

Dani Elokankare

STRUVIITIN SAOSTAMINEN ERILAISISTA JÄTEVESILIETTEEN MÄDÄTTEISTÄ

Opinnäytetyö

Tekniikan ammattikorkeakoulututkinto

Ympäristötekniikan koulutus

2025



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tutkintonimike	Insinööri (AMK)
Tekijä/Tekijät	Dani Elokankare
Työn nimi	Struviitin saostaminen erilaisista jätevesilietteen mädätteistä
Toimeksiantaja	Xamk TKI, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala
Vuosi	2025
Sivut	23 sivua
Työn ohjaaja(t)	Riikka Kuosmanen

TIIVISTELMÄ

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, millaisia teollisen mittakaavan teknologioita struviitin saostamiseen jätevesilietteen mädätteestä on kehitetty ja millaisilla esikäsittelymenetelmillä jätevesilietteen mädätteen sisältämä fosfaatti saataisiin liukoiseen muotoon. Laboratorio-osuudessa oli tavoitteena tutkia kahta hieman erilaista jätevesilietteen mädätettä ja vertailla niiden ominaisuuksia sekä soveltuvuutta struviitin saostamiseen laboratoriomittakaavassa. Ensimmäinen mädäte otettiin täyden mittakaavan biokaasureaktorista ja toinen pienemmän mittakaavan koeympäristöstä.

Laboratoriokokeet aloitettiin kuivaamalla mädätenäyte sekä jauhamalla kuivunut mädäte mahdollisimman hienojakoiseksi jauheeksi. Näyte uutettiin rikkihappoon ja sentrifugoitiin. Nestefaasi dekantoiitiin ja imusuodatettiin sellulosaamembraanisuodattimen lävitse. Suodatetulle liuokselle suoritettiin ioninvaihto ioninvaihtohartsista rakennetussa pylväässä. Valmistettiin magnesiumliuos magnesiumkloridin heksahydraatista ja lisättiin näyteliuokseen ammoniumkloridia. Molempien liuosten pH säädettiin ja ne yhdistettiin hitaasti, jolloin sakkaa muodostui. Muodostunut sakka imusuodatettiin ja kuivattiin.

Tuloksista voidaan havaita, että täyden mittakaavan biokaasulaitokselta tullessa mädätteessä on enemmän fosfaattia ja struviittia saadaan saostettua enemmän. Struviitin saantoprosentti oli kuitenkin molempien mädätteiden kohdalla lähes sama. Voidaan todeta, että molemmat mädätteet soveltuvat hyvin struviitin saostamiseen tässä opinnäytetyössä käytetyillä menetelmillä. Opinnäytetyön tavoite täyttyi. Laboratoriokokeet onnistuivat suunnitelmien mukaisesti ja molempien mädätenäytteiden kohdalla saatiin muodostettua struviittia. Opinnäytetyöstä on hyötyä toimeksiantajalle heidän jatkaessaan struviittikoikeita erilaisilla mädätteillä ja menetelmien optimoinneilla.

Asiasanat: struviitti, jätevesi, liete, mädäte

Degree title	Bachelor of Engineering
Author (authors)	Dani Elokankare
Thesis title	Struvite precipitation from various sewage sludge digestates
Commissioned by	Xamk RDI, Forest, the Environment and Energy -focus area
Time	2025
Pages	23 pages
Supervisor	Riikka Kuosmanen

ABSTRACT

The objective of the thesis was to find out what kinds of industrial-scale technologies have been developed for the precipitation of struvite from sewage sludge digestion and what kind of pretreatment methods are used to make the phosphate contained in sewage sludge digestion into a soluble form. The aim of the laboratory section was to study two slightly different types of sewage sludge digestates and compare their properties and suitability for struvite precipitation on a laboratory scale. The first digestate was taken from a full-scale biogas reactor and the second from a smaller-scale experimental environment.

Laboratory tests were started by drying the digest sample and grinding the dried digest into powder as fine as possible. The sample was extracted with sulfuric acid and centrifuged. The liquid phase was decanted and suction-filtered through a cellulose membrane filter. An ion exchange was performed on the filtered solution in a column constructed of ion exchange resin. A magnesium solution of magnesium chloride hexahydrate was prepared, and ammonium chloride was added to the sample solution. The pH of both solutions was adjusted, and the solutions were slowly combined to form the precipitate. The sediment formed was suction-filtered and dried.

The results show that digestate from a full-scale biogas plant has more phosphate, and more struvite can be formed. However, the recovery rate for struvite was almost the same for both digestions. It can be noted that both digests are well suited for the precipitation of struvite by the methods used in this thesis. The objective of the thesis was fulfilled. Laboratory tests were successful as planned and struvite was formed for both samples of digestion. The thesis is useful to the client as they continue the struvite experiments with various digests and optimizations of the methods.

Keywords: struvite, wastewater, sewage sludge, digestate

SISÄLLYS

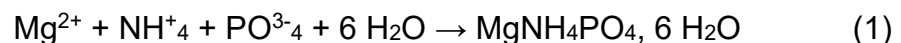
1	JOHDANTO	5
2	STRUVIITIN TALTEENOTTOMENETELMÄT JÄTEVESILIIETTEEN MÄDÄTTEESTÄ	6
2.1	AirPrex	6
2.2	Seaborne-prosessi	7
2.3	Stuttgart-prosessi	7
3	MÄDÄTTEEN ESIKÄSITTELYTEKNIIKAT	7
3.1	Happokäsittely	8
3.2	Emäskäsittely	8
3.3	Kelaatinmuodostajan käyttö	8
3.4	Mikroaaltokäsittely	9
4	TUTKIMUSAINEISTO JA -MENETELMÄT	9
4.1	Fosforin muuntaminen liukoiseen muotoon	10
4.2	Struviitin saostaminen	14
5	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	17
6	JOHTOPÄÄTÖKSET	21
	LÄHTEET	22

1 JOHDANTO

Fosfori on merkittävä maatalouden lannoitteena käytettävä ravinne. Se on myös erittäin rajallinen mineraali, jonka resurssit saattavat loppua jopa 50 vuoden sisällä. Fosforivarojen laatu on jo heikentynyt sekä louhinta-, prosessointi- ja kuljetuskulut ovat kasvaneet huomattavasti. (Cordell ym. 2009, 292.) Samalla jätevesien käsittelyssä muodostuvat ravinnepitoiset lietteet ovat merkittävä ja houkutteleva potentiaalinen fosforin lähde, koska jätevesijärjestelmät keräävät fosforia laajoilta alueilta keskitetysti. Jätevedenpuhdistamoilla fosfori saadaan talteen lietteeseen, jota voidaan käsittelyn jälkeen hyödyntää kierrätyksessä. Fosfori voidaan myös erottaa suoraan lietteestä tai sivuvirroista erilaisten menetelmien avulla. (Berninger ym. 2017, 8.)

Fosfori voidaan poistaa suoraan jäteveden rejektivedestä saostamalla se struviitiksi. Tämä menetelmä toimii ainoastaan jätevedenpuhdistamoilla, joissa on käytössä biologinen fosforinpoisto. Suomessa käytetään huomattavasti enemmän kemiallista fosforinpoistoa, jolloin fosforin saaminen hyötykäyttöön on hankalampaa. Kemiallista fosforinpoistoa käyttävissä jätevedenpuhdistamoissa fosfori sitoutuu jäteveden sisältämiin rauta- ja alumiinipartikkeleihin ja päätyy jätevesilietteeseen. Fosforin poistaminen jätevesilietteestä tai sen mädätteestä on monimutkaisempaa ja teknologioita on kehitetty huomattavasti vähemmän. (Junninen & Malk 2023, 45.)

Struviitti (ammonium-magnesiumfosfaatti, MAP) on ortofosfaattien ryhmään kuuluva mineraali, jonka reaktiokaavio on esitetty yhtälössä 1.



Struviitti sisältää yhtäläisen moolimäärän magnesiumia, ammoniumia ja fosfaattia. Sitä voidaan käyttää sellaisenaan erinomaisena lannoitteena maataloudessa. (Moulessehoul ym. 2024.) Struviitin hyvät ominaisuudet lannoitteena perustuvat sen hitaaseen liukoisuuteen (Talboys ym. 2016, 117–118).

Tämän opinnäytetyön kirjallisuusosuus keskittyy siihen, millaisia teknologioita fosfaatin talteenottamiseen struviittina jätevesilietteestä ja sen mädätteestä on

kehitetty. Teoriaosuudessa käydään myös läpi erilaisia esikäsittelymenetelmiä, joilla fosfori saataisiin helpommin hyödynnettävään muotoon jätevesilietteen mädätteestä.

Laboratorio-osuudessa keskitytään kahteen erilaiseen jätevesilietteen mädätteeseen, joita on tarkoitus vertailla. Molemmille mädätteille tehdään toimenpiteet fosfaatin saamiseksi liukoiseen muotoon sekä struviitin saostus. Tarkoituksena on selvittää, kuinka erilaiset mädätteet ja niiden koostumukset soveltuvat struviitin saostukseen. Struviitin saantoprosentin avulla pystymme tarkastelemaan prosessin soveltuvuutta ja tutkimusten onnistumista. Tutkimus pyrkii tuottamaan arvokasta tietoa, joka edistää ravinteiden kierrätystä ja jätevedenkäsittelyn kestäväää kehitystä.

2 STRUVIITIN TALTEENOTTOMENETELMÄT JÄTEVESILIETTEEN MÄDÄTTEESTÄ

Struviitin talteenottoon on kehitetty menetelmiä, jotka hyödyntävät hieman erilaisia teknologioita ravinteiden talteenottamiseksi jätevesilietteestä. Tässä opinnäytetyössä käydään läpi niitä menetelmiä, joiden päätehtävä on fosforin kierrätys struviittina jätevesilietteestä tai sen mädätteestä. Yleisimmin käytettyjä teknologioita struviitin saostamiseen lietteestä tai sen mädätteestä ovat AirPrex sekä Seaborne- ja Stuttgart-prosessit (von Bahr & Kärrman 2019, 13).

2.1 AirPrex

AirPrex on ainutlaatuinen struviitin saostusmenetelmä, jossa lähtöaineena käytetään suoraan lietteestä peräisin olevaa materiaalia mädätyskammioista, toisin kuin tavallisissa struviittimenetelmissä, joissa lähtöaineena on yleensä jätevesiliete. Tämä menetelmä kehitettiin Berliinin vesihuoltoviranomaisen (Berlin Wasserbetriebe), toimesta, joka myös omistaa siihen liittyvän patentin. Menetelmää myy CNP (Carbon Nitrogen-Phosphorus) -yritys, joka on myös lanseerannut Calprex-menetelmän, jossa fosfori saostuu brushiittina kalsiumkäsittelyn vuoksi. (von Bahr & Kärrman 2019, 15–16.) Brushiitti (dikalsiumfosfaatti, DCP) on kalsiumfosfaatti, jonka kemiallinen kaava on $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kangas 2019, 45).

AirPrex-menetelmässä magnesiumkloridia lisätään lietteeseen heti mädätyskammion poistumisen jälkeen. Tämän jälkeen liete johdetaan AirPrex-reaktoriin, jossa sitä ilmastetaan intensiivisesti. Tämän prosessin seurauksena struviittikiteet saostuvat reaktorin pohjalle. Berliinissä struviitti myydään lannoitteena nimeltä "Berliner Pflanze". Muiden AirPrex-laitosten struviitti myydään lannoite- ja kemianteollisuudelle. (von Bahr & Kärrman 2019, 16.)

2.2 Seaborne-prosessi

Seaborne-prosessi keskittyy ravinteiden talteenottoon jätevesilietteestä samalla kun se poistaa raskasmetalleja. Ensin jätevesiliete käsitellään rikkihapolla, joka liuottaa fosforin, typen ja raskasmetallit lietteestä. Tämä tekee ravinteet ja metallit saataviksi jatkokäsittelyä varten. Prosessiin lisätään natriumhydroksidia pH:n alentamiseksi ja magnesiumoksidia, jolloin liuotettu fosfori saostuu struviittina. Ylijäämätyppi voidaan erottaa prosessivirrasta ammoniumsulfattina, joka soveltuu käytettäväksi lannoitteissa. (Müller ym. 2011, 629–633.)

2.3 Stuttgart-prosessi

Stuttgart-prosessi on erittäin samankaltainen Seaborne-prosessin kanssa. Myös tämä prosessi alkaa rikkihapon lisäämisellä heti mädätyskammion jälkeen, jotta sitoutunut fosfori liukenee. Tämä tekee prosessista soveltuvan sekä biologisesti että kemiallisesti fosforia poistaville jätevesilaitoksille. Stuttgart-prosessiin lisätään lisäksi sitruunahappoa struviitin saostumisvaiheessa, jotta vältetään raudan ja raskasmetallien saostuminen. (von Bahr & Kärrman 2019, 19.)

3 MÄDÄTTEEN ESIKÄSITTELYTEKNIIKAT

Märkäkemiallisia esikäsittelytekniikoita käytetään jätevesilietteen mädätteiden käsittelyssä tehostamaan ravinteiden, kuten fosforin ja typen, vapautumista ja parantamaan struviitin saostumisen tehokkuutta. Näillä esikäsittelymenetelmillä pyritään muuttamaan mädätteen koostumusta kemiallisesti ja fysikaalisesti, jotta ravinteet olisivat paremmin saatavilla saostusprosesseissa.

3.1 Happokäsittely

Happokäsittelyssä fosforin liukoisuus paranee käyttämällä suolahappoa tai rikkihappoa. Ne vapauttavat fosfaatti-ionit sidoksistaan esimerkiksi kalsiumin, magnesiumin ja raudan kanssa. Tämä lisää fosforin saatavuutta struviitin saostamista varten. Tutkimusten mukaan happokäsittely voi lisätä fosforin liukoisuutta merkittävästi: esimerkiksi maitotilan lietteessä fosforin saatavuus kasvoi 500 %, kun pH oli 3,8. Vähemmän voimakkaalla happokäsittelyllä, jossa pH oli 4,5, liukoiseen muotoon saatiin 43–100 % lietteen fosforista. Happokäsittely on siis tehokas menetelmä vapauttaa fosfori sidotuista yhdisteistä. (Kataki ym. 2016, 447.)

3.2 Emäskäsittely

Emäskäsittelyssä fosforin saatavuutta lisätään nostamalla materiaalin emäksisyyttä eli pH:ta. Tämä käsittely aiheuttaa fosforin sidoksien hajoamista orgaanisista ja epäorgaanisista aineista, jolloin se liukenee paremmin. Liennut fosfori on helpommin hyödynnettävissä jatkokäsittelyssä, kuten struviitin talteenotossa. Esimerkiksi tutkimuksissa on havaittu, että kuivatusta jätevesilietteestä fosforin saatavuus kasvoi 50–70 %, kun jätevesilietteen pH oli korkeampi. Emäskäsittely on siis tehokas tapa lisätä fosforin liukoisuutta erityisesti tapauksissa, joissa fosfori on sitoutunut orgaanisiin yhdisteisiin tai vaikeasti liukeneviin mineraaleihin. (Kataki ym. 2016, 447.)

3.3 Kelaatinmuodostajan käyttö

Kelatoivat aineet ovat metalli-ioneja, (erityisesti kalsiumia sekä magnesiumia) sitovia aineita (Ryynänen 2011, 9). Esimerkkejä tällaisista aineista ovat EDTA:ta (etyleenidiamiinitetraetikkahappo) ja oksaalihappo, joita on ehdotettu esikäsittelymenetelmäksi fosforin saostukseen. Näiden aineiden tarkoitus on sitoa kalsiumia ja estää niukkaliukoisten kalsiumfosfaattiyhdisteiden muodostuminen. Tällöin fosforin pitoisuus liuoksessa kasvaa. Esimerkiksi maitotilan nestejätteessä EDTA reagoi kalsiumfosfaatin kanssa muodostaen EDTA-kalsiumkomplekseja, mikä vapauttaa fosfaatti-ioneja. Tämä prosessi voi lisätä fosforin saatavuutta jopa 93 %, kuten on havaittu mädätetyn maitotilan lietteen käsittelyssä. (Kataki ym. 2016, 447.)

Oksaalihapon lisäys johtaa puolestaan kalsiumoksaalaatin saostumiseen valkoisena jauheena, mikä vähentää kalsiumin määrää liuoksessa muttei vaikuta merkittävästi magnesiumin pitoisuuteen. Esimerkiksi mikroaaltokäsittelyä seuraava oksaalihappokäsittely johti 95 % fosforin talteenottoon struviittina. Noin 90 % liuoksen kalsiumista poistui, mutta magnesium säilyi lähes kokonaan. (Kataki ym. 2016, 447.)

3.4 Mikroaaltokäsittely

Mikroaaltosäteilyä on ehdotettu esikäsittelymenetelmäksi struviitin talteenottoon. Mikroaaltosäteily voi vapauttaa fosforia kiinteästä tilasta liuokseen. Fosforin vapautumisen määrä riippuu kuitenkin lähdemateriaalissa esiintyvistä fosforimuodoista sekä mikroaaltokäsittelyn lämpötilasta ja kestosta. Esimerkiksi 120 °C lämpötilaa on pidetty optimaalisena fosforin ja ammoniumin vapauttamiselle jätevesilietteessä, ja jopa 80 % fosforista on saatu vapautettua käsittelemällä maitotilan nestemäistä lantaa 170 °C lämpötilassa. Mikroaaltokuumennuksen etuja perinteiseen kuumennukseen verrattuna ovat tasainen lämmön jakautuminen, tarkka lämpötilan hallinta sekä lämmönlähteen ja käsiteltävän materiaalin välinen koskemattomuus. (Kataki ym. 2016, 447.)

4 TUTKIMUSAINEISTO JA -MENETELMÄT

Opinnäytetyöhön liittyvissä laboratorioskokeissa hyödynnettiin Lietteen roolin vahvistaminen kiertotaloudessa -hankkeessa kehitettyä menetelmää (Junninen & Malk 2023; Pastushok ym. 2023). Mädätteen esikäsittely on monivaiheinen prosessi, jonka tavoitteena on kiinteään mädätteeseen sitoutuneen fosforin saaminen liukoiseen muotoon. Liukoisessa muodossa oleva fosfori voidaan saostaa struviitiksi lisäämällä sopivat ylimäärät magnesiumia ja ammoniumia.

Tutkimukset toteutettiin kahdella eri mädätteellä. Mädäntenäytteiden tärkeimmät tiedot on koottu taulukkoon 1. Tästä eteenpäin mädätteistä käytetään termejä mädäte 1 ja 2.

Taulukko 1. Tutkimuksissa käytetyt mädätteet

Mädätenäytteet		
	Mädäte 1	Mädäte 2
Laitos	Täysmittakaavan kivi- vareaktori	Xamkin Ympäristöturvallisuuden ja vesiteknologian tutkimusryhmän Bioluoppi-biokaasukontti
Syöte	Jätevesiliete (rinnalla nurmirehua)	Jätevesiliete n.75 % ja kananlanta n. 25 %
Lisäti- dot		Pilot-mittakaavan 500 L biokaasureaktori

Oikeastaan ainut huomattava ero mädätteiden välillä oli niiden koostumuksessa. Mädäte 2 oli huomattavasti nestemäisempää kuin mädäte 1.

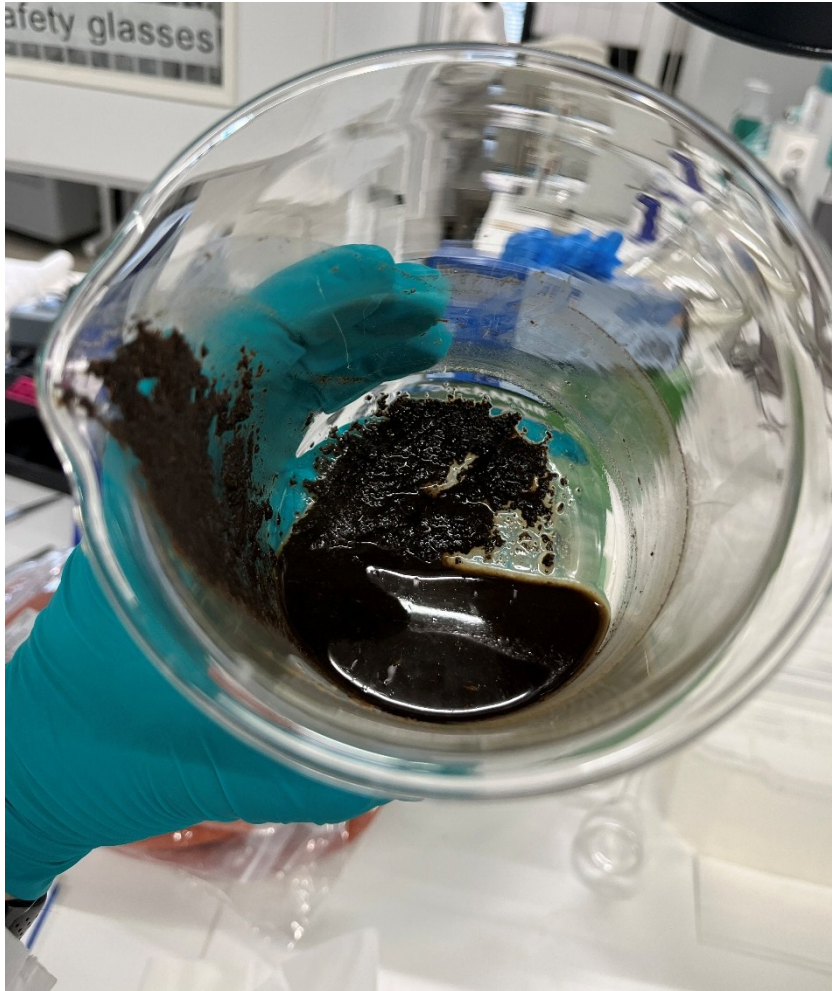
4.1 Fosforin muuntaminen liukoiseen muotoon

Mädätettä annosteltiin reilu määrä hehkutusmaljoille ja niitä kuivattiin 105 °C:ssa uunissa, kunnes ne olivat täysin kuivia. Ensimmäistä mädätettä kuivatettiin yhteensä noin 21 tuntia. Mädäte ei ollut täysin kuivanut kuoren alta 15:n tunnin jälkeen, joten se jaettiin eri astioihin ja sitä kuivattiin vielä 6 tuntia. Toista mädätettä kuivatettiin viikonlopun ajan. Kuivunut mädäte irrotettiin hehkutusmaljoista lusikalla rapsuttamalla ja jauhettiin huumareessa hienojakoiseksi ja homogeeniseksi jauheeksi. Näytettä punnittiin 20 g, joka uutettiin 400 ml:aan 0,5 M rikkihappoa (H₂SO₄) kahden tunnin ajan rauhallisesti magneettisekoittajalla sekoittaen (kuva 1).



Kuva 1. Kuivatun mädätejauheen uuttaminen magneettisekoittajalla

Uuttoliuos sentrifugoitiin kahdessa osassa viiden minuutin ajan Eppendorf Centrifuge 5804 -laitteella, nopeudella 4000 kierrosta minuutissa. Uuttoliuos jaettiin sopivan kokosiin eriin (n. 40–50 ml), jotta se ei läikkyisi. Sentrifugoitavat astiat olivat avonaisia ja noin puolillaan näyteliuosta. Molempien näytteiden kohdalla dekanterilasien pohjalle jäänyttä sakkaa ei sentrifugoitu (kuva 2).



Kuva 2. Sentrifugoimatta jätetty, dekanterilasin pohjalle painunut sakka

Sentrifugoidun näytteen nestefaasi dekantoiitiin ja esisuodatettiin imusuodatusjärjestelmällä selluloosaesteristä valmistetun membraanisuodattimen lävitse. Ensimmäisellä näytteellä käytössä oli 11, 2 ja 0,8 μm suodattimet ja toisella näytteellä käytettiin 0,45 μm suodatinta. Molemmat esisuodatetut liuokset imusuodatettiin vielä 0,2 μm selluloosaesterimembraanin läpi. Imusuodatuslaitteisto on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Imusuodatuslaitteistot

Suodatetusta liuksesta analysoitiin fosfaatti- sekä rautapitoisuus spektrofotometrisesti Hach DR6000 UV VIS -laitteella Hach LCK-kyvettitestien avulla. Rautapitoisuus analysoitiin, jotta voitaisiin todeta ioninvaihdon onnistuminen.

Suodatetulle liukselle tehtiin kationinvaihto struviitin saostamista häiritsevien kationien erottamiseksi liuksesta. Ioninvaihtohartsista rakennettiin pylväs, joka on esitetty kuvassa 4. Pylvään pohjalle asetettiin lasivillaa, jotta hartsi ei päässyt putoamaan. Ioninvaihdossa käytettiin Amberlite IR120 H -hartsia. Sitä mitattiin 100 ml ja kaadettiin suppilon avulla pylvääseen lasivillan päälle. Hartsia huuhdeltiin ioninvaihdetulla vedellä kolmen pylväsekvivalentin verran, kunnes siitä ei enää irronnut väriä. Pylvääseen jätettiin vettä hartsin pinnan yläpuolelle, jotta hartsi ei päässyt kuivumaan.



Kuva 4. Ioninvaihtohartsipylväs

Näyteliuos laskettiin pylvään läpi virtaamalla noin 5 ml/min. Ioninvaihdon onnistuminen todettiin rautapitoisuutta mittaavien analyysikyvetien avulla spektrofotometrisesti. Myös fosfaattipitoisuudet analysoitiin, jotta pystyttiin laskemaan saostuksessa tarvittavien reagenssien punnitusmäärät. Kaikki opinnäytetyössä saadut mittaustulokset on esitetty kappaleessa 5.

4.2 Struviitin saostaminen

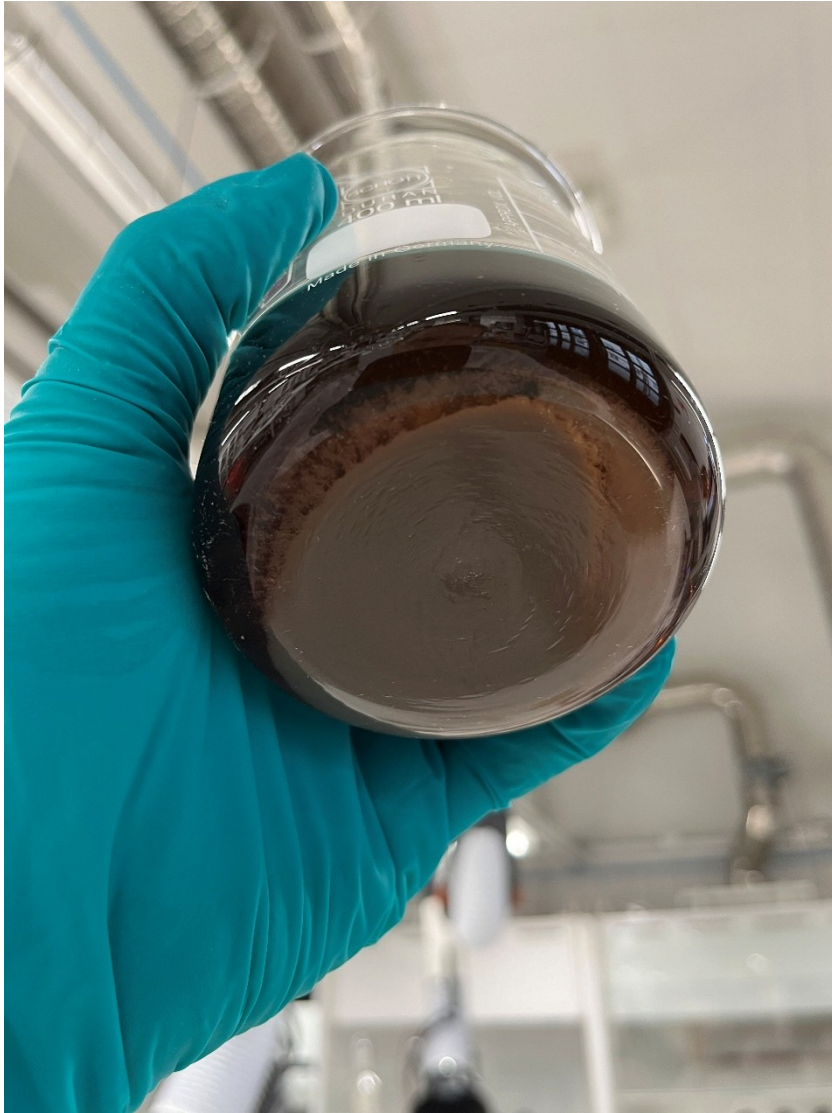
Fosfaatin saostuminen struviittina (MgNH_4PO_4) vaatii noin pH:n 9,5 sekä oikeat määrät magnesiumia, ammoniumia ja fosfaattia. Näyteliuosta mitattiin 150 ml:n suuruinen erä, jonka sisältämän fosfaattimäärän avulla laskettiin 1,2-kertainen ylimäärä ammoniumia (NH_4) ja 2,5-kertainen ylimäärä magnesiumia (Mg) teoreettiseen struviitin muodostumiseen tarvittavaan määrään verrattuna.

Reagensseina käytettiin ammoniumkloridia (NH_4Cl) ja magnesiumkloridin heksahydraattia ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Ammoniumkloridi punnittiin ja sekoitettiin näyteliuokseen. Magnesiumkloridin heksahydraatti punnittiin ja liuotettiin dekanterilasissa 50 ml:aan vettä. Molemmat liuokset on esitetty kuvassa 5.



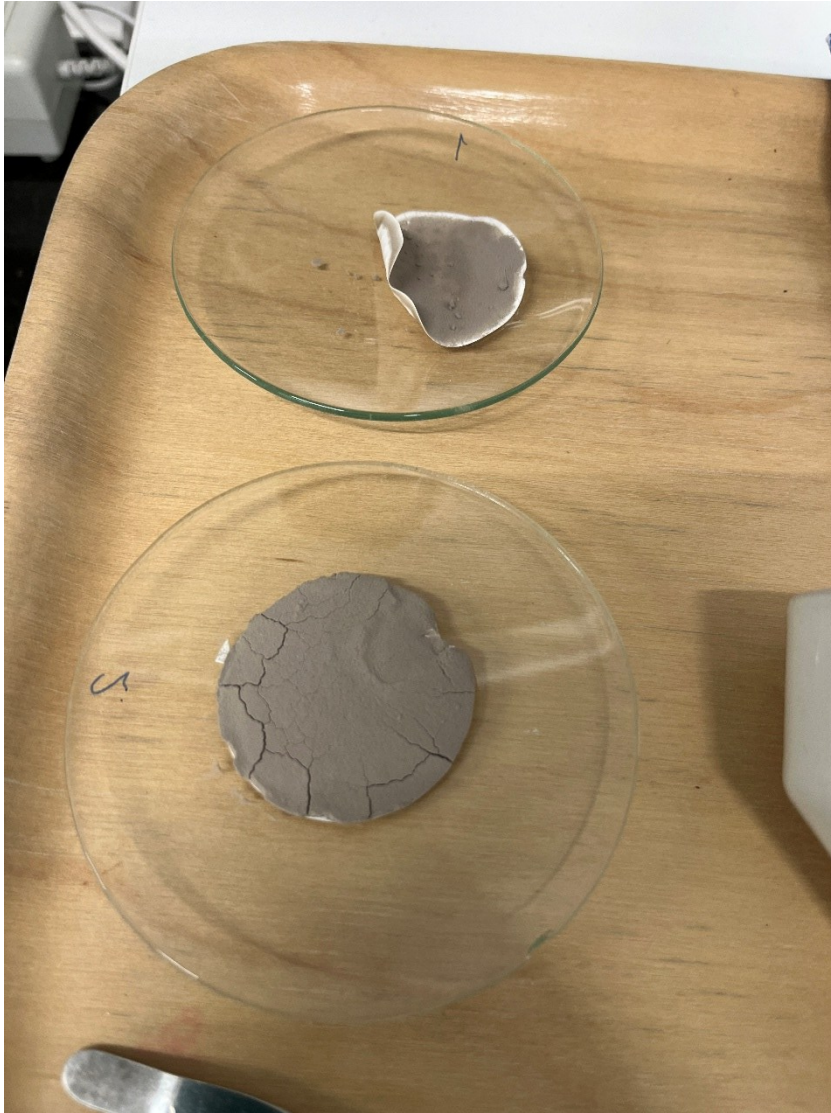
Kuva 5. Vasemmalla magnesiumkloridin heksahydraatista valmistettu liuos. Oikealla näyteliuos, jonka pH on säädetty 9,5:een ja johon ammoniumkloridi on liuotettu.

Näyteliuoksen ja magnesiumliuoksen pH säädettiin 9,5:een 6 M, 1 M ja 0,1 M natriumhydroksidilla (NaOH). Magnesiumliuos ja näyteliuos yhdistettiin pipetoimalla niitä magneettisekoittajalla olevalle dekanterilasille samalla hitaasti sekoittaen. Sakkaa alkoi hiljalleen muodostua. Liuoksen annettiin saostua 30 minuuttia samalla jatkuvasti hitaasti sekoittaen. Kuvassa 6 näkyy dekanterilasissa pohjalle painunut sakka.



Kuva 6. Dekanterilasin pohjalle painunut struviitti saostamisen jälkeen

Saostettu näyteliuos imusuodatettiin 0,45 μm :n selluloosaesterimembraanin läpi. Suodattimen pinnalle jäänyt sakka huuhdeltiin pienellä määrällä vettä ja asetettiin punnituille kellolaseille suodattimiseen. Näytteitä kuivattiin eksikaattorissa, kunnes ne olivat täysin kuivia (kuva 7).



Kuva 7. Eksikaattorissa kuivatut struviittisakat

Kuivuneet sakat punnittiin ja laskettiin struviitin saantoprosentit.

5 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Näyteliuksien fosfaattipitoisuudet analysoitiin spektrofotometrisesti Hach LCK348 -kyvettitestien avulla (taulukko 2), jotta voitiin laskea tarvittavat määrät reagensseja struviitin saostusta varten.

Taulukko 2. Mädatenäytteiden fosfaattipitoisuudet

Fosfaatti			
Mädäte 1	Laimennus- suhde	Tulos (mg/l)	Pitoisuus (mg/l)
Ennen ioninvaihtoa	1:1000	5,39 (yli mää- ritysrajan)	5390
Ennen ioninvaihtoa	1:2000	2,94	5880
Ioninvaihdon jälkeen	1:1000	4,9	4900
Ioninvaihdon jälkeen	1:2000	2,72	5440
Keskiarvo ioninvaihdon jälkeen	-	-	5170
Mädäte 2	Laimennus- suhde	Tulos (mg/l)	Pitoisuus (mg/l)
Ennen ioninvaihtoa	1:1000	3,55	3550
Ioninvaihdon jälkeen	1:1000	3,13	3130

Näyteliuksista tehtiin tarvittavat laimennukset, jotta pitoisuudet saataisiin analyysikyvetien määritysrajan (0,5 – 5,0 mg/l) sisään. Ensimmäisen mädatteen näyteliuksesta tehtiin kaksi eri laimennusta, koska fosfaattipitoisuudesta ei ollut tietoa. Ennen ioninvaihtoa 1:1000-laimennuksella määritysraja ylittyi. Laimennussuhteella ei ollut merkittävää vaikutusta fosfaattipitoisuuteen. Ensimmäisellä mädatteella reagenssimäärien laskuun käytettiin keskiarvoa ioninvaihdon jälkeisestä fosfaattipitoisuudesta. Tuloksista voidaan huomata, että mädatte 1 sisälsi huomattavasti suuremman pitoisuuden fosfaattia.

Näyteliuosten rautapitoisuuksien analysoiminen oli tärkeää, jotta voitiin todeta ioninvaihdon onnistuminen. Ioninvaihdossa näytteen sisältämien metallien on tarkoitus sitoutua hartsiin. Taulukkoon 3 on koottu Hach LCK321 -kyvettitestien avulla saadut pitoisuudet. Kyvettitestien määritysrajana on 0,2–6,0 mg/l.

Taulukko 3. Mädatenäytteiden rautapitoisuudet

Rauta			
Mädäte 1	Laimennus- suhde	Tulos (mg/l)	Pitoisuus (mg/l)
Ennen ioninvaihtoa	1:1000	2,88	2880
Ioninvaihdon jälkeen	1:1000	0,042 (alle määrittäysrajan)	42
Mädäte 2	Laimennus- suhde	Tulos (mg/l)	Pitoisuus (mg/l)
Ennen 1. ioninvaihtoa	1:1000	0,765	765
1. ioninvaihdon jälkeen (regeneroitu harts)	1:1000	0,28	280
2. ioninvaihdon jälkeen (käytetty harts, pH 1,45)	1:100	7,72 (yli mää- rittäysrajan)	772
3. ioninvaihdon jälkeen (puhdas harts)	1:100	0,138 (alle määrittäysrajan)	13,8

Ensimmäisen mädatteen rautapitoisuus oli noin neljä kertaa suurempi kuin toisen mädatteen. Ensimmäisellä mädatteella ioninvaihto onnistui todella hyvin, josta kertoo rautapitoisuuden huomattava pienentyminen. Ioninvaihdetun liuoksen analyysin tulos oli 1:1000-laimennuksella alle määrittäysrajan. Rautapitoisuus pieneni jopa alle 1,5 %:iin alkuperäisestä.

Toisella mädatteella ioninvaihto suoritettiin kolme kertaa. Ioninvaihtoharts pyrittiin regeneroimaan ensimmäisen mädatteen jälkeen. Regenerointi ei ollut onnistunut, jolloin ensimmäisen ioninvaihdon jälkeen liuokseen jäi noin 37 % alkuperäisestä rautapitoisuudesta. Ennen toista ioninvaihtoyritystä näytteen pH nostettiin 0,43:sta 1,45:een. Ioninvaihto ei kuitenkaan onnistunut vaan rautapitoisuus kaksi kertaa ioninvaihdetussa liuoksessa oli sama kuin alkuperäisessä liuoksessa. Analyysin tulos oli yli määrittäysrajan. Kolmatta ioninvaihtoa varten ioninvaihtopylväaseen vaihdettiin puhdas ja käyttämätön harts. Ioninvaihto onnistui hyvin ja alkuperäisestä rautapitoisuudesta jäljelle jäi noin 1,8 %.

Struviitin saostuminen vaatii yhtäläisen moolimäärän magnesiumia, ammoniumia ja fosfaattia. Kyvettitestien avulla saatujen fosfaattitulosten avulla pystyttiin laskemaan tarvittavat ylimäärät ammoniumkloridia (NH_4Cl) sekä magnesiumkloridin heksahydraattia ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Reagensseja haluttiin ylimäärä, jotta fosfaatista mahdollisimman suuri osa saostuisi struviittina. Kaikki tarvittavat reagenssimäärät on koottu taulukkoon 4.

Taulukko 4. Mädatenäytteisiin tarvittavat magnesium- ja ammoniumlisäykset

Magnesium- ja ammoniumlisäykset			
Mädäte 1	Ylimäärä	Tarvittava määrä (g)	Punnittu määrä (g)
Ammoniumkloridi	1,2	0,5241	0,5243
Magnesiumkloridin heksahydraatti	2,5	4,1473	4,1496
Mädäte 2	Ylimäärä	Tarvittava määrä (g)	Punnittu määrä (g)
Ammoniumkloridi	1,2	0,317	0,3174
Magnesiumkloridin heksahydraatti	2,5	2,512	2,5167

Ammoniumkloridia punnittiin 1,2-kertainen ylimäärä ja magnesiumkloridin heksahydraattia 2,5-kertainen ylimäärä. Ammoniumkloridi liuotettiin näyteliuokseen ja magnesiumkloridin heksahydraatista tehtiin 50 ml liuos.

Taulukkoon 5 on koottu tiedot muodostuneen struviitin määrästä. Saostuneet näytteet kuivattiin suodattimisineen, koska sakka ei irronnut helposti suodatinpaperista. Molempien näytteiden kohdalla suodatusta tehtiin kahdella imu-suodatusjärjestelmällä prosessin hitauden takia.

Taulukko 5. Mädatenäytteistä muodostunut struviitti

Muodostunut struviitti			
Mädäte 1	Kellolasi + suodatin (g)	Kellolasi + näyte (g)	Struviitti (g)
Kellolasi 1	38,7469	38,8353	0,0884
Kellolasi 2	38,7561	39,9192	1,1631
Yhteensä:	-	-	1,2515
Mädäte 2	Kellolasi + suodatin (g)	Kellolasi + näyte (g)	Struviitti (g)
Kellolasi 1	24,887	25,2182	0,3312
Kellolasi 2	24,892	25,3128	0,4208
Yhteensä:	-	-	0,752

Molemmista mädatenäytteistä saatiin saostettua struviittia. Ensimmäisestä mädatteesta pystyttiin saostamaan merkittävästi suurempi massa struviittia.

Struviitin saantoprosentti on merkittävin lukema, jonka avulla pystytään toteamaan, kuinka suuri osa fosfaatista on saostunut. Taulukkoon 6 on koottu molempien näytteiden struviitin saantoprosentit.

Taulukko 6. Mädäthenäytteiden struviitin saantoprosentit

Struviitin saantoprosentti		
	Näyte 1	Näyte 2
Fosfaatin määrä 150 ml näytteessä (g)	0,776	0,470
Teoreettinen struviitin muodostumismäärä (g)	2,004	1,213
Struviittia muodostunut määrä (g)	1,252	0,752
Struviitin saantoprosentti	62,5	62,0

Tuloksista voidaan sanoa molempien mädätteiden kohdalla, että teoreettisesta struviitin muodostumismäärästä talteen on saatu 62–62,5 prosenttia. Erot ovat käytännössä mitättömän pieniä, joten niitä ei näytteiden välille pysty asettamaan. Täyden mittakaavan biokaasulaitoksen mädäte sisälsi enemmän fosfaattia, joten struviittia muodostui enemmän.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää, kuinka paljon Bioluuppi-biokaasukontin mädätejäännöksessä oli fosfaattia ja kuinka hyvin sitä pystyttiin saostamaan struviittina samoilla menetelmillä, joita käytettiin täyden mittakaavan biokaasulaitoksen mädätteellä. Opinnäytetyön aikana suoritetuista kokeista voidaan sanoa, että Bioluupin mädäte sisälsi jonkin verran vähemmän fosfaattia, mutta menetelmät sekä struviitin saostaminen onnistuivat ja sopivat myös sille. Molemmista näytteistä saatiin fosfaattia talteen lähes yhtä monta prosenttia. Mädätteet siis käyttäytyivät laboratorikokeissa hyvin samalla tavalla.

Opinnäytetyön tuloksista voidaan sanoa, että Bioluuppi-reaktorin mädätettä pystytään hyödyntämään struviitin saostamisessa. Opinnäytetyön tavoite täyttyi. Laboratorikokeet onnistuivat suunnitelmien mukaisesti ja molempien mädäthenäytteiden kohdalla saatiin muodostettua struviittia. Opinnäytetyöstä on hyötyä toimeksiantajalle heidän jatkaessaan struviittikokeita erilaisilla mädätteillä ja menetelmien optimoinneilla. Teoreettinen osuus opinnäytetyöstä antaa toimeksiantajalle jotain uutta tietoa, jota voidaan mahdollisesti hyödyntää suunnitellessa struviittikokeiden optimointia.

LÄHTEET

- von Bahr, B. & Kärrman, E. 2019. Tekniska processer för fosforåtervinning ur avloppsslam. RISE Research Institutes of Sweden. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn%3Anbn%3Ase%3Ari%3Adiva-43258> [viitattu 17.11.2024].
- Berninger, K., Pihl, T., Kasanen, P., Mikola, A., Tynkkynen, O. & Vanhala, R. 2017. Jätevesien fosfori hyötykäyttöön – teknologioita ja ohjauskeinoja. Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 2017:62. Valtioneuvoston kanslia. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-287-447-4> [viitattu 17.11.2024].
- Cordell, D., Drangert, J-A. & White, S. 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* 19. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009> [viitattu 16.11.2024].
- Junninen, J. & Malk, V. 2023. Fosforin, raudan ja alumiinin talteenotto jätevesilietteen mädätteestä. Teoksessa Malk, V. & Junninen, J. (toim.) Lietteen roolin vahvistaminen kiertotaloudessa – innovatiivinen hyötykäyttö vedenkäsittelyssä, akkumateriaaleissa ja 3D-tulostuksessa. Mikkeli: Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, 44–61. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-344-566-6> [viitattu 17.11.2024].
- Kangas, A. 2019. Ravinteiden talteenoton yleiskatsaus. Ympäristöministeriö. Lieteresurssi tänään ja huomenna -seminaari. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.vesiyhdistys.fi/2019/10/18/lieteresurssi-tanaan-ja-huomenna/> [viitattu 7.1.2025].
- Kataki, S., West, H., Clarke, M. & Baruah, D.C. 2016. Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste Management* 49. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.003> [viitattu 17.11.2024].
- Moulessehoul, A., Harrache, D., Gallart-Mateu, D., de la Guardia, M. & Kameche, M. 2024. Phosphorus removal and recovery from water and wastewater by the struvite crystallization. *Desalination and Water Treatment* 320. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100902> [viitattu 16.11.2024].
- Müller, J. A., Günther, L., Dockhorn, T., Dichtl, N., Phan, L.-C., Urban, I., Weichgrebe, D., Rosenwinkel, K.-H. & Bayerle, N. 2011. Nutrient Recycling from Sewage Sludge using the Seaborne Process. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/264882457_Nutrient_Recycling_from_Sewage_Sludge_using_the_Seaborne_Process [viitattu 13.10.2024].

Pastushok, O., Timilsina, H., Rumky, J., Laakso, E. & Repo, E. 2023. Phosphorus recovery from sewage sludge and utilization of sewage sludge residue in energy storage systems. Teoksessa Malk, V. & Junninen, J. (toim.) Lietteen roolin vahvistaminen kiertotaloudessa – innovatiivinen hyötykäyttö vedenkäsittelyssä, akkumateriaaleissa ja 3D-tulostuksessa. Mikkeli: Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, 16–31. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-344-566-6> [viitattu 4.2.2025].

Ryynänen, P. 2011. Huoneenlämmössä sekä mikroaaltouunimenetelmällä dekaltsifioitujen kovakudosnäytteiden värjäytyvyyden vertailu. Pohjois-Karjalan ammattikorkeakoulu. Bioanalytiikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201201191457> [viitattu 17.11.2024].

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? *Plant Soil*. 401. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2747-3> [viitattu 6.1.2025].