

Prizztech

Fosforin talteenotto ja hyödynnettävyys BioP- jätevesiprosessista

Prizztech Oy

Pirjo Taube
Iiris Puhakka
Julia Pihlavisto-Hakala
22.1.2025

SISÄLLYSLUETTELO

Johdanto	2
1. Hankkeen tausta	2
1.1 Biopolymeereillä saostettu liete helposti kierrätettävää	3
2.1. Biologinen fosforinpoisto eli BioP pienentää kustannuksia	3
1.2 Struviitin valmistus mahdollista suoraan jätevesilietteestä	4
1.3 Vanhennus lietteen struviittikiteytyksen rajoittava tekijä	6
1.4 Erilaiset kaupalliset kiteytystekniikat	6
1.5 Struviitin saostus elektrokoagulaatiolla	9
1.6 Muut fosforinpoistomenetelmät	10
2. Toteutetut kokeet	11
2.1 Syksyn 2022 struviitin pienimuotoisemmat saostuskokeet	11
2.2 Struviitin kiteytyksen pilot-laitteisto	13
2.3 Palautuslietteen vanhennuskokeet	14
2.4 Biopolymeerit ja polymeerit	15
2.5 Magnesiumin fosforinsaostuskokeet	16
2.6 Magnesiumhydroksidin biokaasulaituskokeet	16
2.7 Struviitin sähkökemiallinen saostus	16
3. Tulokset	16
3.1. Syksyn 2022 struviitin pienimuotoisemmat saostuskokeet	16
3.1.1 Lietteen laskeutusta testattiin eri polymeereillä	17
3.1.2 Haitallisten aineiden pitoisuudet struviittisakassa eivät ylittyneet saavikokeissa	18
3.1.3 Pienimuotoisempien saavikokeiden struviitin sakka-analyysit ja haitta-aineanalyysi	19
3.2. Struviitin kiteytyksen pilot-kokeet ja struviittianalyysit	19
3.3.1 Ultraäänen vaikutus fosforinvapautumiseen	23
3.3. Biopolymeerikokeet kitosaanilla ja tanniinilla	25
3.4. Mg-kakulla rajallinen potentiaali suuressa mittakaavassa fosforinsaostukseen	27
4. Struviitin saannon ja teollisen mittakaavan tarkastelu	28
5. Tulosten tarkastelu ja yhteenveto	29
Lähteet	31
Liiteluettelo: Hankkeessa tilatut analyysit ja asiantuntijapalvelut	34

Johdanto

Tämä raportti on Prizztech Oy:n koordinoiman BioP-Rec-hankkeen loppuraportti. Hankkeen toteutusaika oli 1.9.2022 – 30.11.2024. Hankkeen projektipäällikkönä toimi Pirjo Taube. Asiantuntijoina toimivat Iiris Puhakka sekä Julia Pihlavisto-Hakala (1.10.2024 alkaen).

Hanketta rahoitti Ympäristöministeriö Ravinnekierrätyksen Raki-ohjelmasta. Lisäksi yritysrahoittajina toimivat Huittisten Puhdistamo sekä Berner Chemicals Oy.

Hanke pohjautuu Prizztechin aiemmalle Ympäristöministeriön erityisrahoituksen saaneelle SATA-Ravinne (2021–2022) hankkeelle. SATA-Ravinne-hankkeessa testattiin pienessä mittakaavassa struviitin kiteytystä Huittisten Puhdistamon palautuslietteestä, jossa ravinnepitoisuuden todettiin olevan riittävän suuri struviitin talteenottoon. Raportti hankkeesta löytyy [täältä](#).

Tästä BioP-Rec-hankkeesta löytyy myös Ympäristöministeriöön toimitettu [tiivis raportti](#).

1. Hankkeen tausta

Hankkeen taustalla on tarve turvata fosforin riittävyys, edistää sen kierrätystä jätevesistä kasvien ravinteeksi ja parantaa saostuskemikaalien huoltovarmuutta. Suomen jätevesiprosesseissa yleisesti käytetty kemiallinen saostus hyödyntää fosforin saostajana ferrosulfaattia, joka on teollisuuden sivutuote. Reagoidessaan fosforin kanssa ferrosulfaatti kuitenkin muodostaa pysyvän ja liukenemattoman fosforiyhdisteen. Kemikaalien huoltovarmuuden ja fosforin kierrätettävyyden parantamiseksi on tärkeää kehittää vaihtoehtoisia menetelmiä fosforin talteenottoon jätevesiprosessista. Luonnonvarakeskuksen (Lemola et al. 2023) raportin mukaan fosforin kierrätyksellä voitaisiin kattaa jopa 90 % Suomen kasvien fosforilannoitustarpeesta Suomessa, josta yhdyskuntien jätevesilietteen hyödyntäminen kattaisi noin 19 %.

Nykyinen maanviljely on riippuvainen lannoitteista, kuten fosforista, typestä, kaliumista, hivenravinteista ja hiilestä, sillä maaperän luonnollinen uusiutuminen ei yksin riitä ylläpitämään viljelykasvien ravinnetarpeita. Maanviljelyksestä huuhtoutuvat ravinteet, kuten fosfori ja typpi, aiheuttavat vesistöissä kuormitusta ja rehevöitymistä. Hidasliukoinen struviitti voi vähentää vesistöjen rehevöitymistä, sillä se on yksi harvoista lannoitteista, jotka tarjoavat tyypeä kasveille hitaasti liukenevassa ja helposti hyödynnettävässä muodossa. (Negrea et al. 2010) Struviittilannoitteiden käyttö vähentää tarvetta hyödyntää neitseellisiä materiaaleja, kuten fosfaattikiveä, lannoitetuotannossa (Cooper et al. 2011).

Fosfori voidaan ottaa talteen jätevedestä joko rauta- ja alumiinikemikaaleilla tai biologisin menetelmin, jossa fosfori kiteytyy magnesiumammoniumfosfaattina eli struviittina. Hankkeessa kehitettiin ja otettiin käyttöön pilot-mittakaavan laitteisto struviitin saostamiseen. Hankkeen viestinnän tavoitteena oli lisätä jätevesilaitosten tietoisuutta BioP-prosessin soveltuvuudesta, käyttöönotosta ja struviitin saostuksen mahdollisuuksista.

Saostuskokeissa tutkittiin biopohjaisten polymeerien soveltuvuutta lietteen saostukseen. Biopolymeerit ovat kasvi- tai eläinperäisiä yhdisteitä, joita voidaan jalostaa ja hyödyntää vesien käsittelyssä saostuskemikaaleina. Biopolymeerien etuna perinteisiin polymeereihin ja flokkikemikaaleihin verrattuna ovat niiden biohajoavuus ja raskasmetallittomuus. Tämä mahdollistaa niihin sitoutuneiden ravinteiden tehokkaamman hyödyntämisen eikä liete sisällä raskasmetalleja.

Hankkeessa tutkittiin myös vaihtoehtoisia saostuskemikaaleja, kuten magnesiumyhdisteitä, fosforin saostuksessa. Tavoitteena oli verrata vaihtoehtoisten kemikaalien tehokkuutta veden puhdistuksessa ja arvioida lietteeseen sitoutuneen fosfaattiyhdisteen soveltuvuutta lannoitteena.

1.1 Biopolymeereillä saostettu liete helposti kierrätettävää

Biopolymeerejä, kuten selluloosaa, kitiiniä, tanniinia, ligniiniä ja tärkkelystä, voidaan jalostaa ja käyttää vesien käsittelyssä saostus- ja koagulaatiokemikaaleina. Ne ovat eliöiden tuottamia orgaanisia molekyylejä, joiden raaka-aineita saadaan esimerkiksi metsäteollisuuden, elintarviketeollisuuden ja vesiviljelyn sivuvirroista. Biopolymeerien etuja ovat biohajoavuus ja raskasmetallittomuus. Toisin kuin esimerkiksi ferrisulfaatti, biopolymeerit eivät myöskään muuta veden pH-arvoa. Biopolymeerejä on käytetty menestyksekkäästi yhdyskunta- ja teollisuusjätevesien käsittelyssä, sekä kaivosvesien käsittelyssä. Suomessa biopolymeerien kaupallinen saatavuus, tuotanto ja tunnettavuus ovat vielä vähäisiä. (Turunen et al. 2019)

Laajasti saatavilla olevia luonnollisia biopolymeerejä ovat agar, agarosi, alginaatti, karrageeni, selluloosa, kitosaani, dekstraani, gelatiini, guarkumi, pektiini ja ksantaani. Niitä on viime vuosina otettu käyttöön jätevesienkäsittelyssä eri tarkoituksiin niiden hyvien ominaisuuksien, kuten joustavuuden, myrkyttömyyden, biologisen yhteensopivuuden ja biohajoavuuden takia. Kitiini, kitosaani ja selluloosa ovat luonnon yleisimpiä biopolymeerejä. Kitiinin ja kitosaanin johdannaisbiopolymeerit voivat adsorboida raskasmetalleja, väriaineita ja proteiinimolekyylejä (Sarode et al. 2018).

Kitosaania esiintyy hyönteisten kynsinauhoissa ja äyriäisten kuorissa. Hydrofobista kitosaania hyödynnetään mm. biokatalyytteinä jätevedenkäsittelyssä. (Russo et al. 2021) Kitiini uutetaan äyriäisten kuorista, jotka ovat merenelävien jalostusteollisuuden jätetuotteita. Se on runsaudeltaan selluloosan jälkeen toiseksi suurin biopolymeeri luonnossa ja se on runsain aminopolysakkaridi. (Thariyan 2018)

Suomen Ympäristökeskuksen (SYKE) ja Jyväskylän ammattikorkeakoulun (JAMK) hankkeessa ”Biopolymeerien hyödyntäminen vesienkäsittelyssä ja ravinteiden kierrättämisessä” tutkittiin useiden erilaisten kemiallisesti muokattujen biopolymeerien soveltuvuutta maatalouden valumavesien käsittelyyn laboratoriokokeilla. Kokeissa tarkasteltiin muun muassa kitiiniä, tärkkelystä ja tanniinia. Laboratoriokokeiden parhaiten toimintaa biopolymeeriä, kationisoitua tanniinia, kokeiltiin lisäksi maastotestauksessa. Maastokokeissa syntyneellä biopolymeerilietteellä tehtiin laboratoriomittakaavan kokeita, joissa seurattiin ravinteiden liukenemista biopolymeerilietteestä huoneenlämmössä sekä kylmissä olosuhteissa. Lisäksi lietteellä tehtiin ruukkukokeita. Ensimmäisissä laboratoriokokeissa tanniinilla ja kitosaanilla saatiin poistettua pelto-ojan vedestä parhaimmillaan noin 90–95 % veden kokonaisfosforipitoisuudesta ja sameudesta. Tärkkelyspohjaisilla biopolymeereillä poisto oli parhaimmillaan 65–80 %. Tarvaalan maastokokeiden perusteella paras puhdistustulos saatiin suurimmalla tanniinin annoksella (8 ml/l), jolloin sameuden reduktio oli keskimäärin 43 %, kokonaisfosforin 75 % ja fosfaattifosforin 50 %, vaihtelun ollessa kuitenkin suurta. Liukenemistestien perusteella ravinteiden liukenemista tapahtui enemmän kylmässä vedessä. Ruukkukokeiden mukaan kiinankaali ja ohra hyötyivät biopolymeerilieteketelusta. Kasteluun käytetyt lietteet sisälsivät melko vähän kasveille käyttökelpoisessa liukoisessa muodossa olevaa typpeä ja fosforia. Ravinnesisällöltään biopolymeerilietteet jäivät reilusti alhaisemmaksi kuin tyypillinen kastelulannoite. Kasvunlisäys on saattanut johtua myös jostain muusta kuin ravinteista. (Turunen et al. 2019)

2.1. Biologinen fosforinpoisto eli BioP pienentää kustannuksia

Fosfori saostetaan yleisesti Suomessa jätevedestä kemiallisesti rauta- tai alumiinisulolaa lisäämällä. Yhdessä fosforin kanssa ne muodostavat niukkaliukoista suolaa. Maaperässä fosforin vapautuminen suolasta kestää vuosikymmeniä.

Huittisten puhdistamo on kehittänyt laitoksen biologista osiota siten, että fosfori sitoutuu biologisesti lietteessä oleviin mikrobeihin, ns. BioP-prosessissa. Fosforia sitoutuu normaalisti mikrobien kasvussa, mutta siten poistuu vain noin 10–20 % fosforista. Hapettomissa olosuhteissa fosforia varastoivat organismit (Phosphorus Accumulating Organisms, PAO) varastoivat kasvuunsa nähden ylimäärin fosforia

polyfosfaattina. Näin puhdistetun veden fosforipitoisuudeksi voidaan saada jopa alle 0,1 mg/l. Fosfori poistuu ylijäämälietteen mukana biomassaan sitoutuneena. Toisaalta sopivissa olosuhteissa fosfori vastaavasti liukenee helposti takaisin vesifaasiin, minkä vuoksi BioP-prosessin tiivis kontrollointi ja jälkisaostusmahdollisuus ovat yleensä välttämättömiä. Näin voidaan varmistaa jätevesilaitoksen purkuveden fosforipitoisuuksien pysyminen sallituissa luparajoissa.

Biologisen fosforinpoiston etuja on kemikaalikustannusten sekä lietteen kuljetuksen ja käsittelyn kustannusten väheneminen. Biologinen fosforinpoisto vähentää saostuskemikaalien tarvetta, edistää fosforin talteenottoa ja parantaa lannoitteiden huoltovarmuutta. BioP-prosessi on myös joustava, sillä biologisen ja kemiallisen fosforinpoiston välillä voidaan vaihdella tilanteen mukaan. Saostuskemikaaleja voidaan käyttää tarvittaessa biologisen fosforinpoiston yhteydessä jälkisaostuksessa. BioP-prosessilla talteen otetun fosforilannoitteen hyödyntäminen vähentää rauta- ja alumiiniyhdisteiden pääsyä maaperään verrattuna kemiallisesti saostetun fosforin hyödyntämiseen.

Jätevesille, joilla BioP:tä aiotaan hyödyntää, on erilaisia laatuvaatimuksia. Hyvään biologiseen fosforinpoistoon vaaditaan riittävä anaerobinen ja aerobinen lohko, sopiva ravinnesuhde ja hyvä typenpoisto. Lisäksi vaaditaan kemiallinen fosforin jälkikäsittely, jolla varmistetaan poislähtevän jäteveden laatu. Happi ja nitraatti häiritsevät anaerobilohkossa BioP:n tehoa, joten niiden määrä anaerobilohkossa tulee olla vähäinen. Anaerobilohkossa tulee olla riittävästi VFA:ta ja liukoista fosforia. VFA:ta voi olla tulevassa jätevedessä tai sitä voi muodostua anaerobisissa olosuhteissa esimerkiksi viemäriverkostossa helpostihajoavasta COD:sta. BioP tarvitsee siis riittävästi helposti hajoavaa orgaanista ainetta suhteessa fosforiin. Sitä syntyy mm. elintarviketeollisuudessa. (Tchobanoglous et al. 2014) Vaadittavia parametrisuhteita on esitelty taulukossa 1.

Taulukko 1. Biologisen fosforinpoiston vaatimukset, jotta päästäisiin alle 0,5 mg/l liukoisen fosforin rajan ja Huittisten Puhdistamon toteutumat. (Tchobanoglous et al. 2014, Halinen 2021)

Parametrisuhde	Suositteluhde	Huittisten Puhdistamo
COD:P	>60	96
BOD:P	>30	50
helpostihajoava COD:P	>18	-
VFA:P	>8	-

Biologisia fosforinpoistotekniikoita käytetään laajasti ympäri maailmaa. Esimerkiksi Luofangin jätevedenpuhdistamolla Shenzhenissä, Kiinassa hyödynnetään BioP-prosessia. Lisäksi Aqua-Aerobic Systems Inc valmistamia täyden mittakaavan Nereda®-laitoksia on käytössä esimerkiksi Garmerwoldessa Alankomaissa, Frielassa Portugalissa, Deodorossa Brasiliassa, Dublinissa Irlannissa sekä Severn Trent -yhtiön laitoksissa Isonsa-Britanniassa.

1.2 Struviitin valmistus mahdollista suoraan jätevesilietteestä

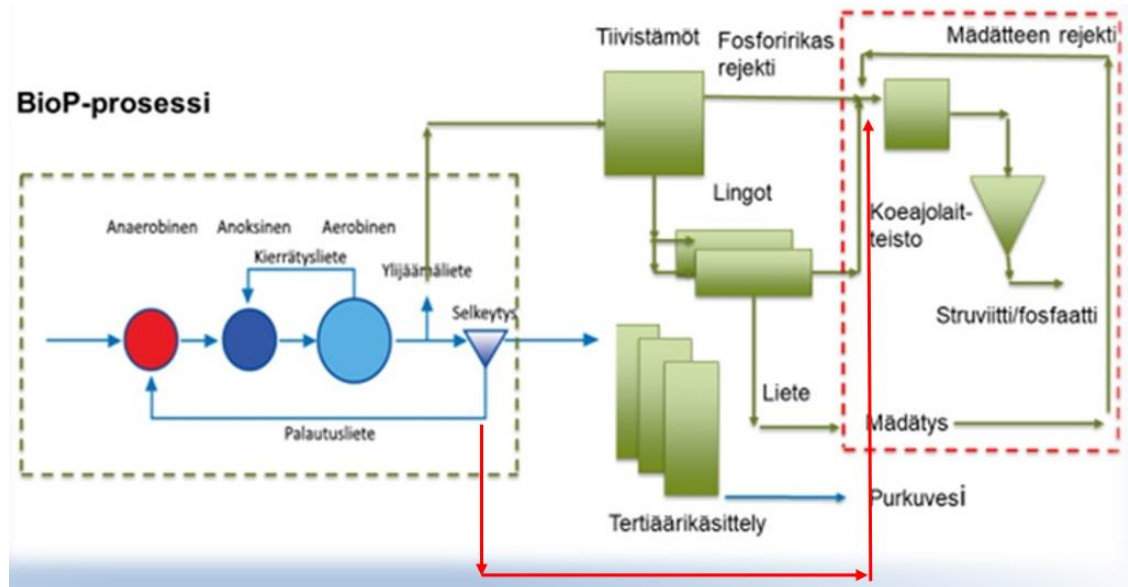
Struviitti ($MgNH_4PO_4$) on fosfaattimineraali, joka sisältää fosfaattia, ammoniumtyyppiä ja magnesiumia. Struviitti tunnetaan myös magnesiumammoniumfosfaattina, lyhenteellä MAP. Kideveden sisältävä kemiallinen kaava on $MgNH_4PO_3 \cdot 6 H_2O$, eli magnesiumammoniumfosfaatti heksahydraatti. Struviitti on tavallisesti väriltään valkeaa ja esiintyy kovina kiteinä.

Struviittia kiteytyy, kun fosforin, ammoniumtyypin ja magnesiumin ionipitoisuudet ovat riittävät ja sopivissa moolisuhteissa sekä liuos on emäksinen (pH 8–10). Yleensä pH-tasoa on nostettava struviittikiteytyksessä esimerkiksi NaOH:lla, CO₂-striippauksella tai ilmastuksella. Kolmas tärkeä tekijä on lämpötila, joka tulee olla 25–90 °C. Gonzáles-Morales et al. (2021) mukaan parhaat prosessiolosuhteet struviitin muodostumiselle saavutettiin lämpötilassa 20–25 °C ja pH:ssa 9. Matalammassa pH:ssa tuotetaan kuitenkin sekä suurempia

että puhtaampia struviittikristalleja (Kozik et al. 2011, Hao et al. 2013). Sopivan ionipitoisuuden varmistamiseksi tarvitaan usein magnesiumlisäystä esim. $Mg(OH)_2$ -, $MgSO_4$ -, MgO - tai $MgCl_2$ -muodossa. Lopputuotteena syntyy hidasliukoinen struviitti, joka toimii fosforilannoitteena ja sisältää fosforin lisäksi saman ainemäärän ammoniumtyyppiä ja magnesiumia. (Lehtoranta et al. 2021)

Sopivissa olosuhteissa struviitti voi kiteytyä jätevedenpuhdistamon prosessilaitteiston putkiin ja pumppuihin, mikä haittaa niiden toimintaa. Sen kertyminen on ei-toivottavaa, mutta itse struviitti on arvokkaita ravinteita sisältävä mineraali. Struviitin hallittu kiteyttäminen jätevesilietteestä vähentää sen ei-toivottua saostumista putkiin, pumppuihin ja venttiileihin. Struviitin saostaminen vähentää myös jätevesilaitoksella syntyvän lietteen määrää, mikä puolestaan vähentää lietteen käsittelykustannuksia. Myös lopputuotteena saatava valmis struviittilannoite luo liiketoimintaa. Struviitin saostaminen jätevirroista on kasvavan mielenkiinnon kohteena.

Struviittia voidaan kiteyttää mädätetyn lietteen, mädätyksen sekä jätevesilaitoksen linkojen ja tiivistämöiden rejektivesien lisäksi myös suoraan biologisen fosforinpoiston jätevesilietteestä. Mahdollisuudet on esitetty prosessikaaviossa kuvassa 1. BioP-Rec-hankkeessa on kiteytetty struviittia biologisen fosforinpoiston palautuslietteestä, jossa fosforipitoisuus on ollut suurin.



Kuva 1. Struviittia on mahdollista kiteyttää jätevedenpuhdistamolla tiivistämöiden jälkeen rejektistä, linkojen jälkeen rejektistä, suoraan palautuslietteestä tai biokaasulaitoksen mädätetystä lietteestä tai sen rejektistä. Punaisella merkitty yhde on palautusliete, jonka kautta hankkeessa kiteytettiin struviittia onnistuneesti pilot-laitteistolla.

Arvioiden mukaan vuonna 2020 EU:ssa struviittina otettiin talteen 1000 tonnia fosforia, josta suurin osa tuotettiin Hollannissa (35–43 %), Belgiassa (16–20 %) ja Saksassa (15 %). Muyen:n et al. (2020) tutkimuksessa analysoitiin 24 eri struviittituottajan näytteiden raskasmetallipitoisuuksia. Pitoisuudet olivat selvästi alle lannoitelaeissa sallittujen rajojen ja usein jopa alle havaitsemisrajojen. Suurin osa tutkituista taudinaiheuttajista ja indikaattoriorganismeista oli vähäisessä määrin läsnä analysoiduissa struviittinäytteissä. (Muys et al. 2020)

Yleisin Euroopassa käytössä oleva menetelmä jäteveden sisältämän fosforin talteen ottamiseksi on struviitin saostaminen biologisen fosforinpoiston yhteydessä. Struviittia saostetaan yleisimmin BioP-

jätevesilaitoksen tai biokaasulaitoksen lietteenkuivauksessa syntyvistä rejektivesistä tai suoraan lietteestä, jolloin haasteena on saada liete ja fosforipitoinen vesi erotettua toisistaan. Fosforin talteenottoprosesseista struviittisaostus on käyttövarmimpia ja useita täyden mittakaavan laitoksia on toiminnassa maailmalla. Suomessa struviitin saostusta ei ole käytössä, sillä Suomessa biologinen fosforinpoisto on käytössä osiaikaisesti vain muutamassa jätevedenpuhdistamossa. (Lehtoranta et al. 2021)

1.3 Vanhennus lietteen struviittikiteytyksen rajoittava tekijä

Kun struviittia saostetaan suoraan biologisen fosforinpoiston palautuslietteestä, lietettä täytyy vanhentaa, eli antaa mikrobien luovuttaa varastoimansa liukoisen fosforin nestejakeeseen. Mädätetyssä lietteessä tai sen rejektivedessä fosforin vapautuminen on jo tapahtunut. Suoraan jätevesilietteestä kiteytetyn struviitin tapauksessa vanhentaminen on prosessin rajoittava tekijä, kun se luonnollisesti tapahtuessaan kestää noin kaksi viikkoa. Vanhennusta voidaan nopeuttaa lisäämällä nopeasti mikrobien käytettävissä olevaa orgaanista ainesta, esimerkiksi etikkahappoa tai sokeria. Lisäyksessä ajatuksena on käynnistää kaksi fosfaatteja vapauttavaa mekanismia: 1. orgaanisen aineen lisäyksellä PAO-mikrobit aktivoituvat ja vapauttavat fosfaattia solunsisäisestä polyfosfaattivarastosta, 2. pH laskee 4,5–5 tuntumaan ja pH:n lasku vapauttaa kemiallisesti lietteeseen sitoutunutta fosfaattia. (Mikola 2023)

Muita mahdollisia menetelmiä lietteen vanhennukseen ovat ultraääni ja ultraviolettisäteilytys, mutta niiden altistustehon ja -ajan vaikutus mikrobistoon on otettava huomioon. UV-säteilytys ei välttämättä tapa mikrobeja (Lehtola et al. 2003), vaan estää muun muassa PAO-mikrobien kasvua ja lisääntymistä (Hao et al. 2021). Xien et al. (2008) tutkimukset osoittivat, että ultraääni voi merkittävästi tehostaa fosforin vapautumista anaerobisessa tilassa. Wen et al. (2024) tekivät koosteen erilaisista ultraäänitesteistä ja niiden perusteella matalaintensiteettinen ultraääni voi lisätä PAO:n anaerobista fosforinvapautumista. Optimaalinen ultraäänienärgiätiheys biologisen fosforinpoiston tehostamiseksi on kapealla alueella. Korkeaintensiteettinen ultraäänikäsitteily hajottaa myös tulenkestäviä aineita, ja siten sillä olisi lisäksi positiivinen vaikutus kiteytyslaitteistolla saatavan struviitin laatuun.

Yksi lietteen vanhennuksen nopeutustekniikka on pH:n laskeminen (pH 2) tai nostaminen (pH 12) merkittävästi. (Deng et al. 2024) Tämä pH:n manipulointi luo olosuhteet, jotka optimoivat mikrobiologisen ja kemiallisen hajoamisen, joka puolestaan nopeuttaa fosforin vapautumista ja helpottaa sen talteenottoa.

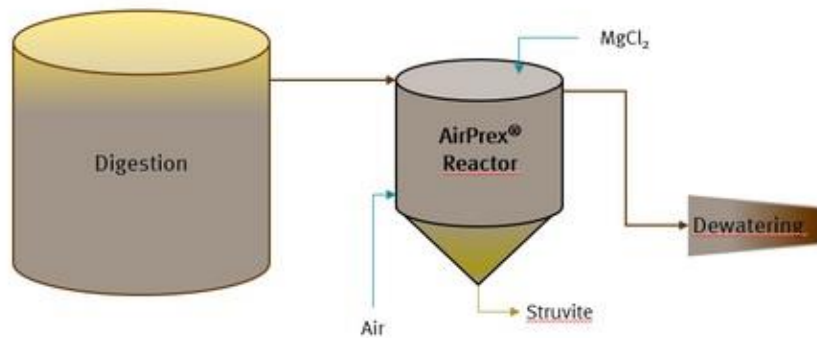
1.4 Erilaiset kaupalliset kiteytystekniikat

Suurimpia struviittitoimijoita Euroopassa ovat AirPrex® (mädätetty liete), ANPHOS® (mädäte tai jätevesi), NuReSys® (mädätetty liete tai vedenpoiston jälkeen), Pearl® (ennen mädätystä ja mädätyksen jälkeiset rejektivedet) ja Phosphogreen™ (mädätyksen rejektivesi). Näiden prosessien yhteenvedot on esitetty taulukossa 2, jonka jälkeen tekniikoita on esitetty yksitellen tarkemmin.

Taulukko 2. Suurimpia struviittitoimijoita maailmalla

Prosessi	Kohde	pH:n nosto	Mg-kemikaali
AirPrex	mädätetty liete	Hiilidioksidi-strippaus	Mg-suoloja
ANPHOS	mädäte/jätevesi	ilmastus	Mg(hydr)oksidi
NuReSys	mädäte/vedenpoiston jälkeen	ilmastus, NaOH	Mgkloridi
Pearl®	ennen mädätystä/mädätyksen rejekti	NaOH	Mgkloridi
Phosphogreen™	mädätyksen rejekti	ilmastus, NaOH	Mgkloridi
Phospaq	teollinen effluentti, lietteen rejekti	happi-ilmastus	Mgoksidi/ Mghydroksidi

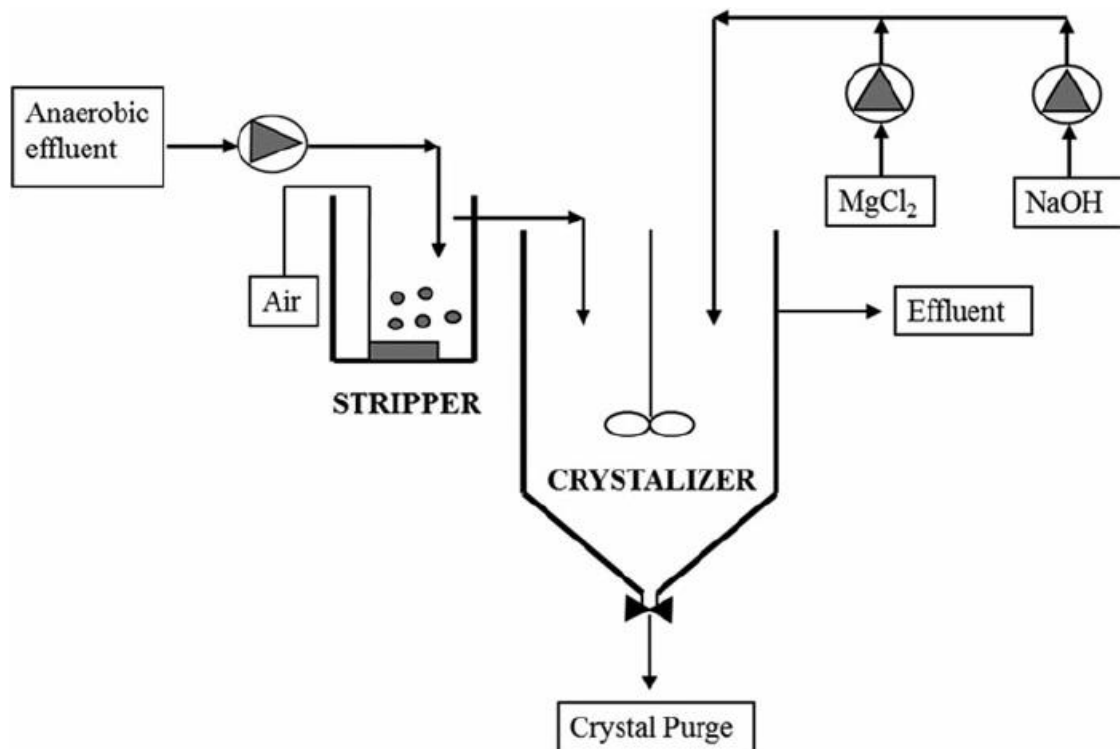
AirPrex-prosessissa mädätetty liete johdetaan reaktoriin, missä se altistuu hiilidioksiditrippaukselle ilmastuksen kautta. CO₂ nostaa pH:ta. Samanaikainen magnesiumsuolojen lisäys johtaa magnesiumammoniumfosfaatin muodostumiseen ja saostumiseen. (CNP Cycles) Prosessikuva on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. AirPrex-prosessi. (CNP Cycles)

ANPHOS-sovellus sopii kaikille jätevesille, joissa fosforitaso on yli 50 mg/l. Peruseriaate prosessissa on jäteveden ilmastus, mikä nostaa pH:ta. Magnesium(hydr)oksidin lisäämisen jälkeen ortofosfaatti reagoi ammonium- ja magnesiumionien kanssa muodostaen magnesiumammonimfosfaattia tai magnesiumkaliumfosfaattia. Reaktion jälkeen struviitti saostetaan, pestään ja kuivataan. Tuote on valmis maanviljelyksen lannoitteen korvaajaksi. (Colsen International)

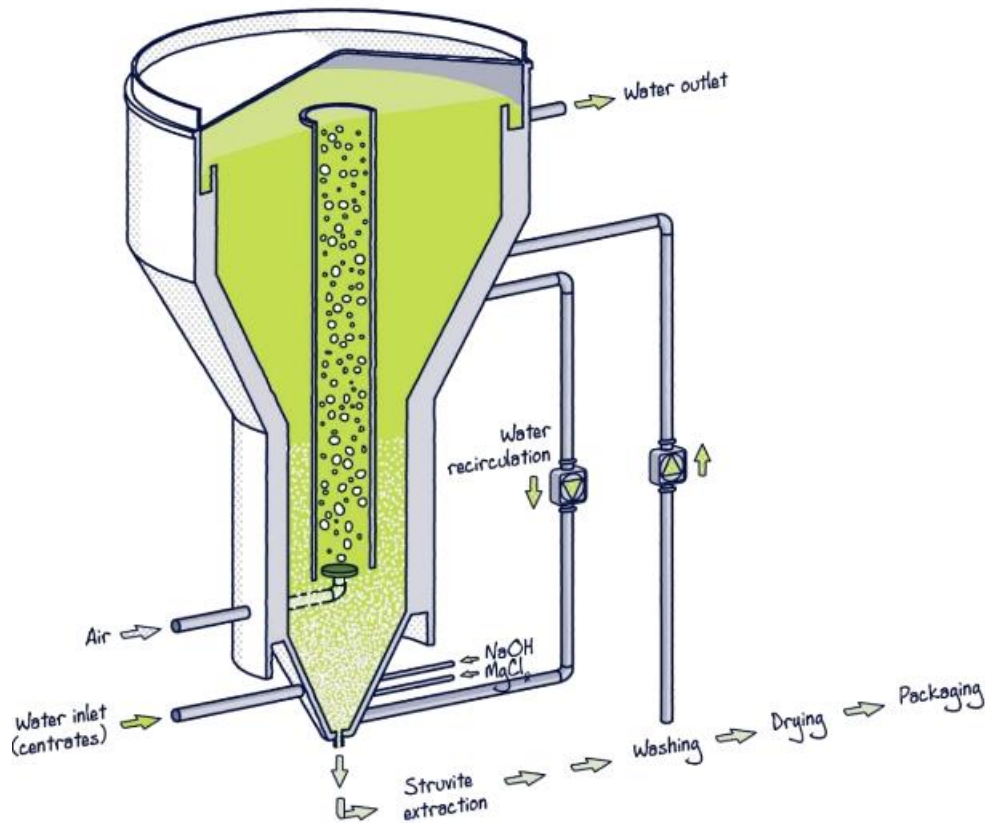
Kuvassa 3 on esitetty NuReSys-tekniikka, jossa reaktoriin syötetään magnesiumkloridia ja syötteenä voidaan käyttää niin mädätettä kuin BioP-prosessin käynnystä jätevesilietteen rejektiä. Nostettaessa pH:ta käytetään ilmastusta tai lipeää. (Nuresys)



Kuva 3. NuReSys-tekniikka (Nuresys)

Ostaran Pearl-prosessi perustuu kontrolloituun kemialliseen saostukseen leijukerosreaktorissa, joka ottaa talteen struviitin erittäin puhtaina kiteisinä pelletteinä. Ravinnepitoiset virrat sekoitetaan magnesiumkloridiin ja tarvittaessa natriumhydroksidiin ja syötetään sitten Pearl-reaktoriin, jossa alkaa muodostua pienihiukkasia tai struviitin siemeniä. Yhdyskuntajätevedenpuhdistamossa jopa 90 prosenttia fosforista ja 40 prosenttia ammoniakkikuormasta saadaan poistettua lietteenpoistonesteestä tätä prosessia käyttäen ja tuloksena saatua tuotetta markkinoidaan kaupallisena lannoitteena nimeltä Crystal Green. (Eliquo)

Phosphogreen -tekniikassa effluentin fosforipitoisuuden vähimmäisarvo prosessin teknisen ja taloudellisen elinkelpoisuuden kannalta on 70 mg/l. Jätevesilinjalla on siis usein tarpeen tehdä biologinen fosforinpoisto. (SUEZ Group) Toimintaa on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Phosphogreen-tekniikka (SUEZin esite)

PHOSPAQ-prosessi poistaa biologisesti hajoavaa COD:ta, fosfaattia ja ammoniumia jätevedestä. Hapen avulla COD muuntuu biologisesti uudeksi biomassaksi ja hiilidioksidiksi. Lisäämällä magnesiumoksidia tai -hydroksidia, fosfaatti ja ammonium saostuvat struviitiksi pH:ssa 8,2–8,3. Struviittirakeet poistetaan vesifaasista, ja ne ovat valmiita maatalouskäyttöön. Struviitti täyttää EU:n lannoitestandardeja. PHOSPAQ-prosessi vaatii seuraavanlaiset effluenttiolosuhteet: sisääntuleva fosfaatti > 50 mg/l, fosforikuorma > 100 kg P/d, ammoniumin määrä 200 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. (Paques)

Muita struviitinkiteytystekniikoita maailmalla ovat Phosnix, Seaborne, Multiform. Multiform kehitettiin alun perin kiteyttämään struviittia sikalan jätevesistä ja sitä on jatkojalostettu toimimaan maitotilojen jätevesissä (Oilmonster). Nykyään sitä hyödynnetään myös kunnallisille jätevesille (Jeyanayagam et al. 2012).

1.5 Struviitin saostus elektrokoagulaatiolla

Elektrokoagulaatio on menetelmä, jossa saostava metalli-ioni liuotetaan anodielektrodilta eli saostuskemikaali korvataan kiinteällä metallilla. Sähkökemiallista saostusta eli elektrokoagulaatiota kehitetään perinteisten alumiini- tai rautapohjaisten saostuskemikaalien korvaajaksi. Suomessa menetelmää ovat kehittäneet ainakin Outotec Oyj ja Kiertä Ympäristöpalvelut Oy. Elektrokoagulaation eduksi verrattuna perinteiseen saostukseen lasketaan taloudellisuus (pienet investointi- ja käsittelykustannukset), ekologisuus, laitteistojen pieni koko ja helppo automatisoituavuus, hajautetun käytön mahdollisuus ja toimivuus kylmillä vesillä (Kuokkanen et al. 2013). (Huoltovarmuusorganisaatio 2020)

Cusick et al. (2011) käyttivät bioelektrokemiallista menetelmää struviitin kiteyttämiseen elektrolyysin avulla. Menetelmässä struviitti kiteytyi katodille yksikammioisessa, mikrobisessa elektrolyytisessä saostamiskennossa (MESC, microbial electrolysis struvite-precipitation cell). Sen toiminta perustuu mikro-organismeihin, jotka muuttavat orgaanista ja epäorgaanista ainesta sähkövirraksi. Struviitin saostaminen on mahdollista myös vesielektrolyysikennossa, mutta tällöin energiankulutus on huomattavasti suurempaa ja prosessi vaatii jalometallikatalyytteja kuten platinaa. Mikrobisessa kennossa elektrolyysikennon energiankulutus on alhaisempaa, eikä siinä vaadita jalometalleja. Cusick et al. arvioivat menetelmän toimivuutta tarkkailemalla liuoksen fosforipitoisuuden muutoksia. Menetelmällä saatiin poistettua 18–40 % liuoksen liukoisesta fosforista, joka saostui struviittina hyvällä energiatehokkuudella. Struviitin lisäksi menetelmässä syntyi vetykaasua. Tutkimuksen lopuksi todettiin, että menetelmästä saataisiin vieläkin tehokkaampi, jos syntyvä vetykaasu hyödynnettäisiin energiana. (Cusick et al. 2011 Kolehmainen 2013 mukaan)

Rajaniemi tutki vuonna 2020 jatkuvatoimista ja panostyyppistä elektrokoagulaatiota struviitin kiteyttämässä sekä vertasi niitä kemialliseen saostukseen sekä synteettisellä että aidolla jätevedellä (turvesuon ojitusjätevesi). Päätulokset on esitetty taulukossa 3. Fosforinpoisto elektrokoagulaatiolla oli tehokkaampaa kuin kemiallisessa saostuksessa. Ammoniumia ei poistunut yhtä selvästi paremmin elektrokoagulaatiolla kuin kemiallisella saostuksella. Struviitin saantoon vaikutti varmasti prosessimuodon lisäksi synteettisen ja aidon jäteveden fosfaattipitoisuuden erot. Taloudellinen tarkastelu osoitti, että kemiallinen saostus oli taloudellisin tapa tuottaa struviittia verrattuna jatkuvatoimiseen ja panostyyppiseen elektrokoagulaatioon.

Taulukko 3. Päätulokset Rajaniemen 2020 tekemästä jatkuvatoimisen ja panostoimisen elektrokoagulaation sekä kemiallisen saostuksen vertailusta.

	Jatkuvatoiminen elektrokoagulaatio		Panostoiminen elektrokoagulaatio		Kemiallinen saostus	
	Synt. jätevesi	Aito jätevesi	Synt. jätevesi	Aito jätevesi	Synt. jätevesi	Aito jätevesi
PO ₄ ³⁻ poisto [%]	74,50 %	77,80 %	93,60 %	89,70 %	71,60 %	74,40 %
NH ₄ ⁺ poisto [%]	51,50 %	64,10 %	79,40 %	56,10 %	62,50 %	60,90 %
Struviittisaanto [kg/m ³]	0,61	3,04	1,72	2,55	1,54	2,47

Viime aikojen struviitin elektrokoagulaatiotutkimusten mukaan fosforin maksimipoistotehokkuus on ollut 84–98 % ja typenpoistotehokkuus 79,4–94 %. Struviitin puhtaus oli tutkimuksissa 90–98,1 %. Virrantiheys, reaktioaika ja käsitellyn liuoksen molaarinen P:N-suhde ovat tärkeitä tekijöitä struviitin saostumisessa. Kemialliset analyysit ovat osoittaneet, että elektrokoagulaatioprosessissa muodostuva struviitti on laadultaan korkeatasoista, mutta sen vaikutusta kasvien tai muiden organismien kasvuun verrattuna kiteytettyyn struviittiin ei ole vielä tutkittu. (Rajaniemi 2021)

1.6 Muut fosforinpoistomenetelmät

Vivianiitti on yleisimpiä rautafosfaattimineraaleja. Sitä on sekä aktiivilietteessä että mädätetyssä lietteessä. Vivianiitin saostuksella sanotaan olevan teknisesti varmempi ja taloudellisempi tuotanto verrattuna struviittiin. Vivianiitin saostus ei vaadi eteensä biologista fosforinpoistoa ja sen markkinahinnan sanotaan olevan 20-kertainen struviittiin nähden. ViviMag-prosessi perustuu vivianiitin magneettiseen erotukseen mädätetystä lietteestä. (Lehtoranta et al. 2021)

Helsingin seudun ympäristöpalvelut HSY:n RAVITA-prosessissa fosfori talteenotetaan vesifaasista jälkisaostuksessa. Jätevesi käsitellään alumiinipohjaisella saostuskemikaalilla ja polymeerillä.

Laskeutuksella, flotaatilla tai suodatuksella saadaan sakka (RAVITA-liete) talteen. Liette kuivataan ja liuotetaan fosforihappoon, jolloin fosfori ja metalli tulevat liukoiksi ja ne on mahdollista erottaa. Tämän jälkeen alumiini kierrätetään takaisin jälkisaostusosioon. RAVITA-prosessi on pilot-laitteistovaiheessa Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla, kokoluokassa 1 000 AVL (asukasvastineluku). (Huoltovarmuusorganisaatio 2020)

Pyrolyysi on menetelmä, jolla voidaan käsitellä jätevesilietteitä termisesti korkeassa 500–700 °C:een lämpötilassa. Lopputuotteena saadaan lietehiiltä, jota voidaan käyttää maanparannusaineena. Liettehiileen sitoutuu merkittävä osa lietteen sisältämästä fosforista ja ehkä myös osa typestä. Pyrolyysiin syötettävän lietteen kuiva-ainepitoisuus täytyy olla vähintään 80 %. (Ramboll/YM 2023)

PAKU-prosessi on suomalaisen Endev Oy:n suunnittelema jätelietteiden käsittelyyn tarkoitettu leijukerrostekniikan sovellus. Endevin PAKU-tekniologialla fosfori saadaan talteen yhdyskuntalietteen tai biokaasulaitoksen mädätysjäännöksen tuhka. Samalla haitalliset orgaaniset yhdisteet, kuten mikromuovit, lääkeainejäämät, virukset, palonsuoja-aineet ja hormonit tuhoutuvat termisessä käsittelyssä. Lopputuotetuhka sisältää fosforin ja kaliumin lisäksi myös muita ravinteita, kuten kalsiumia, magnesiumia, booria, rautaa, sinkkiä, kuparia ja mangaania. Tuhkaa syntyy noin 9 % lietteen määrästä. Tuhkaa voidaan käyttää suoraan metsälannoitteena, tulevaisuudessa ehkä myös peltolannoitteena. Ravinteiden lisäksi PAKU-tekniikassa hyödynnetään myös yhdyskuntalietteen sisältämä energia. Lämpöenergiaa syntyy noin 1 MWh / lietetonni. PAKU-tekniologiassa materiaali käy PAKU-kiertomassakuivurissa 110°C:ssa ja PAKU-reaktorissa (850°C). PAKU-prosessi on esitetty kuvassa 5. (Laasonen 2020)



Kuva 5. Yksinkertaistettu kuvaus PAKU-tekniologiasta (Laasonen 2020)

2. Toteutetut kokeet

2.1 Syksyn 2022 struviitin pienimuotoisemmat saostuskokeet

Syksyllä 2022 toteutettiin pienimuotoinen kaksiosainen koesarja. Ensin tiivistämöllä havaittu fosforin vapautuminen todennettiin eli jätevesilietettä vanhennettiin kokeellisesti, tavoitteena vapauttaa lietteeseen sitoutunut fosfori vesifaasiin. Vanhentamisaika oli kaksi viikkoa. Kun fosfori oli rikastunut vesifaasiin, se saostettiin reaktorissa struviitiksi magnesiumin ja typhen lisäyksellä. Muodostunut struviitti erotettiin ja pestiin saostuslaitteistossa. Lopuksi struviitin laatu analysoitiin.

Taustaa

Huittisten jätevedenpuhdistamon prosessia ajetaan osan vuodesta BioP-prosessina, jolloin fosfori sitoutuu biologisesti jätevesilietteeseen puhdistamon biologisessa prosessissa ja kemikaalin käyttö vältetään

ajoittain lähes kokonaan. Kun fosfori on sitoutunut lietteeseen biologisesti, se on paremmin erotettavissa ja hyödynnettävissä myöhemmässä vaiheessa esimerkiksi jatkojalostamalla lietteestä struviittia.

BioP-prosessin aikana havaittiin puhdistamon tiivistämöllä fosforin vapautumista rejektiveteen viiveen seurauksena. Ilmiö on haitallinen, koska vapautunut fosfori kulkeutuu eteenpäin prosessissa edelleen purkuveteen. Tällöin on lisättävä kemikaalia jälkisaostukseen, jolla varmistetaan laitokselta lähtevän purkuveden lupamääräysten mukainen fosforipitoisuus. Fosforin vapautumista voisi kuitenkin hyödyntää laitoksella, mikäli sen voisi saostaa liukoisessa muodossa suoraan tiivistämön rejektivedestä struviitiksi.

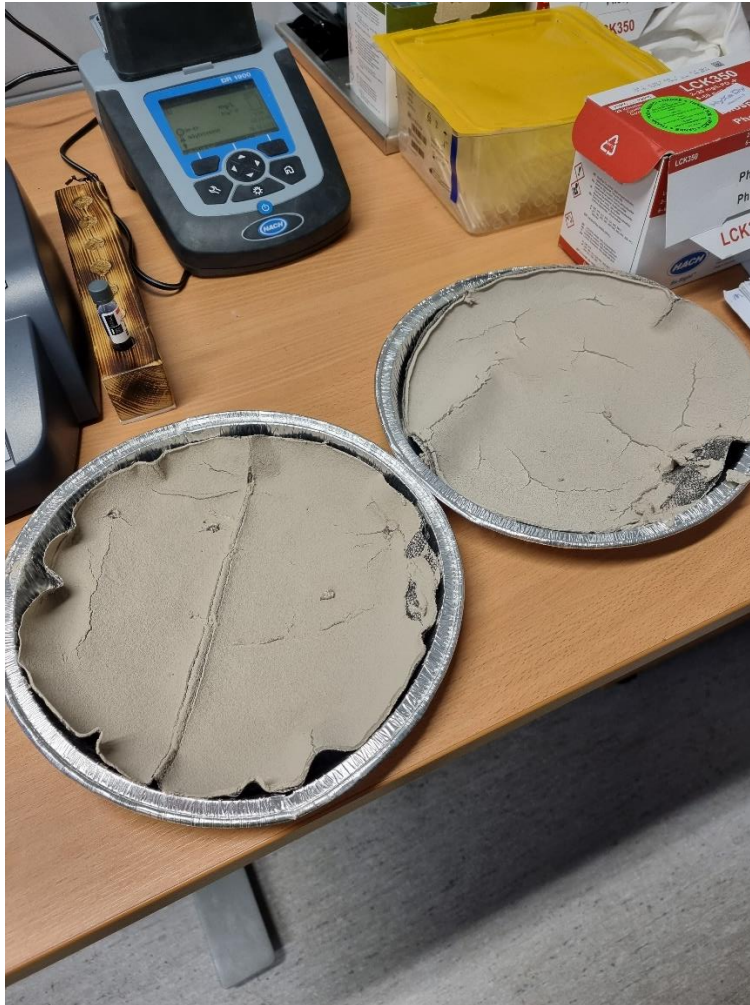
Koeajojen suoritus

Osa 1

Koeajoihin kerättiin Huittisten jätevedenpuhdistamolta palautuslietettä kaksi IBC-kontillista eli noin 2000 litraa. Tiivistämöissä tapahtuvaa fosforin vapautumista yritettiin simuloida vanhentamiskokeella. Koeajon kesto oli kesto 39 vrk. Lietteestä mitattiin liukoista fosforia, typpeä, COD:tä ja pH:ta.

Osa 2

Vanhentamiskokeen päätyttyä tehtiin struviitin talteenottokoe, jossa jatkettiin kahden 1 000 l:n palautusliete kontillisen käsittelyä. Kun liete ei laskeutunut ja nestefaasi erottunut, kuten oletettiin, lisättiin kumpaankin konttiin puhdistamolla käytössä olevaa Kemiran Superfloc C496 HMW-polymeeriä ja liete laitettiin lieriön muotoiseen reaktoriin laskeutumaan. Nestefaasia saatiin talteen noin yksi IBC-kontillinen. Struviitin talteenottokoe tehtiin siihen tarkoitukseen sopivalla pilot-laitteistolla. Laitteistoon kuului sekoittimella varustettu reaktori sekä saostuslaitteisto. Vanhennuskokeesta saadusta liuoksesta saostettiin ensimmäiset kolme 46 litran erää 151 g:la 27 %:sta magnesiumsulfaattiliuosta ja loput 9 erää 110 g:lla 53 %:sta magnesiumhydroksidia, sekä lisättiin typen lähteeksi 2,4 g ammoniumsulfaattia. pH säädettiin laimealla NaOH-liuoksella tasolle 9. Lietettä sekoitettiin vähintään 3 tuntia ja sen annettiin laskeutua vähintään yön yli, jonka jälkeen neste suodatettiin ja saatu sakka kuivattiin 40°C-asteisessa uunissa. Talteenottokokeeseen käytetyssä hallissa oli kokeiden aikana noin 10–15°C lämmintä.



Kuva 6. Suodatettu ja uunissa (40°C) kuivattu sakka.

2.2 Struviitin kiteytyksen pilot-laitteisto

Projektissa ei löytynyt valmiista koeajolaitteistoa struviitin pilot-mittakaavaiseen valmistukseen, joten laitteisto suunniteltiin ja hankittiin ostopalveluna. Laitteiston suunnittelijaksi valittiin ainoan tarjouksen jättänyt Sweco Oy ja laitteiston suunnittelu valmistui 4/2023. Laitteiston kokoaminen ja asennus kilpailutettiin suunnitelman pohjalta 5/2023, josta saatiin yksi tarjouspyynnön mukainen tarjous, joten työn suorittajaksi valikoitui ETH Group. Laitteiston asennus saatiin päätökseen 11/2023, jonka jälkeen aloitettiin laitteiston koetustaus ja käynnistys. Kuvassa 7 on esitetty laitteisto Huittisten Puhdistamolle asennettuna. Laitteisto koostuu korkeasta lietteen vanhennussäiliöstä, IBC-kontista lietteen laskeutukseen biopolymeerillä tai ilman, hiekkasuodattimesta nestejakeen puhdistukseen ja kiteytin struviitin saostukseen. Hankkeen aikana havaittiin tarve struviitin painesuodattimelle, jollainen vuokrattiin erikseen.

Varsinaiset struviitin kiteytyksen koeajot käynnistettiin 11/2023 BioP-ajojen ollessa käynnissä. Koeajojen aikana keskityttiin laitteiston operoinnin optimoimiseen, struviitin kiteytymisen optimoimiseen, suodatusmenetelmien kehitykseen ja palautuslietteen vanhentamisen nopeuttamiseen. Ensimmäisessä koeajossa yhdestä 1000 litran erästä valmistui struviittia, mutta koko määrää ei saatu talteen, koska nestejakeen ja struviitin erotus oli haasteellista. Hankittu suodatinpussi tukkeutui nopeasti ja vain osa struviitista saatiin talteen. Toisen koeajon aikana huomattiin, että lietteen liuenneen fosforin pitoisuus oli

laskenut, sillä fosforinsaostuskemikaaleja oli otettu käyttöön tulvien vuoksi. Täten vanhentetun nestejakeen fosforipitoisuus oli jo liian alhaalla struviitin kiteytykseen eli alle 70 mg/l.



Kuva 7. Struviitin kiteytyksen pilot-laitteisto. Vasemmalla takana lietteen vanhennussäiliö, vasemmalla edessä IBC-kontti lietteen laskeutukseen, oikealla edessä hiekkasuodatin ja oikealla takana kiteytin.

Struviittikiteytyksen pilot-kokeisiin kuuluvan vanhennuksen toimivuus vaihteli, koska palautuslietteen sakeus ja fosforipitoisuus vaihtelee puhdistamolle saapuvan jäteveden koostumuksen mukaan. Kesällä pilot-kokeiden alkaessa, liete on laihempaa kuin BioP-prosessia lopettaessa loppusyksystä. Tämä vaikutti pilot-laitteistolla kiteytetyn struviitin puhtauden lisäksi myös polymeeritestaukseen.

2.3 Palautuslietteen vanhennuskokeet

Hankkeessa toteutettiin palautuslietteen vanhennuskokeet sokerilla, melassilla ja etikkahapolla. (Mikola 2023) Alun jälkeen kokeissa ei havaittu merkittävää eroa eri lisäaineiden kesken. Etikkahappolisäyksellinen liete laskeutui parhaiten ja melassilisäyksellinen huonoiten. Useamman lisäyksen vaikutusta ravinteiden vapautumiseen olisi ollut mielekästä testata. Rajoitetun ajan ja resurssien vuoksi toista testikertaa ei kuitenkaan ehditty toteuttaa. Myös juurikasleikkeen hyödyntämistä lietteen vanhennuksessa oli suunniteltu, mutta koetta ei toteutettu, sillä sen kiinteän organisen aineksen suuri pitoisuus estää hyödyntämisen todellisessa prosessissa.

Myös ultraäänen vaikutusta palautuslietteen fosforin vapautumiseen testattiin (Xie & Liu 2011). Kuvassa 8 on esitetty Virtain puhdistamon PIPPURI-hankkeessa hankittu ultraäänilaitteisto, jota saatiin käyttää lietteen vanhennuksen testaamiseen.



Kuva 8. Ultraäänilaitteisto Virtain jätevedenpuhdistamolla. Edessä alhaalla Huittisten puhdistamolta tuotu palautuslietekonkti ja yläpuolella varoitusteipein merkitty ultraäänilaitte. Kuva: Julia Pihlavisto-Hakala.

2.4 Biopolymeerit ja polymeerit

Biopolymeerien kuppikokeissa (2023) kokeiltiin Haarlan tanniinipohjaista HTH 25 biopolymeeriä, sekä kahta eri kitosaani-laatua, viskositeeteilla 5–20 mPa·s ja 200–600 mPa·s. Koska kitosaanit eivät liukene veteen, ne liuotettiin ensin 0,1 molaariseen suolahappoon lämmittämällä kahden tunnin ajan, minkä jälkeen lisättiin vettä niihin, että kitosaanin pitoisuus oli 1 %. Suurempiviskositeettinen kitosaani ei liennut suolahappoon kunnolla, mutta sen testaaminen oli mahdollista. Biopolymeereistä testattiin niiden fosforinpoistokykyä sekä vaikutusta lietteen laskeutumiseen. Huittisten puhdistamon vanhennettua

palautuslietettä otettiin 2 dl, johon lisättiin 1 ml biopolymeeriä, sekoitettiin hyvin viiden minuutin ajan ja annettiin seistä viisi minuuttia.

Hankkeen aikana testattiin biopolymeerien lisäksi erilaisia saatavilla olevia perinteisiä synteettisiä hiilipohjaisia polymeerejä, niin jätevedenpuhdistamon palautuslietteen laskeuttamiseen kuin Emomyllyn rejektin flokkaamiseen ja laskeuttamiseen. Tulokset on esitetty kappaleessa 3.4.

2.5 Magnesiumin fosforinsaostuskokeet

Hankkeen tavoitteena oli tarkastella myös vaihtoehtoisia fosforin saostusmenetelmiä. Keväällä 2023 jatkettiin jo aiemmassa SATA-Ravinne-hankkeessa tehtyjä kokeita magnesiumin hyödyntämisessä fosforin saostajana ilman, että tavoitellaan struviitin muodostusta. Fosforinsaostamista kokeiltiin vertailukemikaaleilla kaupallisella MgO:lla, MgCO₃:lla sekä Berner Chemicalsin sivuvirralla Mg-kakulla. Tulokset on esitetty kappaleessa 3.5.

2.6 Magnesiumhydroksidin biokaasulaituskokeet

Magnesiumhydroksidilla sanotaan olevan positiivisia vaikutuksia biokaasulaitosprosessiin. Jotkut myyjät mm. väittävät, että se lisää biokaasuntuottoa, vähentää syntyvän rikkivedyn määrää, vähentää liukoisien fosforin määrää ja TS (kokonaiskuiva-aine), VS (haihtuva kuiva-aine), TCOD (kemiallinen hapenkulutus) ja SCOD (liukoinen kemiallinen hapenkulutus) määrä vähenee. Magnesiumin syöttö biokaasulaitosprosessiin voisi myös edesauttaa struviitin saostamista esimerkiksi mädätteen nestejakeesta.

Keväällä 2024 hankkeessa teetettiin Hämeen ammattikorkeakoululla (HAMK) magnesiumhydroksidin laboratoriomittakaavan biokaasulaituskokeet. Kokeet toteutettiin Gasumin Huittisten biokaasulaitoksen hygienisoidusta lietenäytteestä, joka oli otettu prosessista ennen itse mädätystä, mesofiilisesta lämpötilasta 35–38°C. Huittisten biokaasulaitos käsittelee useamman kunnan ja kaupungin puhdistamolietteitä, paikallisten sikaloiden lietteitä sekä elintarviketeollisuuden lietemäisiä sivuvirtoja. Kokeet olivat panoskokeita 21 vuorokauden viipymällä. Berner Chemicalsin magnesiumhydroksidi saosti liukoista fosforia selvästi 0-näytteeseen verrattuna, mutta muihin väitteisiin tällä magnesiumhydroksidilla ei ollut vaikutusta. HAMK:n raportti on luettavissa [tästä](#).

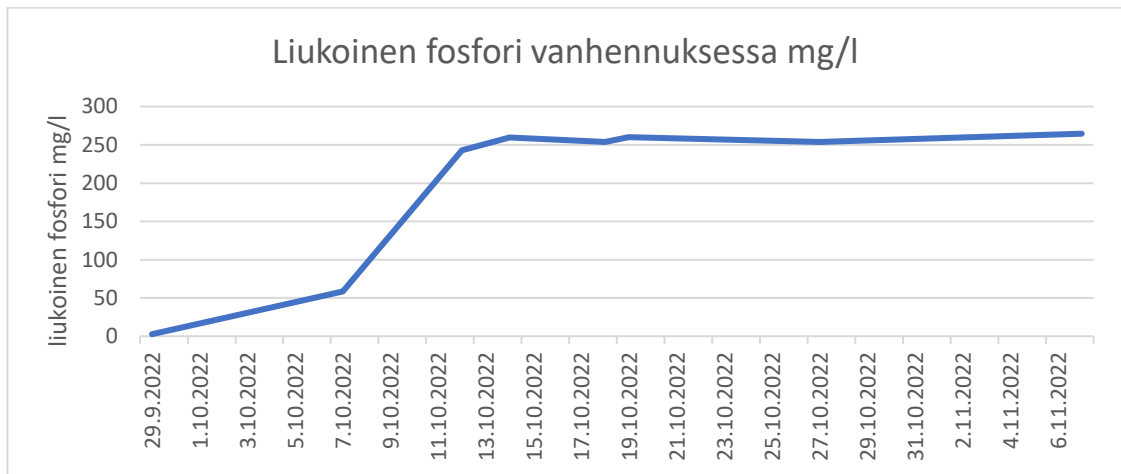
2.7 Struviitin sähkökemiallinen saostus

Hankkeessa teetettiin ostopalveluna Oulun yliopistolla laboratoriomittakaavan testit struviitin sähkökemiallisesta saostuksesta. Saostuskokeissa fosfaatti-ioni väheni Huittisten Puhdistamon palautuslietteestä erotetusta nestefaasista 90–99 % eri koeolosuhteilla. Nämä tulokset ovat samansuuntaisia kuin Huittisten puhdistamon pilot-kokeissa saadut ortofosfaatin vähenemät. Moolisuhteet Oulun yliopiston testeissä olivat Mg:P 1:1 tai 1,6:1. Lähes puhdasta struviittisakkaa, jossa struviitin pitoisuus vaihteli 96,6–100 % välillä, saatiin noin 0,5 g/l:sta nestettä. Oulun yliopiston raportti löytyy täältä: [Sähkökemiallinen saostus](#).

3. Tulokset

3.1. Syksyn 2022 struviitin pienimuotoisemmat saostuskokeet

Lietteen vanhennuskokeista voitiin nähdä, että biologinen palautusliete vapauttaa fosforia hapettomissa olosuhteissa. Nestejakeen fosforipitoisuus kokeen alussa oli 2,68 mg/l ja kokeen lopussa 265 mg/l. Koe osoitti, että fosforia vapautuu runsaasti nestefaasiin. Fosfori vapautui vesifaasiin kahdessa viikossa, kuten kuva 9 osoittaa.



Kuva 9. Liukoinen fosfori nestefaasissa vanhennuksessa. Kokeiden kesto 39 vrk.

3.1.1 Lietteen laskeutusta testattiin eri polymeereillä

Oletuksena oli, että lietettä vanhentaessa liete painuu pohjalle ja nestefaasi nousee pintaan. Näin ei kuitenkaan selkeästi tapahtunut, joten lietteen erottamiseksi kokeiltiin laboratoriomittakaavassa laskeuttaa lietettä erilaisilla polymeereillä ja biopolymeereillä. Käytössä olleita polymeerejä olivat: kationiset Suproflocc, Superfloc 492 HMW, Superfloc C496 HMW, Superflocin nonioninen N-100, Suprokemin anioniset A32.5, D35, A130, DF270 ja A25, Superfloc C494HMW, SNF Finlandin kationiset FO 4290 SH, FO 4350 SH, FO 4440 SH ja FO 4490 SH, sekä biopolymeerejä: Betulium Xylocel, Vodanordic-PA17.5.2017 polyamiini, Chemigaten kationiset perunapohjaiset tärkkelyspolymeerit PrimePHASE 3525, PrimePHASE 3501, PrimePHASE 3545 ja PrimePHASE 2545C. Polymeeriä lisättiin desiiin palautuslietettä noin 1 ml, sekoitettiin, kunnes flokkulaatiota havaittiin ja annettiin laskeutua. Polymeerien toimivuudessa havaittiin vaihtelua, jotkut polymeerit eivät laskeuttaneet lietettä lainkaan, kun taas toiset laskeuttivat lietettä vähäisissä määrin. Nonioniset, anioniset polymeerit ja biopolymeerit eivät laskeuttaneet lietettä juuri ollenkaan, mutta kationiset laskeuttivat. Palautusliete oli suhteellisen sakeaa, eli tämä vaikutti osaltaan kiintoaineen laskeutumiseen. Kuvassa 10 on esitetty parhaiten palautuslietteessä toimineita polymeerejä.



Kuva 10. Parhaiten toimineet polymeerit Suproflocc, Superfloc C496HMW, Superfloc C494HMW, FO 4290 SH, FO 4350 SH, FO 4440 SH ja FO 4490 SH laskeutuksen jälkeen sakeassa palautuslietteessä.

3.1.2 Haitallisten aineiden pitoisuudet struviittisakassa eivät ylittyneet saavikokeissa

Pienimuotoisissa saavikokeissa tyypeä lisättiin suhteessa 1,01 fosforiin kaikissa kokeissa ja magnesiumhydroksidia suhteessa 2,5 fosforiin niissä erissä, jossa saostuksessa hyödynnettiin yksinomaan magnesiumhydroksidia. Ortofosfaattipitoisuus väheni liuoksesta keskimääräisesti 95,4 % ja kokonaistyyppi 74,8 %. Yhdestä 1 000 litran IBC-kontillisesta lietettä sakkaa saatiin noin 2 kiloa.

Ensimmäiset kaksi erää, joissa käytettiin fosforin saostukseen magnesiumsulfaattia ja suurempaa NaOH-annosta olivat visuaalisesti arvioiden likaisempia (saanto 260 g/92 L). Puhtaampaa sakkaa saatiin magnesiumhydroksidilla ja vähäisemmällä NaOH-annoksella seuraavilla 10 erällä, jolloin talteen saadun puhtaamman sakan määrä oli noin 780 g/460 L. Haasteena kokeissa oli liete, jota ei saatu täysin erotettua ylitteestä. Tämän parantamiseksi puolesta välissä kokeita otettiin käyttöön noin 19 cm korkuinen hiekkasuodatuspatja. Hiekkasuodatus vähensi kemiallista hapenkulutusta (COD) poistamalla orgaanisia aineita, mutta COD-pitoisuuden muutoksen arviointi oli haastavaa alkuperäisen lietteen suurten COD-pitoisuuksien vaihteluvälien vuoksi. Lietteiden heterogeenisyys vaikutti mittaus tuloksiin ja COD:n määrä kontissa vaihteli välillä 607–15 550 mg/l.

Taulukosta 4 nähdään, että minkään MMM:n kansallisen lannoitelainsäädännön haitallisen aineen enimmäispitoisuus ei ylittynyt struviittikokeista talteenotetussa sakassa. Huittisten Puhdistamolla muodostuva liete ei siis sisällä sellaisia pitoisuuksia haitta-aineita, että se vaikuttaisi talteenotetun struviitin käyttöön lannoitteena.

Taulukko 4. Saavikokeiden struviittisakkojen analyysituloksia ja MMM:n raja-arvot yksikössä mg/kg ka.

	MgSO ₄ ja suuri annos NaOH:ia	Mg(OH) ₂ ja pienempi annos NaOH:ia	Raja-arvot*
Ba	<10	<10	
Na	175	77	
K	8 952	4 906	
Ca	4 792	5 707	
Mg	106 248	170 469	
Mn	141	166	
Fe	5 887	1 933	
Cu	23	6	600
Zn	38	17	1500
Co	<1	<1	
Cr	6	9	300
Ni	1	1	70
P	114 097	95 300	
Al	1 023	439	
S	1 160	205	
Pb	9	40	100
Cd	<0,01	0	1,5
As	1	3	25
Sn	2	2	
Ag	1	1	
Hg	<0,1	<0,1	1

*<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2023/20230964> kohta 1C1. EPÄORGAANINEN PÄÄRAVINNELANNOITE

3.1.3 Pienimuotoisempien saavikokeiden struviitin sakka-analyysit ja haitta-aineanalyysi

Kahdessa testatusta näytteestä havaittiin yleisesti vain vähäinen määrä haitta-aineita. Magnesiumsulfaatilla saostetusta näytteestä havaittiin pääosin korkeampia pitoisuuksia haitta-aineita, kuin magnesiumhydroksidilla saostetusta struviitista. Yhteensä havaittiin 10:tä eri epäpuhtautta ja 23 aineenvaihduntatuotetta. 16 rasvahapon havaitseminen näytteistä osoittaa, että rasvahapot sitoutuvat hyvin struviittiin. Keskeiset tulokset esitetään tässä lyhyesti ja tarkemmin [Renotechin raportissa](#).

Molemmilla magnesiumsulfaatilla sekä magnesiumhydroksidilla saostetussa struviittinäytteessä struviittia oli 90 %, magnesiumhydroksidia 4 % ja hiiltä 4 % massasta. Pelkästään magnesiumhydroksidilla saostetussa struviittinäytteessä puolestaan struviittia oli 75–76 %, magnesiumhydroksidia 23 % ja hiiltä 1 %. Ylimääräinen magnesiumhydroksidin annostelu johti sen liukenemattomuuteen sekä kertymiseen molempiin sakkoihin ja pH:n nostaminen edisti sen saostumista, sillä magnesiumhydroksidi saostuu pH:n ollessa yli 9. Lisäksi reagoidessaan emäksisen yhdisteen kanssa magnesiumsulfaatti muodostuu magnesiumhydroksidiksi. Magnesiumsulfaatilla saostetussa näytteessä oli myös enemmän lietettä mikä osaltaan lisäsi haitta-aineiden määrää näytteessä.

Pyrolyysin (He-atmosfääri) antamat kemiallisten yhdisteiden komponentit analysoitiin kaasukromatografia-massaspektrometrilla (GC-MS) ja vain magnesiumsulfaatilla saostetusta näytteestä löydettiin analysoitavia komponentteja. Magnesiumsulfaatilla saostetun näytteen Py-GC-MS-määrittämisessä löytynyt piikki 40, heksaanidioiinihapon bis(2-etyyliheksyyli) ester, voi kertoa esimerkiksi muovinpehmentysaineen tai voiteluöljyn jäämästä. Piikki 41 eli 1,2-bentseenidikarboksyylihapon dioktyyliesteri kertoo ftalaatista, eli muovin pehmittimenä, liuottimena tai stabilointiaineena käytetystä yhdisteestä. On merkillepantavaa, että näitä ei löytynyt magnesiumhydroksidilla saostetusta näytteestä. Saostuskemikaalin vaikutusta haitta-aineiden liukenemiseen ja saostumiseen tulee tutkia tarkemmin.

Struviitin sisältämiä haitta-aineita selvitettiin nestekromatografia-massaspektrometrilla eli LC-MS-analyysillä. Molemmista näytteistä löytyi haitta-aineita, joskin magnesiumsulfaatilla saostetusta näytteestä löytyi useampia haitta-aineita ja yleisesti ottaen korkeammassa pitoisuuksissa.

Molemmista struviittinäytteistä havaittiin PFAS-yhdisteitä, antibioottina käytettyä erytromysiiniä sekä hyönteisten karkottamiseen tarkoitettua dietylitoluamideja. Magnesiumsulfaatilla saostetusta näytteestä löytyi lisäksi verenpaine- ja turvotuslääkkeen hydroklooritiatsidin jäämiä. Hormonivalmisteiden ja monien muiden lääkeaineiden jäämiä ei havaittu kummastakaan näytteestä.

3.2. Struviitin kiteytyksen pilot-kokeet ja struviittianalyysit

Syksyllä 2023 tehtiin ensimmäinen erä struviittia pilot-laitteistolla. Erään otettiin ¼ osa palautuslietettä ja loput fosforipitoisuudeltaan laihemmasta altaasta. Polymeeriä ei syötetty, vaan lietteen annettiin laskeutua luonnollisesti. Lisäaineina syötettiin magnesiumhydroksidia, ammoniumsulfaattia ja lipeää, jolla pH nostettiin 9:ään. Lähtötilanteessa erän liukoinen fosforipitoisuus oli 85,3 mg/l ja prosessin aikana fosforia poistui nestejakeesta 91,9 %. Seuraavien erien aikana vuonna 2023 saostuskemikaalien syöttö oli aloitettu, joten palautuslietteen fosforipitoisuus oli alle 50 mg/l eikä struviittia täten saatu kiteytettyä. Kirjallisuudessa struviitinsaostukseen vaadituksi fosforipitoisuudeksi on esitetty 70 mg/l.

Palautuslietteen pilot-kokeita jatkettiin vuonna 2024 erilaisilla magnesiumin ja typen lähteillä sekä erilaisilla Mg:P:N-suhteilla. Lietteen laskeuttamista IBC-kontissa testattiin muutamilla eri polymeereillä. Pilotmittakaavassa polymeerien syöttöä arvioitiin aiempien kokeiden perusteella ja annosteltiin käsin. Pilotmittakaavasta teolliseen mittakaavaan siirryttäessä tulee polymeerien käyttömääriä ja syöttöä optimoida, jotta ylisyöttö vältetään. Taulukossa 5 on esitelty yhteenvedon hankkeen aikana pilot-laitteistolla tehdyt kokeet, joissa struviittia saatiin kiteytettyä.

Taulukko 5. Toteutetut koeajot pilot-laitteistolla

eränro	jae	polymeeri	magnesium		typpi		sakka
				Mg:P		N:P	
2023							
ERÄ1	1/4 palautuslietettä	-	Mg(OH) ₂	3,5	ammoniumsulfaatti	1,6	saatiin
2024							
ERÄ5	palautusliete	biopolymeeri	Mg(OH) ₂	2,5	ei typentarvetta	-	lietettä seassa
ERÄ6	palautusliete	Kemira 496	Mg(OH) ₂	2,5	ei typentarvetta	-	205 g, lietettä seassa
ERÄ7	palautusliete	Suprofloc DPS	MgSO ₄	1,7	ammoniumsulfaatti	2	115 g, suht puhdasta
ERÄ8	palautusliete	Suprofloc DPS	MgSO ₄	1,7	ammoniakkivesi	2	92g
ERÄ9	palautusliete	Suprofloc DPS	Mg(OH) ₂	1	ei typentarvetta	-	vajaa 100 g, suht puhdasta
ERÄ10	palautusliete	Suprofloc DPS	Mg-kakku (hienonnettu)	2	ei typentarvetta	-	rauta värjäsi
ERÄ11	palautusliete	Suprofloc DPS	MgO (karkea)	2	ei typentarvetta	-	suodatusaasteita, Mg ei liuennut täysin

Pilot-kokeissa ortofosfaatti väheni nestejakeesta keskimäärin 91,9 % ja kokonaistyyppi 36,3 %. Saavikokeisiin verrattuna kokonaistypen määrä nestejakeessa väheni vähemmän, sillä pilot-laitteistolla tehdyissä kokeissa tyyppiä lisättiin suhteessa enemmän.

Taulukossa 6 esitetään Maa- ja metsätalousministeriön asetuksen 964/2023 luokan 1C1 mukaiset haitallisten aineiden pitoisuudet sekä hankkeessa analysoitujen struviittinäytteiden vastaavat pitoisuudet. Struviittisakkanäytteet analysoitiin Oulun yliopistolla ICP-OES (induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissio -spektroskopia) -tekniikalla. Ainoastaan ensimmäisessä erässä nikkelin määrä struviitissa ylitti MMM:n lannoiteasetuksen raja-arvot. Tämä johtui todennäköisesti laitteiston hitsausaumoista, joista käytön alkuvaiheessa oli liuennut nikkeliä lietteeseen. Huittisten Puhdistamolla nikkelin määrä jätevedessä ja lietteessä ei ylitä raja-arvoja eikä aiemmissa struviittikiteytyksen laboratorio- ja saavikokeissa nikkeliä ole havaittu vastaavina pitoisuuksina, joten voidaan olettaa kyseessä olevan laitteiston käyttöönottoon liittyvä yksittäistapaus. Nikkelin vapautumista ei tapahtunut enää seuraavissa koeajoissa. Myös kromia oli ensimmäisessä erässä paljon, muttei yli raja-arvojen. Erä10 (mg-kakku) ja erä11 (MgO karkea) sisälsivät hieman enemmän haitta-aineita (arseni, kromi, kupari ja sinkki) kuin muut erät. Myös erissä 6 (Mg(OH)₂) ja 8 (MgSO₄) oli vähän enemmän kuparia ja sinkkiä.

Taulukko 6. MMM:n asetuksen lannoitevalmisteista 964/2023 luokan 1C1. Epäorgaaniset pääravinnelannoitteet haitallisten aineiden enimmäispitoisuudet sekä pilot-kokeiden analysoitujen struviittinäytteiden haitallisten aineiden pitoisuudet.

Haitalliset aineet	As	Hg	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Enimmäispitoisuus mg/kg kuiva-ainetta	40	1	1,5	300	600	100	70	1500
Erä1	0,806	ei mitattu	0,039	220	17,3	0,582	148	17,5
Erä6	1,08	0,07	0,07	5,27	41,6	4,36	0,96	61,3
Erä7	0,34	<0,04	0,02	2,25	11	2,04	0,31	16,8
Erä8	0,8	<0,04	0,04	2,54	22,8	2,03	0,5	31,9
Erä9	<1,25	ei mitattu	<0,048	1,89	12,1	0,423	2,01	20,3
Erä10	4,8	ei mitattu	0,087	13,5	22	10,6	11,4	55,5
Erä11	3,19	ei mitattu	0,097	8,23	43,6	5,17	7,55	71,1

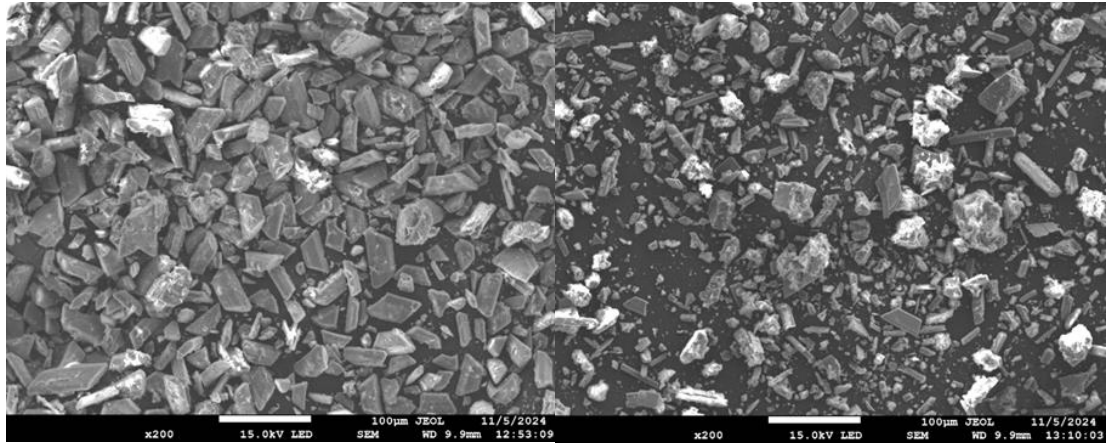
Taulukossa 7 on esitetty näytteistä analysoidut alkuainepitoisuudet sekä struviitin saanto. Struviittisakkoihin puhdasta struviittia saatiin 65,5–96,8 % riippuen käytetystä magnesiumin lähteestä. Magnesiumin lähteenä magnesiumhydroksidin ja magnesiumsulfaatin välillä ei ollut oleellisia eroja. Mg-kakulla (Berner Chemicalsin magnesiumpitoinen sivuvirta) huonoin struviitin saanto johtui luultavasti mg-kakun sisältämistä liukenemattomista aineista. Loppu sakoista oli pääosin reagoimatonta magnesiumlähdettä ja hiiltä eli lietteen jäämiä. Hiilen määrän vaihtelu johtui lähinnä lietteen laskeutuksen onnistumisesta ja lietteen laatuvaihteluista. Tuloksia on esitetty tarkemmin kolmessa Oulun yliopiston raportissa erikseen [erän1](#), [erien 6–8](#) ja [erien 9–11](#) osalta.

Taulukko7. Pilot-laitteiston analysoitujen erien struviitti- ja hiilipitoisuudet, sekä muita asiaan liittyviä huomioita.

Erä	Mg-lähde	Mg:P	typpi	N:P	struviittia (XRF)	Mg(OH) ₂ (XRD)	hiiltä (alkuaineanalyysi)	HUOM
1	Mg(OH) ₂	3,5	amm.sulf	1,6	94,32 %	5,80 %	3,50 %	
6	Mg(OH) ₂	2,5	-		94,49 %	6,10 %	4,56 %	
7	MgSO ₄	1,7	amm.sulf	2	96,62 %		1,14 %	
8	MgSO ₄	1,7	amm.vesi	2	95,77 %		2,89 %	
9	Mg(OH) ₂	1	-		96,76 %		1,34 %	
10	Mg-kakku	2	-		65,51 %		5,44 %	rikkiä 3,3%, useita analysiomattomia yhdisteitä sisältäen mm. piitä, rautaa, kalsiumia ja rikkiä
11	MgO (karkea)	2	-		83,04 %		8,30 %	useita analysiomattomia yhdisteitä sisältäen mm. piitä, rautaa, kalsiumia ja rikkiä

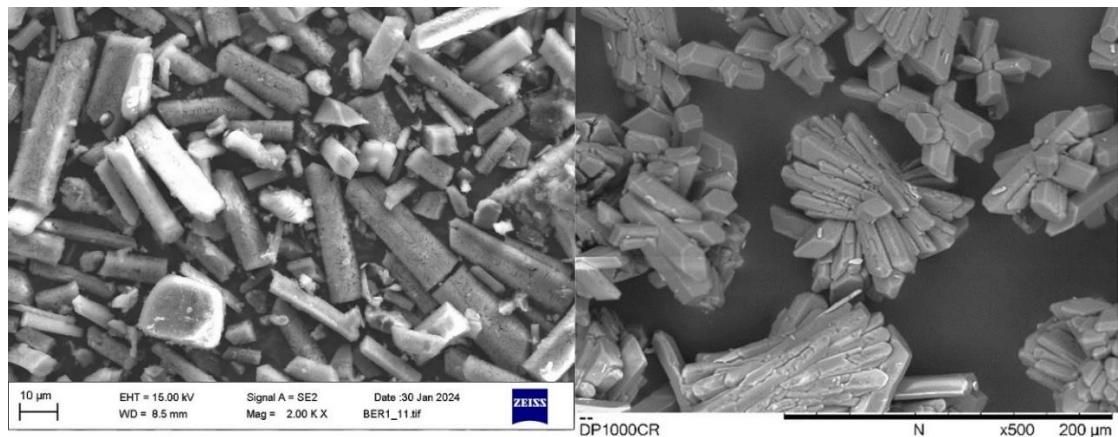
Eristä teetettiin myös pyyhkäiselektronimikroskooppikuvia. Erien 9 ja 10 kuvat on esitetty kuvassa 11. Vasemmalla SEM-kuva erästä 9 ja oikealla erästä 10 samansuuruisista suurennoksista. Erä 9 saostettiin

magnesiumhydroksidilla ja puhdasta struviittia näytteestä oli 96,8 %. Erä 10 saostettiin Berner Chemicalsin tehtaan kiertotaloussakalla, josta puhdasta struviittia saatiin 65,5 %. Enemmän puhdasta struviittia sisältävästä erästä 9 otetusta SEM-kuvasta on havaittavissa selkeästi suurempia struviittikiteitä.



Kuva 11. Vasemmalla pyyhkäiselektronimikroskooppikuva erästä 9 ja oikealla erästä 10 samansuuruisesta suurennoksesta.

Struviittikiteitä ei saatu kasautumaan agglomeraateiksi, kuten kirjallisuudessa ja kuvassa 12 on esitetty. Kasautumista voisi saada aikaan käyttämällä siemenkiteitä, joita ei tässä hankkeessa ehditty testata. Struviittisakkojen agglomeraatio suuremmiksi flokeiksi myös koagulanttien ja/tai flokkulanttien avulla on mahdollista. Kationinen polymeeri, kuten polyDADMAC (polydiallyylimetyyliammoniumkloridi), joka toimii parhaiten pH ollessa 9, voisi olla sopiva vaihtoehto. Sen hyödyntämistä lannoitetuotteessa ei toistaiseksi ole tutkittu tarpeeksi eikä sen biohajoavuudesta ja ympäristövaikutuksista maaperässä ei ole tarkkaa tietoa. (Le Corre et al. 2007)



Kuva 12. Vasemmalla Oulun yliopiston analyyseistä saatu SEM (pyyhkäiselektronimikroskopia) -kuva kiteytetystä struviitista pilot-laitteistolta (erä1). Oikealla SEM-kuva struviitista kirjallisuudesta, VWR:ltä ostetusta näytteestä (Bianchi et al. 2020).

Haitta-aineanalyyseissä tutkittiin kahta pilot-laitteistolla kiteytettyä struviittierää. Toinen oli saostettu käyttäen magnesiuminlähteenä magnesiumhydroksidia ja toinen magnesiumsulfaattia. Molemmista näytteistä löytyi useita per- ja polyfluorattuja alkyylit (PFAS) -yhdisteitä matalissa pitoisuuksissa. Analyysissä tutkittiin useita aineita, mm. lääkeaine diklofenaakkia löytyi molemmista näytteistä, mutta yleistä ibuprofeenia ei kummastakaan. Estrogeeni-hormonijäämiä löytyi magnesiumhydroksidilla saostetusta

näytteestä. Molemmista näytteistä löytyi pieniä määriä glyfosaattia, joka on erittäin tehokas rikkakasvien torjunta-aine. Sen pitkäaikainen käyttö sekä mahdolliset ympäristö- ja terveysvaikutukset ovat nostattaneet huolta. Sen tunnetuimpana kaupanimenä on Roundup. Molemmista näytteistä löytyi myös aminometyylifosfonihappoa (AMPA) ja di(2-etyyliheksyyli)ftalaattia (DEHP). AMPA on glyfosaatin hajoamistuote, joka voi kertoa glyfosaatin laajamittaisesta käytöstä ja sen ympäristövaikutuksista. Sen hajoaminen on hidasta, mutta se on vähemmän myrkyllinen kuin glyfosaatti. DEHP taas on muovien pehmitin, joka toimii ympäristöön päästyään hormonitoimintaa häiritsevänä aineena ja voi kertyä ravintoketjuihin. Struviittiin haitta-aineet päätyvät hyödynnettävästä lietteestä. Saostusolosuhteet, pH sekä lipeän lisäys vaikuttavat haitta-aineiden saostumiseen lietteestä struviittiin. Saadut struviittisakat sisälsivät vain vähäisiä määriä haitta-aineita, osa jopa alle lannoitteiden tyypillisten määritysrajojen. Lisää haitta-aineanalyysien tuloksista voi lukea [Renotechin raportista](#).

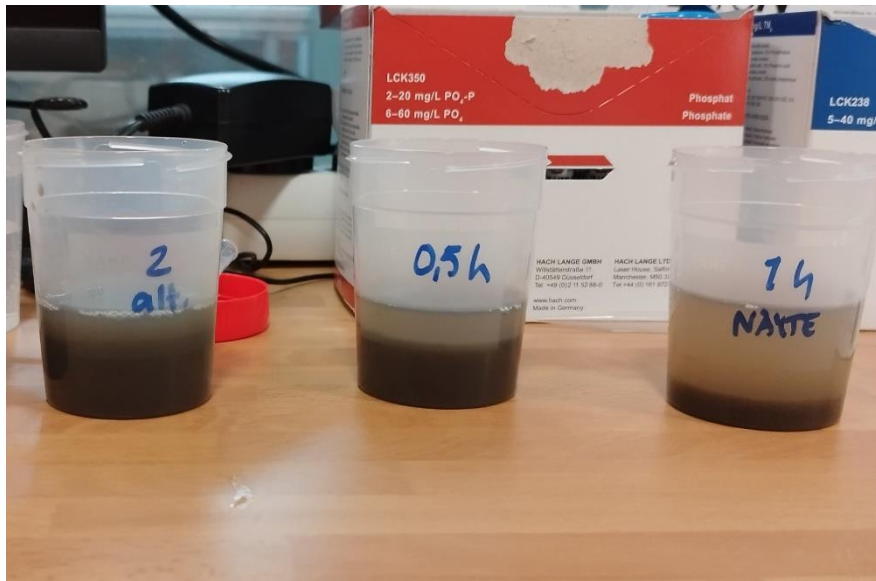
3.3.1 Ultraäänen vaikutus fosforinvapautumiseen

Syksyllä 2024 suoritettiin kolme yhden päivän koeajoa Virtain jätevedenpuhdistamolla. Kaksi ensimmäistä koeajoa olivat oppimiskokemuksia, jossa muun muassa selvitettiin ultraäänikäsitteilyn sopivuus Huittisten puhdistamon palautuslietteen vanhentamiseen sekä etsittiin sopivaa laitteen tehoa käsittelemään varten. Kolmannella koeajokerralla tulokset vertautuivat kirjallisuuden teoriaan. Koeajo toteutettiin ultraäänen käsitteilytaajuudella 20–40 kHz, laitteen tehon ollessa 400 W ja altistusajan 1–6 minuuttia. Kolmannen koeajon tuloksia on esitetty taulukossa 8. Ennen koeajon aloittamista liete oli vanhentunut noin 19 tuntia lietekontissa. 0-näyte otettiin sen jälkeen, kun lietettä oli kierrätetty laitteiston läpi ilman ultraääntä. Altistusnäyte tarkoittaa koko ajan ultraäänikäsitteilyssä olevaa näytettä. Alkutehostus 1 h ja 3 h näytteet otettiin nimensä mukaisen ajan jälkeen sivuun ja niiden annettiin vanheta luonnollisesti. Näin saatiin tietoa eri alkutehostuksen vaikutuksesta mikrobien fosforin vapautukseen. Todennäköisesti typen määrän vaihtelu johtuu näytteiden sisältämän COD:n vaikutuksesta mittaustulokseen.

Taulukko 8. Virtain ultraäänikoeajon 3/3 tulokset. Kaksi viimeistä riviä ovat 5 ja 12 vrk kokeiden aloituksesta, kun altistus oli jo lopetettu.

Altistusaika (min)	0-näyte		altistusnäyte		alkutehostus 1 h altistus		alkutehostus 3 h altistus	
	liuk. P mg/l	kok. N mg/l	liuk. P mg/l	kok. N mg/l	liuk. P mg/l	kok. N mg/l	liuk. P mg/l	kok. N mg/l
0,00	23,1	328,4						
1,50	24,3	alle 100	40,4	408,2				
3,00	29,5	-	51,5	424	50,7	396,2		
4,50	30,9	alle 100	63,7	-	56,5	100,6		
6,00	35,1	-	75,5	442	62,9	-	86,3	472
7,50	37,9	alle 75	82,1	-	70,3	350,85	86	-
9,00	39,7	-	120,4	445,2	77,7	-	99,1	478,5
	109,4	alle 50	201	157,95	188,8	-	208,2	-
	152,8	-	223	-	212,4	110,1	226,05	136,95

Ultraäänellä havaittiin olevan vaikutusta mikrobien fosforin vapauttamiseen. Heti ultraäänikäsitteilyn jälkeen liukoisen fosforin määrä vesifaasissa oli noin 2-kertainen ja joitakin päiviä myöhemmin, kun liete oli lisäksi saanut vanhentunut luonnollisesti, noin 1,5-kertainen käsittelemättömään näytteeseen verrattuna. Optimaaliseen käsittelyaikaan vaikuttaa lietteen laatu, joka vaihtelee käsiteltävän jäteveden mukaan. Tässä kokeessa ei löydetty yhtä oikeaa käsittelyaika. Huomattavaa on, että liian pitkä altistusaika, näissä koeajoissa 7,5–9 minuuttia, hajottaa lietteen niin, että erillistä vesifaasia ei muodostu ja hajonnut kiintoaines haittaa fosforin ja typen mittaamista. Tämä on nähtävissä kuvassa 13, joka on otettu toisen koeajon aikana, jolloin näytteet otettiin 0,5 h kierrätetystä (altistusaika ultraäänelle 45sek) ja 1 h kierrätetystä (altistusaika ultraäänelle 90sek) lietteestä.



Kuva 13. 7,5 minuutin ultraäänikäsittelyn vaikutus palautuslietteeseen. Purkit vasemmalta: 7,5 min käsitelty liete; 0,5 h alkutehostettu liete sekä 1 h alkutehostettu liete. Kuva: Julia Pihlavisto-Hakala.

Jo lyhyellä ultraäänikäsittelyllä saadaan tehostettua fosforin vapautumista lietteestä vesifaasiin. Ultraäänikäsittely voi olla yksi potentiaalinen ratkaisu lietteen vanhentamiseen, joka hankkeessa havaittiin palautuslietteen hyödyntämistä rajoittavaksi tekijäksi. Tutkimuksia jatketaan mahdollisuuksien mukaan jatkohankkeessa sekä suunnitellaan ultraäänien hyödyntämisen mahdollisuuksia suuremman panoskoon tai jatkuvatoimisen struviitin kiteytyksen yhteydessä. Kokeissa ei tutkittu ultraäänikäsittelyn vaikutusta mikrobeihin.

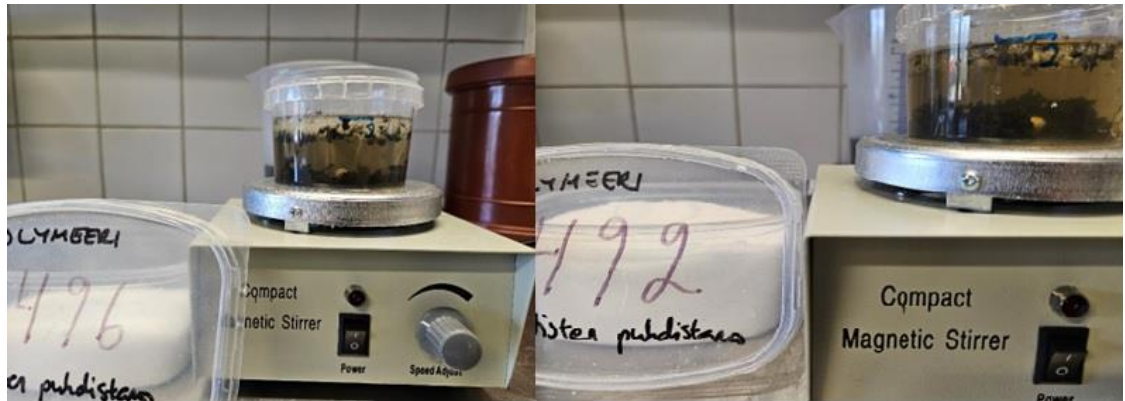
3.3. Biopolymeerikokeet kitosaanilla ja tanniinilla

Biopolymeerien palautuslietteen laskeutus- ja fosforinsaostusominaisuuksista suoritettiin lisäkoee eri biopolymeereillä kuin aiemmin. Kuvassa 14 esitetyt kitosaanit ja Haarlan tanniinipohjainen biopolymeeri laskeuttivat lietettä eivätkä juurikaan poistaneet fosforia. Suurempiviskositeettinen kitosaani poisti fosforista 3 %, pienempiviskositeettinen kitosaani 5 % ja tanniini 16 %. Biopolymeerien haluttiin saostavan fosforia mahdollisimman vähän, sillä se halutaan talteen struviittina. Kitosaanihiutaleet eivät liukene veteen, vaan jotta kitosaanin saa nestemäiseksi ja toimivaksi biopolymeerinä, tulee se liuottaa esim. etikkahappoon tai suolahappoon ja lämmittää. Siksi kitosaaneja ei testattu enää pilottimittakaavassa, sillä niiden hyödyntämistä teollisuusmittakaavassa arvioitiin liian hankalaksi. Koska palautusliete oli huomattavasti laihempaa kuin aiemmalla testikerralla, päätettiin testata myös aiemmin testattuja biopolymeerejä: Betulium Xylocel ja Vodanordic-PA17.5.2017 polyamiini. Ne eivät laskeuttaneet lietettä.



Kuva 14. Haarlan tanniinilla, pienempi- ja suurempiviskositeetisella kitosaanilla saostetut palautuslietteet.

Kuvassa 15 on esitetty vertailun vuoksi tehdyt laskeutus- ja fosforinpoistokokeet Huittisten puhdistamolla käytössä olevista Kemiran polymeereistä 496 ja 492. Fosforia poistui polymeerillä 496 näytteestä 7 % ja polymeerillä 492 vain 3 %.



Kuva 15. Huittisten Puhdistamon laihemman palautuslietteen laskeutuskokeet puhdistamolla nykyään käytössä olevien Kemiran polymeereillä Superfloc C496HMW ja Superfloc C492HMW.

Tanniinilla tehtiin lisäksi annoskokeet, jossa selvitettiin kuinka pienellä annoksella tanniinia palautusliete laskeutuisi. Palautusliete näissä kokeissa oli suhteellisen laimaa, joten 0,5 ml/l annoksella saavutettiin pienin järkevä ja toimiva lopputulos.

Kuvassa 16 on esitetty tuloksia syksyllä 2023 tehdystä polymeerikokeesta, jotka tehtiin palautuslietteen ollessa sakeampaa Huittisten puhdistamolla nykyään käytössä olevalla Superfloc C496HMW:lla, tanniinilla sekä Vodanordicin FINFLOC-polymeerillä. Nämä kaikki toimivat suhteellisen hyvin sakeammallekin lietteelle.



Kuva 16. Sakeamman palautuslietteen flokkaaminen Haarlan tanniini-biopolymeerillä, ja perinteisillä Vodanordicin FINFLOC:illa ja Kemiran Superfloc C496HMW:lla.

Anionisia ja nonionisia polymeerejä, sekä kitosaania, FINFLOC:ia ja tanniinia kokeiltiin myös Emomylyn sikatilan biokaasulaitoksen rejektin laskeutamiseen. Jae oli niin sakeaa, että mikään kokeiluista polymeereistä ei tehokkaasti flokannut ja laskeuttanut sitä. Jaetta oli alun perin tarkoitus testata struviitin kiteytyksen pilot-laitteistolle, mutta liukoisen fosforin määrä rejektissä ei ollut riittävän korkealla, jotta struviittia olisi saanut kiteytettyä. Liukoisen fosforin pitoisuus oli laboratoriotesteissä 19–35 mg/l, kun kirjallisuuden mukaan struviitinkiteytys vaatii selkeästi korkeamman fosforipitoisuuden, vähintään 70 mg/l.

Kesän 2024 lopulla palautusliete oli laihempaa. Tällöin tehtiin polymeerikokeita kationisuusjärjestyksessä pienimmästä suurimpaan esitetyillä SUPROKEM:n kationisilla BPS-, DPS-, FP6S- ja HPS-polymeereillä. Nämä polymeerit flokkasivat ja laskeuttivat lietettä. Samaan aikaan kokeillut Haarlan HA3 25 ja HC25 myös flokkasivat ja laskeuttivat lietettä. SUPROKEMin polymeerit tukkivat näytteenkäsittelyssä suodattimen

kenties liian suuren annostuksen vuoksi, joten liukoisen fosforin pitoisuutta ei voitu määrittää, mutta Haarlan biopolymeerit vähensivät liukoisen fosforin määrää vain noin 5 %. Lisäksi tietyillä polymeereillä suoritettiin annoksen optimointiin liittyviä kokeita. Superfloc C496- ja Vodanordicin FINFLOC-polymeerien optimiannokset olivat 0,04 g/l lietettä ja Haarlan HTH 25:n 0,5 ml/l lietettä.

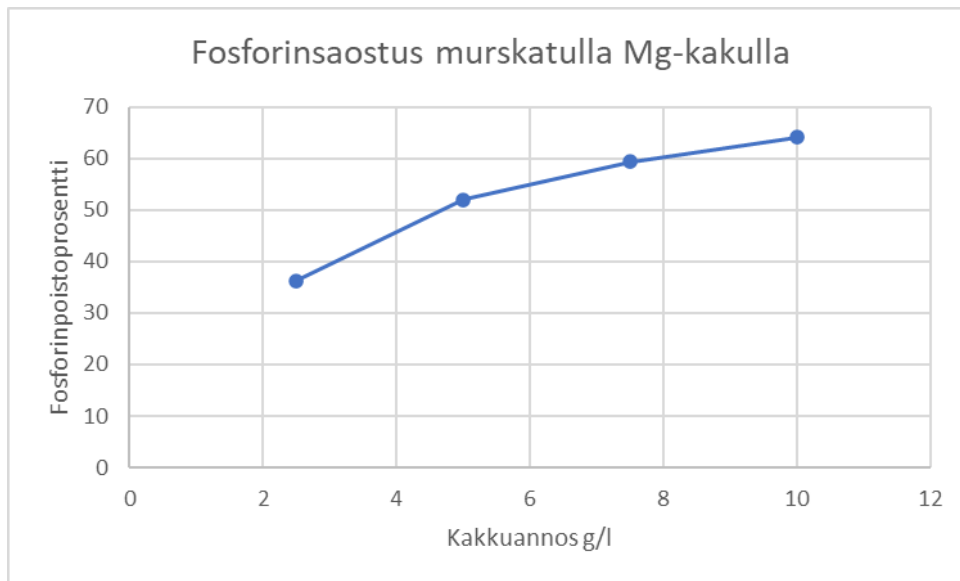
Yhteensä testattuja polymeerejä oli 35 usealta eri toimijalta. Oletuksena oli, että kationiset polymeerit toimivat, mutta anioniset ja nonioniset eivät. Tämä oletamus piti suhteellisen hyvin paikkansa. Kationiset polymeerit ovat käytännössä tehokkaimpia jätevesilietteellä, koska niiden varaukselliset ominaisuudet vastaavat lietteen negatiivisesti varautunutta kemiallista luonnetta. Kokeissa toimineet biopolymeerit eivät olleet huonompia kuin perinteiset polymeerit, vaikka näin usein luullaan. Taulukossa 9 on esitetty yhteenvedo onnistuneissa polymeeritesteissä käytetyistä polymeereistä.

Taulukko 9. Yhteenvedoa polymeereistä, jotka flokkuloivat ja laskeuttivat lietettä hyvin.

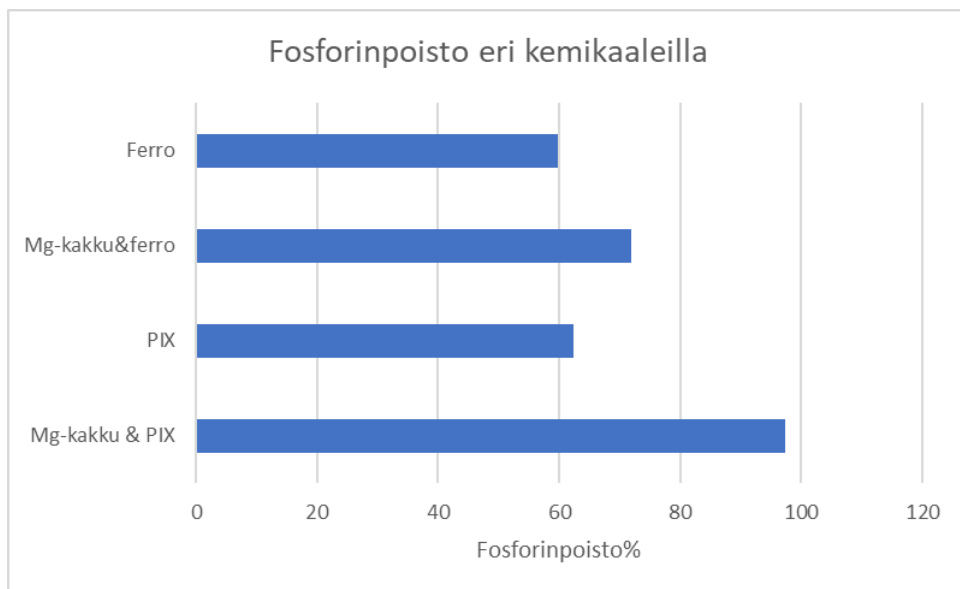
Lietettä flokkuloineet ja laskeuttaneet polymeerit	Lietettä flokkuloineet ja laskeuttaneet biopolymeerit
Suprofloc BPS (Suprokem)	HTH 25 (Haarla)
Superfloc C492HMW (Kemira)	HA3 25 (Haarla)
Superfloc C496HMW (Kemira)	HC 25 (Haarla)
Superfloc C494HMW (Kemira)	kitosaani 5–20 mPa
FO 4290 SH (SNF Finland)	kitosaani 200–600 mPa
FO 4350 SH (SNF Finland)	
FO 4440 SH (SNF Finland)	
FO 4490 SH (SNF Finland)	
FINFLOC CX8030-20S (Vodanordic)	
DPS (Suprokem)	
FP6S (Suprokem)	
HPS (Suprokem)	
FO 4125 SH (SNF Finland)	
FO 4140 SH (SNF Finland)	
FO 4190 SH (SNF Finland)	

3.4. Mg-kakulla rajallinen potentiaali suuressa mittakaavassa fosforinsaostukseen

Kokeissa selvisi, että MgO ja MgCO₃ eivät juurikaan saostaneet fosforia, mutta Mg-kakussa olevat alumiini ja rauta tehostivat fosforinsaostusta huomattavasti. Vähemmän fosforia sisältävällä jätevedellä (2,44 mg/l) päästiin Mg-kakun kanssa jopa fosforinpoistoprosenttiin 85 % annoksella 5 g/l. Tavanomaisella jäteveden fosforipitoisuudella 7,58 mg/l päästiin 5 g/l -annoksella Mg-kakua poistoprosenttiin 52 %, ja 10 g/l -annoksella Mg-kakua poistoprosenttiin 64 %, kuten kuvassa 17 on esitetty. Verrattaessa Mg-kakun toimivuutta yhdessä Huittisten Puhdistamolla käytössä olevan ferrisulfaatin eli PIX:in kanssa, 5 g/l:n annos Mg-kakua paransi puhdistustulosta 35 %. Verrattaessa Mg-kakun toimivuutta yhdessä ferrosulfaatin kanssa, joka on Kokemäen jätevedenpuhdistamolla käytössä oleva fosforinsaostuskemikaali, 5 g/l:n annos Mg-kakua paransi puhdistustulosta 12 %. Tulokset on esitetty kuvassa 18.



Kuva 17. Fosforinsaostus murskatulla Mg-kakulla.



Kuva 18. Mg-kakun vaikutus tavanomaisiin fosforinpoistokemikaaleihin.

Magnesiumkakku ei kuitenkaan ole järkevä jätevesilaitoksen fosforinsaostajana, sillä toimiakseen sitä tulee annostella runsaasti suhteessa muihin testattuihin fosforinsaostuskemikaaleihin. Tällöin myös laitoksen lietteenkäsittelykustannukset kasvavat.

4. Struviitin saannon ja teollisen mittakaavan tarkastelu

Huittisissa BioP:n ollessa käynnissä lietteen ortofosfaattipitoisuudeksi (fosfaattifosforina) on mitattu noin 85–265 mg/l. 1000 litran koeajoerästä teoreettinen maksimi struviitin saannolle on noin 634–2100 g. Koko laitoksen vuorokauden ylijäämälietemäärästä 100 m³, voitaisiin teoriassa saada saostettua 63,4–210 kg struviittia vuorokaudessa. BioP-prosessin ollessa käynnissä puoli vuotta vuodesta, struviittia voitaisiin saada 11,5–38,2 t. Struviitin saantoa ja magnesiumlisäyksen tarpeen laskentaa on esitetty taulukossa 10. Saadut

tulokset edellyttävät, että kaikki ylijäämäliete käsiteltäisiin, eli struviitinkiteytysprosessi toimisi jatkuvatoimisesti eikä vanhennus ei hidastaisi prosessia. Vaihtoehtoisesti panostoisesti toimivassa laitteistossa voisi olla useampia vanhennus- ja kiteytysäiliötä.

Taulukko 10. Palautuslietteen ortofosfaatin määrän vaihtelujen mukaan saatava struviitin teoreettinen määrä Huittisten Puhdistamolla vuodessa nykyisellä BioP-ajorytmillä ja tarvittava magnesiumin lähteen teoreettinen määrä (magnesiumhydroksidi tai magnesiumsulfaatti) jatkuvatoimisessa prosessissa. Ylijäämälietemäärä on 100 m³/vrk.

	mg/l	kg/vrk	t/0,5a
Mg(OH)₂ minimi	300	30	5,5
maksimi	940	94	17,1
MgSO₄ minimi	1376	137,6	25,0
maksimi	4291	429,1	78,1
ortofosfaatti (fosfaattifosfori) min	85	8,5	1,5
max	265	26,5	4,8
struviitti minimi	634	63,4	11,5
maksimi	2100	210	38,2

Potentiaaliseen struviitin saantoon vaikuttaa BioP-prosessin toimivuus ja lietteen sisältämä vanhennuksen jälkeinen ortofosfaattipitoisuus eli puhdistettavan jäteveden ravinnepitoisuus. Täten struviitin saanto saattaa vaihdella ajokauden aikana. Käytännössä kaikki fosfori ei myöskään kiteydy struviitiksi eikä pilot-laitteistossa käytetyllä suodatuksella ole saatu talteen kaikkea muodostunutta struviittia. Koeajoissa saadut määrät olivat merkittävästi pienempiä, johtuen mainitusta palautuslietteen fosforipitoisuuden vaihtelusta sekä suodatuksen kanssa olleista haasteista, joita pyritään ratkomaan uudessa BioStruvi-hankkeessa.

5. Tulosten tarkastelu ja yhteenveto

Struviitti on tutkitusti potentiaalinen ratkaisu jätevedestä peräisin olevan fosforin kierrättämiseen ja hyödyntämiseen. Sen hyödyntäminen lannoitteena edistää kestävä kehityksen periaatteita vähentämällä riippuvuutta luonnon neitseellisistä fosfaattivarannoista ja edistämällä vesistöjen terveyttä vähentämällä ravinnevalumaa. On tärkeää, että Suomi laajentaa ja kehittää jätevedenpuhdistamoilla biologista fosforinpoistoa ja alkaa laajamittaisesti hyödyntämään ravinteiden talteenottoa varmistaaksemme viljelyravinteiden riittävyyden ja paremman ympäristön huomioinnin tulevaisuudessa.

Palautuslietteen kokonaisfosforista saatiin pilot-laitteistolla talteen struviittina 22 %, perustuen mitattuun lietteen kokonaisfosforipitoisuuteen. Kaupallisilla struviitintalteenottomenetelmillä (muun muassa Pearl, DHV, PRISA, Struvia, RePhos, PhosPac, eco:P, PhosphoGreen) jätevedenpuhdistamolle tulevasta fosforista on mahdollista saada talteen vähintään 10–25 %, jos syötteenä käytetään mädätetyn lietteen kuivauksessa syntyvää rejektivettä. Mikäli myös ennen mädätystä tapahtuvassa lietteen esikuivauksessa/tiivistyksessä syntyvää rejektivettä tai lietettä käytetään syötteenä, fosforin talteenottoastetta struviitiksi jätevedenpuhdistamolla voidaan nostaa jopa 50 %:iin. (von Bahr & Kärrman 2019)

Hankkeessa aloitettiin massavirtamallinnusta Huittisten Puhdistamon fosforivirroista, mutta tämän hankkeen aikana tasetta ei saatu valmiiksi, sillä emme saaneet kerättyä riittävästi ajantasaista tietoa BioP-ajon aikaisista virtaamista ja ravinnepitoisuuksista.

Erialaisten hankkeessa toteutettujen struviitinkiteytuskokeiden (saavikokeet, pilot-kokeet, sähkökemialliset saostuskokeet) perusteella Huittisten Puhdistamon ylijäämälietteestä voisi saada talteen struviittia 0,6–2,1

kg/1000 L lietettä, eli noin 11,5–38 tonnia puolen vuoden BioP-ajon aikana, mikäli struviitin talteenottoprosessi saataisiin jatkuvatoimiseksi.

Pilot-laitteisto toteutettiin panostoisena prosessina, jossa oli säätötaulu eri laitteiden päälle kytkemiseen ja pH:n seuraamiseen, mutta ei esimerkiksi automaattista lisäaineiden syöttöä. Pilot-laitteisto vaati paljon käsin operointia, vaikka esimerkiksi nestejakeen ja struviitin erottamiseen oli vuokrattu painesuodatuslaitteisto. Lisäkehitysideoita syntyi, kun laitteisto oli jo käytössä ja laitteistoa pyritään kehittämään jatkossa. Polymeerilaskeutuskontissa esimerkiksi olisi voinut olla sileäpintainen, korkea ja helposti pestävä ikkuna, josta lietteen laskeutumisen onnistumista olisi helpommin voinut seurata.

Työ jatkuu hankkeessa "Biologisen fosforinpoiston ja struviitinkiteytyksen kehittäminen - BioStruvi" (2024–2025), jossa keskeisinä toimenpiteinä ovat biokaasun rejektin hyödyntäminen pilot-laitteistolla, struviitin kiteytyksen fosforin saannon tarkempi arviointi jätevesilietteestä sekä BioP-ajon ympärivuotisen ajon mahdollisuuksien selvittäminen. Lisäksi pilot-laitteistoa pyritään kehittämään tässä hankkeessa havaittujen tarpeiden pohjalta sekä löytämään ratkaisuja lietteen vanhennuksen nopeuttamiseen.

Lähteet

- CNP Cycles. AirPrex Patented Sludge Optimization Process. [Viitattu 29.6.2023] Saatavissa: <https://cnp-cycles.de/en/processes/airprex-p-recovery-process>
- Colsen International. ANPHOS - Phosphate Recovery from Wastewater. [Viitattu 29.6.2023] Saatavissa: <https://www.environmental-expert.com/products/anphos-phosphate-recovery-from-wastewater-200047>
- Cooper J., Lombardi R., Boardman D. ja Carliell-Marguet C. 2011. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. Resources, Conservation and Recycling, vol. 57, pp. 78–86. Doi: 10.1016/j.resconrec.2011.09.009.
- Deng S., Liu J., Yang X., Sun D., Wang A., van Loosdrecht M. ja Cheng X. 2024. Release of phosphorus through pretreatment of waste activated sludge differs essentially from that of carbon and nitrogen resources: Comparative analysis across four wastewater treatment facilities. Bioresource Technology. Volume 396.
- Eliquo. [Viitattu 11.8.2023]. Saatavissa: <https://www.eliquo-we.com/en/pearl.html>
- Gonzàles-Morales C., Fernández B., Molina F., Naranjo-Fernández D., Matamoros-Veloza A. ja Camargo-Valero M. A. 2021. Influence of pH and temperature on struvite purity and recovery from Anaerobic Digestate. Sustainability, vol. 13 (19), p.10730. DOI: 10.3390/su131910730
- Halinen A. 2021. BioP-prosessi jätevedenpuhdistamolla. SATA-Ravinne -hankkeen webinaari 31.8.2021. Viitattu [3.1.2025]. Saatavissa: https://www.prizz.fi/media/bio-ja-kiertotalous/bio-ja-kiertotalous-materiaalit/huittisten_puhdistamo_bio-p-2021.pdf
- Hao K-Y., Zhang N., Li Y-W. ja Zong Y-C. 2021. Effect of ultraviolet radiation on nitrogen and phosphorus removal from sewage in plateau environment. Desalination and Water Treatment 216, s. 232-238.
- Hao X., Wang C., van Loosdrecht M.F.M., Hu Y. 2013. Looking beyond struvite for P-recovery. Environ. Sci. Technol. 49: 4965–4966.
- Huoltovarmuusorganisaatio 2020. Kemiällisen saostuksen huoltovarmuuden parantaminen Suomen vesihuollossa. SBN 978-952-5608-72-4
- Jeyanayagam S., Hahn T., Fergen R. & Boltz J. 2012. Nutrient recovery, and emerging component of a sustainable biosolids management program. Proceedings in the Water Environment Federation vol 2, pp. 1078-1088.
- Kolehmainen T. 2013. Kemiällinen saostus metallien talteenotossa ja vedenpuhdistuksessa. Pro gradu. Oulun yliopisto. Kemiaan laitos.
- Kozik A., Hutnik N., Matynia A., Gluzinska J. & Piotrowski K. 2011. Recovery of phosphate(V) ions from liquid waste solutions containing organic impurities. Chemik, 65: 675-686.
- Kuokkanen V., Kuokkanen T., Rämö J. & Lassi U. 2013. Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater – A review. Green and Sustainable Chemistry 3, 89-121.
- Laasonen A. 2020. Webinaari – Jätevesien ravinteet kiertoon 23.10.2020. [Viitattu 28.11.2024] Saatavissa: https://ym.fi/documents/1410903/42721411/3a_PAKU_Laasonen.pdf/35aa434f-2864-1dc9-2cf1-dde4b103c374/3a_PAKU_Laasonen.pdf?t=1603875135467

Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Jefferson B. ja Parsons S.A. 2007. Agglomeration of struvite crystals. *Water Research*, Volume 41, Issue 2, s. 419–425.

Lehtola M. J., Miettinen I. T., Vartiainen T., Rantakokko P., Hirvonen A. ja Martikainen P. J. 2003. Impact of UV disinfection on microbially available phosphorus, organic carbon, and microbial growth in drinking water. *Water Research* 37, s. 1064–1070.

Lehtoranta S., Malila R., Fjäder P., Laukka V., Mustajoki J., Äystö L. 2021. Jätevesien ravinteet kiertoon turvallisesti ja tehokkaasti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 18/2021. Suomen ympäristökeskus

Lemola R., Uusitalo R., Luostarinen S., Tampio E., Laakso J., Lehtonen E., Skyttä Annaliina ja Turtola E. 2023. Fosforin kierrätyksen tarve ja potentiaali kasvintuotannossa: Synteesiraportti. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 10/2023. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 56 s.

Mikola A. 2023. Sähköpostikeskustelu 24.10.2023. Aalto-yliopisto

Muys M., Phukan R., Brader G., Samad A., Moretti M., Haiden B., Pluchon S., Roest K., Vlaeminck S., Spiller M. 2020. A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. *Science of the Total Environment* Volume 756 (2021) 143726.

Negrea A., Lupa L., Negrea P., Ciopec P. ja Muntean C. 2010. Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate Ions from Wastewaters and Characterization of the resulting Product. *Chemical Bulletin of Politechnica University of Timisoara*. Vol. 55, nro 2, pp. 136-142.

Nuresys. [Viitattu 2.12.2024] Saatavissa: <https://www.nuresys.com/technology.html>

Oilmonster. Multiform Harvest Inc. [Viitattu 30.6.2023] Saatavilla: <https://www.oilmonster.com/company/multiform-harvest-inc/29859>

Paques. [Viitattu 14.8.2023]. Saatavissa: <https://en.paques.nl/products/other/phospaq>

Ramboll / YM 2023. Yhdyskuntien jätevesien ravinteiden talteenoton menetelmäselvitys raportti. [Viitattu 28.11.2024]. Saatavissa: https://ym.fi/documents/1410903/73050749/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf/07a08a7f-713b-3160-2534-fa65c8d65f6c/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf?t=1683646440065

Rajaniemi K. 2020. Electrocoagulation in water treatment: continuous versus batch processes and sludge utilization. Väitöskirja. Oulun yliopisto.

Rajaniemi K. 2021. Electrocoagulation sludge valorization – a review. *Resources* 2021, 10, 127.

Russo T., Fucile P., Giacometti R. & Sannino F. 2021. Sustainable removal of contaminants by biopolymers: a novel approach for wastewater treatment. Current state and future perspectives. *Processes* 9, 719. Saatavilla: <https://www.mdpi.com/2227-9717/9/4/719>

Sarode S., Upadhyay P., Khosa M.A., Mak T., Shakir A., Song S. & Ullah A. 2018. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* Volume 121, pages 1086-1100. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813018339588>

SUEZ Group. [Viitattu 11.8.2023]. Saatavissa: <https://www.google.com/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0CAIQw7AJahcKEwiAwMGymdSAAxUAAAAAHQAAAAAQBg&url=https%3A%2F%2Fwww.suez.com%2Fen%2Fdenmark%2Fwastewater%2Fphosphorus-recovery-via-struvite-precipitation&psig=AOvVaw3AbnOOan7b4fV8Tstlxan&ust=1691829137081405&opi=89978449>

Suezin esite. [Viitattu 26.11.2024]. Saatavissa: <https://www.suez.com/-/media/suez-global/files/dk/brochures/brochure-phosphogreen-marselisborg-case-english.pdf?open=true>

Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R., Burton F.L., Abu-Orf M., Bowden G., Pfrang W. & Metcalf & Eddy. 2014. Wastewater engineering: Treatment and resource recovery. 5th ed. New York: McGraw-Hill Education.

Thariyan J. 2018. Biopolymers in Waste Water Treatments. Polysaccharide-based materials used in as adsorbents in wastewater treatment. [Viitattu 31.5.2023.] Saatavissa: <https://www.slideshare.net/JUNIYATHARIYAN/biopolymers-in-waste-water-treatments>

Turunen J., Nilivaara-Koskela R., Stenman T., Ruuska K., Lahtela S., Karppinen A. & Ihme R. 2019. Biopolymeerien hyödyntäminen vesienkäsittelyssä ja ravinteiden kierrättämisessä (BioP) Loppuraportti. Syke

von Bahr, B. & Kärrman, E. 2019. Tekniska processer för fosforåtervinning ur avloppsslam. RISE Rapport 2019:59. Saatavissa: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1386080/FULLTEXT01.pdf>

Wen H., Cheng D., Chen Y., Yue W. ja Zhang Z. 2024. Review on ultrasonic technology enhanced biological treatment of wastewater. Science of the Total Environment. Volume 925, 171260.

Xie B., Wang L. ja Liu H. 2008. Using low intensity ultrasound to improve the efficiency of biological phosphorus removal. Ultrasonics Sonochemistry 15, s. 775-781.

Xie B. ja Liu H. 2011. Optimization of the proportion of the activated sludge irradiated with low-intensity ultrasound for improving the quality of wastewater treatment. Water, Air and Soil Pollution, 215:621-629.

Liiteluettelo: Hankkeessa tilatut analyysit ja asiantuntijapalvelut

[Hamk:n raportti magnesiumhydroksidin vaikutuksesta laboratoriomittakaavan biokaasulaitoskokeissa](#)

[Oulun yliopiston sähkökemiallinen saostus](#)

[Renotechin raportti saavikokeiden struviittisakan analyysit](#)

[Oulun yliopiston analyysi pilot-laitteiston ensimmäisestä struviittierästä](#)

[Oulun yliopiston analyysi pilot-laitteiston struviittieristä 6-8](#)

[Oulun yliopiston analyysi pilot-laitteiston struviittieristä 9-11](#)

[Renotechin raportti pilot-laitteiston struviittierän haitta-aineista](#)