

BioP-Rec - Fosforin talteenotto ja hyödynnettävyys BioP- jätevesiprosessista

Prizztech Oy

Pirjo Taube ja Iiris Puhakka



Ympäristöministeriö
Miljöministeriet
Ministry of the Environment

Prizztech



Ympäristöministeriö
Miljöministeriet
Ministry of the Environment

Prizztech

BioP-Rec hanke

Pirjo Taube, Prizztech Oy



Prizztech

Prizztech Oy

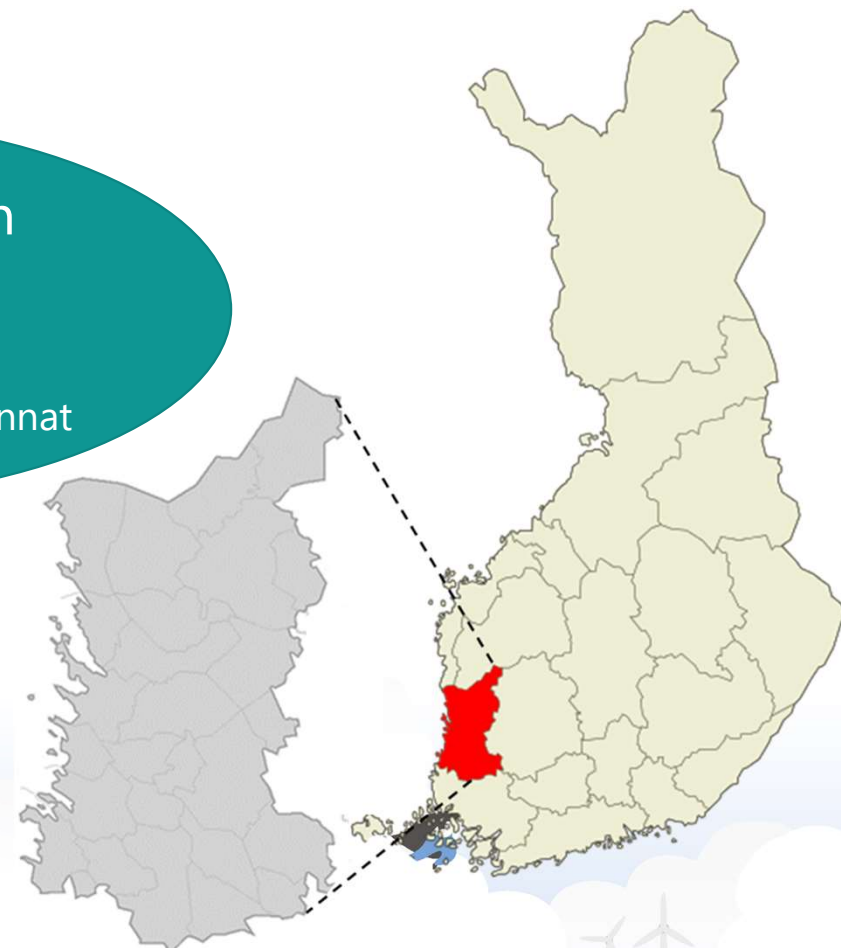
Tunnusluvut

Liikevaihto 3,7 milj. euroa
Henkilöstön määrä 46
Hankevolyyymi 5,9 Meur

- Satakunnan seudun elinkeino- ja kehitysyritys
- Omistajat: Pori/Satakunnan kunnat

Uusien yritysten perustaminen ja neuvonta

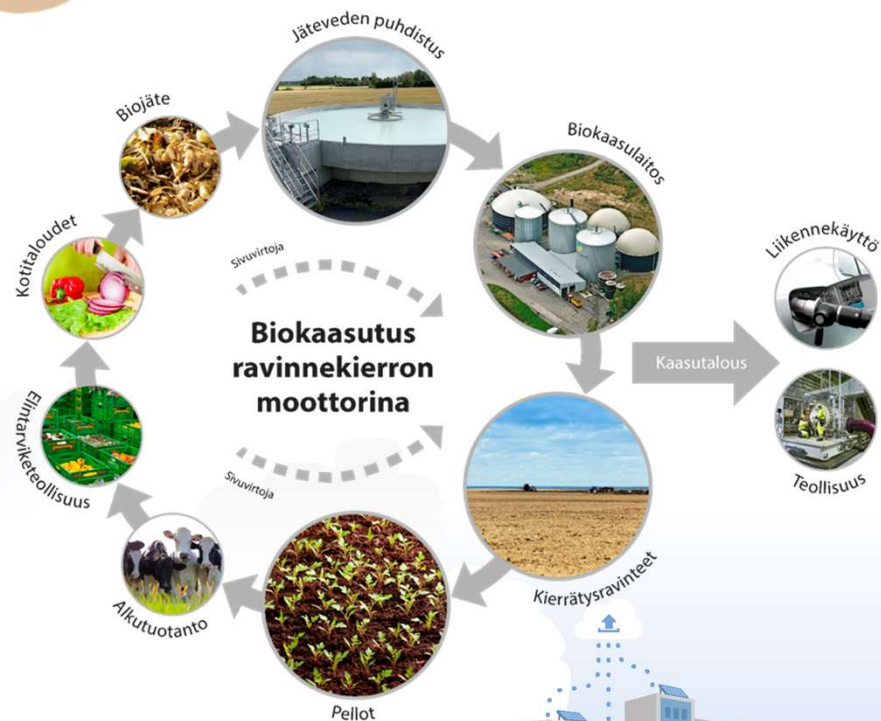
Innovaatiotoiminta & hanketoiminta
TKI-projektit & investoinnit
Sijoittumispalvelut
Yrittäjyyskasvatus



BioP-Rec –hanke

- YM:n RaKi (ravinteiden kierrätys)-ohjelmasta rahoitettu hanke (2022-2024)
- Kokonaisbudjetti 318 955 EUR
- Hankkeen yhteistyökumppaneina ovat Huittisten Puhdistamo ja Berner Chemicals
- Hankkeessa on toteutettu struviittikiteytyksen pilot-laitteisto Huittisten Puhdistamolle ja kiteytetty sillä struviittia, sekä tarkasteltu kiteytykseen liittyvien haasteiden ratkaisuja kirjallisuuskatsauksin ja laboratoriotestein





- **BioStruvi**, YM 2025
- **Biovahva** 2024-2026, Satakuntaliitto, EU
- **BioP-Rec**, YM 2022-2024
- **Satakunnan kaasu- ja vetytaloussuunnitelma 2030**
Satakuntaliitto AKKE 2021-2023
- **SATA-Ravinne**, YM 2021-2022
- **Biokaasulaitosten ravinnekierron optimointi ja tehokas logistiikka Satakunnassa**
EAKR 2017-2020
- **Satakunnan kaasutalous**
EU:n maatalousrahasto 2015-2017



Faktat

- Fosfori loppuu maapalloilta n. 50 vuodessa
- Suomen bio- ja kiertotalousstrategiassa tavoitteena on, että vuoteen 2030 mennessä yli 50 % jätevesien fosforista kierrätetään.
- Kierrättämällä kaikki fosfori Suomessa voitaisiin kattaa 90 % vuosittaisesta kasvien fosforintarpeesta, josta 35% voitaisiin kattaa yhdyskuntavesien fosforilla eli 4000 t/a
- Korkean jalostusasteen fosforin talteenottoa jätevesistä tehostettava

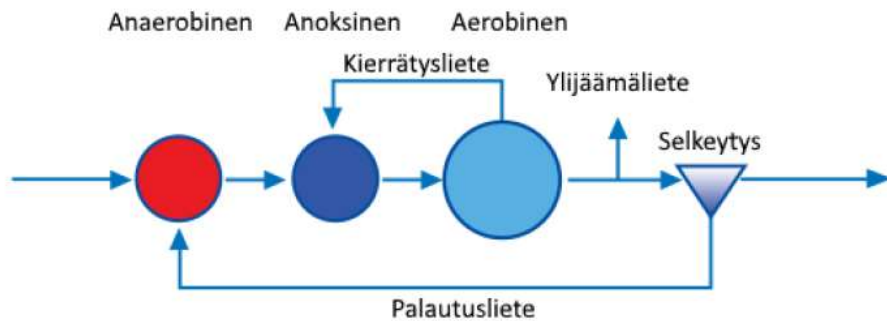


Fosfori kiertoon jätevesistä struviittina

- Struviitti on fosforia, typpeä ja magnesiumia sisältävä lannoite, jonka sisältämät ravinteet vapautuvat kasveille sopivalla tavalla
- Sen saostaminen jätevedestä edellyttää biologista fosforinpoistoa (BioP), joka ei ole Suomessa vielä yleistä
- Tulevaisuudessa jätevedenpuhdistamoiden voidaan ajatella olevan resurssitehtaita, jotka tuottavat puhdasta vettä, lannoitteita, energiaa ja lämpöä



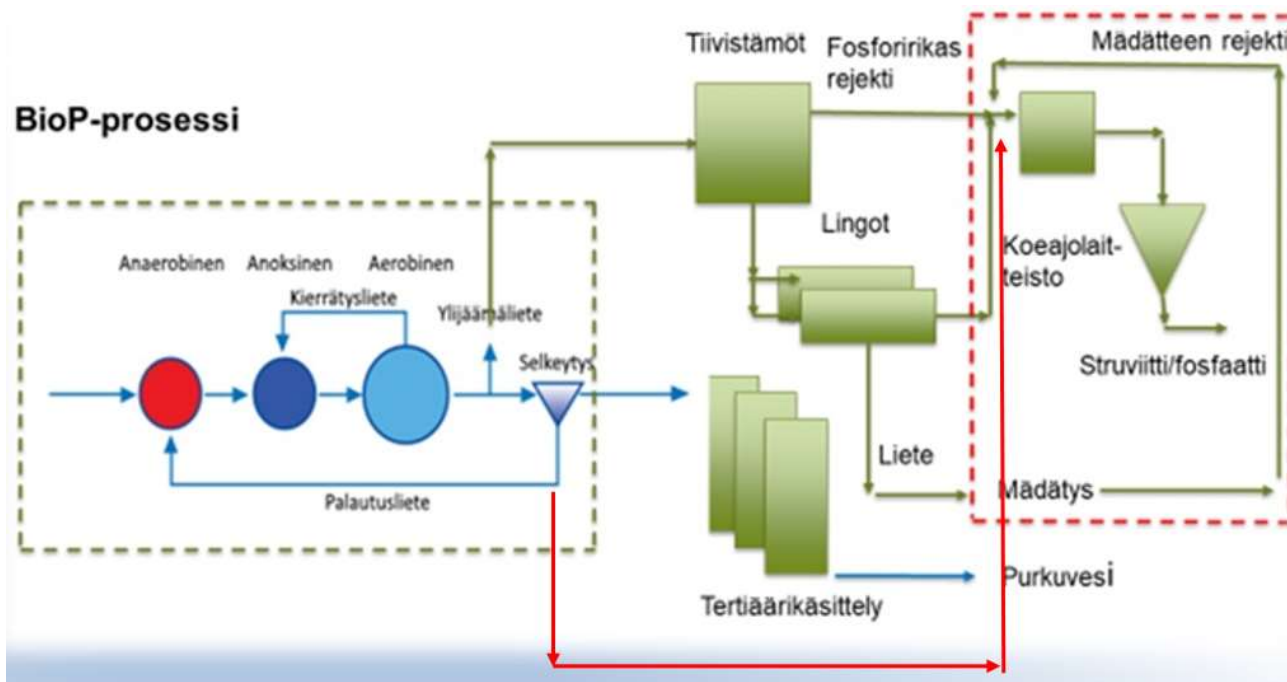
BioP prosessi jätevedenpuhdistuksessa



- Biologisessa fosforinpoistossa (BioP) fosfori sitoutuu lietteeseen biologisessa prosessissa, jossa on peräkkäin anaerobinen, anoksinen ja aerobinen vaihe/vaiheet.
- Fosforia varastoivat organismit (PAOt) varastoivat itseensä fosforia polyfosfaatteina ylimäärin, siten että voidaan päästä jopa alle 0,1 mg/l poistuvan veden fosforipitoisuuteen
- PAO-mikrobit vapauttavat fosforia takaisin jäteveteen tietyissä olosuhteissa, jolloin se on hyödynnettävissä ja voidaan saostaa struviitiksi



Struviitin kiteytys jätevesiprosessista



- Vihreällä katkoviivalla on esitetty Huittisten Puhdistamon BioP-prosessi ja punaisella katkoviivalla struviitin kiteytys.
- Punaisella viivalla on esitetty kohta, josta fosforipitoinen liete johdetaan struviitin kiteytykseen.
- Kuvassa on esitetty myös kuvitteellinen mädätys ja sen kytkentä struviitin valmistukseen

Prizztech BioP-struviittiprosessin haasteet

- BioP-prosessi ei yleinen Suomessa
- Yleistyminen vaatii puhdistamolla siirtymisen BioP-prosessiin ja prosessin ajotavan muutosta
- Prosessin soveltuvuus laitoksille tulisi selvittää
- Biokaasulaitoksilla fosfori on mädätteessä, eikä rejektissä, josta sen voisi saada struviittina talteen
- Struviitin valmistus jätevedestä teollisessa mittakaavassa vaatii vielä paljon kehitystyötä
- Markkinat ja hinta on kysymysmerkki



BioP-struviittiprosessin hyödyt

- Biologisen fosforinpoiston etuja on kemikaalikustannusten vähentyminen, lietteen kuljetuksen ja lietteen käsittelyn kustannusten väheneminen.
- Biologinen fosforinpoisto parantaa saostuskemikaalien ja lannoitteiden huoltovarmuutta
- BioP-prosessi on myös joustava ja ajotapaa voidaan vaihdella biologisen ja kemiallisen fosforinpoiston välillä tilanteen mukaan
- BioP vähentää myös rauta- ja alumiiniyhdisteiden pääsyä maaperään, ja samalla fosfori saadaan talteen kasveille käytettävässä muodossa
- Puhdas lannoite, haitta-aineita hyvin vähän. Luomu?





Ympäristöministeriö
Miljöministeriet
Ministry of the Environment

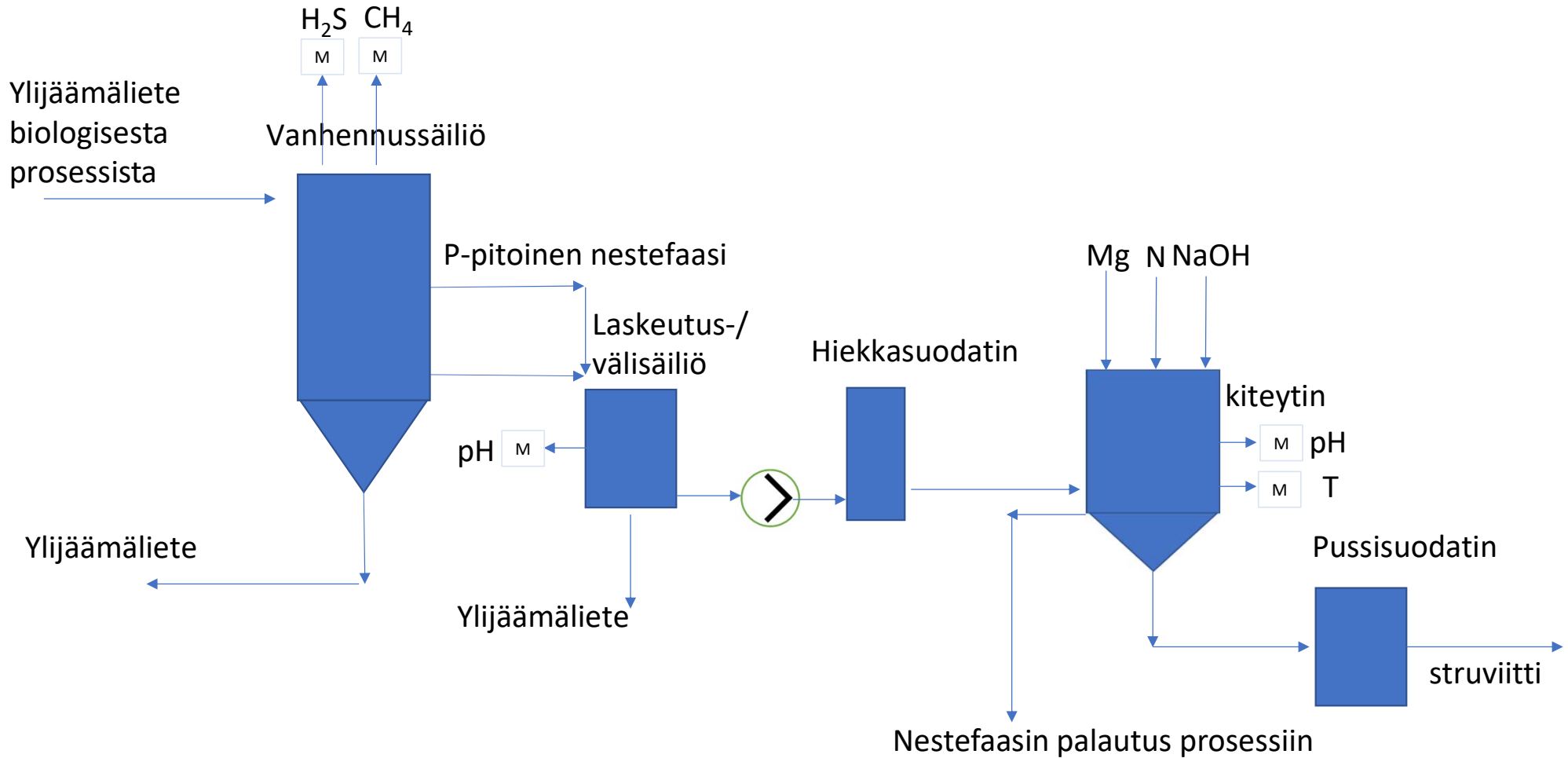
Prizztech

Struviittikiteytyksen pilot-laitteisto Huittisten Puhdistamolla ja koeajot

Iiris Puhakka, Prizztech Oy, Berner Chemicals Oy



Laitteiston prosessikaavio





- Sweco suunnitteli ja ETH Group toteutti laitteiston
- Panostoimisella prosessilla voi käsitellä 1 m³ lietettä kerrallaan
- Asennettu 9/2023

eränro	polymeeri	magnesium		typpi		lisätty NaOH (ml)	sakka
			Mg:P		N:P		
2023							
ERÄ1	-	Mg(OH) ₂	3,5	ammoniums ulfaatti	1,6	170	saatiin, puhdasta
2024							
ERÄ5	biopolymeeri	Mg(OH) ₂	2,5	ei typentarvetta	-	35	lietettä seassa
ERÄ6	Kemira 496	Mg(OH) ₂	2,5	ei typentarvetta	-	-	205 g, lietettä seassa
ERÄ7	Suprofloc DPS	MgSO ₄	1,7	ammoniums ulfaatti	2	410	115 g, suht puhdasta
ERÄ8	Suprofloc DPS	MgSO ₄	1,7	ammoniakkiv esi	2	230	92g
ERÄ9	Suprofloc DPS	Mg(OH) ₂	1	ei typentarvetta	-	170	vajaa 100 g, suht puhdasta
ERÄ10	Suprofloc DPS	Mg-sivuvirta (hienonnettu)	2	ei typentarvetta	-	580	rauta värjäsi
ERÄ11	Suprofloc DPS	MgO (karkea)	2	ei typentarvetta	-	120	suodatushaasteita, Mg ei liuennut täysin

Koeajojen toteutus



- Struviittia on kiteytetty käyttäen muutamaa eri polymeeriä, eri magnesiumin ja typen lähteitä (myös sivuvirtoja)
- Fosforia saatiin talteen nestefaasista 87-97% (KA 91%), typpeä 27-49% (KA 36%)
- Lipeää pH:n nostoon on lisätty 0-580ml eri mg-lähteen vaikutuksesta riippuen
- Lietteen laskeuttamisessa haasteita, eri liete-erät saattavat laskeutua eri tavoin, minkä seurauksena struviitissakin lietejämiä



Tuloksena suhteellisen puhdasta sakkaa

- Tuloksena saatiin suhteellisen puhdasta sakkaa. Yhtä yksittäistä poikkeusta lukuun ottamatta MMM:n asetuksen mukaiset raja-arvot eivät ylittyneet

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

Pilot-laitteistolla saatujen struviittierien struviitti- ja hiilipitoisuudet

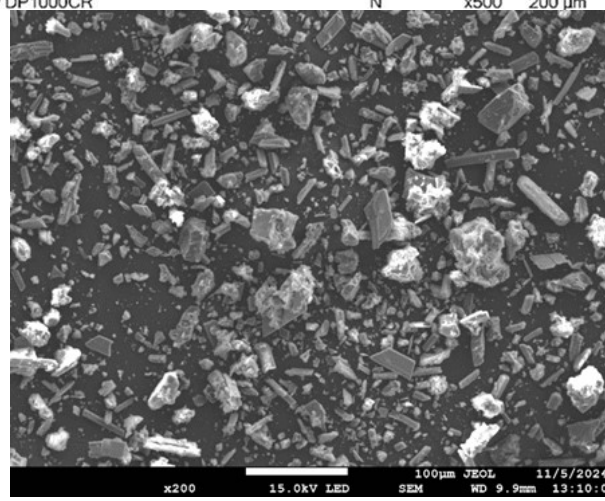
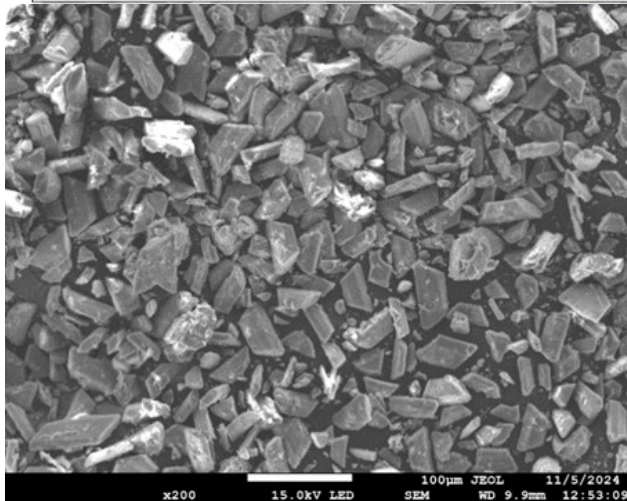
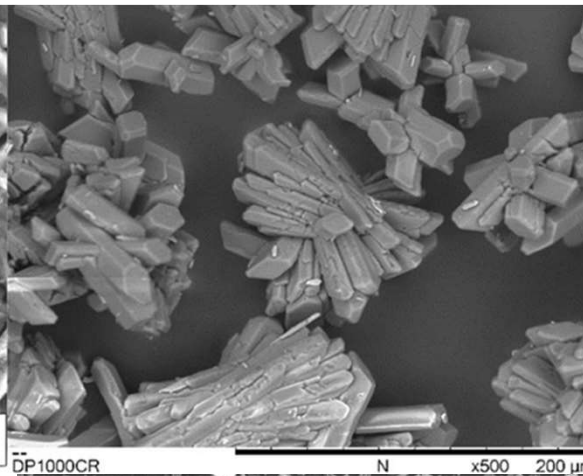
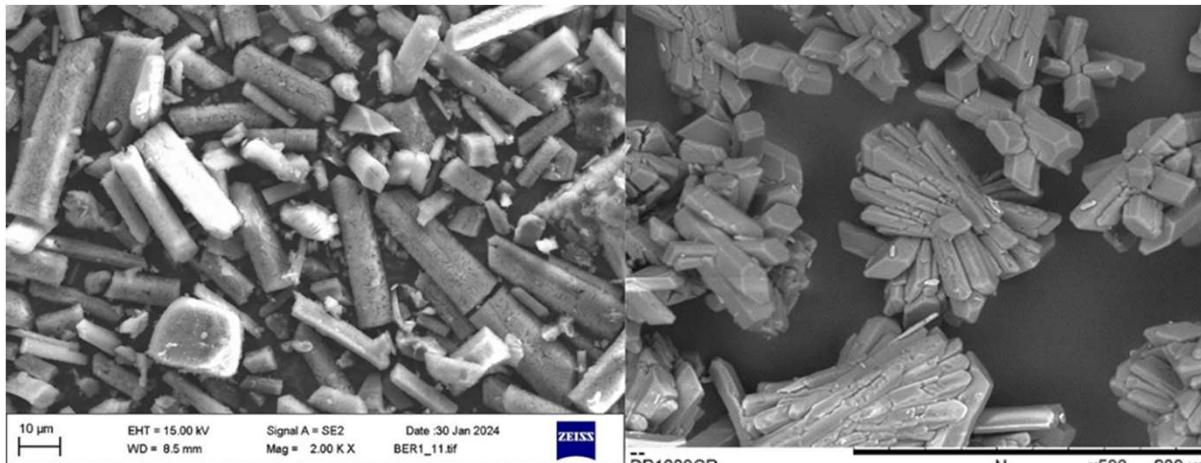
Erä	Mg-lähde	Mg:P	typpi	N:P	struviittia (XRF)	Mg(OH) ₂ (XRD)	hiiltä (alkuaineanalyysi)	HUOM
1	Mg(OH) ₂	3,5	amm.sulf	1,6	94,32 %	5,80 %	3,50 %	
6	Mg(OH) ₂	2,5-			94,49 %	6,10 %	4,56 %	
7	MgSO ₄	1,7	amm.sulf	2	96,62 %		1,14 %	
8	MgSO ₄	1,7	amm.vesi	2	95,77 %		2,89 %	
9	Mg(OH) ₂	1-			96,76 %		1,34 %	
10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

Struviittisakkojen haitta-aineanalyysit

- Haitta-aineita analysoitiin laajasti, m. palontorjunta-aineiden, lääkeaineiden ja hormonien osalta
- Yleisesti struviittisakat sisälsivät vain vähäisiä määriä haitta-aineita
- Tehtiin kvalitatiivisia ja kvantitatiivisia analyysejä

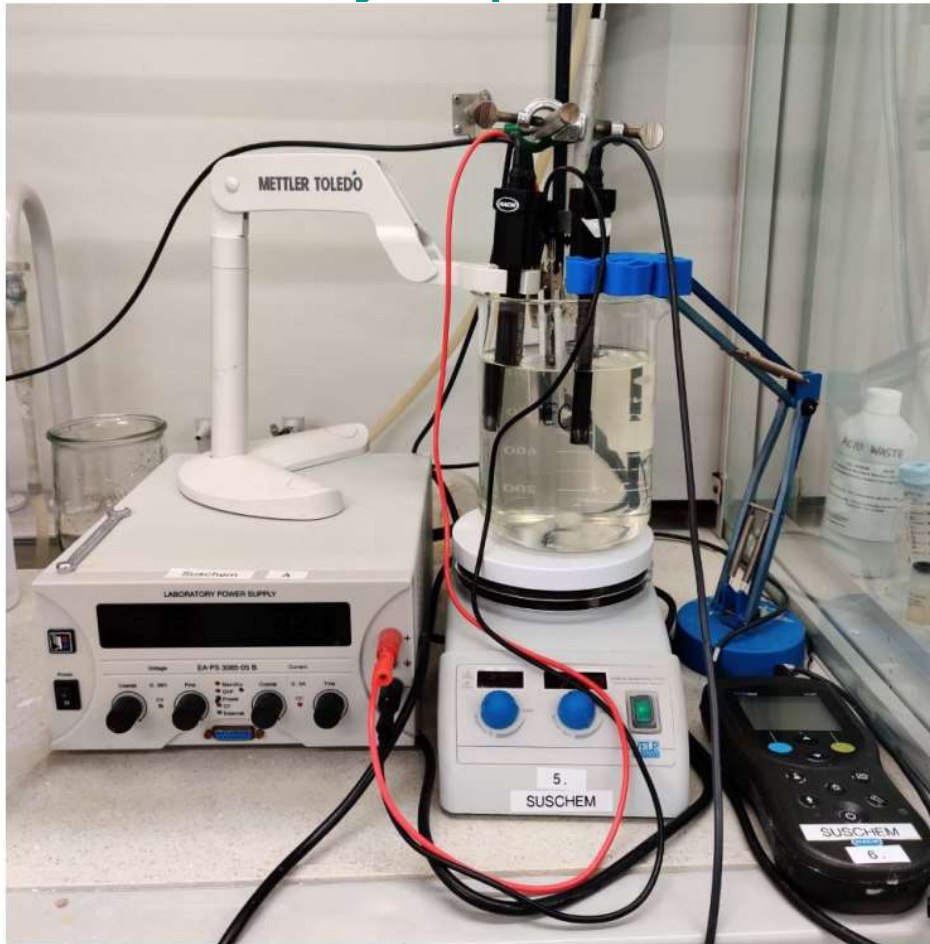
KVANTITATIIVISET MÄÄRITYKSET		KVALITATIIVISET MÄÄRITYKSET
aine	pitoisuus (µg/kg)	(ainetta löytyi, mutta määriä ei tiedetä)
PFOS	1-2	farmaseuttisia aineita, kuten antibiootti- ja syöpälääkejäämiä
diklofenaakki	5-16	hormoneja
glyfosaatti	alle 540	
AMPA	alle 700	
DEHP	enintään 1000	
PAH-yhdisteet	alle määritysrajojen	
dioksiinit ja furaanit	alle määritysrajojen	
alkyylifenolit ja alkyylifenolietoksylaatit	alle määritysrajojen	
muut ftalaatit kuin DEHP	alle määritysrajojen	

Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvia (SEM) struviitista



- Erä 1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 94,3% struviittia, ja kirjallisuuden kuva kaupallisesta struviitista
- Erä 9 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 96,8% struviittia ja Erä 10 (Mg-sivuvirta) 65,5 % struviittia

Sähkökemialliset saostustestit Oulun yliopistolla



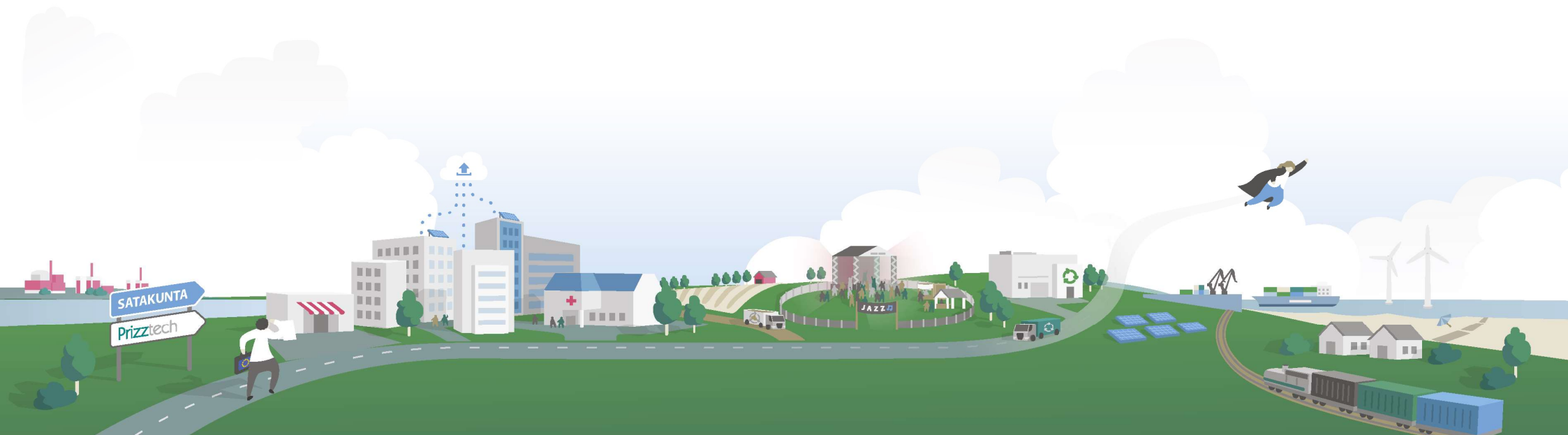
- Sähkökemiallisissa saostuskokeissa Oulun yliopistolla fosfaatti-ioni väheni nestefaasista 90-99% koeolosuhteista vaihdellen. Nämä tulokset ovat samansuuntaisia kuin Huittisten puhdistamon pilot-kokeissa saadut ortofosfaatin vähenemät
- Moolisuhteet Mg:P olivat 1:1 tai 1,6:1
- Lähes puhdasta struviittisakkaa (96,6-100 % struviittia) saatiin noin 0,5 g/L nestettä
- Tämän perusteella pilotkokeissakin voisi saada struviittia 500 g / 1000 L nestettä



Ympäristöministeriö
Miljöministeriet
Ministry of the Environment

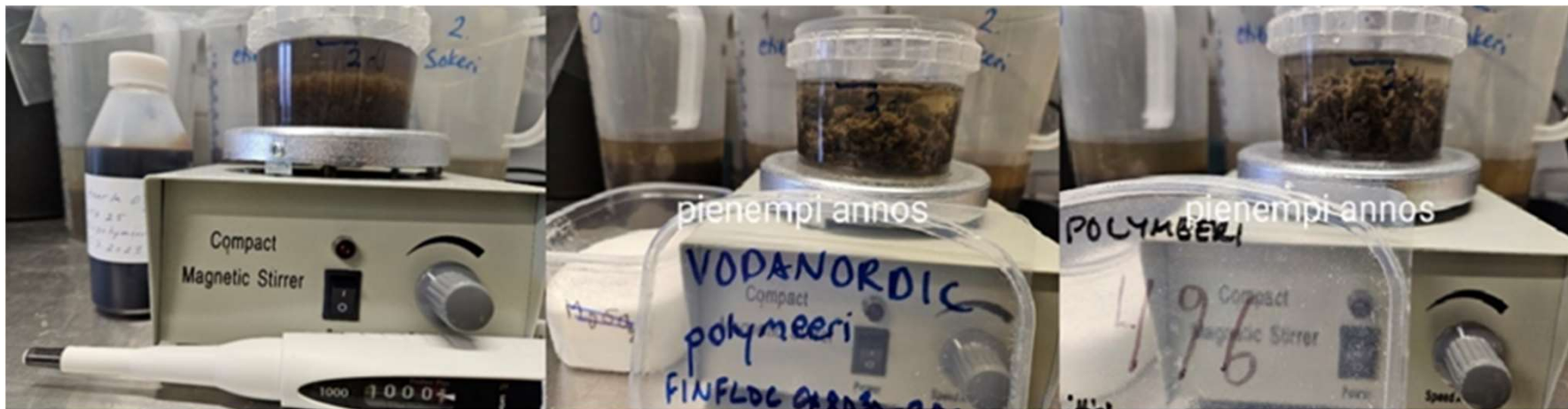
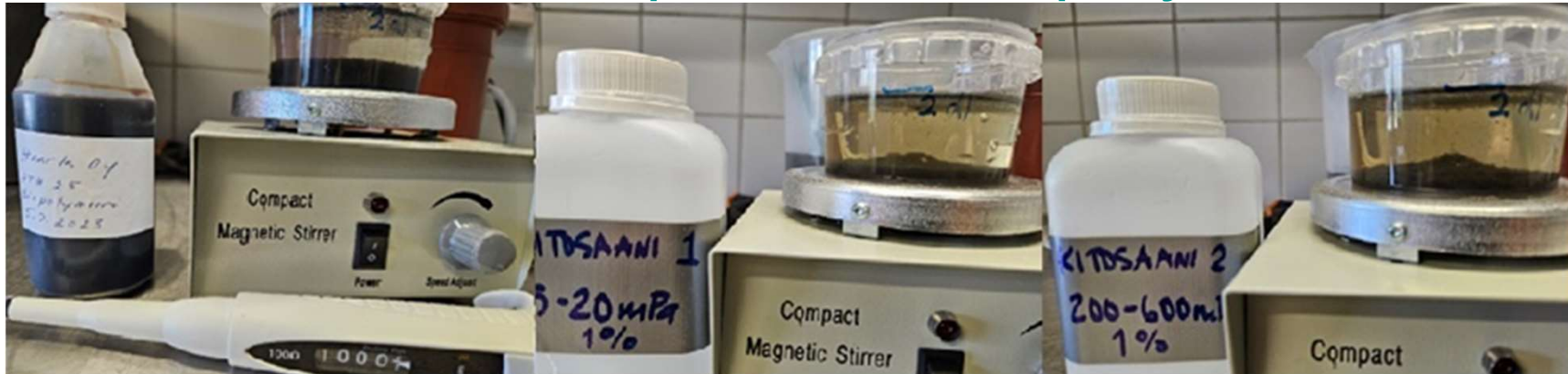
Prizztech

Muut tehdyt kokeet



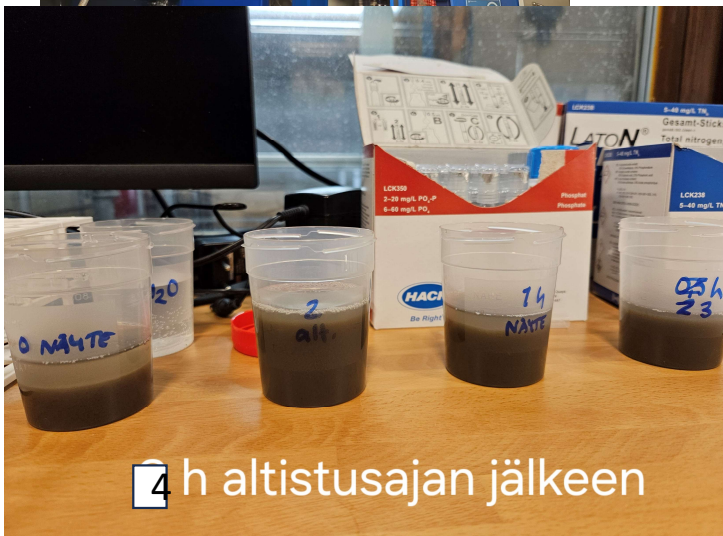
Prizztech

Biopolymeeritestit tanniinilla ja kitosaanilla vs perinteisillä polymeereillä





- Virroilla Raki-hanke 'Pienestä puhdistamosta ravinteet irti' (PIPPURI)
 - PIPPURI-hankkeessa hankittu ultraäänilaitteisto. Suoritettiin koeajoja Huittisten BioP-lietteellä. Lietettä käsiteltiin ultraäänilaitteistolla, jonka tavoitteena PIPPURI-hankkeessa oli ollut rikkoa lietteen solukkoa ja vapauttaa rejektiveteen ravinteita sekä parantaa kuivauksen tehoa ja nostaa kuivattun lietteen kuiva-ainepitoisuutta.
 - Ajatuksena oli, että tämä voisi toimia lietteen vanhentamisen nopeuttajana, mitä ajatusta kirjallisuuskin tukee.
 - Ultraäänikäsittely vapautti fosforia, mutta huononsi lietteen laskeutumista



4 h altistusajan jälkeen

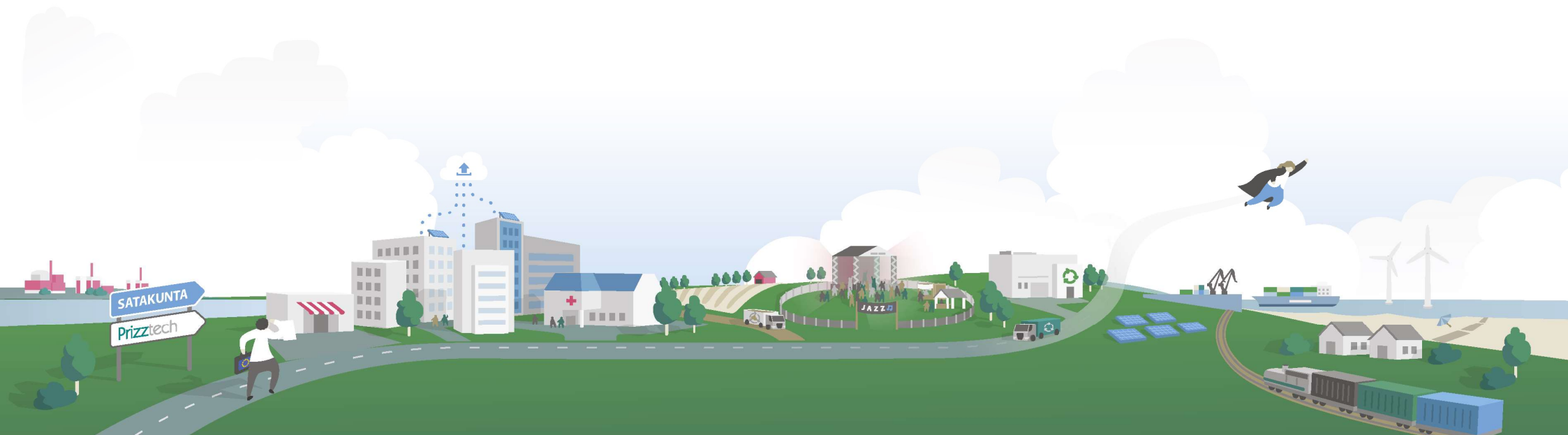
Lietteen laskeutuminen laboratoriossa 4h altistuksen jälkeen. Kuvassa vasemmalta: 0-näyte, 4h altistuksen jälkeen, 1 h jälkeen ja 3 h jälkeen.



Ympäristöministeriö
Miljöministeriet
Ministry of the Environment

Prizztech

Struviitin saanto ja yhteenveto



Struviitin saanto jatkuvatoimisella prosessilla Huittisissa

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

- 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.

Prizztech Yhteenveto

- Biopolymeereissä potentiaalia lietteen laskeutukseen
- Saatiin pieniä määriä korkealaatuista struviittia
- Prosessia täytyy kehittää:
 - Vanhennus nopeammaksi
 - Lietteiden erotus fosforipitoisesta nesteestä
 - Suodatus haasteellista, koska struviitti niin hienojakoista
- Työ jatkuu BioStruvi-hankkeessa





Ympäristöministeriö
Miljöministeriet
Ministry of the Environment

Prizztech

Kiitos!

www.prizz.fi

