatinpussista oli pidettävä kiinni.) Myös jo suodattunut virtsa oli hieman sameaa, joten siinä saattoi vielä olla hienojakoista struviittia mukana. Todellisuudessa struviittia siis syntyi enemmän kuin mitä suodatinpussiin saatiin. Saattaa olla, että virtsa 1 kokeessa struviittia saatiin talteen enemmän ja siksi tulos on grammoina suurempi kuin muiden kokeiden.

Virtsa 1 kokeessa virtsa saattoi olla kokeen alkaessa lämpimämpää, sillä sitä lämmitettiin vesihauteessa kauemmin kuin muissa kokeissa. Virtsan lämpötila oli ehkä muutaman asteen lämpimämpi kuin testikokeessa ja virtsan toisessa kokeessa. Lämpötilalla on vaikutusta kiteiden kokoon, sillä alhaisessa lämpötilassa muodostuu paljon pieniä kiteitä (Ronteltap ym. 2010). Voi olla mahdollista, että saostunut struviitti oli kiteiltään suurempaa, jolloin se jäi paremmin suodatinpussiin eikä pussin läpi päässyt yhtä paljon hienojakoista struviittia.

Myös suodatinpussilla saattoi olla vaikutuksia saostukseen, sillä se oli käytössä toista kertaa. Suodatinpussin seinämille jäi testikokeesta hieman struviittia, pussi painoi yhden saostuksen jälkeen noin 8,9 g. Puhtaana sen paino oli noin 3,8 g. Sen paino siis kasvoi noin 5 g. Mahdollisesti seinämiltä liukeni struviittia virtsa 1 kokeeseen mukaan ja tulos parani siitäkin. Virtsa 1 kokeesta suodatinpussiin ei jäänyt jäämiä niinkään paljon, sillä sama suodatinpussi painoi kuivauksen ja tyhjennyksen jälkeen noin 8,8 g. On myös mahdollista, että koetta tehdessä sattui jokin virhe, joka vaikuttaa lopputulokseen.

Suodatinpussin kuivatusajat vaihtelivat erästä riippuen, sillä toisinaan koe tehtiin loppuviikolla ja pussi oli uunissa koko viikonlopun. Uuni saattoi olla myös varattuna. Kuivatusajan kasvaminen kuitenkin näyttäisi vaikuttavan struviitin väriin ja hajuun (kuva 11, s. 31). Kun pussia kuivatettiin viikonlopun yli, oli struviitti valkoisempaa ja pölyisempää sekä hajuttomampaa. Vain muutaman tunnin kuivatuksen jälkeen struviitti oli vielä melko harmaata ja haisi selkeästi virtsalle. Myös struviitin kerääminen pussista helpottui kuivatusajan pidentymisen myötä.



Kuva 11. Ylimmässä astiassa testivirtsan struviitti muutaman tunnin kuivatuksen jälkeen. Keskellä kuivatusaika virtsa 1 kokeen struviitille oli vuorokausi. Alimmainen struviitti oli uunissa noin 2–3 vuorokautta.

8.2 Rejktivesi

Ravinnemääritysten perusteella rejktivedessä oli fosforia alun perin keskimäärin 50,1 mg/l. Saostuskokeiden jälkeen fosforia oli jäljellä keskimäärin 39,2 mg/l. Fosforia poistui keskimäärin 21,6 %. Rejktiveden toisesta kokeesta fosforia poistui enemmän kuin ensimmäisestä kokeesta (taulukko 3).

Taulukko 3. Fosforin poisto %

Koe	Fosforia jäljellä saostuksen jälkeen mg/l	Fosforin poisto %
Rejktivesi 1	43,4	13,5
Rejktivesi 2	35,2	29,7
Keskiarvo	39,2	21,6

Rejektivesi 1 kokeessa suodatinpussiin jäi sakkaa, joka ei luultavasti ollut struviittia lainkaan. Saostunut pieni määrä oli tummaa pölyä (kuva 12). Rejektiveden suodattaminen kesti kauan. Suodatus kesti noin puolet pidempään kuin virtsan suodatus. Tämä johtui mahdollisesti siitä, että rejektivedessä oli mukana vielä kiintoaineita enemmän kuin virtsassa. Kiintoaineita oli nähtävissä lieriön seinämällä, kun rejektivesi oli suodattunut läpi. Pieniä määriä kiintoaineita jäi myös lieriön pohjalle suodatuksen jälkeen.



Kuva 12. Rejektiveden kokeesta syntyneitä mustaa sakkaa.

Rejektivesi 1 kokeessa 20 litran suodattamiseen kului aikaa noin kolme tuntia. Tämän jälkeen suodatinpussi oli vielä melkein täynnä vettä, joten se jätettiin yön yli valuttamaan veden pois. Seuraavana päivänä pussissa oli edelleen vettä, joten se ei suodattunut kunnolla. Sama toistui myös rejektivesi 2 kokeessa. Luultavammin suodatinpussin seinämille kertyi kiintoaineita niin, että nesteen läpi pääseminen oli hankalaa.

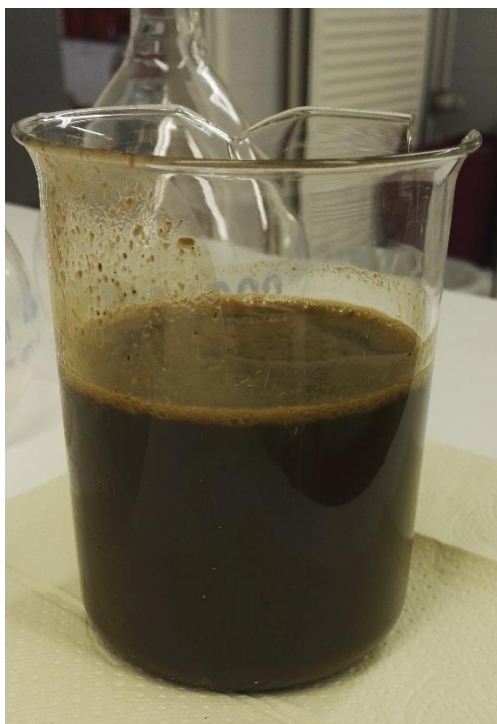
Moolisuhteen (Mg:P) 1,3:1 olisi pitänyt olla kirjallisuuden perusteella optimaal alueella. Optimaalisesta sekoitusajasta tekijä löysi paljon vähemmän tietoa, mutta 30 minuutin sekoitusajan olisi pitänyt olla joka tapauksessa toimiva. Syynä siihen, miksei struviittia syntynyt, voi olla esimerkiksi vieraiden ionien määrä rejektivedessä. Vieraat ionit saattoivat häiritä prosessia. Toiseksi rejektiveden pH oli noin 8,25, mikä saattoi olla liian alhainen. Optimaalinen pH rejektivedelle vaihtelee tutkimuksesta riippuen ja on noin 8,5–10 (Drosg ym. 2015; Hutagalung 2017). Alkujaan rejektivedessä ei ollut paljoa fosforia, vain noin 50 mg/l, joten fosforipitoisuus saattoi olla liian alhainen. Fosforipitoisuutena mitattiin kokonaisfosforia, joten tästä tuloksesta kaikki ei välttämättä ole liukoista fosforia. Struviitin tuottamiseksi rejektiveteen on suositeltu lisäämään fosforihappoa magnesiumin lisäksi (Drosg ym. 2015).

Huolimatta siitä, että rejektiveden ensimmäisessä kokeessa ei saostunut struviittia, koe toistettiin kuitenkin samalla tavalla uudestaan. Tekijä halusi varmistaa, ettei ensimmäisessä kokeessa tehty virheitä. Lisäksi tulosten

vertailtavuus olisi kärsinyt, jos toisessa kokeessa olisi muutettu jotakin. Tulokset struviitin osalta olivat samanlaisia myös toisessa kokeessa.

8.3 Separoitu lietalanta

Separoidussa lietalannassa oli ravinnemääritysten perusteella fosforia keskimäärin 352 mg/l. Fosforimäärityksen tekeminen osoittautui hankalaksi, sillä lietalannassa oli kiintoaineita selkeästi vielä jäljellä (kuva 13). Ensimmäinen fosforimääritys ei onnistunut, sillä pipetoinnissa oli hankaluuksia. Kiintoaine aiheutti pipettiin tukoksen. Lisäksi valmistetut laimennokset jäivät keltaisiksi, mikä saattoi aiheuttaa virheitä määrittämisessä. Uusi fosforimääritys tehtiin suuremmilla laimennoksilla ja erilaisella pipetillä. Separoidun lietalannan pH oli noin 7.



Kuva 13. Separoitua lietalantaa fosforimääritystä tehtäessä.

Kiintoaine aiheutti ongelmia myös saostuskoetta tehtäessä. Koe aloitettiin samalla tavalla kuin aiemmatkin, mutta todettiin pian, ettei liete suodatu suodatinpussin läpi. Lietettä suodattui aluksi pieni määrä läpi mutta suodatinpussin täytyessä kiintoaineella suodatus ei enää jatkunut (kuva 14, s. 34). Lietelannasta tuli poistaa ensin suuremmat kiintoaineet, jota yritettiin tehdä siivilöimällä lantaa kuparisiivilöiden läpi (kuva 15, s. 34). Lietelantaa siivilöitiin kolmella eri siivilällä samanaikaisesti. Siivilöiden silmäkoot olivat 0,417 mm; 0,598 mm ja 0,833 mm.



Kuva 14. Lietelannan suodatusyritys ennen siivilöintiä.



Kuva 15. Kuparisiivilä lietalannan siivilöintiin.

Kiintoainetta jäi siivilään 20 litrasta melko paljon (kuva 16). Suodattuneesta kiintoaineesta ei voinut erottaa oliko siinä struviittia mukana vai ei.



Kuva 16. Separoidusta lietelannasta erotettua kiintoainetta ja mahdollisesti struviittia.

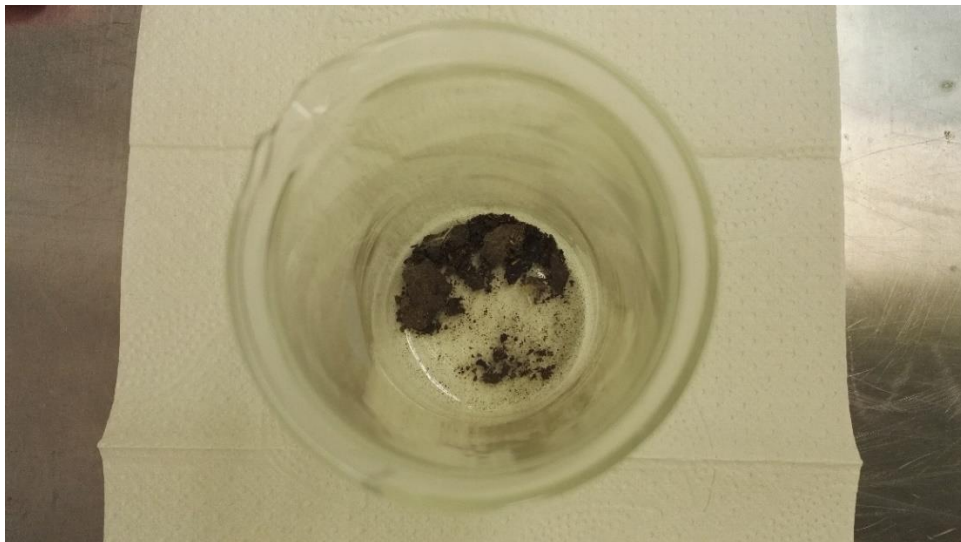
Lietelantaa yritettiin suodattaa uudestaan siivilöinnin jälkeen suodatinpussin läpi, mutta siinä oli edelleen liikaa kiintoainetta, joten suodatus ei onnistunut. Lietettä päädyttiin suodattamaan uudestaan silmäkooltaan pienemmän siivilän läpi. Siivilän silmäkoko oli 0,295 mm. Toisen kerran siivilöityä lietettä testattiin pieni erä. Testauksessa todettiin kuitenkin, ettei lietettä tule edelleenkään kuin tipoitain suodatinpussin läpi. Suodatus toki nopeutui alkuperäiseen tilanteeseen nähden, mutta oli aivan liian hidasta siihen, että olisi kannattanut yrittää suodattaa 20 litran erää. Tekijä myös arvioi, että suodatus olisi hidastunut sitä mukaa kun lannassa jäljellä olevaa kiintoainetta olisi tullut suodatinpussiin. Rejektiveteen verrattuna lannassa oli huomattavasti enemmän kiintoaineita jäljellä. Rejktiveden suodattamiseen kului aikaa noin 3 tuntia, joten oletettavasti lannan suodatukseen olisi kulunut enemmän aikaa.

Separoitua lietelantaa ei siivilöity enää kolmatta kertaa, myös siitä syystä, että syntynyttä struviittia ei olisi pystynyt erottamaan kiintoaineesta. Struviitin määrä olisi joka tapauksessa jäänyt epäselväksi. Lisäksi ei ollut varmuutta onnistuuko suodatus, vaikka lannan olisi siivilöinyt vielä kolmannen kerran. Suodatinpussi oli ollut hetkellisessä käytössä aiemmissä suodatusyrityksissä, joten sekään ei ollut enää ihanteellisimmassa kunnossa ja luultavasti olisi hidastanut suodattumista entisestään (kuva 17).



Kuva 17. Suodatinpussi kahden suodatusyrityksen jälkeen.

Suodatinpussi jätettiin kuivumaan suodatusyritysten jälkeen ja kuivuttuaan se sisälsi ruskeaa sakkaa (kuva 18).

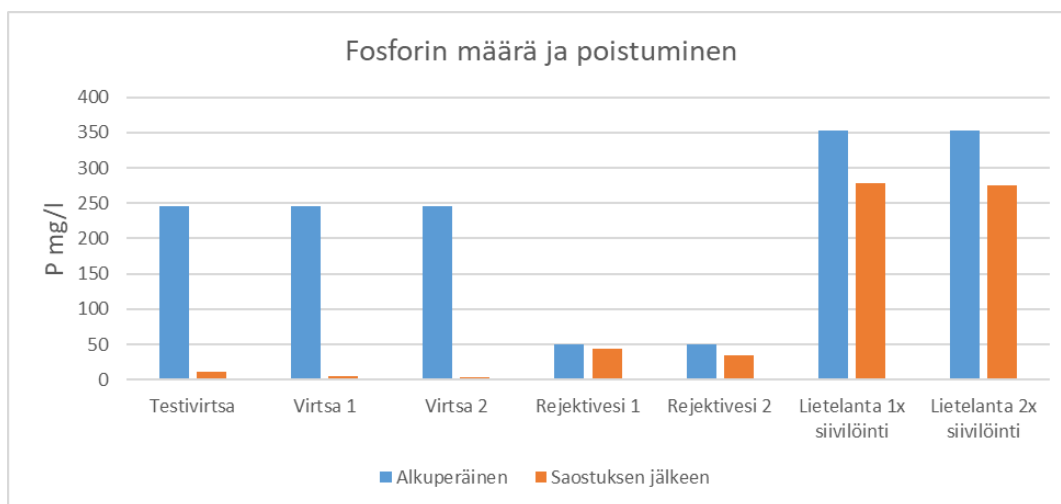


Kuva 18. Suodatinpussin sisältö.

Ensimmäisen ja toisen siivilöinnin jälkeen lietalannasta otettiin näytteet ravinnemäärityksiä varten. Fosforimäärityksen perusteella kerran siivilöidystä lietalannasta oli poistunut fosforia 20,7 %. Kahdesti siivilöidystä lietalannasta fosforia poistui hieman enemmän, 22 %. Siivilöinnin aikana poistuneessa kiintoaineessa oli luultavammin fosforia mukana, joten tuloksen perusteella ei voida sanoa paljonko fosforin poistumasta johtui struviitin saostumisesta.

8.4 Syötteiden vertailu

Fosforimääritysten perusteella separoitu lietalanta sisälsi eniten fosforia, virtsa toiseksi eniten ja rejektivesi vähiten (kuva 19). Paras fosforin poistuma oli virtsalla, josta fosforia poistui keskimäärin 97,3 %. Rejektivedestä ja lietalannasta fosforia poistui suurin piirtein saman verran, kummastakin keskimäärin noin 21,5 %. Lietalantaa ei onnistuttu suodattamaan suodatinpussin läpi, joten tuloksessa on mukana vain siivilöinnissä lähtenyt fosfori.



Kuva 19. Fosforin määrä ja poistuminen syötteissä.

Koesuunnitelman ja suoritettujen saostuskokeiden perusteella virtsa olisi tutkituista syötteistä optimaalisin struviitin saostukseen. Saostuskokeissa fosforin poistuma oli todella hyvää moolisuhteen ollessa 1:1 ja 10 minuutin sekoitusajalla. Verrattuna rejektiveteen sekä lietalantaan, virtsa vaatii vähemmän magnesiumlisää sekä lyhyemmän sekoitusajan.

Magnesiumlisänä käytettiin magnesiumkloridia ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), jota lisättiin moolisuhteiden mukaisesti. 20 litraan separoitua lietalantaa lisättiin magnesiumkloridia noin 579 g, kun moolisuhde oli 1,5:1. Virtsaan magnesiumkloridia lisättiin noin 263 g. Rejektivedessä oli alkujaan fosforia niin vähän, että moolisuhteella 1,3:1, magnesiumkloridia lisättiin vain noin 72 g. Magnesiumlisän määrään vaikuttaa se, paljonko syötteessä on alun perin fosforia. Mikäli esimerkiksi rejektivedessä olisi fosforia yhtä paljon kuin virtsassa, tarvitsisi se koesuunnitelman mukaisella moolisuhteella enemmän magnesiumlisää.

Virtsasta syntyi struviittia näissä kokeissa eniten. Kaikkea saostunutta struviittia ei saatu talteen, johtuen esimerkiksi suodatinpussista, joka ei ollut optimaalinen. Struviittia syntyi siis talteen otettua määrää enemmän. Rejektivedestä struviittia ei onnistuttu saostamaan. Separoidun lietalannan kokeissa mahdollista struviitin muodostumista ja määrää ei voinut selvittää.

Virtsan etuna on myös prosessille sopiva pH, varsinkin jos virtsa on säilytettyä kuten näissä kokeissa. Tällöin pH:ta ei tarvitse nostaa tai laskea kemikaaleilla. Erilliskerättyä virtsaa on myös helppo käsitellä, sillä se ei sisällä lähes lainkaan kiintoaineita. Panostoimisella laitteistolla sen suodattaminen osoittautui melko helpoksi. 20 litran suodattuminen kesti noin 1–1,5 tuntia. Rejektivedellä suodatusaika oli noin puolet pidempi. Separoidun lietelannan kiintoainepitoisuus aiheutti tällä saostuslaitteistolla ongelmia, joten onnistunutta suodatusta ei pystytty tekemään.

9 KEHITYSEHDOTUKSIA LAITTEISTOON

Saostuskokeissa käytettyä laitteistoa voisi parantaa muutamalla tavalla. Laitteiston käsikäyttöinen sekoitin toimii, mutta jatkuvassa käytössä automaattinen sekoitin olisi parempi vaihtoehto. Tällöin laitteen vieressä ei tarvitsisi olla jatkuvasti. Automatiikalla pystyisi säätämään myös sekoitusnopeutta ja selvittämään optimaalisimman sekoitusnopeuden. Opinnäytetyön tekijälle laite oli hieman liian korkea, minkä huomasi sekoituksen aikana. Mikäli laitteen korkeus olisi säädettävissä, sekoitusasennosta voisi tehdä ergonomisemman. Säädettävyys auttaisi myös syötteen lisäämiseen, sillä syötettä lisättiin 5 litran mittakannuista kaatamalla. Syötettä olisi ollut mahdollisesti helpompi siirtää pumpun avulla.

Laitteeseen asennettiin pidempi letku vuoto-ongelmista johtuen. Pidempi letku ei ole ihanteellinen ratkaisu, sillä siitä täytyy pitää kiinni koko suodatuksen ajan. Tämä vie aikaa ja on myös yllättävän raskasta. Letkun ripustamista jonkinlaiseen tukeen pohdittiin, mutta letkun tuli olla sopivasti vesirajan alapuolella, jotta suodatus onnistui. Mikäli letkun kannattelemiseen olisi löytynyt sopiva teline, olisi telineen korkeutta pitänyt joka tapauksessa välillä säätää. Kloetin (2016) opinnäytetyössä laitteessa oli lyhyt letku ja syötteen virtaamista säädeltiin palloventtiilin avulla. Kyseinen ratkaisu vaikuttaakin paremmalta.

Kloetin (2016) opinnäytetyössä suodatinpussin pysyminen paikoillaan aiheutti haasteita. Tästä syystä tässä työssä suodatinpusseihin tehtiin pidemmät kaulat, mikä osoittautui hyväksi ratkaisuksi. Pussit pysyivät hyvin paikoillaan avattavan nippusiteen avulla. Rejektiveden ensimmäisessä saostuskokeessa pussi pääsi hieman luistamaan, mutta tämä korjattiin kiinnittämällä pussi kahdella avattavalla nippusiteellä. Struviitin poistaminen suodatinpussista oli pidemmästä kaulasta huolimatta melko helppoa, varsinkin kun se oli kuivunut uunissa viikonlopun yli.

Suodatinpusseja käytettiin uudestaan, mutta olisi ollut parempi, että jokaisella kerralla olisi ollut uusi pussi käytössä. Tällöin ei olisi ollut vaaraa siitä, että pussista liukenee prosessiin struviitin jäämiä mukaan. Myös suodatusaika ei olisi pidentynyt sen mukaa kun pussin seinämille kertyy jäämiä. Suo-

datinpussit olivat kokeiden jälkeen jo käytetyn näköisiä (kuva 20). Suodatinpussin materiaali tulisi optimoida, sillä näissä kokeissa sen läpi luultavammin pääsi hienojakoista struviittia.



Kuva 20. Ensimmäisenä virtsan suodatinpussi kolmen kokeen jälkeen ja toisena rejektiveden suodatinpussi kahden kokeen jälkeen.

Panoskäyttöistä laitetta voi hyödyntää, mikäli tarkoituksena on valmistaa pieniä eriä struviittia ja testata prosessin toimivuutta. Suuria määriä struviittia ei panostoimisella laitteistolla kannata saostaa. Ison mittakaavan laitteistoja on jo jonkin verran käytössä maailmalla kaupallisesti, kuten luvussa 4.2.1 kuvaillaan.

10 POHDINTA

Opinnäytetyön tuloksia voi hyödyntää jatkotutkimuksissa. Tutkituista syötteistä virtsa osoittautui optimaalisimmaksi, mutta muilla syötteillä tulisi tehdä lisää saostuskokeita. Prosessin kannattavuutta suuressa mittakaavassa tulee myös tutkia.

10.1 Tulokset ja prosessin kannattavuus

Virtsa osoittautui optimaalisimmaksi syötteeksi struviitin saostukseen, mutta sen käyttäminen suuressa mittakaavassa saattaa olla haasteellista. Työssä testattiin erilliskerättyä virtsaa ja suuressakin mittakaavassa parasta olisi, jos virtsa olisi erilliskerättyä. Tähän sopiva ratkaisu voisi olla virt-

san kerääminen erilleen esimerkiksi erottelevilla kuivakäymälöillä. Tällaiset käymälät eivät kuitenkaan ole laajasti käytössä esimerkiksi Suomessa. Myös virtsan kuljettaminen saattaa aiheuttaa haasteita, sillä se tulisi jotenkin kuljettaa struviitin tuotantolaitokselle. Jollei se onnistuisi putkistoja pitkin, kuljetus pitäisi mahdollisesti tehdä teitä pitkin. Virtsan kuljettaminen näin ei välttämättä ole paras mahdollinen ratkaisu, sillä se aiheuttaisi muun muassa paljon päästöjä ja lisäksi kustannuksia.

Pienessä mittakaavassa virtsan käyttäminen syötteenä toimisi paremmin. Laitteistosta voisi olla hyötyä esimerkiksi kehitysmaissa, joissa köyhillä viljelijöillä ei ole mahdollisuutta ostaa väkilannoitetta mutta tarvetta ja halua kierrätysfosforin käyttöön. Sopivan magnesiumin lähteen löytyminen olisi erityisesti tässä tapauksessa tärkeää.

Rejektivedestä on tutkimusten mukaan mahdollista saostaa struviittia. Kuitenkin rejektivedessä on usein vähän fosforia ja paljon typpeä. Tämän työn syötteenä käytetyssä rejektivedessä fosforia oli vain noin 50 mg/l. Rejektivesi sopiikin paremmin typpilannoitteeksi, mutta rejektiveteen jäävä fosforikin olisi hyvä ottaa talteen jollakin tavalla. Rejektiveteen suositellaan lisäämään fosforihappoa struviitin saostusprosessiin (Drosg ym. 2015). Tämä lisää prosessin kustannuksia ja herättää kysymyksen, onko järkevää saostaa jäljellä olevaa pientä määrää fosforia struviitiksi. Fosforin talteenottoon saattaa olla tehokkaampia ja halvempiakin ratkaisuja.

Tällä saostuslaitteistolla separoidussa lietelannassa oli liikaa kiintoaineita jäljellä, jotta saostusprosessin olisi voinut tehdä loppuun onnistuneesti. Lietelannassa oli kuitenkin paljon fosforia, noin 352 mg/l. Siivilöinnissä fosforia poistui keskimäärin 21,4 %. Fosforipitoisuutena tosin mitattiin kokonaisfosforia, joten varmuutta ei ole siitä paljonko fosforista oli liukoisessa muodossa. Lietelannassa yleensä on liukoista fosforia vähän verrattuna kokonaisfosforiin (Tao ym. 2016).

Fosforin määrän osalta lietelanta saattaa olla sopiva syöte struviitin tuotantoon mutta kiintoainepitoisuus aiheuttaa ongelmia erityisesti pienessä mittakaavassa. Panostoimisella laitteistolla separoidusta lietelannasta tulisi saada kiintoaine paremmin poistettua, jotta suodatus suodatinpussin avulla onnistuisi. Kiintoaineen määrän vaikutuksesta suuren mittakaavan laitteistossa ei tekijällä ole tietoa. Mahdollisesti kiintoaineen poiston ja saostusprosessin voisi jotenkin yhdistää samaan laitokseen? Toisaalta kiintoaine sisältää fosforia, joten ei välttämättä haittaisi, mikäli sitä ei saisi täysin poistettua. Lietelanta saattaa myös sisältää paljon vieraita yhdisteitä. Kuten aiemmin on mainittu, lietelanta sisältää usein paljon kalsiumia (Tao ym. 2016). Kalsiumin määrää ja sen häiritsevyyttä tulisi tutkia enemmän. Mikäli prosessin saa suuressa mittakaavassa tehokkaaksi, voisi tällaisia laitoksia sijoittaa esimerkiksi maatalojen yhteyteen. Näin lannan suora käyttäminen lannoitteena vähenisi ja ravinteet saataisiin paremmin alueille, joissa niitä tarvitaan.

Prosessin kannattavuus on herättänyt huolta sen vaatimien kemikaalien takia. Prosessissa kuluukin melko paljon magnesiumia struviitin tuottoon nähden. Tämän työn kokeissa virtsasta saatiin suodatinpussiin parhaimmillaan noin 35 g struviittia, kun magnesiumkloridia lisättiin 20 litraan noin 263 g. Lisätyn magnesiumin määrä toki riippuu siitä, missä muodossa sitä lisätään. Tässä työssä käytettiin magnesiumkloridia, joka sisältää myös vettä ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Myös suuressa mittakaavassa sopivan magnesiumin lähteen löytäminen on tärkeää, jotta prosessista saa myös kustannuksiltaan tehokkaan.

Monet tekijät vaikuttavat prosessiin ja optimaalisen saostusprosessin löytämiseksi myös muut tekijät tulisi optimoida. Täysin optimaalista prosessia on kuitenkin hankala saada aikaan, sillä prosessissa käytetään syötteenä jätevesiä, joiden ominaisuudet saattavat vaihdella erästä riippuen.

10.2 Työosuus

Tutkimuskysymykset on esitelty luvussa 6. Jokaiseen kysymykseen saatiin vastauksia. Tutkituista syötteistä optimaalisin on tämän työn perusteella virtsa. Tähän päädyttiin sekä koesuunnitelman että suoritettujen saostuskokeiden pohjalta. Kuitenkin, saostuskokeita tehtiin melko vähän ja rejektiveden sekä lietelannan saostuskokeissa ei saostunut struviittia tai ainakaan sitä ei saatu talteen. Virtsan optimaalisuutta verrattuna kahteen muuhun syötteeseen voidaan pitää suuntaa antavan muun muassa siksi, että kokeet oli helppo tehdä onnistuneesti virtsalla. Rejektivedellä ja separoidulla lietelannalla olisi hyvä tehdä lisää kokeita, joilla koesuunnitelman oletukset voisi todeta toimiviksi. Rejektiveden kokeissa voisi selvittää, auttaako fosforihapon lisääminen tai pH:n nostaminen tai oliko siinä liikaa haittaavia ioneja tai kiintoaineita mukana. Separoitua lietelantaa olisi hyvä testata niin, että siitä olisi saatu kiintoaine mahdollisimman hyvin poistettua ennen saostuskoetta. Tekijä oletti separoidun lannan sisältävän vähemmän kiintoainetta eikä sen poistamiseen tässä ajassa keksitty sopivaa menetelmää.

Koesuunnitelma tehtiin kirjallisuustutkimuksen perusteella oletuksilla. Suunnitelman tekemiseen suunniteltiin aluksi käytettäväksi MKS Umetricsin Modde-ohjelmistoa. Ohjelmistolla voidaan luoda tilastollisia koesuunnitelmia ja sitä voidaan käyttää esimerkiksi optimointiin (MKS Umetrics 2017).

Modde-ohjelmiston käyttö olisi ollut ihanteellinen optimointiin, mutta se olisi luonut jo kahdella muuttujalla liian paljon kokeita suoritettavaksi opinnäytetyössä. Koesuunnitelman tekeminen oletuksilla kirjallisuuden perusteella ei johda yhtä optimaaliseen tulokseen. Kirjallisuudesta kuitenkin löytyi melko hyvin tutkimuksia, joiden pohjalta koesuunnitelman pystyi tekemään. Magnesiumin ja fosforin moolisuhteesta löytyi paljon tietoa, joiden avulla löytyi oletettavasti optimaaliset arvot.

Sekoitusajan optimointi oli haastavampaa, sillä siihen tekijä ei löytänyt yhtä paljoa taustatietoa aiemmista tutkimuksista. Myös eri syötteistä löytyi tietoa eri tavalla. Virtsan käyttö syötteenä vaikutti olevan tutkimuksissa yleisempää kuin esimerkiksi rejektiveden. Jokaisesta tutkitusta syötteestä on kuitenkin tutkimusten perusteella onnistuttu saostamaan struviittia. Tämän opinnäytetyön tuloksia voidaan hyödyntää suunniteltaessa jatkotutkimuksia.

LÄHTEET

Arkima, S. (2015). *Naudanlanta biokaasulaitos-raaka-aineena, käsittely ja logistiikka*. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Ympäristötekniikan koulutusohjelma. Diplomityö. Haettu 20.12.2017 osoitteesta

https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/104287/fi_Arkima.pdf?sequence=2

Bloem, E., Albihn, A., Elving, J., Hermann, L., Lehmann, L., Sarvi, M., Schaaf, T., Schick, J., Turtola, E. & Ylivainio, K. (2017). Contamination of organic nutrient sources with potentially toxic elements, antibiotics and pathogen microorganisms in relation to P fertilizer potential and treatment options for the production of sustainable fertilizers: A review. *ScienceDirect: Science of the Total Environment* 607–608, 225–242. Haettu 31.1.2018 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.274>

Çelen, I., Buchanan, J.R., Burns, R.T., Robinson, R.B. & Raman, D.R. (2007). Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. *ScienceDirect: Water Research* 41 (2007), 1689–1696. Haettu 22.1.2018 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.018>

Christensen, M.L. & Sommer, S.G. (2013). *Manure Characterisation and Inorganic Chemistry*. Teoksessa Sommer, S.G., Christensen, M.L., Schmidt, T. & Jensen, L.S. *Animal Manure Recycling. Treatment and Management*. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd.

Cocolo, G. (2013). *Assessment of different solid-liquid separation techniques for livestock slurry*. Università Degli Studi di Milano. PhD thesis. Haettu 20.11.2017 osoitteesta https://air.unimi.it/retrieve/handle/2434/232584/301449/phd_unimi_R09277.pdf

Cooper, J., Lombardi, R., Boardman, D. & Carliell-Marquet, C. (2011). The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *ScienceDirect: Resources, Conservation and Recycling* 57 (2011), 78–86. Haettu 5.1.2018 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.009>

Cordell D. & White, S. (2011). Peak Phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability* 3(10), 2027–2049. Haettu 15.10.2017 osoitteesta <http://www.mdpi.com/2071-1050/3/10/2027/htm>

Cordell, D. & Neset, T-S.S. (2014). Phosphorus vulnerability: A qualitative framework for assessing the vulnerability of national and regional food systems to the multi-dimensional stressors of phosphorus scarcity. ScienceDirect: Global Environmental Change 24 (2014), 108–122. Haettu 15.10.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2013.11.005>

Cordell, D., Drangert, J-O. & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. ScienceDirect: Global Environmental Change 19 (2009), 292–305. Haettu 27.12.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>

Crutchik, D. & Garrido, J.M. (2016). Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallization. ScienceDirect: Chemosphere 154 (2016), 567–572. Haettu 2.11.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.134>

Dao, T.H. & Shwartz, R.C. (2010). Mineralizable phosphorus, nitrogen, and carbon relationships in dairy manure at various carbon-to-phosphorus ratios. ScienceDirect: Bioresource Technology 101 (2010), 3567–3574. Haettu 31.1.2018 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.070>

Drosg, B., Fuchs, W., Al Seadi, T., Madsen, M. & Linke, B. (2015). Nutrient recovery by biogas digestate processing. Haettu 1.11.2017 osoitteesta http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/Technical%20Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf

El Diwani, G., El Rafie, Sh., El Ibiari, N.N. & El-Aila, H.I. (2007). Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. ScienceDirect: Desalination 214, 200–214. Haettu 15.11.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.019>

Etter, B. (2009). *Process optimization of low-cost struvite recovery*. Swiss Federal Institute of Technology Lausanne. MSc in Environmental Sciences and Engineering. Master's thesis. Haettu 18.1.2018 osoitteesta https://www.researchgate.net/publication/265967916_Process_optimization_of_low-cost_struvite_recovery

Etter, B., Tilley, E. & Spuhler, D. (n.d.). Struvite. Haettu 15.11.2017 osoitteesta <http://archive.sswm.info/category/implementation-tools/waste-water-treatment/hardware/processes/struvite>

Etter, B., Tilley, E., Khadka, R. & Udert, K.M. (2011). Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. Water Research 45 (2011), 852–862. Haettu 25.10.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.007>

Ezquerro, A. (2010). Struvite Precipitation and biological dissolution, TRITA-LWR Degree Project 10:22, 36p. Haettu 26.10.2017 osoitteesta <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:503781/FULLTEXT01.pdf>

Gagnon, A. (2016). *Struvite Recovery from Source-Separated Urine Utilizing a Fluidized Bed Reactor*. Master of Science in Environmental Engineering. Virginia Polytechnic Institute and State University. Master's Thesis. PDF-tiedosto.

Hämeen ammattikorkeakoulu. (n.d.). Ohutlevykeskus. Haettu 1.3.2018 osoitteesta <http://www.hamk.fi/tyoelamalle/tutkimusyksikot/ohutlevykeskus/Sivut/default.aspx>

Hellstedt, M., Torniainen, M. & Alasuutari, S. (2009). Lannan käsittelymenetelmät. Teoksessa Harmoinen, T. (toim.) *Lannan käsittely ja käyttö*. Keuruu: Otavan kirjapaino OY.

Hirvelä, M. (2015). *Fosforin talteenotto eri saostus- ja kiteytysmenetelmillä*. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Kandidaatintyö. Haettu 25.10.2017 osoitteesta http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/103577/Fosforin%20talteenotto_Marko%20Hirvel%E4_Final.pdf?sequence=2

Hongisto, E. (2017). *Teknistoloudellinen kehittämistutkimus fosforin talteenoton liiketoimintamahdollisuuksista jätevesiprosessissa*. Metropolia ammattikorkeakoulu. Kemiantekniikka. Insinöörityö. Haettu 25.10.2017 osoitteesta https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/133436/Hongisto_Eini.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Hutagalung, S.A.E. (2017). *Potential Nutrient Removal and/or Recovery Using Controlled Struvite Precipitation in Reject Water From Ivar Grødaland*. University of Stavanger. Environmental Technology / Water Science and Technology. Master's thesis. Haettu 23.1.2018 osoitteesta https://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/handle/11250/2458331/Evangel_SorituaAdelbert.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Jaatinen, S. (2016). *Characterization and Potential Use of Source-Separated Urine*. Tampere University of Technology. Publication 1391. Doctoral thesis. Haettu 15.1.2018 osoitteesta https://tutcris.tut.fi/portal/files/6402428/Jaatinen_1391.pdf

Karak, T. & Bhattacharyya, P. (2011). Human urine as a source of alternative natural fertilizer in agriculture: A flight of fancy or an achievable reality. *ScienceDirect: Resources, Conservation and Recycling* 55, 400–408. Haettu 20.10.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.12.008>

Kataki, S., West, H., Clarke, M. & Baruah, D.C. (2016a). Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pretreatments. *ScienceDirect: Waste Management* 49 (2016), 437–454. Haettu 15.10.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.003>

Kataki, S., West, H., Clarke, M. & Baruah, D.C. (2016b). Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *ScienceDirect: Resources, Conservation and Recycling* 107 (2016) 142–156. Haettu 2.1.2018 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.12.009>

Kim, D., Kim, J., Ryu, H-D. & Lee, S.I. (2009). Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater. *ScienceDirect: Bioresource Technology* 100 (2009) 74–78. Haettu 2.11.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.024>

Kleemola, J., Jaakkola, A., Sipiläinen, T., Alakukku, L., Peltonen, J. & Savela, P. (2009). Tasapainoinen ja taloudellinen lannoitus. Teoksessa Peltonen, J. & Harmoinen, T. (toim.) *Ravinteet kasvintuotannossa*. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy.

Kleemola, J., Partanen, E., Kari, M. & Peltonen, J. (2009). Ravinnelähteet. Teoksessa Peltonen, J. & Harmoinen, T. (toim.) *Ravinteet kasvintuotannossa*. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy.

Kloet, M. (2016). *Optimization of struvite production from urine*. Tampere University of applied sciences. Degree Programme in Environmental Engineering. Bachelor's thesis. PDF-tiedosto.

Koskue, V. (2017). *Nitrogen Recovery from Hydrolysed Urine Using Power-free Microbial Fuel Cell Electrodialysis*. Tampere University of Technology. Master of Science Degree Programme in Environmental and Energy Engineering. Master of science thesis. Haettu 20.10.2017 osoitteesta <https://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/24714/koskue.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Latvala, M. (2009). Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä. Suomen ympäristökeskus 24/2009. Helsinki: Edita prima Oy. Haettu 31.1.2018 osoitteesta http://www.bionova.fi/sites/default/files/sy_24_2009.pdf

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. & Parsons, S.A. (2005). Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *ScienceDirect: Journal of crystal growth* 283 (2005), 514–522. Haettu 25.10.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.icrysgro.2005.06.012>

Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W. & Koopman, B. (2003). Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *ScienceDirect: Chemosphere* 51 (2003), 265–271. Haettu 22.1.2018 osoitteesta [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00807-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00807-X)

Luostarinen, S., Paavola, T., Ervasti, S., Sipilä, I. & Rintala, J. (2011). Lannan ja muun eloperäisen materiaalin käsittelyteknologiat. MTT raportti 27. Haettu 25.10.2017 osoitteesta <http://www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti27.pdf>

Miso A. & Spuhler D. (2009). Fertiliser from urine (struvite). Haettu 25.10.2017 osoitteesta <http://archive.sswm.info/category/implementation-tools/reuse-and-recharge/hardware/reuse-urine-and-faeces-agriculture/fertili>

MKS Umetrics. (2017). User guide to Modde. Version 12. Haettu 4.5.2018 osoitteesta <http://www.sigmaplus.fr/te-lecharg/Modde/Modde%2012%20User%20Guide.pdf>

Paavola, T. & Kapuinen, P. (2015). Mädätysjäännöksen käsittely ja hyödyntäminen. Teoksessa Kymäläinen M. & Pakarinen O. (toim.) *Biokaasuteknologia: Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen*. Hämeenlinna: Hämeen ammattikorkeakoulu, 94–123. Haettu 12.2.2018 osoitteesta https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/104180/HAMK_Biokaasun_tuotanto_2015_ekirja.pdf?sequence=1

Puustinen, M. (2009). Lannoitus ympäristön kannalta. Teoksessa Peltonen, J. & Harmoinen, T. (toim.) *Ravinteet kasvintuotannossa*. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy.

Rahaman, M.S., Ellis, N. & Mavinic, D.S. (n.d.). Effects of Various Process Parameters on Struvite Precipitation Kinetics and Subsequent Determination of Rate Constants. Haettu 2.11.2017 osoitteesta <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsaar/cdlodos/pdf/effectsofvarious535.pdf>

Rahman, Md.M., Salleh, M.A.M., Ahsan, U.R.A., Hossain, M.M. & Ra, C.S. (2014). Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *ScienceDirect: Arabian Journal of Chemistry* 7 (2014), 139–155. Haettu 15.10.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>

Reiskone Oy. (n.d.). Lannan separointi. Haettu 31.1.2018 osoitteesta <http://separointi.fi/tietoa-separoinnista/lietelannan-separointi/>

Ronteltap, M. (2009). *Phosphorus recovery from source-separated urine through the precipitation of struvite*. Wageningen University. MSc Environmental Engineering. Doctoral Dissertation. PDF-tiedosto.

Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R. & Gujer, W. (2010). Struvite precipitation from urine – Influencing factors on particle size. *ScienceDirect: Water Research* 44 (2010), 2038–2046. Haettu 2.11.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.015>

Rose, C., Parker, A., Jefferson, B. & Cartmell, E. (2015). The Characterization of Feces and Urine: A Review of the Literature to Inform Advanced Treatment Technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45:17, 1827–1879. Haettu 20.10.2017 osoitteesta <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/10643389.2014.1000761>

Rouff, A.A. (2013). Temperature-dependent phosphorus precipitation and chromium removal from struvite-saturated solutions. *ScienceDirect: Elsevier Journal of Colloid and Interface Science* 392 (2013), 343–348. Haettu 13.1.2018 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.013>

Rubio-Rincón, F.J., Lopez-Vazquez, C.M., Ronteltap, M. & Brdjanovic, D. (2014). Seawater for phosphorus recovery from urine. *ScienceDirect: Desalination* 348 (2014), 49–56. Haettu 30.10.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.005>

Sääksluoto, K. (n.d.). Struviitin valmistus. Haettu 1.10.2017 osoitteesta <http://www.hamk.fi/tyoelamalle/hankkeet/bioliike/PublishingImages/Sivut/opinnayte-ja-projektityot/Struviitin%20valmistus.pdf>

Salo, T., Grönroos, J., Luostarinen, S., Kapuinen, P., Manninen, K., Rankinen, K. & Myllyviita, T. (2015). Lietelannan happokäsittely lannan ravinteiden käytön tehostamisen tukena. Luonnonvarakeskus. Haettu 31.1.2018 osoitteesta http://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/520282/luke-lubio_56_2015.pdf;sequence=2

Salo, T., Mattila, P., Palva, R., Tolonen, K. & Mustonen, A. (2009). Lanta viljelykasvien ravinnelähteenä. Teoksessa Harmoinen, T. (toim.) *Lannan käsittely ja käyttö*. Keuruu: Otavan kirjapaino OY.

Sarvilinna, A. & Sammalkorpi, I. (2010). Rehevöityneen järven kunnostus ja hoito. Haettu 27.12.2017 osoitteesta https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/38819/YO_2010_Rehevoityneen_jarven_kunnostus_ja_hoito.pdf?sequence=1

Shen, Y., Tan, M.T.T., Chong, C., Xiao, W. & Wang, C-H. (2017). An environmental friendly animal waste disposal process with ammonia recovery and energy production: Experimental study and economic analysis. ScienceDirect: Waste Management 68 (2017), 636–645. Haettu 31.1.2018 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.027>

Sørensen, P. & Jensen, L.S. (2013). Nutrient Leaching and Runoff from Land Application of Animal Manure and Measures for Reduction. Teoksessa Sommer, S.G., Christensen, M.L., Schmidt, T. & Jensen L.S. *Animal Manure Recycling. Treatment and Management*. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd.

Suomen Vesilaitosyhdistys ry. (2016). Teknis-taloudellinen tarkastelu jätevesien käsittelyn tehostamisesta Suomessa. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 42. Haettu 2.12.2017 osoitteesta <http://docplayer.fi/19140783-Teknis-taloudellinen-tarkastelu-jatevesien-kasittelyn-tehostamisesta-suomessa.html>

Talboys, P.J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J.R., Jones, D.L. & Withers, P.J.A. (2016). Struvite: A slow release fertiliser for sustainable phosphorus management. Haettu 30.11.2017 osoitteesta <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11104-015-2747-3>

Tao, W., Fattah, K.P. & Huchzermeier, M.P. (2016). Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. ScienceDirect: Journal of Environmental Management 169 (2016), 46–57. Haettu 26.10.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.006>

Troeh, F.R. & Thompson, L.M. (2005). *Soils and Soil Fertility*. Sixth Edition. Oxford: Blackwell Publishing Ltd.

Tuori, M., Partanen, K., Valaja, J., Salo, T., Palojärvi, A. & Palva, R. (2009). Lannan ravinteet ja arvo. Teoksessa Harmoinen, T. (toim.) *Lannan käsittely ja käyttö*. Keuruu: Otavan kirjapaino OY.

Turtola, E., Mattila, P., Alakukku, L. & Ruoho, O. (2009). Ympäristövaikutukset. Teoksessa Harmoinen, T. (toim.) *Lannan käsittely ja käyttö*. Keuruu: Otavan kirjapaino OY.

Tutkijan ABC. (2015). RajatOn. Luettu 27.3.2018. <https://rajatontatiedekasvatusta.wordpress.com/tutkijan-abc/>

Urdalen, I. (2013). Phosphorus recovery from municipal wastewater. Literature review. Haettu 5.1.2018 osoitteesta https://www.researchgate.net/publication/260247863_Phosphorus_recovery_from_municipal_wastewater_-_Literature_Review#pf11

Uysal, A. Yilmazel, Y.D. & Demirer, G.N. (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *ScienceDirect: Journal of Hazardous Materials* 181 (2010), 248–254. Haettu 2.11.2017 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.004>

Vilkka, H. (n.d.). Tutki ja Mittaa. Määrällisen tutkimuksen perusteet. Helsinki: Kustannusosakeyhtiö Tammi. Haettu 1.3.2018 osoitteesta <http://hanna.vilkka.fi/wp-content/uploads/2014/02/Tutki-ja-mittaa.pdf>

Winker, M., Vinnerås, B., Muskolus, A., Arnold, U. & Clemens, J. (2009). Fertiliser products from new sanitation systems: Their potential values and risks. *ScienceDirect: Bioresource technology* 100 (2009), 4090–4096. Haettu 2.2.2018 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.024>

Xu, S., Luo, L., He, H., Liu, H. & Cui, L. (2015). Nitrogen and Phosphate Recovery from Source-Separated Urine by Dosing with Magnesite and Zeolite. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 24, No. 5, 2269–2275. PDF-tiedosto.

Yli-Halla, M. (2009). Kasviravinteet. Teoksessa Peltonen, J. & Harmoinen, T. (toim.) *Ravinteet kasvintuotannossa*. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy.

FOSFORIMÄÄRITYKSET JA MAGNESIUMLISÄN MÄÄRÄ

P-määritys	laimennos	tulos	tulos laskettuna mg/l	keskiarvo mg/l	Mg:P moolisuhte	Mg/lisä/l	Mg/lisä/20 l
Virtsa	1/1500	0,176	264				
	1/2000	0,118	236				
	1/2500	0,094	235	245	1:1	13,17	263,4
Rejektivesi	1/100	0,483	48,3				
	1/500	0,102	51				
	1/1000	0,051	51	50,1	1,3:1	3,63	72,6
Lietelanta	1/1500	0,232	348				
	1/2000 (1/2500)*	0,178 (0,117)	356 (292,5)	352	1,5:1	28,98	579,6
* laimennos ei antanut luotettavaa tulosta, ei huomioitu keskiarvossa							

P-määritys - kokeen jälkeen	laimennos	tulos	tulos laskettuna mg/l
Testivirtsa	1/50	0,214	10,7
Virtsa 1	1/50	0,105	5,25
Virtsa 2	1/50	0,075	3,75
	1/50	0,904	45,2
Rejektivesi 1	1/25	(1,66)*	(41,5)
	1/50	0,738	36,9
Rejektivesi 2	1/25	1,34	33,5
Lietelanta 1x siivilöinti	1/1500	0,186	279
Lietelanta 2x siivilöinti	1/1500	0,183	274,5
* tulos yli määritysrajan			