



4.11.2019

## Struviitin saostus puhdistamolietteistä

Marika Kokko, Jukka Poranen, Jukka Rintala, Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta, Tampereen yliopisto

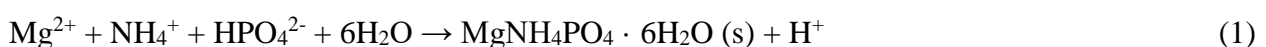
### 1. Tausta

Fosforin talteenottoa yhdyskuntajätevesistä tulee kasvattaa tulevaisuudessa. Yksi keino edistää fosforin talteenottoa kasveille käyttökelpoisemmassa muodossa on kemiallisen fosforinsaostuksen korvaaminen biologisella fosforinpoistolla. Biologisen fosforinpoiston biolietteestä fosfori voidaan ottaa talteen eri menetelmillä.

Biologisessa fosforinpoistossa fosfori sitoutuu biolietteeseen. Biologisessa fosforinpoistossa vuorottelevat aerobinen ja anoksinen vaihe. Anoksisessa vaiheessa luodaan edellytykset uusien solujen muodostukselle muuttamalla lyhytketjuisia rasvahappoja hiiltä varastoiviksi polymeereiksi (polyhydroksyylibutyraatti, PHB) käyttäen aerobisessa vaiheessa varastoitua polyfosfaattia energian lähteenä, mikä vapauttaa osan aerobisessa vaiheessa sidotusta fosforista. Aerobisessa vaiheessa fosforia sidotaan biolietteeseen polyfosfaattina uusien solujen muodostuksen yhteydessä käyttäen anoksisessa vaiheessa varastoitua PHB:tä.

Kun puhdistamolietettä käsitellään biokaasuprosessissa anaerobisissa olosuhteissa vapauttaa fosfaatti-fosforia liukoiseen muotoon. Kun biokaasuprosessissa syntyvälle mädätteelle tehdään nesteen ja kiintoaineen erotus, on vapautunut fosfaatti-fosfori liukoisessa muodossa rejektivedessä, josta se voidaan ottaa talteen esimerkiksi struviitin saostuksella.

Struviitin saostus biologisen fosforinpoiston puhdistamolietteen mädätteestä biokaasuprosessin jälkeen on potentiaalinen menetelmä, koska biokaasuprosessin mädäte sisältää suuria määriä liukoista fosfaattia ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ja ammoniumia ( $\text{NH}_4^+$ ). Fosfaatti ja ammonium saostuvat struviittina ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) magnesiumin lisäyksen jälkeen pH:n ollessa välillä 7,0-11,5 (Yhtälö 1). Struviitti vapauttaa ravinteita hitaasti, mikä tekee siitä potentiaalisen lannoitteen.



Struviitin saostukseen vaikuttavat  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  -ionien pitoisuuksien lisäksi muut jätevedessä olevat ionit, kuten  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  sekä

orgaaniset ionit, oksalaatit ja silikaatit (Tansel et al. 2018). Esimerkiksi liukoinen kalsium voi saostaa fosfaattia ja pienentää struviitin saantoa suuremmilla pH-arvoilla ( $\text{pH} > 9,5$ ), kun taas suuret karbonaatti-pitoisuudet voivat edistää magnesium fosfaattien saostumista. Kaliumin korkeat pitoisuudet voivat toisaalta saostaa fosfaattia ja magnesiumia  $\text{MgKPO}_4$  -yhdisteenä.

Struviittia voidaan saostaa pH:ssa 7,0-11,5 (Hao et al. 2008). Struviitin liukoisuus riippuu myös pH:sta ja pienin struviitin liukoisuus on pH välillä 9,0-10,7 (Doyle & Parsons, 2002), mistä syystä suurimmat fosforin ja typen poistot on saatu korkeammilla pH-arvoilla, esim. pH:n ollessa yli 8,3 (Adnan et al. 2003). Suurempi pH myös kasvattaa struviittikristallien kasvunopeutta (Le Corre et al. 2009). Matalammassa pH:ssa tuotetaan kuitenkin sekä suurempia että puhtaampia struviittikristalleja (Kozik et al. 2011, Hao et al. 2013). Kristallisoituneiden struviittikiteiden muoto ja koostumus riippuvat pH:n lisäksi lämpötilasta, viipymästä sekä epäpuhtauksien, anionien ja kationien pitoisuuksista (Tansel et al. 2018).

Struviitin saostusta on tutkittu paljon mädätetyille puhdistamolietteilte tai lannan käsittelyyn. Näissä prosesseissa päästää yli 80-90% liukoisesta fosforin poistoon ja 10-40% ammoniumtypen poistoon (Le Corre et al. 2009). Struviitin saostus voidaan toteuttaa täydessä mittakaavassa joko leijupetireaktoreissa tai täyssekoitteisissa reaktoreissa. Jätepohjaisista materiaaleista struviittia saostettaessa, struviittiin voi päätyä erilaisia epäpuhtauksia, kuten raskasmetalleja (Li et al. 2019), mikä tulee selvittää.

Tämän hankkeen tarkoituksena oli selvittää struviitin saostuspotentiaali kahdesta puhdistamolietteestä. Puhdistamolietteitä käsiteltiin biokaasuprosessissa, jonka mädätteen nestefaasista tutkittiin fosforin talteenottoa struviitin saostuskokeilla. Kokeissa käytettiin Huittisten puhdistamolietettä, joka kerättiin biologisen fosforinpoiston jälkeen ja joka sisälsi paljon liukoista fosfaatti-fosforia, sekä Euran puhdistamolietettä, jossa oli käytetty kemiallista fosforin poistoa ja joka sisälsi vähemmän liukoista fosforia. Struviitin saostusta optimoitiin pH:n ja ajan suhteen sekä eri saostuskemikaaleilla. Tuotetusta struviitista analysoitiin raskasmetallien pitoisuudet.

## 2. Materiaalit ja menetelmät

### 2.1 Biokaasuprosessi

Sekä Euran että Huittisten puhdistamolietteitä käsiteltiin laboratoriossa biokaasuprosessissa, jonka aikana syntynyt mädäte kerättiin talteen. Reaktorikoeajot tehtiin täyssekoitteisissa reaktoreissa (CSTR), joiden nestetilavuus oli 4 litraa. Koeajojen viipymä oli 20 päivää ja kuormitus n. 0,6 kg VS/m<sup>3</sup>/d. Koeajot kestivät noin kuusi viikkoa ja tehtiin 37°C:ssa. Reaktoreissa ympäristönä käytettiin Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon biokaasureaktorin mädätettä (4 l) ja reaktoreita syötettiin panostoimisesti viisi kertaa viikossa.

### 2.2 Struviitin saostus

Mädätteistä määritettiin pH, ammonium-typpeä, fosfaatti-fosfori sekä kationit ennen saostuskokeita.

Struviitin saostuksen optimi pH -kokeessa selvitettiin optimaalinen pH struviitin saostumiselle. Kummankin mädätteen sisälsivät ylimäärin ammoniumia fosfaatin saostumiseen struviittina (yhtälö 1). Kokeet suoritettiin sentrifugoimalla mädätettä 10 min nopeudella 4500 rpm ja käyttämällä 100 ml nestefaasia saostuskokeisiin. Nestefaasia (100 ml) sekoitettiin magneettisekoittajalla nopeudella 200 rpm ja siihen lisättiin 1 M MgCl<sub>2</sub> liuosta, jotta moolisuhteeksi saatiin Mg:P > 2. Liuoksen pH nostettiin nopeasti halutulle tasolle (8-11,5) 5 M NaOH-liuoksella ja sekoitusta jatkettiin noin 5 min nopeudella 50 rpm. Jokaiselle tutkitulle pH-arvolle tehtiin kaksi rinnakkaista saostuskokeita 0,5 pH arvon välein välillä 8 – 11,5.

Optimi saostusaika -kokeessa analysoitiin fosfaatin saostumisnopeutta kummallakin mädätteellä. Koe suoritettiin samoilla menetelmillä kuin optimi pH-kokeessa. Mg:P -suhde oli >2, Euran mädätteen pH oli 11 ja Huittisten mädätteen 8 (optimi pH:t edellisen kokeen perusteella). Molemmille mädätteille tehtiin rinnakkaiset kokeet. Fosfaattipitoisuus liuoksessa mitattiin heti alussa ja 1, 2, 5 sekä 24 tunnin kuluttua.

Fosfaatin saostumista eri saostuskemikaaleilla testattiin myös lisäämällä Huittisten mädätteeseen, joka sisälsi enemmän fosfaattia, CaO ja MgO jauhetta MgCl<sub>2</sub>:n sijaan. Moolisuhteet olivat Ca:P = 1:1 ja Mg:P = 2:1. Molemmilla kemikaaleilla tehtiin rinnakkaiset saostuskokeet. Kokeet suoritettiin samalla tavalla kuin edellisissä kokeissa. MgO-kokeissa pH säädettiin arvoon 8 ja CaO-kokeissa pH nousi yli 8 koska CaO on emäksinen. Sekoitusnopeus alussa oli poikkeuksellisesti 600 rpm, koska reagenssit lisättiin suoraan jauheena. Mittaukset suoritettiin 24 h kuluttua saostuksen aloittamisesta.

### 2.3 Analyysimenetelmät

Biokaasuprosessin syötteen ja mädätteen kiintoaine (TS) ja hehketushäviö (VS) analysoitiin SFS-3008 –standardin (1990) mukaisesti. Biokaasun tilavuus määritettiin vedensyrjäytys-menetelmällä ja biokaasun koostumus kaasukromatografilla (GC-FID).

Struviitin saostuskokeiden aikana liukoinen ammonium-typpeä mitattiin LCK303 ammoniumkitillä ja liukoinen ortofosfaatti LCK348 fosfaattikitillä (Hach, USA). Näytteet suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimella ennen analyysiä. Liukoiset kationit mitattiin ionikromatografialla Dionex DC120 (Dionex, USA), käyttäen eluenttina 20 mM metaanisulfonihappoa 1 ml/min virtausnopeudella ja

heliumia kantokaasuna. Näytteet suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimella ennen analyysiä ja varastoititiin jääkaappiin lisäten HNO<sub>3</sub>- liuosta 10 mM konsentraatioon. Standardit tehtiin noudattaen SFS-EN ISO 14911 ohjetta. Raskasmetallipitoisuudet (V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd ja Pb) määritteissä sekä struviittituotteissa analysoitiin näytteistä, joista neste oli erotettu sentrifugoimalla ja joita oli kuivattu 50°C:ssa. ICP-MS (Thermo Scientific iCAP™ RQ) analyysi suoritettiin märkäpolttamalla kuiva-aineet ja nesteet valmistajan activated sludge -metodilla mikroaaltouunissa (CEM Corporation MARS 6, Teflon vessels). Näytteisiin lisättiin 5 ml HNO<sub>3</sub> ja 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Näytteet laimennettiin 30 ml tilavuuteen ja ICP-MS analyysiä varten vielä 100-kertaisesti. Analysoiduille näytteille ajettiin myös standardit.

### 3. Tulokset

Biokaasuprosessin aikana VS-vähennemät olivat n. 19% Euran ja n. 29% Huittisten puhdistamolieteille. Biokaasua tuotettiin n. 87 L/m<sup>3</sup>/d Euran ja 82 L/m<sup>3</sup>/d Huittisten puhdistamolieteistä, jossa metaanipitoisuudet olivat n. 44% Euran ja n. 59% Huittisten puhdistamolieteille. Metaanintuotto oli siis n. 38 L CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>/d (58 L CH<sub>4</sub>/kg VS) Euran ja 48 L CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>/d (83 L CH<sub>4</sub>/kg VS) Huittisten puhdistamolieteille. Biokaasuprosessin aikana kerättyjä mädätteitä käytettiin struviitin saostuskokeisiin.

#### 3.1 Lietteiden ja mädätteiden ominaisuudet

Euran ja Huittisten lietteiden ja mädätteiden ominaisuudet määritettiin (Taulukko 1). Huittisten puhdistamoliete kerättiin biologisen fosforinpoiston yhteydessä, mikä näkyy myös lietteessä sekä mädätteessä olevan liukoisen fosfaatti-fosforin huomattavasti suurempana pitoisuutena Euran puhdistamolieteeseen verrattuna. Fosfaatti-fosforin ja magnesiumin pitoisuuksien pieneneminen Huittisten lietteiden ja mädätteen välillä viittaa siihen, että struviittia on saostunut jo biokaasureaktorissa. Kaliumin pitoisuus Huittisten puhdistamolieteessä ja mädätteessä oli huomattavasti suurempi kuin Euran puhdistamolieteessä ja mädätteessä.

Taulukko 1. Euran ja Huittisten lietteiden ja mädätteiden ominaisuudet.

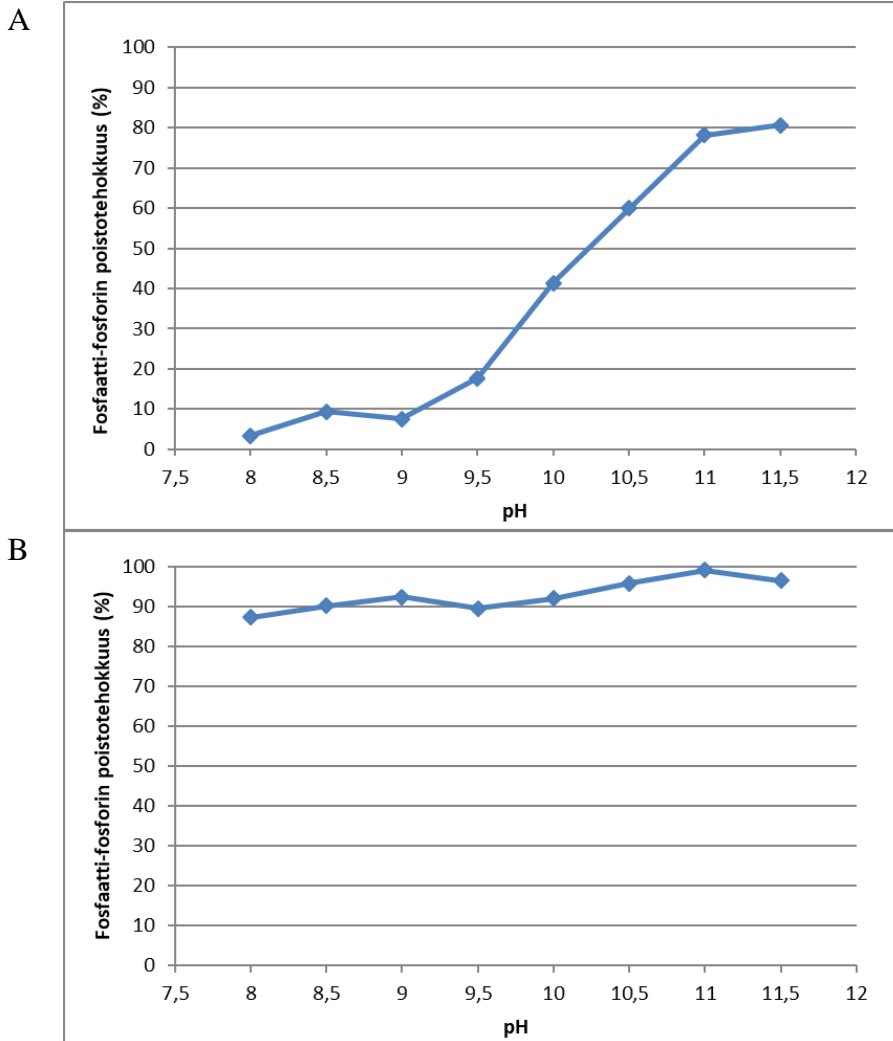
	<b>Euran liete</b>	<b>Euran mädäte</b>	<b>Huittisten liete</b>	<b>Huittisten mädäte</b>
pH	-	7,6	-	7,5
PO <sub>4</sub> -P (mg/l)	7,3	13,3	327	167
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	43,0	419	198	609
Mg (mg/l)	12,0	22,6	94,3	28,6
Ca (mg/l)	89,7	80,9	21,4	29,7
K (mg/l)	33,5	47,1	173	172
Na (mg/l)	70,0	72,8	87,1	83,2

#### 3.2 Optimi-pH:n fosforin saostamiseen

Fosforin saostumista tutkittiin eri pH-arvoilla (8-11,5). Fosfaatti-fosforin saostuminen Euran mädätteestä alkoi kasvaa pH:n noustessa yli 9 ja oli korkeimmillaan pH-arvoilla 11 ja 11,5 (Kuva 1). Koska fosfaatti-fosforia oli Euran mädätteessä vain 13,3 mg/l, fosforin saostaminen oli vähäistä ja fosfaatti-fosforin pitoisuus struviitin saostuksen jälkeen oli 2,6-12,9 mg/l (pienempi pitoisuus suuremmilla pH:n arvoilla).

Huittisten mädätteestä sen sijaan fosfaatti-fosforia poistettiin alimmalla pH:llakin yli 86% ja korkeimmillaan fosfaatti-fosforin poisto (99%) oli pH-arvossa 11 (Kuva 1). Fosfaatti-fosforia struviitin poiston jälkeen oli 1,5-21,2 mg/l.

Ammonium-typen poisto Huittisten mädätteestä pysyi välillä 16-21% ja Euran mädättestä alle 25% osoittaen, että ammonium-tyyppi ei ollut rajoittava tekijä. Koska pH:n nosto vaatii melko suuria määriä kemikaaleja ja on suuri kustannustekijä struviitin saostuksessa, seuraavissa kokeissa struviitin saostusta Huittisten mädätteistä tutkittiin pH-arvossa 8, jossa saatiin hyvät fosforin poistot.

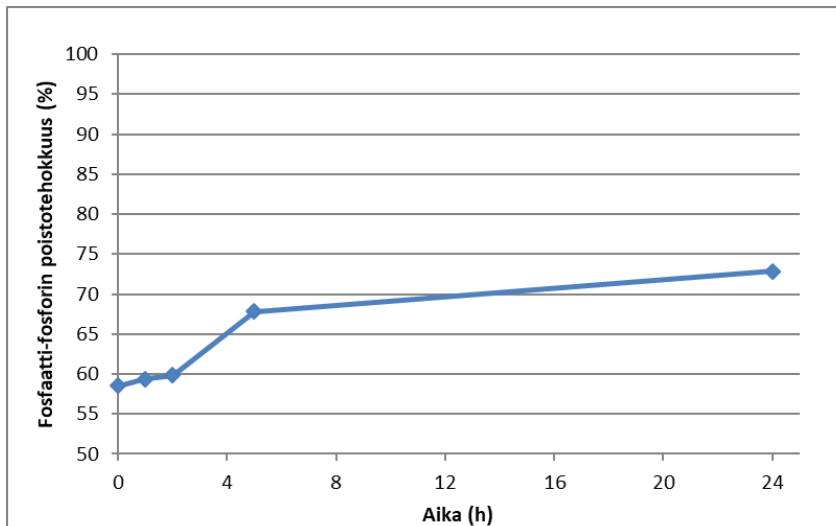


Kuva 1. Fosfaatti-fosforin poistotehokkuus Euran (A) ja Huittisten (B) mädätteistä eri pH-arvoilla.

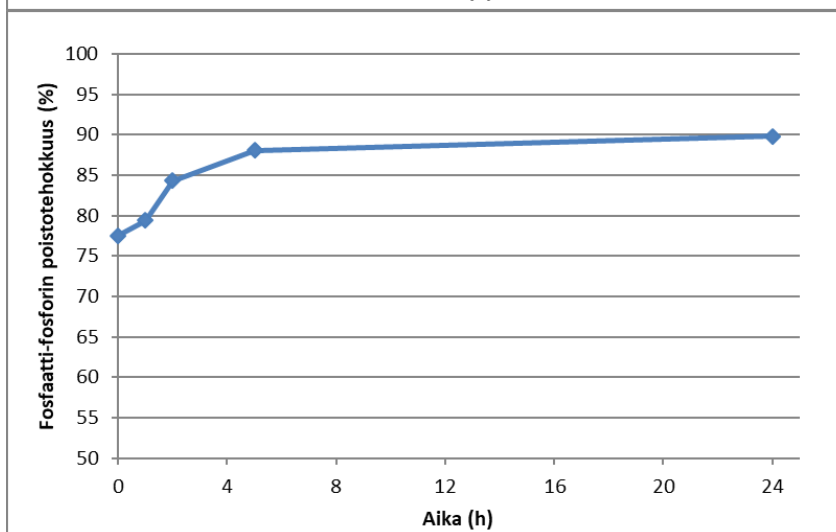
### 3.3 Fosforin saostus ajan funktiona

Fosforin saostusta seurattiin ajan funktiona (Kuva 2). Sekä Euran että Huittisten mädätteestä fosfaatti-fosforin saostus lisääntyi viiden tunnin ajan, jonka jälkeen muutokset olivat melko pieniä, 4% Euran ja 2% Huittisten mädätteelle. Kokeiden jälkeen fosfaatti-fosforin pitoisuudet olivat 3,9-6,6 mg/l Euran ja 15,6-29,3 mg/l Huittisten mädätteille. Viisi tuntia näyttäisi siis riittävän fosforin saostukseen.

A



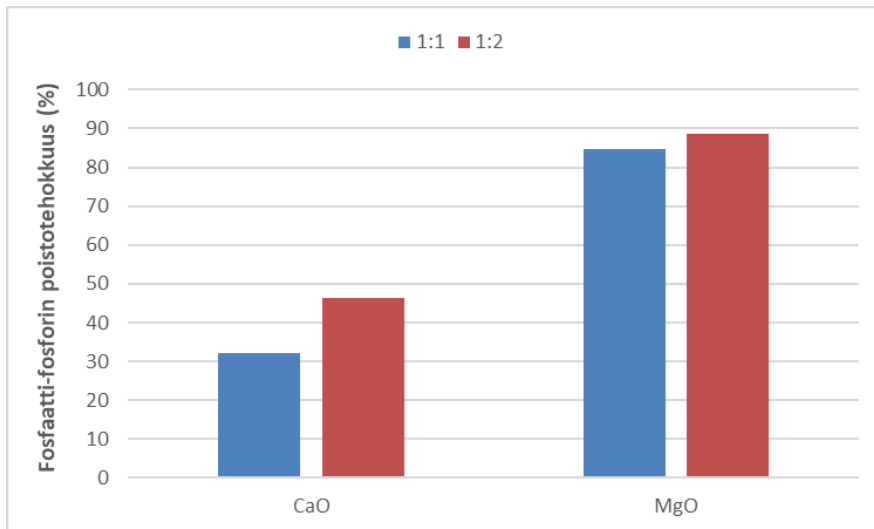
B



Kuva 2. Fosfaatti-fosforin poistotehokkuus Euran (A) ja Huittisten (B) mädätteistä ajan funktiona.

### 3.4 Fosfaatin saostus CaO:lla tai MgO:lla

MgCl<sub>2</sub>:n sijaan fosfaattia voidaan myös saostaa CaO:lla sekä MgO:lla. CaO:lla tehdyissä saostuksissa Huittisten mädätteellä fosfaatti-fosforin poistotehokkuudet olivat alle 50% Ca:P –suhteesta (1:1 tai 2:1) riippumatta (Kuva 3). MgO:lla sen sijaan päästiin 85-88% fosfaatti-fosforin poistotehokkuuksiin (Kuva 3) eli lähes yhtä suuriin kuin MgCl<sub>2</sub>:lla (90-99%). Fosfaatti-fosforin pitoisuudet kokeiden jälkeen CaO:lla olivat 89-111 mg/l ja MgO:lla 19,9-26,9 mg/l. Ammonium-typpeä poistettiin CaO:lla 16-18% ja MgO:lla 23%.



Kuva 3. Saostuskemikaalin vaikutus fosfaatti-fosforin poistoon eri Ca:P ja Mg:P -suhteilla.

### 3.5 Raskasmetallit mädätteissä ja struviitissa

Raskasmetallien pitoisuudet mädätteissä sekä saostetuissa fosfaatti-fosfori tuotteissa määritettiin ICP-MS:llä (Taulukko 2). Raskasmetallipitoisuudet mädätteen nestejakeessa, jota käytettiin struviitin saostukseen, olivat huomattavasti alhaisemmat kuin mädätteen kiintoainejakeessa. Struviitin saostus konsentroi raskasmetalleja lopputuotteeseen, mutta raskasmetallien pitoisuudet olivat huomattavasti alhaisemmat kuin lannoitevalmistelainsäädännön (Vna 24/11) enimmäispitoisuudet. Elohopean määrä on kaikissa näytteissä alle 0,1 µg/l, joista suurin osa alle 0,01 µg/l.

Taulukko 2. Raskasmetallipitoisuudet mädätejakeissa sekä saostetuissa struviittituotteissa. (E: Eura, H: Huittinen)

Näyte	V (mg/ kg TS)	Cr (mg/ kg TS)	Ni (mg/ kg TS)	Cu (mg/ kg TS)	Zn (mg/ kg TS)	As (mg/ kg TS)	Cd (mg/ kg TS)	Pb (mg/ kg TS)
E: mädäte – neste	0,01	0,03	0,15	0,36	2,08	0,02	0,001	0,06
E: mädäte – kiinto	37,5	47,7	31,4	189	390	3,99	0,49	13,1
H: mädäte – neste	0,03	0,13	0,24	0,61	4,56	0,04	0,007	0,07
H: mädäte – kiinto	22,5	75,2	47,3	410	705	7,74	0,92	12,6
E: Struviitti, pH 11	5,90	30,2	13,2	33,9	381	3,75	0,21	3,39
H: Struviitti, pH 8	1,42	27,5	10,3	44,7	118	1,78	0,13	1,50
H: Struviitti, pH 10	0,55	17,2	5,89	13,3	74,0	2,17	0,05	0,94
H: Struviitti, MgO (1:1)	0,95	23,9	8,39	26,1	94,9	1,92	0,11	1,01
<b>Enimmäispitoisuudet (Vna 24/11)</b>	-	<b>300</b>	<b>100</b>	<b>600</b>	<b>1500</b>	<b>25</b>	<b>1,5</b>	<b>100</b>

#### 4. Johtopäätökset

Huittisten puhdistamolietteessä sekä mädätteessä oli liukoista fosfaatti-fosforia 327 mg/l ja 167 mg/l, mikä indikoi että osa fosfaatti-fosforista saostui jo biokaasureaktorissa. Samalla myös liukoisen magnesiumin pitoisuus lietteestä mädätteeseen väheni 94,3 mg/l:sta 28,6 mg/l, mikä myös viittaa siihen, että biokaasuprosessissa on voinut saostua struviittia. Biokaasuprosessin mädätteessä oli lisäksi kaliumia 172 mg/l, mikä voi myös saostaa  $MgKPO_4$  -yhdistettä.

Huittisten puhdistamolietteen mädätteen pH:n nosto kasvatti hieman fosfaatti-fosforin poistoa ja suurin fosforin poisto (96,5%) saavutettiin pH:ssa 11,5. Koska pH:n nosto kasvattaa prosessin kustannuksia, päätettiin jatkaa pH:ssa 8, jossa saavutettiin 87,3% fosforin poisto eli fosforia poistettiin 146 mg/l (jäännösfosforin pitoisuus 21 mg/l). Optimi-aika struviitin saostukselle oli 5 tuntia, eikä ajan nosto viidestä 24 tuntiin kasvattanut fosforin poistoa kuin 1,7%. Koska aikapisteet, joita tutkittiin, olivat 2 ja 5 tuntia ja näissä aikapisteissä fosforin poisto oli 84 ja 88%, tulisi struviitin saostukseen tarvittavaa aikaa vielä optimoida. MgO nähtiin mahdollisena vaihtoehtoisena kemikaalina  $MgCl_2$ :lle struviitin saostukseen. MgO:lla pH:ssa 8 fosforin poistotehokkuus oli suurimmillaan 88,5%. Huittisten puhdistamolietteen mädätteestä saostettiin siis onnistuneesti fosforia (85-89%) pH:ssa 8 joko  $MgCl_2$  tai MgO -kemikaalia käyttämällä.

Euran puhdistamolietteessä ja siitä tuotetussa mädätteessä liukoisen fosfaatti-fosforin pitoisuus oli matala, 7,3 mg/l ja 13,3 mg/l. Liukoisesta fosfaatti-fosforista saatiin korkeimmillaan saostettua 81% eli 10,7 mg/l, jolloin jäännösfosforin pitoisuus oli 2,6 mg/l.

Molemmilla lietteillä raskasmetallipitoisuudet struviittituotteissa olivat huomattavasti matalammat kuin lannoitevalmistelainsäädännön (Vna 24/11) enimmäispitoisuudet.

## **Lähdeluetelo**

Adnan A, Koch FA, Mavinic DS. 2003. Pilot-scale study of phosphorous recovery through struvite crystallization-II: applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter. *J. Environ. Eng. Sci.* 2: 472-483.

Doy JD, Parsons A. 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Res.* 36: 3925-3940.

Hao XD, Wang CC, Lan L, von Loosdrecht MCM. 2008. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca<sup>2+</sup>. *Water Sci. Technol.* 53: 191-198.

Hao X, Wang C, van Loosdrecht MFM, Hu Y. 2013. Looking beyond struvite for P-recovery. *Environ. Sci. Technol.* 49: 4965-4966.

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.

Le Corre KS, Valsami-Jones E, Hobbs P, Parsons SA. 2009. Phosphorous recovery from wastewater by struvite crystallization: a review. *Crit. Rev. Env. Scie. Technol.* 39(6): 433-477.

Li B, Boiarkina I, Yu W, Huang HM, Munir, T, Wang GQ, Young BR. 2019. Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design. *Sci. Total Environ.* 648: 1244-1256.

Tansel B, Lunn G, Monje O. 2018. Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorous recovery: A review of magnesium-ammoniumphosphate interactions. *Chemosphere*, 194: 504-513.