

owatec

Owatec Group Oy

Jätejakeiden kierrätys
struviitintuotannossa -
JÄKIS

VN(18588/2023)

RAKI-ohjelma



Ympäristöministeriö
Miljöministeriet

Yleistä

Hankkeen toteuttaja: Owatec Group Oy

Hankkeen kesto: 1.8.2024 – 31.7.2024

Hanketta on rahoitettu ympäristöministeriön RAKI-ohjelmasta (ravinteiden kierrätys).

Tiivistelmä

Struviitin saostusta on tutkittu monia vuosia menetelmänä ravinteiden talteenottoon, mutta sitä ei ole saatu laajasti käyttöön prosessin suurien käyttökustannusten vuoksi. Hankkeen tavoitteena oli tehdä struviitin saostuksesta taloudellisesti kannattava vaihtoehto biokaasulaitosten rejektivesien käsittelyyn korvaamalla osa prosessiin tarvittavista puhtaista kemikaaleista erilaisilla jätejakeilla, jolloin kemikaalikustannukset pienenevät. Struviitin käyttö lannoitteena vähentäisi teollisesti valmistettujen lannoitteiden valmistustarvetta ja tuontia ulkomailta, joka tuottaisi energiasäästöjä ja pienentäisi CO₂-päästöjä.

Hankkeessa keskityttiin hyödyntämään kolmea erilaista menetelmää fosforirikkaiden jätejakeiden käsittelyyn, joiden avulla niistä pyrittiin tuotettua struviitin saostukseen sopivia fosforijakeita korvaamaan useimmiten struviitin saostukseen käytettävän fosforihapon. Hankkeessa tutkittavia menetelmiä olivat: membraanibioreaktori (engl. membrane bioreactor, MBR), märkäpyrolyysi (engl. hydrothermal carbonization, HTC) ja happoliuotus. Näiden menetelmien avulla oli tavoitteena tuottaa erilaisista jätevesistä ja lietteistä liukoisessa muodossa esiintyvää fosforia, jota voitaisiin käyttää struviitin saostukseen.

Hankkeessa tehtyjen kokeiden perusteella käyttämällä struviitin saostuksessa biokaasulaitoksen lietteestä hapolla liuotettua fosforirikasta jätettä fosforihapon tilalla pystyttiin säästämään kemikaalikustannuksissa noin 50–70 %. Myös typen, fosforin ja COD:n reduktiot käsitellyssä rejektivedessä paranivat, kun käytettiin happoliuotettua lietettä fosforihapon sijaan.

Sisällysluettelo

Yleistä	1
Tiivistelmä	1
1. Hankkeen tausta	3
2. Hankkeen toteutus	4
3. Hankkeen tulokset	5
3.1 Membraanibioreaktori (engl. Membrane bioreactor, MBR)	6
3.2 Märkäpyrolyysi (engl. Hydrothermal carbonization, HTC)	9
3.3 Happoliuotus	11
3.4 Struviitin saostus	12
4. Hankkeen vaikutukset	16
5. Talousraportti.....	16
6. Yhteenveto	17

1. Hankkeen tausta

Jätejakeiden kierrätys struviitin tuotannossa - hankkeen tavoitteena oli edistää ravinteiden kierrätystä biokaasulaitoksen rejektivedestä, jolloin sen sisältämä suuri ravinnepotentiali saataisiin hyödynnettyä. Biokaasulaitosten rejektivesien puhdistaminen on myös yleisesti ottaen haastavaa ja useimmiten tavalliset rauta- ja alumiinipohjaiset koagulantit eivät toimi sen puhdistukseen. Lisäksi rauta- ja alumiinipohjaiset koagulantit sitovat ravinteet liukenemattomiksi yhdisteiksi, joiden jatkokäyttö on haastavaa ja usein jopa mahdotonta. Uusien ja jo olemassa olevien menetelmien kehittäminen ravinteiden kiertoa tukeviksi on tärkeää, koska tuotteena saatavat kierrätyslannoitteet tai niiden raaka-aineet vähentävät teollisesti tuotettujen lannoitteiden valmistustarvetta ja tuontia ulkomailta. On arvioitu, että suurin osa Suomessakin tarvittavista lannoitteista olisi mahdollista korvata kierrätetyistä lähteistä peräisin olevilla tuotteilla.

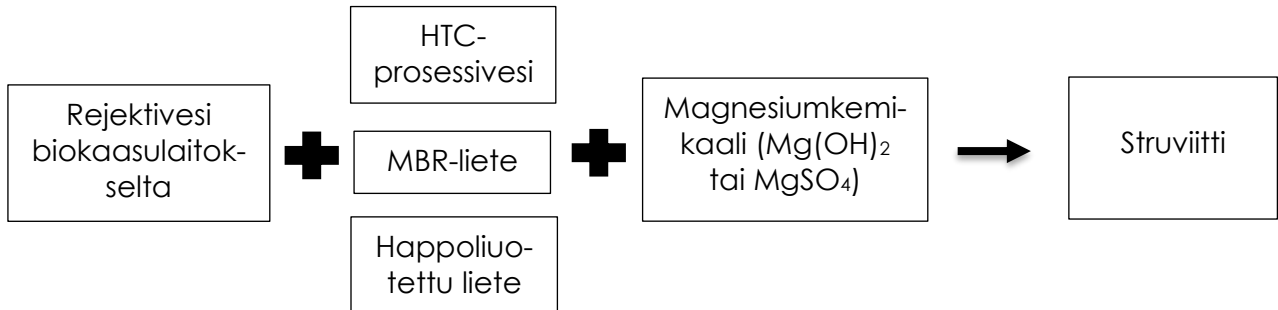
Teollisesti valmistettujen lannoitteiden valmistamiseen kuuluu huomattava määrä koko maailman energiankulutuksesta ja monet lannoitteet myös tuodaan ulkomailta, mikä heikentää Suomen lannoiteomavaraisuutta.

Hankkeessa keskityttiin biokaasulaitoksen rejektiveden hyödyntämiseen struviitin saostuksessa ja lisäksi tutkittiin kolmea menetelmää, joilla voitaisiin korvata struviitin saostuksessa tarvittava fosforihappo jätepohjaisilla tuotteilla. Hankkeessa tutkittavia menetelmiä olivat:

- Struviitin saostus (Työpaketti 1)
- Membraanibioreaktori (engl. membranebioreactor, MBR) (Työpaketti 2)
- Märkäpyrolyysi (engl. hydrothermal carbonization, HTC) (Työpaketti 3)
- Alkuperäiseen suunnitelmaan lisäksi tutkittiin myös biokaasulietteen happoliuotusta (Työpaketti 4)

MBR:llä, HTC:llä ja happoliuotuksella pyrittiin tuottamaan erilaisista jätejakeista liukoista fosforia sisältäviä tuotteita, joita voitaisiin käyttää struviitin saostukseen. Näitä fosforipitoisia jakeita oli tarkoitus käyttää fosforihapon korvaajina saostettaessa struviittia biokaasulaitoksen tyypipitoisesta rejektivedestä. Hankkeen tavoitteena oli tehdä struviitin saostuksesta taloudellisesti kannattava vaihtoehto biokaasulaitosten rejektivesien käsittelyyn korvaamalla prosessiin tarvittava fosforihappo jätepohjaisella fosforijakeella, jolloin kemikaalikustannukset pienenisivät huomattavasti.

MBR:llä lähtöaineena käytettiin kalanjalostuksen jätevettä, HTC:ssä biokaasulaitoksen mädätteen kuivajaetta ja happoliuotuksessa biokaasulaitoksen mädätelietettä ennen kiintoaineen erotusta. Kuvassa 1. hankkeen suunnitelma tiivistetyksi. Struviitin valmistamiseen tarvittava tyyppi saatiin biokaasulaitoksen rejektivedestä, fosfori saadaan hankkeen aikana tutkittavien menetelmien tuotteista, eli HTC-prosessivedestä, MBR-lietteestä tai happoliuotetun biokaasulietteen suodoksesta. Magnesiumin lähteenä käytettiin magnesiumhydroksidia ja magnesiumsulfaattia. Tavoitteena oli puhdistaa käsiteltävää rejektivettä ja samalla ottaa sen sisältämät ravinteet talteen struviitiksi.



Kuva 1. Hankkeen suunnitelma

2. Hankkeen toteutus

Hankkeen aikana tehtiin laboratoriomittakaavan kokeita koskien ravinteiden kierrätystä biokaasulaitoksen rejktivedestä, biokaasulietteestä ja kalateollisuuden jätevedestä. Jätejakeita käsiteltiin MBR:llä, HTC:llä ja happoliuotuksella, joiden tarkoituksena oli liuottaa jätejakeiden kiintoaineen sisältämää fosforia nestejakeeseen. Näiden menetelmien avulla tuotettujen liukoista fosforia sisältävien jakeiden soveltuvuutta struviitin saostuksen fosforijakeiksi arvioitiin.

Hankkeen aikana tuli muutamia pieniä muutoksia alkuperäiseen suunnitelmaan, joiden tarve huomattiin kokeiden edetessä. Tulosten perusteella huomattiin, että MBR:stä muodostuvaa ravinnekonentraattia ei voinut hyödyntää suoraan struviitin saostukseen vaan se tarvitsisi jonkin jatkokäsittelymenetelmän. Jatkokäsittelynä voitaisiin käyttää esimerkiksi hankkeessa tutkittua HTC:tä, happoliotusta tai sijoittaa jae biokaasulaitokselle mädätykseen.

HTC:tä tutkittaessa tavoitteena oli saada mahdollisimman suuri fosforipitoisuus tuotettavaan prosessiveteen. Fosforipitoisuus ei kuitenkaan kasvanut tarpeeksi suureksi, joten sitä ei ollut mahdollista käyttää struviitin saostukseen.

Koska MBR ja HTC eivät toimineet odotetulla tavalla, niiden tilalle hankkeeseen otettiin biokaasulietteen happoliuotus, jonka todettiin olevan tehokkaampi menetelmä fosforin liuottamiseen. Happoliuotus saattaa myös olla taloudellisesti edullisempi menetelmä, koska se on teknisesti helpompi toteuttaa yksinkertaisemmillä laitteistoilla. Happoliuotuksessa biokaasulietteestä liukenee fosforin lisäksi nesteeseen myös paljon typpeä, mikä hankaloittaa käsittelyä koska sitä on ylimäärin fosforin määrään verrattuna ja siten kaikkea typpeä on vaikea poistaa struviitin saostuksella.

Hankkeen aikana oli tarkoitus kartoittaa biokaasulaitosten lisäksi muidenkin teollisuuden alojen jätevesien ja lietteiden käyttökelpoisuutta struviitin saostuksen fosforijakeeksi. Erityisen suuren fosforipitoisuuden omaavia jakeita ei kuitenkaan löytynyt, joten

hankkeessa keskityttiin pääasiassa biokaasulaitoksen lietteeseen ja rejektiveteen.

Hankkeen aikana tehtiin LinkedIn-postauksia muutaman viikon välein koskien hankkeen etenemistä ja ravinnekierrätystä yleisesti. Tarkoituksena on lisätä sidosryhmien tietoisuutta ravinteiden kierrätyksestä.

LinkedIn-postauksien aiheet ja päivämäärät olivat seuraavat:

31.8. Hankkeen aloitus

29.9. Kiitokset Prizztechin webinaarista

16.11. MBR pilottilaitteisto

30.11. EU:n uusi lannoitelaki

11.1. Kansallinen lannoitelaki

25.3. Pääsiäisruohojen lannoitus hankkeen aikana valmistetulla struviitilla

Postaukset ovat nähtävissä LinkedIn-sivulla: www.linkedin.com/in/millahuusko

28.9.2023 osallistuimme PrizzTech järjestämään "Kohti kestävämpiä ratkaisuja jätevedenkäsittelyssä" -Webinaariin osana PrizzTechin BioP-Rec -hanketta. Webinaarin aiheena oli ravinnekierto ja kestävä jätevesienkäsittely. Tapahtuman tavoitteena oli jakaa satakuntalaisille jätevesilaitoksille tietoa esimerkiksi biologisesta fosforipoistosta, struviitin saostuksesta ja biopolymeereistä. Esityksen kesto oli noin 15 minuuttia ja sen aikana esiteltiin yleisesti Owateciä, tuotteitamme ja toimintaamme, sekä hankkeen aikana tutkittavia teemoja. Kaikkien webinaarissa esiintyneiden esitysmateriaalit ovat saatavilla PrizzTechin nettisivuilla: [Kohti kestävämpiä ratkaisuja jätevesien käsittelyssä - webinaari - Prizztech Oy](#). Webinaarin tallenne on saatavilla osoitteessa: ["Kohti kestävämpiä ratkaisuja jätevesien käsittelyssä" BioP-Rec-hankkeen webinaari 28.9.2023 - YouTube](#)

Hankkeeseen oli varattu runsaasti toteutusaikaa ja työtunteja kului vähemmän kuin alkuperäisessä suunnitelmassa oli arvioitu. Tämä johtui hankkeen aikana eteen tulleista haasteista ja muutoksista, kuten erilaisten fosforipitoisten jätejakeiden rajallisesta saatavuudesta.

3. Hankkeen tulokset

Hankkeen aikana tehtävät tutkimukset oli jaettu neljään eri työpakettiin ks. *kpl 1. Hankkeen tausta*. Hankkeen aikana hyödynnetyn biokaasulietteen alkuperäisenä syötemateriaalina on käytetty puhdistamolietteitä, elintarviketeollisuuden sivuvirtoja sekä erilliskerättyjä biojätteitä.

3.1 Membraanibioreaktori (engl. Membrane bioreactor, MBR)

Membraanibioreaktori on veden puhdistuksessa käytettävä menetelmä, jossa yhdistyy aktiivilieteprosessi ja suodatus kalvosuodattimen läpi. Hankkeessa tutkittiin ravinteiden jakautumista MBR-prosessissa lietteen ja käsiteltävän veden välillä.

MBR yksikkö sijoitettiin 200 L tynnyriin, jossa vettä ilmastettiin kahdella pumpulla (MBR-yksikön oma ilmastin ja lisäksi akvaariopumppu). Ilmastusta pidettiin päällä vuorokauden ympäri ja MBR-suodatusta muutama tunti päivässä. MBR-suodatuksen aikana vettä pumpattiin MBR-yksikön läpi ja suodatettu vesi poistui ohutta letkua pitkin toiseen astiaan. Koe tehtiin kalanjalostuksen jätevedelle kemiallisen puhdistuksen jälkeen sekä ennen kemikalointia eli käsittelemättömälle jätevedelle. Kokonaisuudessaan molemmat kokeet kestivät 5 päivää, jonka aikana vettä ilmastettiin jatkuvasti. Puolet käsiteltävästä vedestä korvattiin päivittäin uudella vedellä, jotta saatiin mallinnettua todellisessa mittakaavassa tapahtuvaa veden vaihtumisnopeutta. Suodatus oli hidasta ja päivän aikana tynnyristä saatiin poistumaan suodatuksen kautta vain noin 10–20 L vettä. Vettä poistettiin tästä syystä myös tynnyrin alaventtiilistä, jotta saatiin korvattua puolet käsiteltävästä vedestä uudella vedellä päivittäin. Kuvassa 2. MBR testilaitteisto. Kuvassa 3 MBR-yksikkö näytteeseen upotettuna. MBR-yksikköön on liitetty letkut ilmastusta ja näytteen suodatusta varten. Kuvassa 4. MBR-yksikkö, jonka suodattimen huokoskoko on 0,04 µm.



Kuva 2. MBR testilaitteisto



Kuva 3. MBR-yksikkö ilmastaa näytettä



Kuva 4. MBR-yksikkö

Taulukossa 1 on esitetty kemikaloidun kalateollisuuden jäteveden MBR-kokeessa saavutetut reduktiot TP, TN ja COD pitoisuuksille 5 vrk jälkeen kokeen aloittamisesta. Näytteitä otettiin kokeen aikana kolmesta eri paikasta: MBR-suodos, MBR-liete tynnyrin alaventtiilistä ja ilmastetusta vedestä tynnyrin päältä. Ennen näytteiden ottamista ilmastus sammutettiin noin 10 minuutiksi, jotta vedessä oleva sakka laskeutui tynnyrin pohjalle.

Taulukko 1. Kemikaloidun jäteveden reduktiot MBR-kokeesta 5 vrk jälkeen

	COD (mg/l)	TP (PO ₄ ³⁻ -P) (mg/l)	TN (mg/l)
Suodos	92 %	>98 %	14 %
Ilmastettu vesi tynnyrin päältä	83 %	50 %	6,1 %
MBR-liete	80 %	kasvoi 23 %	kasvoi 1,6 %

COD pitoisuus pieneni tehokkaasti kaikissa kolmessa näytteessä. Suurin osa kokonaistypestä läpäisi MBR-suodatuksen. Tunnetustikin typen poistaminen jätevedestä on vaikeampi prosessi kuin esimerkiksi fosforin poisto. TP pitoisuus pieneni hyvin tehokkaasti

suodoksessa ja sen määrä kasvoi hieman lietteessä, mikä oli tavoitteena. TP pitoisuus jäi kuitenkin alhaiseksi, kun sitä verrataan tarvittavaan määrään struviittisaostuksessa biokaasulaitoksen rejektiveden kanssa.

Jos esimerkiksi rejektiveden TN-pitoisuus olisi 1720 mg/l, täytyisi kemikaloidun veden MBR-lietettä lisätä 990 L yhteen litraan rejektivettä, jotta TN=TP näiden kahden komponentin muodostamassa seoksessa. Usein rejektiveden TN pitoisuudet voivat olla jopa suurempia kuin tässä esimerkissä, joten lisäysmäärä MBR-lietteelle kasvaisi entisestään. Liian pienten ravinnepitoisuuksien takia MBR-liete valmistettuna vastaavanlaisesta kemikaloidusta jätevedestä ei ole sopivaa lähtöainetta struviitin saostukseen.

Vastaavat kokeet tehtiin myös kemikaloiottomalle kalateollisuuden jätevedelle, jonka vastaavat reduktiot on kirjattu taulukkoon 2. Tätä jätevettä ei ollut käsitelty saostuskemikaaleilla ennen MBR-koeetta, joten lähtöpitoisuudet (COD, TP, TN) olivat suuremmat kuin aiemmassa kokeessa.

Taulukko 2. Kemikaloiottoman jäteveden reduktiot MBR-kokeessa 5 vrk jälkeen

	COD (mg/l)	TP (PO ₄ ³⁻ -P) (mg/l)	TN (mg/l)
Suodos	97 %	55 %	30 %
Ilmastettu vesi tynnyrin päältä	62 %	14 %	kasvoi 14 %
MBR-liete	54 %	7,7 % (josta 75 % liukoista)	kasvoi 18 %

COD pitoisuus pieneni suodoksessa yhtä tehokkaasti kuin kemikaloidulla vedellä, mutta lietteessä ja ilmastetussa vedessä reduktiot olivat huomattavasti pienempiä. TP pitoisuus pieneni paljon vähemmän suodoksessa verrattuna kemikaloiutuun veteen. Lietteessä ja ilmastetussa vedessä TP pitoisuus ei noussut. TN pitoisuus suodoksessa pieneni vain vähän ja pitoisuus kasvoi lietteessä ja ilmastetussa vedessä. MBR-lietteeseen jääneestä fosforista 75 % oli liukoissa muodossa.

Lasketaan samanlainen esimerkki kuin kemikaloidun veden tapauksessa. Jos rejektiveden TN pitoisuus olisi 1720 mg/l, lisättävän MBR-lietteen määrä kemikaloiottomasta jätevedestä valmistettuna olisi 98 L yhteen litraan rejektivettä, jotta TN=TP. Määrä on pienempi kuin kemikaloidun veden tapauksessa, mutta edelleen liian suuri, ollakseen millään lailla taloudellinen ratkaisu.

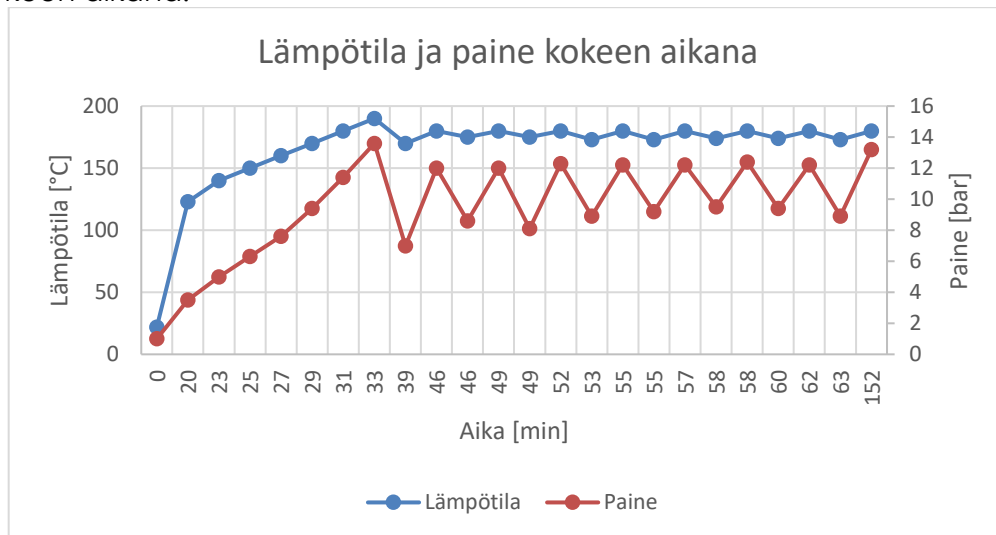
Sekä kemikaloidulla että kemikaloiottomalla kalateollisuuden jätevedellä suoritetuissa MBR-kokeissa ravinnepitoisuus ei noussut tarpeeksi, jotta MBR-lietettä voitaisiin käyttää tehokkaana fosforilisänä biokaasulaitoksen rejektiveden struviittisaostuksessa. Havaittiin kuitenkin, että suurin osa MBR-lietteen sisältämästä fosforista esiintyi liukoisena, jolloin teoreettisella tasolla se voisi osallistua struviitin saostusreaktioon, mikäli pitoisuus olisi

suurempi. Luultavasti käsiteltävällä jätevedellä täytyisi olla alun perin suurempi fosforipitoisuus.

3.2 Märköpyrolyysi (engl. Hydrothermal carbonization, HTC)

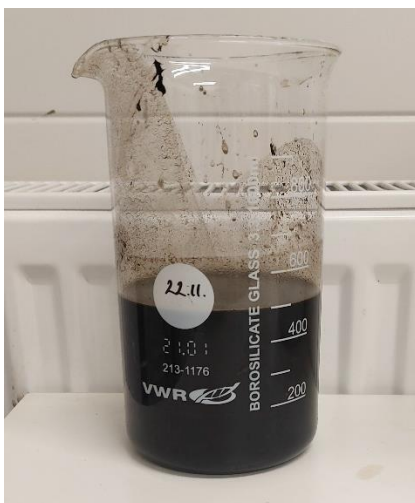
Märköpyrolyysiä (engl. hydrothermal carbonization, HTC) käytettiin biokaasulaitoksen mädätteestä erotetun kuivajakeen käsittelyyn ja tavoitteena oli saada fosfori liukenemaan nestejakeeseen eli HTC-prosessiveteen. Kokeissa käytettiin 1,4 litran painereaktoria, jolla suoritettiin kaksi koetta eri paineissa ja lämpötiloissa. Käsittelyn jälkeen näyte suodatettiin, jolloin saatiin erilleen neste- ja kiintojake. Lopuksi mitattiin nestejakeen typpi- ja fosforipitoisuudet ja verrattiin, kuinka paljon kiintoaineen sisältämät ravinteet olivat liuenneet HTC-prosessiveteen.

Kokeessa 1 lämpötila oli 180 °C ja paine noin 10 bar. Kuvassa 5. on esitetty lämpötila ja paine kokeen aikana.



Kuva 5. Lämpötila ja paine HTC-kokeen aikana (koe 1)

Kuvassa näkyvä paineen ja lämpötilan edestakainen vaihtelu johtuu laitteen jäähdytysjärjestelmästä, joka piti lämpötilan alle asetetun maksimin. Kokeessa 1 käsittelyn pituus oli 152 minuuttia, jonka jälkeen näyte suodatettiin nestejakeen erottamiseksi. Kuvassa 6. on näyte painereaktorin jälkeen ennen suodatusta ja kuvassa 7. näytteen suodatus, joka tehtiin tavallisella kahvisuodatinpaperilla.

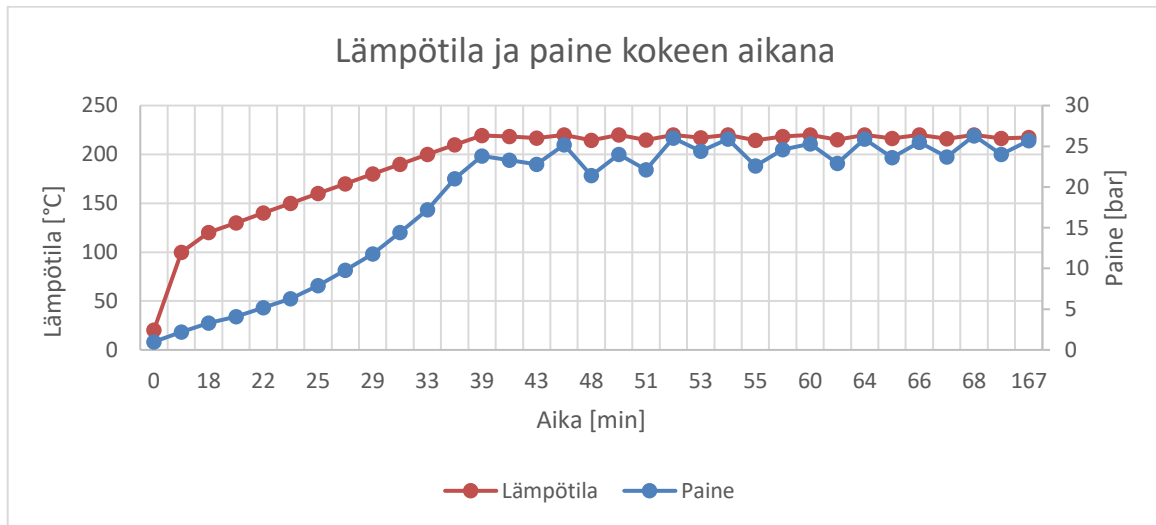


Kuva 6. Näyte painereaktorin jälkeen ennen suodatusta



Kuva 7. Näytteen suodatus painereaktorin jälkeen

Kokeessa 2 lämpötila oli 220 °C ja paine noin 25 bar. Kuvassa 8. on esitetty lämpötila ja paine kokeen aikana. Kokeessa 2 näytteen käsittelyaika oli 167 minuuttia eli hieman pidempi kuin ensimmäisessä kokeessa.



Kuva 8. Lämpötila ja paine HTC-kokeen aikana (koe 2)

Kokeissa 1 ja 2 suodatettujen nestejakeiden pitoisuudet mitattiin ja niitä verrattiin lähtöaineena käytetyn kuivajakeen pitoisuuksiin. Taulukkoon 3 on merkitty, paljonko lietteen sisältämistä ravinteista liukeni nesteeseen kokeiden aikana.

Taulukko 3. HTC-kokeiden prosessivesiin lienneet ravinteet

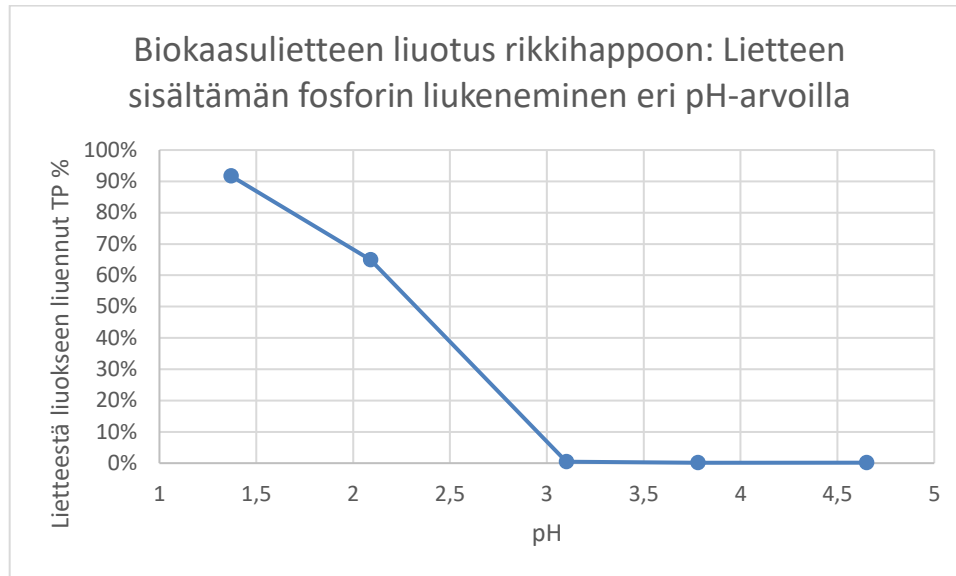
	Koe 1	Koe 2
TP (PO ₄ ³⁻ -P)	0,5 %	0,69 %
TN	43,3 %	51 %

Molemmissa HTC-kokeissa suodokseen liukeni vain pieni osa kiintoaineen sisältämästä fosforista, kun taas tyvestä liukeni noin puolet. Liian pienen fosforipitoisuuden ja liian suuren typpipitoisuuden takia HTC-prosessivesi ei ollut tässä tapauksessa käyttökelpoista struviittisaostuksen fosforijakeeksi. Molempien kokeiden prosessivesien COD oli noin 12000 mg/l. HTC:sta saatavalle kuivajakeelle oli alkuperäisen hankesuunnitelman mukaan tarkoitus tehdä lannoitekelpoisuusanalyysi, jotta prosessin kaikki tuotteet voitaisiin käyttää hyödyksi. Lannoiteanalyysia ei kuitenkaan tehty, koska menetelmä todettiin tehottomaksi vaihtoehdoksi fosforin liukenemisen kannalta.

3.3 Happoliuotus

Koska aiempien työpakettien menetelmät: HTC ja MBR eivät tuottaneet sopivaa fosforipitoista jaetta struviitin saostukseen, tutkittiin hankkeen alkuperäisen suunnitelman lisäksi biokaasulaitoksen lietteen happoliuotusta. Käytetyn biokaasulietteen kiintoainepitoisuus ennen happokäsittelyä oli 3 %. Happoliuotuksessa lietteeseen lisättiin rikkihappoa (H₂SO₄), jolla saatiin laskettua seoksen pH:ta. Lietteeseen annettiin reagoida matalassa pH:ssa noin 2 tuntia, jonka jälkeen siitä suodatettiin erilleen neste- ja kiintojake. Nestejakeesta mitattiin COD-, TP- ja TN-pitoisuudet. Sopivan pH-arvon löytämiseksi,

testattiin eri pH-arvoja välillä 1,5–4,5. Kuvassa 9. on esitetty eri pH-arvoilla saavutettuja fosforin liukenemisosuuksia lietteestä nestejakeeseen.



Kuva 9. Rikkihapolla liuotetun biokaasulietteen fosforin liukenemisaste pH:n funktiona

Kuvaajasta nähdään, että fosfori lähtee liukenemaan tehokkaasti, kun pH laskee alle 2 ja pH:ssa 1,3 jopa 90 % lietteen sisältämästä fosforista liukenee 2 tunnin käsittelyn aikana. Taulukkoon 4 on kirjattu pH:ssa 1,3 mitattujen pitoisuuksien liunneet osuudet. Lietettä pidettiin tässä pH:ssa kahden tunnin ajan, jonka jälkeen se suodatettiin ja mitattiin suodoksen pitoisuudet. Rikkihappoa kului noin 12 ml (100 %) per 500 ml lietettä.

Taulukko 4. Happoliuotuksessa komponenttien liunneet osuudet (2 tunnin käsittely pH=1,3)

	TP	TN	COD
Liunnut osuus	91,7 %	71,2 %	23,1 %

Happoliuotuksella saatiin liuotettua suurin osa lietteen sisältämästä fosforista liukoiseen muotoon, jolloin se voi osallistua struviitin saostusreaktioon. Samalla liukeni kuitenkin myös suuri määrä typpeä, mikä on ongelmallista, kun tavoitteena on lisätä tätä liuosta jo ennestään suuren typpipitoisuuden omaavaan biokaasuprosessin rejektiveden struviitin saostamiseksi. Tällöin fosforipitoisuus jää edelleen liian alhaiseksi ja suurin osa tyypestä jää käyttämättä struviitin saostuksessa.

3.4 Struviitin saostus

Hankkeessa struviitin saostusta käytettiin biokaasulaitoksen rejektiveden käsittelyyn ja

tavoitteena oli siirtää mahdollisimman paljon rejektiveden sisältämiä ravinteita (tyypeä ja fosforia) kiinteään muotoon struviitiksi. Struviitti koostuu tyypeästä, fosforista ja magnesiumista ainemääräsuhteilla 1 : 1 : 1 ($Mg^{2+}:PO_4^{3-}:NH_4^+$).

Tyypillisesti biokaasuprosessin rejektivesi sisältää näistä komponenteista pääosin tyypeä ja pienissä määrin fosforia. Magnesiumin määrä rejektivedessä on mitätön. Suuren tyypipitoisuuden vuoksi struviitin saostukseen on siis lisättävä sekä fosforia että magnesiumia vaaditun ainemääräsuhteen saavuttamiseksi. Useimmiten fosforin lähteenä käytetään fosforihappoa ja magnesiumin lähteenä erilaisia magnesiumsuoloja kuten, esimerkiksi $Mg(OH)_2$ tai $MgSO_4$. Hankkeessa tarkoituksena oli korvata fosforihappo jollakin jättepohjaisella fosforipitoisella komponentilla, jolloin voitaisiin säästää kemikaalikustannuksissa ja välttyä fossiilisista alkuperistä peräisin olevien kemikaalien käytöstä.

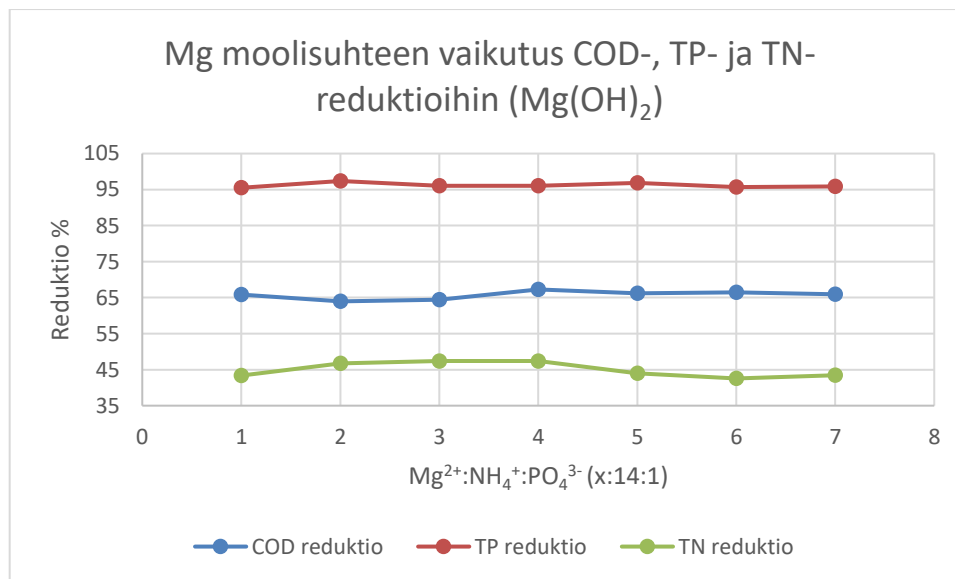
Hankkeessa valmistettiin struviitin saostusta varten fosforijaetta kolmella eri menetelmällä: membraanibioreaktorilla (MBR) kalanjalostuksen jätevedestä, märkäpyrölyysillä (HTC) biokaasulaitoksen lietteen kuivajakeesta ja happoliuotuksella biokaasulaitoksen lietteestä. Näistä MBR ja HTC päädyttiin jättämään pois, koska niissä fosforipitoisuus ei noussut tarpeeksi. Happoliuotuksella saatiin liukenemaan 91,7 % biokaasulietteen fosforista, joten struviittikokeet tehtiin tämän menetelmän fosforijaetta käyttäen.

Struviitin saostuskokeita varten lisättiin 500 ml biokaasulaitoksen rejektiveteen 100 ml happoliuotettua biokaasulietettä, josta oli poistettu kiintoaine suodattamalla. Näin saatiin tyypen ja fosforin ainemääräsuhteeksi 14:1 ($NH_4^+:PO_4^{3-}$). Magnesiumia lisättiin kahtena eri kemikaalina, $Mg(OH)_2$ ja $MgSO_4$ ja molemmilla tutkittiin magnesiumin ylimäärän vaikutusta struviitin saostumiseen. pH säädettiin arvoon 8 lisäämällä natriumhydroksidia (NaOH, 25 %). Tyypeä oli seoksessa ylimäärin, koska sekä rejektivesi että happoliuotuksen suodos sisälsivät tyypeä. Kuvassa 10. on struviitin saostuskoe saostuksen jälkeen. Kuvasta nähdään saostuksen jälkeen astian pohjalle laskeutuva paksu sakkapeti. Ylitteenä saatava vesi dekantoitii ja siitä analysoitiin TP-, TN- ja COD-pitoisuudet, joita verrattiin lähtöaineiden vastaaviin pitoisuuksiin. Näistä tuloksista laskettiin kokonaisreduktiot rejektiveden, happoliuotetun lietteen ja magnesiumin muodostamalle seokselle. Sakka kuivattiin uunissa noin 50 °C. Kuivaamiseen tulee käyttää matalaa lämpötilaa, koska struviitin kiderakenne ei kestä korkeita kuivauslämpöjä.



Kuva 10. Struviitin saostus $MgSO_4$ (vas.) ja $Mg(OH)_2$ (oik.) ainemääräsuhteilla 7:14:1 ($Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$)

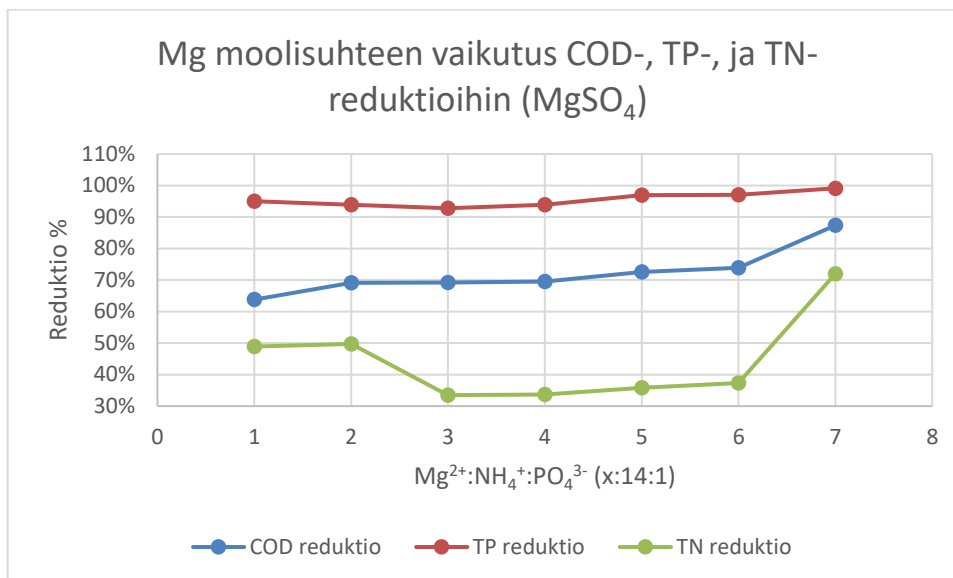
Kuvissa 11 ja 12 on verrattu magnesiumin suhteellisen määrän ja ylitteenä saatavan nestejakeen COD-, TP-, ja TN-reduktioiden riippuvuutta. Kuvassa 11 magnesiumkemikaalina käytettiin $Mg(OH)_2$ ja kuvassa 12 käytettiin $MgSO_4$.



Kuva 11. Mg suhteellisen määrän vaikutus ylitteenä saatavan veden COD-, TP- ja TN-reduktioihin (Mg-kemikaalina $Mg(OH)_2$).

Kun struviitin saostuksessa käytettiin magnesiumin lähteenä $Mg(OH)_2$, huomattiin että magnesiumin ylimäärä suhteessa fosforiin ei parantanut saostuksen jälkeisen ylitteen COD-

, TP- tai TN-reduktioita. Tällä koejärjestelyllä saostuksella saatiin poistettua noin 95 % fosforista, noin 50 % typestä ja noin 65 % COD:sta. Reduktio on laskettu huomioiden sekä rejektivedestä että fosforijakeesta liuokseen tuleva ravinnekuorma.



Kuva 12. Mg suhteellisen määrän vaikutus ylitteenä saatavan veden COD-, TP- ja TN-reduktioihin (Mg-kemikaalina MgSO₄)

Kun käytettiin Mg-kemikaalina MgSO₄ saatiin saostuksella poistettua myös noin 95 % fosforista. COD-reduktio nousi samalla, kun kasvatettiin Mg ylimäärä suhteessa fosforin määrään. Sen sijaan TN-reduktiossa havaittiin vajoama, jonka jälkeen taas kasvua sitä mukaan, kun kasvatettiin Mg ylimäärä fosforin määrään nähden. Aiemääräsuhteella 7:14:1 (Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻) saavutettiin reduktioiksi TP:lle 99 %, TN:lle 70 % ja COD:lle 87 %.



Kuva 13. Struviittijauhe eri kemikaaleilla valmistettuna

Kuvassa 13 on biokaasulaitoksen rejektivedestä erilaisilla kemikaaliyhdistelmillä valmistettuja struviittijauheita. Taulukkoon 5 on kirjattu käytetyt kemikaaliyhdistelmät ja ainemääräsuhteet.

Taulukko 5. Kuvassa 13 näkyvien struviittijauheiden valmistukseen käytetyt kemikaalit ja

ainemääräsuhteet

Nro.	Fosforijae	Mg-kemikaali	Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻
1.	fosforihappo	Mg(OH) ₂	1:1:1
2.	fosforihappo	MgSO ₄	1:1:1
3.	happoliuotuksen suodos	MgSO ₄	7:15:1
4.	happoliuotuksen suodos	Mg(OH) ₂	7:15:1

Kun fosforin lähteenä käytettiin happoliuotetun lietteen suodosta, saatiin tummempaa tuotetta ja vastaavasti fosforihapon avulla saatiin vaaleampaa tuotetta. Värierot johtuivat siis käytetystä fosforijakeesta ja luultavasti kaikissa sakoissa oli joukossa struviitin lisäksi myös muita magnesiumin-, ammonium-, ja fosfaattimineraaleja. Sakkojen tarkkaa mineraalikoostumusta ei tässä hankkeessa analysoitu, koska hankkeen päätavoitteena oli ravinteiden poistaminen käsiteltävästä rejektivedestä sekä eri menetelmien yhteensopivuuden kartoittaminen. Sakan koostumus analysoidaan mahdollisten jatkotutkimusten yhteydessä.

4. Hankkeen vaikutukset

Hankkeen aikana saatujen tulosten perusteella struviitin saostukseen on mahdollista käyttää fosforihapon tilalla biokaasulaitoksen lietteestä happoliuotuksella valmistettua fosforijaeetta. Tällä menetelmällä on mahdollista saostaa lannoitteeksi mahdollisesti soveltuvaa mineraalisakkaa sekä samalla puhdistaa biokaasulaitoksen rejektivettä. Struviitin saostuksella saadaan otettua talteen biokaasulaitoksen rejektivedestä arvokkaita ravinteita, jolla edistetään ravinteiden kierrätystä. Puhdistamalla rejektivesi paikallisesti, saadaan myös vähennettyä rejektiveden kuljetuksen tarvetta. Korvaamalla struviitin saostuksessa yleisesti käytetyn fossiilipohjaisen kemikaalin (fosforihapon) biokaasulietteestä valmistetulla fosforijakeella, pystytään vähentämään fossiilista alkuperää olevien kemikaalien käyttöä. Fosforin käytön vähentäminen vaikuttaa myös vähentävästi teollisesti valmistettujen mineraalilannoitteiden käyttöön ja tuontiin ulkomailta. Tällä voidaan luoda merkittäviä energiasäästöjä ja pienentää CO₂-päästöjä.

5. Talousraportti

- *Lyhyt yhteenveto hankkeen kustannusarvioista ja rahoitusuunnitelman toteutumisesta hankkeessa, ml. mahdolliset esiin tulleet ongelmat*
- *Liitteenä toimitetaan talousraportit, joista ei ole vielä toimitettu kirjanpidon otteita aikaisempien raportointijaksojen aikana*
 - *Kustannuserittely (TKI-hankkeen kustannuserittelypohjalle)*

- Kirjapidon otteet raportointijakson aikana toteutuneista kustannuksista ja
- Kirjanpidon otteet käytetystä työajasta (mikäli palkkakustannuksia sisältyy hankkeen kustannuksiin)

Talousraportti erillisenä liitteenä. Talousraporttia ei vielä tehty, koska hankkeen toteutusaika vielä kesken.

6. Yhteenveto

Hankkeessa oli kaksi päätavoitetta: fosforihapon korvaaminen struviitin saostuksessa jollakin jätepohjaisella fosforijakeella ja struviitin saostuksen onnistuminen tätä käyttäen. Struviitin saostuksella tavoitteena oli poistaa käsiteltävästä biokaasulaitoksen rejektivedestä mahdollisimman paljon sen sisältämiä ravinteita (typpeä ja fosforia) ja sitoa ne kiinteään struviittiin, joka on lannoitteeksi kelpaavaa ainetta. Tällöin rejektiveden jatkokäsittely helpottuisi ja ravinteet saataisiin hyödynnettyä.

Fosforirikkaan jakeen valmistuksessa tutkittiin kolmea eri menetelmää: membraanibioreaktoria, märkäpyrolyysiä ja happoliuotusta. Näissä tavoitteena oli liuottaa mahdollisimman paljon käsiteltävän jättejakeen sisältämää fosforia liukoiseksi, jotta sen olisi mahdollista osallistua struviitin saostusreaktioon. Näistä parhaaksi menetelmäksi osoittautui happoliuotus, jolla saatiin biokaasulaitoksen lietteestä liukenemaan 91,7 % sen sisältämästä fosforista ja 71,2 % typestä. Typen liukeneminen ei ollut toivottua, koska struviitin saostuksella käsiteltävässä rejektivedessä on valmiiksi paljon typpeä. Taulukkoon 6 on kirjattu struviitin saostuksella saavutetut parhaat reduktiot $Mg(OH)_2$:lla ja $MgSO_4$:lla tehtynä, sekä molempien kemikaalien kanssa paras ainemääräsuhde magnesiumille. Vertailun vuoksi taulukkoon on kirjattu myös tulokset vastaavista kokeista, jotka tehtiin käyttäen fosforin lähteenä fosforihappoa. Parhaaksi ainemääräsuhteeksi fosforihappoa käytettäessä valittiin 1:1:1, koska käyttämällä fosforihappoa on mahdollista saada ainemäärät tasan, jolloin mitään komponenttia ei ole ylimäärin. Taulukkoon on kirjattu myös suuntaa antava hinta $1m^3$ biokaasulaitoksen rejektiveden käsittelylle kullakin kemikaalijohdistelmällä.

Taulukko 6. Struviittisaostuksella saavutetut parhaat reduktiot, kun struviittisaostus tehtiin käyttäen rejektivettä, fosforin lähteenä joko happoliuotetun lietteen suodosta tai fosforihappoa ja magnesiumin lähteenä magnesiumhydroksidia tai -sulfaattia

	Happoliuotettu liete fosforin lähteenä		fosforihappo fosforin lähteenä	
	Mg(OH) ₂	MgSO ₄	Mg(OH) ₂	MgSO ₄
paras ainemääräsuhde (Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻)	ei vaikutusta välillä 1:14:1-7:14:1	7:14:1	1:1:1	1:1:1
TP-reduktio %	95 %	99 %	ei reduktiota	67 %
TN-reduktio %	50 %	70 %	15 %	64 %
COD-reduktio %	65 %	87 %	39 %	87 %
Hinta 1m ³ rejektiveden käsittelyyn	16,65 €	16,25 €	39,32 €	66,87 €

Kun käytettiin fosforihapon tilalla happoliuotetun lietteen suodosta, saatiin kemikaalikustannuksissa säästettyä huomattavasti. Myös typen, fosforin ja COD:n reduktiot paranivat. Suurimman kuluerän struviitin saostuksessa tuottaa NaOH, jota kuluu yleensä enemmän MgSO₄ kanssa. Myös MgSO₄ lisäysmäärä on yleensä suurempi kuin esimerkiksi Mg(OH)₂, mutta tätä kompensoi sulfaatin paljon alhaisempi hinta verrattuna hydroksidiin.

Jatkoa ajatellen struviitin saostuksessa muodostuneen sakan mineraalikoostumus olisi selvitettävä, jotta voitaisiin varmistua sakan todellisesta koostumuksesta ja lannoitekelpoisuudesta. Koska suurimman kuluerän kemikaaleissa tuottaa NaOH, täytyisi tulevaisuudessa struviitin saostukseen kehittää jokin ei-hapan fosforijae, jolloin voitaisiin edelleen säästää kemikaalien kulutuksessa. Menetelmää tulisi vertailla myös käytössä oleviin menetelmiin käytännön toiminnan näkökulmasta.