



Luonnonvara- ja
biotalouden
tutkimus 4/2018

Typen talteenotto lantaperäisestä nesteestä – tekninen toteutettavuus ja prosessin kannattavuusarvio

Satu Ervasti, Erika Winqvist ja Saija Rasi

Typen talteenotto lantaperäisestä nesteestä – tekninen toteutettavuus ja prosessin kannattavuusarvio

Satu Ervasti, Erika Winqvist ja Saija Rasi



Ervasti, S., Winqvist, E. ja Rasi, S. 2017. Typen talteenotto lantaperäisestä nesteestä : tekninen toteutettavuus ja prosessin kannattavuusarvio. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 4/2018. Luonnonvarakeskus, Helsinki. 31 s.

ISBN 978-952-326-531-8 (Painettu)

ISBN 978-952-326-532-5 (Verkkajulkaisu)

ISSN 2342-7647 (Painettu)

ISSN 2342-7639 (Verkkajulkaisu)

URN <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-326-532-5>

Copyright: Luonnonvarakeskus (Luke)

Kirjoittajat: Satu Ervasti, Erika Winqvist ja Saija Rasi

Julkaisija ja kustantaja: Luonnonvarakeskus (Luke), Helsinki 2018

Julkaisu vuosi: 2018

Kannen kuva: Satu Ervasti

Painopaikka ja julkaisumyynti: Juvenes Print, <http://luke.juvenesprint.fi>

Tiivistelmä

Satu Ervasti, Erika Winqvist ja Saija Rasi
Luonnonvarakeskus (Luke)

Suomessa käytetään maataloudessa epäorgaanista väkilannoitetyyppiä noin 135 000–180 000 tonnia vuosittain (Eurostat 2015a), mikä on noin 65 % maatalousmaahan kokonaisuudessaan lisätystä tyypistä. Perinteisesti epäorgaanisen lannoitetyypin valmistukseen kuluu suuri määrä energiaa, joka on käytännössä valmistettu fossiilisilla polttoaineilla. Esimerkiksi Suomen lannoitemarkkinoille typpi sidotaan epäorgaanisiin lannoitteisiin maakaasulla tuotetun energian avulla ja kuljetetaan pääosin Venäjältä ammoniakkinä Suomeen lannoitteiden valmistusta varten. Synteettistä väkilannoitetyyppiä voitaisiin korvata ainakin osittain kierrätystypellä.

Typen erottaminen ja talteenotto sivuvirroista voidaan nähdä myös puhdistusprosessina. Hallitsemattomasti jätevesien tai jätteiden mukana vesistöön jouduttuaan ravinteet aiheuttavat vesistöjen rehevöitymistä. Jalostamattomina näillä sivuvirroilla, esim. lannalla, on jalostettua tuotetta suurempi riski joutua vesistöihin. Viljelyn vaatimuksiin kehitettyinä lannoitteina typpi palautuu viljelykasvien kautta suuremmalla osuudella ravintoketjuun.

Vuosina 2014–2015 käynnissä olleessa Täsmätyppi -hankkeessa (Typpilannoitteiden valmistus lantaperäisistä materiaaleista, YM RaKi) tarkasteltiin ammoniakkistriippauksen toteuttamista ja sen kustannuksia. Pilot-kokeiden pohjalta tehtiin kustannusten arviointi sekä kannattavuuslaskelmat maatalo- ja teollisessa mittakaavassa tapahtuvaan ammoniakkistriippaukseen. Lisäksi tehtiin kirjallisuusselvitys erilaisten pesuliuosten käytöstä ammoniakkinä talteenotossa ja muodostuvien typpituotteiden käytettävyydestä maataloudessa.

Hankkeen koeajoissa osoitettiin, että typen poisto nestejakeesta strippaamalla on teknisesti valmis menetelmä toteutettavaksi. Stripperillä päästiin yli 90 % erotustehokkuuksiin ja myös konsentroidumman ammoniumsulfaattiliuoksen valmistus olisi ollut mahdollista, jos typpipitoista nestettä olisi käsitelty suurempia määriä. Prosessin kannattavuus löytyy tällä hetkellä pikemminkin typen poistossa jätejakeesta kuin typpilannoitteen valmistuksessa, mutta samalla kun uusiutuvan energian tuotanto ja kierrätysravinteiden hyödyntäminen lisääntyvät, myös typen strippaukselle saattaa löytyä sovelluskohteita, joissa strippaus osana muuta prosessia on kannattavaa.

Asiasanat: typen talteenotto, strippaus, kierrätysravinne

Sisällys

1. Johdanto	5
2. Kirjallisuusselvitys	6
2.1. Typpilannoitus.....	6
2.2. Typen erotus- ja talteenottoteknologia	7
2.2.1. Kierrätystypen mahdolliset lähteet.....	8
2.3. Stripperiin soveltuvat mahdolliset vastaanottoliuokset	8
2.3.1. Vesi.....	8
2.3.2. Typpihappo	9
2.3.3. Rikkihappo.....	9
2.3.4. Fosforihappo	10
2.3.5. Suolahappo	11
2.4. Eri typpilannoitteiden käyttöpotentiaali maataloudessa	11
2.4.1. Urea.....	12
2.4.2. Ammoniumnitraatti	13
2.4.3. Ammoniumsulfaatti	13
2.4.4. DAP.....	14
2.4.5. MAP.....	14
2.4.6. Ammoniumkloridi	14
3. Pilot-mittakaavan kokeet.....	15
3.1. Materiaalit ja menetelmät	15
3.1.1. Raaka-aineet	15
3.1.2. Analyysit.....	15
3.1.3. Menetelmät	16
3.2. Tulokset.....	18
3.3. Johtopäätökset pilot-kokeista.....	22
4. Typpituotteen valmistuskustannukset ja prosessin kannattavuus	23
4.1. Pilot-mittakaavan valmistuskustannukset	23
4.2. Teollisen mittakaavan valmistuskustannukset	24
4.3. Strippauksen kannattavuus	25
4.3.1. Maatilamittakaava	25
4.3.2. Teollinen mittakaava.....	26
4.4. Yhteenveto ja johtopäätökset kannattavuustarkasteluista	28
5. Kirjallisuus.....	29

1. Johdanto

Suomessa käytetään maataloudessa epäorgaanista väkilannoitetyyppiä noin 135 000–180 000 tonnia vuosittain (Eurostat 2015a). Tämä on noin 65 % maatalousmaahan kokonaisuudessaan lisätystä tyypestä. Yhteensä Suomen maatalousmaahan lisätään tyyppiä vuosittain 276 500 t N/a. Eläinten lannasta peräisin olevaa tyyppiä käytetään lannoitukseen vuosittain noin 66 700 t. Tyyppiä voidaan sitoa myös suoraan ilmakehästä (N₂) maaperään käyttäen typensitojakasveja, joita ovat mm. apila, herne ja härkäpapu. Tällä viherlannoitukseksi kutsutulla menetelmällä sidotaan vuosittainen noin 8 800 t tyyppiä. Muita maatalousmaan typen lähteitä ovat mm. ilmalaskeumat ja lietteet. (Antikainen ym. 2005)

Suomessa maaperä varastoi huomattavan määrän tyypestä sen kiertokulussa ja suomalaisessa maatalousmaassa on noin 29 kg/ha/a typpiylimäärä. Typpiylimäärä johtuu suurelta osin synteettisistä lannoitteista. Typen kiertokulussa maatalous, kasvinviljely ja kotieläintuotanto ovat suuressa roolissa. Lanta on suurin typen kierrätysvirta takaisin maaperään. On laskettu, että vaikka kaikki jätevesien, jätevesilietteiden ja biojätteiden sisältämä typpi kierrätettäisiin ravinteiksi viljelyyn, pystyisi tällä kierrätystypellä korvaamaan vain noin 17 % väkilannoitetyypestä. (Antikainen ym. 2005)

Perinteisesti epäorgaanisen lannoitetyypin valmistukseen kuluu suuri määrä energiaa, joka on käytännössä valmistettu fossiilisilla polttoaineilla. Esimerkiksi Suomen lannoitemarkkinoille typpi sidotaan epäorgaanisiin lannoitteisiin maakaasulla tuotetun energian avulla ja kuljetetaan pääosin Venäjältä ammoniakkina Suomeen lannoitteiden valmistusta varten. Synteettistä väkilannoitetyyppiä voitaisiin korvata ainakin osittain kierrätystypellä. Kierrätystypen tuotannon kasvattamista ajaa myös maaperästä louhittavan, uusiutumattomien fosforivarojen rajallisuus, mikä suoraan on ajanut fosforin kierrätyksen edistämistä. Useimmissa jakeissa (lannat, jätteet, erilaiset lietteet), joista kierrätysfosforia jalostetaan, on myös tyyppiä. Mikäli typen käsittelyyn ei kehitetä toimivia käsittelyprosesseja, voi siitä muodostua jopa fosforin kierrätyksen jätejäte.

Typen erottaminen ja talteenotto sivuvirroista voidaan nähdä myös puhdistusprosessina. Hallitsemattomasti jätevesien tai jätteiden mukana vesistöön jouduttuaan ravinteet aiheuttavat vesistöjen rehevöitymistä. Jalostamattomina näillä sivuvirroilla, esim. lannalla, on jalostettua tuotetta suurempi riski joutua vesistöihin. Viljelyn vaatimukseen kehitettyinä lannoitteina typpi palautuu viljelykasvien kautta suuremmalla osuudella ravintoketjuun.

Vuosina 2014–2015 käynnissä olleessa Täsmätyppi -hankkeessa (Typpilannoitteiden valmistus lantaperäisistä materiaaleista, YM RaKi) tarkasteltiin ammoniakkistriippauksen toteuttamista ja sen kustannuksia. Pilot-kokeiden pohjalta tehtiin kustannusten arviointi sekä kannattavuuslaskelmat maatalo- ja teollisessa mittakaavassa tapahtuvaan ammoniakkistriippaukseen. Lisäksi tehtiin kirjallisuusselvitys erilaisten pesuliuosten käytöstä ammoniakkin talteenotossa ja muodostuvien typpituotteiden käytettävyydestä maataloudessa.

2. Kirjallisuus selvitys

2.1. Typpilannoitus

Typpilannoitteille on tarkat käyttökohteen mukaiset laatuvaatimukset. Tuotteiden tulee olla tasalaa-tuisia, kemiallisesti puhtaita, niissä tulee olla korkea ravinnepitoisuus ja lisäksi säilytysominaisuuksien tulee olla hyvät. Varastoinnissa ei haluta arvokkaiden komponenttien (ammoniakin) haihtuvan. Toi-saalta myös kiteytyminen tuo ongelmia. Käytettävän pesuliuoksen valintaan vaikuttavat muodostu-van tuotteen kysyntä ja tarve, siitä saatava hinta, pesuliuoksen saatavuus, hinta ja käytettävyys sekä pesunesteen tuoma korroosioriski. (Orentlicher 2012)

Maataloudessa käytettävää typpilannoitusta säätelevät Euroopan yhteisöjen neuvoston direktiivi (91/676/ETY) eli niin sanottu nitraattidirektiivi ja Valtioneuvoston asetus eräiden maa- ja puutarhata-loudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamisesta (VNa 1250/2014) eli niin kutsuttu nitraattiasetus. Nitraattiasetuksessa asetetut liukoisen typen vuotuiset enimmäismäärät vaihtelevat kasvilaji- ja maa-lajikohtaisesti. Liukoisen typen määrään lasketaan mukaan kaikki epäorgaanisissa lannoitteissa, or-gaanisissa lannoitevalmisteissa ja tuotantoeläinten lannoissa oleva liukoinen typpi. Vuosittainen tuo-tantoeläinten lannassa levitettävän kokonaistypen enimmäismäärä on 170 kg/ha.

Myös lannoituksen ajankohdalle on asetuksessa rajoituksia:

- *Lannan ja orgaanisten lannoitevalmisteiden levittäminen pellolle on kielletty marraskuun alusta maaliskuun loppuun.*
- *Lannoitteita ei saa levittää lumipeitteiseen tai routaantuneeseen eikä veden kyllästämään maahan.*
- *Syyskuun alusta alkaen tuotantoeläinten lannassa ja orgaanisissa lannoitevalmisteissa levitet-tävän liukoisen typen määrä saa olla enintään 35 kg/ha.*

Vuonna 2015 voimaantulleessa ympäristökorvausjärjestelmässä typpilannoituksen enimmäis-määrät määräytyvät lohko kohtaisesti kasvin, maan multavuuden ja satotason perusteella (MAVI 2015). Vuoteen 2014 saakka ympäristötuen ehtojen mukaiseen lannoitustasoon vaikuttivat mm. maalaji, viljelyalue ja orgaanisen lannoitteen typpi (Nummela & Tuononen 2009).

Pääosa, noin 65 %, viljelyssä tarvittavasta tpeestä annetaan kasveille väkilannoitteina. Väkilan-noitteita käytettäessä lisättävä typen määrä ja sijoitus pystytään määrittelemään levityskalustolla hyvin tarkasti. Liukoisena ravinteena typen tulee olla kasvin käytettävissä kasvin ravinteeton ai-kaan ja tarpeeksi lähellä kehittyvää juuristoa (Kleemola 2009). Mikäli liukoista tpepeä on maaperässä muulloin, typen huuhtoutumisriski kasvaa.

Typpilannoituksen päävaihe Suomessa on keväällä, eli kovimman kasvun vaiheessa. Kevätviljoille mineraalilannoite annetaan kylvölannoittimella kylvön yhteydessä. Syysviljoille pieni osa tpeestä an-netaan kylvön yhteydessä syksyllä ja loput seuraavana keväänä kasvun taas alkaessa. Viljojen koko-naisravinteidenotosta yli puolet tapahtuu muutaman viikon pituisella jaksolla tähkimisen aikaan (Kleemola & Yli-Halla 2009). Myöhemmin kesällä onkin mahdollista antaa lisätyppilannoitus, esim. tavoitteena lisätä viljan valkuaispitoisuutta tähkimisvaiheessa.

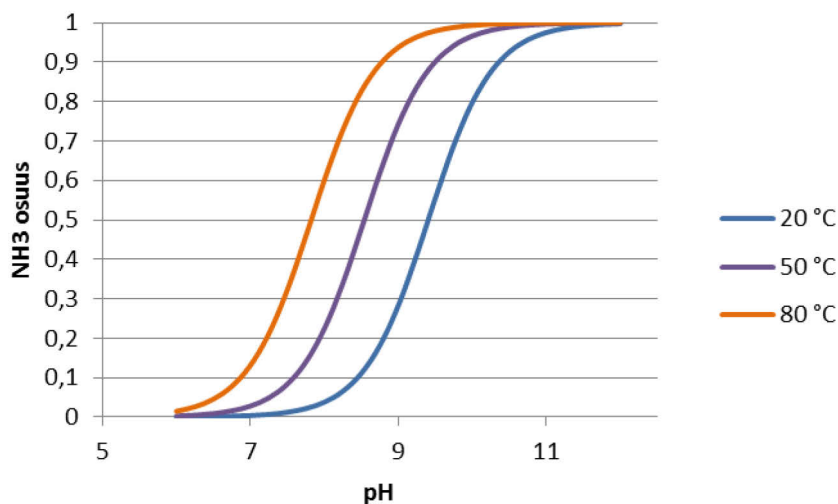
Kun viljoille typpilannoitus toteutetaan kylvön yhteydessä, nurmilla lannoitusta annetaan myös niittojen jälkeen, 2. ja 3. sadon kasvatukseen. Lannoitus voidaan tehdä lietelannalla, ja levitysan-kohta ei ole niin kriittinen kuin viljan siemeniä kylvettäessä ja lannoitettaessa.

2.2. Typen erotus- ja talteenottoteknologia

Typen erotukseen käytettävä teknologia riippuu siitä, missä kemiallisessa muodossa typpi on. Typpi esiintyy luonnossa lukuisissa eri yhdistemuodoissa, mm. inerttinä typpikaasuna (N₂), ammoniumtyppinä (NH₄-N), nitraattityppinä (NO₃⁻), liukoisena ja liukenemattomana orgaanisena typpinä. Lantaa käsittelevän biokaasulaitoksen käsittelyjäännös sisältää ammoniumtyppä ja liukoista sekä liukeneamatonta orgaanista typpä. Anaerobisessa ja aerobisessa lannankäsittelyssä orgaanista typpä muuttuu ammoniumtyypeksi. Separoinnilla tuotetussa nestejakeessa ammoniumtyypen osuus kokonaistypestä on suurempi kuin jäännöksessä tai kuivajakeessa. (Marttinen ym. 2013)

Ammoniummuodossa olevaa typpä voidaan erottaa vesiliuoksista strippaustekniikan avulla. Ammoniakin käsittely stripperitornissa vaatii lietteille esikäsittelyksi separoinnin ja kiintoaineen erotuksen, jotta nesteestä saadaan kiintoaineetonta. Ammoniakin talteenotto tapahtuu yleensä kahden kolonnin, stripperi- ja pesuriyksikön muodostamassa systeemissä. Stripperissä ammoniakkimuodossa (NH₃) oleva ammoniumtyppi (NH₄-N) siirretään nesteestä ilmavirtaan. Tämä ammoniakkipitoinen ilma puhalletaan pesuriyksikköön, jossa ammoniakki siirtyy pesuliuokseen eli takaisin nestefaasiin. Ammoniakki siirtyy kaasun ja nesteen välillä faasien rajapinnoilta. Siksi on tärkeää, että neste- ja kaasufaasilla on mahdollisimman paljon kontaktipinta-alaa. Aineensiirron tehostamiseksi kolonneissa kontaktipinta-alaa lisätään täytekeppaleiden avulla. Kolonnit toimivat vastavirtaperiaatteella, eli kaasu puhalletaan kolonneihin alhaalta ja nestesyöttö johdetaan kolonnien huipulle.

Tasapaino ammoniummuodon ja ammoniakkimuodon välillä on lämpötila- ja pH-riippuvainen. Happamissa olosuhteissa tasapaino on ammonium-ionin puolella, emäksiseen mentäessä tasapaino siirtyy ammoniakin suuntaan (reaktio 1 ja kuva 1). Stripperi- ja pesuriyksiköiden toimintaa ohjataan vahvasti pH:n säädöllä, stripperin toimiessa emäksisellä ja pesurin neutraalilla tai happamalla pH-alueella. Mitä korkeampi pH stripperissä on, sitä suurempi osuus ammoniumtyypestä on haihtuvana ammoniakkina. Pesuriyksikkö toimii happamalla pH-alueella, koska ammoniakki tulisi saada taas ammoniummuotoon ja ei-haihtuvaksi.



Kuva 1. Ammoniakin osuus ammoniumtyypestä pH:n funktiona kolmessa eri esimerkilämpötilassa.

Strippauksen etuna verrattuna perinteiseen jätevedenpuhdistustekniikkaan on mahdollisuus saada typpi talteen ja hyödynnettäväksi käyttökelpoisessa muodossa. Erotuslaitteisto on suhteellisen kompakti ja erotustehokkuus yleensä hyvä. Vaikeutena voi esiintyä esim. laitteiston likaantumista ja tukkeutumista sekä nesteen vaahtoamista. Lisäksi laitteiston korroosiokestävyyden on kiinnitettävä

huomiota, koska käytössä on sekä vahvasti emäksisiä liuoksia stripperissä että vahvasti happamia liuoksia pesurissa. Ammoniakin strippaus mahdollistaa laimeiden liuosten monikymmenkertaisen, jopa 200-kertaisen konsentroidin (Eliasson 1995). Nesteessä liunneena olevan ammoniumtyypen erotukseen ja talteenottoon voidaan käyttää myös muita tekniikoita, mm. kalvoerotusta ja struviitisaostusta (Luostarinen ym. 2011, Zarebska ym. 2015).

2.2.1. Kierrätystypen mahdolliset lähteet

Ammoniumtyypipitoisia nesteitä syntyy kaatopaikoilla, biokaasulaitoksilla ja erilaisissa lannankäsittelyprosesseissa. Strippaus- ja pesuriteknologialla on mahdollista konsentroida ammoniumtyppi pienempään nestetilavuuteen. Konsentroidi helpottaa ravinteiden kierrätystä alentamalla varastointikapasiteetin tarvetta ja vähentää kuljetettavia nestemääriä. Samaan aikaan käsiteltävän nesteen tyypipitoisuutta saadaan laskettua kohtuullisin kustannuksin jopa 70–80 % (Eliasson 1995, Thorndahl 1993) ja sen käsittely esim. jätevedenpuhdistamoilla helpottuu. Tyyppistä puhdistettua vettä voidaan käyttää myös suurempia määriä lähipelloilla. Lannoitteiden jalostamisella ravinteet saadaan käyttöön halutussa N/P -suhteessa, eikä niitä tarvitse levittää siinä suhteessa ja muodossa kuin ne lannassa ovat (Melse & Verdoes 2005).

Koska strippausteknologiaa on sovellettu usein kaatopaikkojen suotovesille (Cheung ym. 1997; Gangagni Rao ym. 2008) ja biokaasuprosessin rejektivesille (Lei ym. 2007), myös suurin osa tutkimustiedosta on kyseisille materiaaleille. Kiinnostusta on kuitenkin ollut myös lantapohjaisten materiaalien käyttöön, ja kokeita niillä on tehty niin laboratorio- (Bonmati & Flotats 2003), pilot- (Anping ym. 2014) kuin maatilamittakaavassakin (Dvorak & Frear 2012).

2.3. Stripperiin soveltuvat mahdolliset vastaanottoliuokset

2.3.1. Vesi

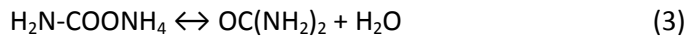
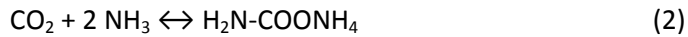
Yksinkertaisimmillaan stripperissä erotettu ammoniakki pystytään ottamaan talteen vesipesulla. Ammoniakki on erittäin vesiliukoinen yhdiste ja sen liukoisuus riippuu lämpötilasta, liukoisuuden ollen korkeampi mitä kylmempää vesi on. Normaali paineessa ammoniakkikaasun liukoisuus litraan vettä on 1300 l/l (0 °C) ja 702 l/l (20 °C) (Matemaattisten aineiden opettajien liitto 1996). Lämpötilariippuvuudesta on olemassa erilaisia mallintavia funktioita, ja kirjallisuudessa on saatavilla myös lukuarvoja liukoisuudesta eri lämpötiloissa eri yksiköissä.

Ammoniakin vesipesun tuotteena saadaan veteen liuenutta ammoniakkia, eli niin kutsuttua ammoniakkivettä. Tuotteesta on mahdollista saada konsentroidumpaa kuin käsiteltävänä ollut neste. Näin ollen nestetilavuudet säilytyksessä ja kuljetuksessa ovat pienempiä kuin alkuperäisessä käsiteltävässä nesteessä. Menetelmä on edullinen, koska pesunesteestä ei aiheudu ylimääräisiä kemikaalikustannuksia.

Vesipesussa tulee kuitenkin ottaa huomioon se, että ammoniakkina tyyppi haihtuu helposti. Suurimpana ongelmana lannoituskäyttöä ajatellen on ammoniakkiveden heikko säilyvyys, eli ammoniakin haihtuminen varastoinnin aikana. Ammoniakkivettä voidaan kuitenkin käyttää esim. tilanteissa, joissa se käytetään nopeasti valmistamisen jälkeen tai jonkin muun tuotteen raaka-aineena.

Ammoniakki toimii raaka-aineena useimmille tyypilannoitteille. Puhdas nesteytetty ammoniakki (anhydrous ammonia) on tyypipitoisuudeltaan vahvin tyypilannoite (82 % N) mutta sen käyttö rajoittuu nykyisin Pohjois-Amerikan mantereelle (International Plant Nutrition Institute n.d.).

Eräs mielenkiintoinen vaihtoehto on ammoniakkiveden käyttö urean ($\text{OC}(\text{NH}_2)_2$) valmistukseen (reaktiot 2 ja 3). Urea valmistukseen tarvittava hiilidioksidi (CO_2) voisi myös olla peräisin jostain kierrätyslähteestä, jolloin pystyttäisiin jalostamaan NH_3 ja CO_2 lisäarvotuotteeksi. Urea on kuitenkin yhä Länsi-Euroopassakin hyvin yleinen ja maailmanlaajuisesti käytetyin tyypilannoite (Isherwood 2009, International Plant Nutrition Institute n.d.), jonka tyypipitoisuus on korkea, 46 %.



2.3.2. Typpihappo

Typpihappo valmistetaan polttamalla ammoniakkia ja esim. rikkihappoon verrattuna se on hinnaltaan yli kaksi kertaa kalliimpaa. Käytettäessä ammoniakkin absorbointiin typpihappoa, muodostuu pesussa tuotteena ammoniumnitraatti-liuosta. Reaktiossa ammoniakkin ja typpihapon välillä kuluu sekä typpihappoa että ammoniakkia yksi mooli (reaktio 4).



Ammoniumnitraatti on rakeisena Suomessa hyvin yleisesti käytetty typpilannoite. Se soveltuu erittäin hyvin lannoitteeksi ollen nopealiukoinen ja välittömästi kasvien käytettävissä. Ammoniumnitraattia käytetään kylvön yhteydessä tehtävässä lannoitteessa. Toisaalta yhdisteen liiallisen käytön haittapuolena on nitraatin huuhtoutumisriski vesistöihin, koska nitraatti huuhtoutuu helposti maaperästä veden mukana, mikäli kasvit eivät sitä kaikkea käytä.

Kuivassa ja puhtaassa ammoniumnitraatissa tyyppiä on 35 % yhdisteen painosta. Ammoniumnitraatin liukoisuus veteen on hyvin suuri, 1900 g/l, 20 °C (Työterveyslaitos 2001). Tämä mahdollistaa pesuliuoksen väkevöinnin erittäin vahvaksi ilman kiteytymisen vaaraa, eli ammoniumnitraatista pystytään tekemään tyypin suhteen väkevää myös nestemäisenä lannoitetuotteena, jonka tyypestä puolet on nitraattityyppiä ja puolet ammoniumtyyppiä.

Korkean liukoisuuden edut tulevat esille esimerkkitapauksen avulla tilanteessa, jossa sama ammoniakkimäärä otettaisiin talteen joko rikkihappo tai typpihappoliuokseen. Typpihappopesulla ammoniumnitraattiliuoksesta voidaan tehdä väkevämpää kuin rikkihappopesussa syntyvästä ammoniumsulfaattiliuoksesta. Kylläisen ammoniumsulfaattiliuoksen varastointitilan tarve olisi tilavuudeltaan 40 % enemmän kuin kylläisen ammoniumnitraattiliuoksen. (Orentlicher 2012)

Typpihappopesun etuna on tuotteen, eli ammoniumnitraatin, korkea typpipitoisuus, sekä hyvä soveltuvuus ja tunnettuus maataloudessa. Näistä syistä myös siitä saatava hinta on korkea ja talteenoton kannattavuudesta typpihappoon on lupaavia arvioita. Tutkimustietoa typpihappoabsorbinnista on vähemmän kuin vastaavaa tietoa rikkihappopesusta.

Typpihapon käyttöä ammoniakkin pesuliuoksena rajoittaa kuitenkin typpihapon korkea hinta enemmän tuotteen räjähdysvaarallisuus. Ammoniumnitraatti on voimakas hapetin ja reagoi palavien ja pelkistävien aineiden kanssa. Tämä aiheuttaa tiukat vaatimukset työturvallisuutta ja laitosturvallisuutta ajatellen.

2.3.3. Rikkihappo

Rikkihappo (H_2SO_4) on edullinen kemikaali, eikä reaktiotuotteissa ole vastaavaa räjähdysvaaraa, kuin esimerkiksi typpihapolla. Rikkihappo on varsin edullista, koska sitä tuotetaan muun kemianteollisuuden sivutuotteena. Rikkihapolla sidottu ammoniakki on myös stabiili yhdiste, eli esimerkiksi ammoniakkiveteen verrattuna yhdisteellä ei ole vastaavaa haihtumisvaaraa. H_2SO_4 on vahva happo, ja yhdellä moolilla rikkihappoa voi absorboida 2 moolia ammoniakkia (reaktio 5).



Puhtaan ammoniumsulfaatin typpipitoisuus on noin 21,2 %. Ammoniumsulfaatin liukoisuus veden on korkea, 754 g/l, 20 °C (Merck Oy 2017). Korkea liukoisuus merkitsee, että tuote ei kiteydy kuin vasta korkeina pitoisuuksina, mikä vähentää kiteytymisestä mahdollisesti aiheutuvia ongelmia.

Kokemuksia rikkihapon käytöstä ammoniakkin absorbointiin on runsaasti. Käytännön kokeissa rikkihappopesulla on päästy yli 30 % ammoniumsulfaattipitoisuuksiin, mikä tarkoittaa yli 6 % typpipitoisuutta (Ledda ym. 2013, Anping 2014). Euroopassa (Saksa-Itävalta-Hollanti) strippausta ja rikkihappopesua on käytetty useilla jätevedenpuhdistamoilla (Jardin ym. 2006). Ammoniakkin absorbointi rikkihappoon on käytössä suomessa kahdella biokaasulaitoksella niiden rejektivesien ammoniakkipuun yhteydessä (Biovakka Suomi Oy, Turku ja Envor Biotech Oy, Forssa). Keskitetyissä laitoksissa on raportoitu päässeen 4-5 % typpipitoisuuksiin tuotteissa (Marttinen ym. 2013) ja tuotteistetun ammoniumsulfaattiliuoksen kokonaistyppipitoisuus on 9 % (Envor Biotech 2014).

Rikkihaposta ja ammoniakista on mahdollista muodostua myös muita reaktiotuotteita kuin ammoniumsulfaattia; mm. ammoniumbisulfaattia ((NH₄)HSO₄), ammoniumbisulfiittia (NH₄HSO₃) tai letovisiittia ((NH₄)₃H(SO₄)₂).

Ammoniumsulfaattia voidaan käyttää suoraan typpilannoitukseen joko liuksena tai rakeena. Typpi on yhdisteessä kokonaan ammoniummuodossa, eli melko nopealiukoista. Typpilannoitteena käytön miinuspuolena on esim. ammoniumnitraattia alhaisempi typpipitoisuus (ammoniumsulfaatti 21 %, ammoniumnitraatti 35 %), mikä lisää varastointi- ja levitysmääriä. Ammoniumsulfaatin käyttökohteina voivat olla esimerkiksi kohteet, joihin halutaan hieman nitraattia hitaammin kasvien käytävissä olevaa tyyppiä tai rikkilannoitusta vaativat kohteet. Tuotteessa on korkea rikkipitoisuus, jonka vuoksi ammoniumsulfaattilla voidaan korvata erillinen rikkilannoitus. Ammoniumsulfaattia voidaan käyttää myös muiden lannoitteiden raaka-aineena tai lannoiteseoksissa.

Ammoniumsulfaatin lannoitekäytössä täytyy huomioida ja mahdollisesti säätää tuotteen pH:ta, koska liian alhainen pH voi vahingoittaa kasveja.

2.3.4. Fosforihappo

Ammoniakkin fosforihappopesun (H₃PO₄) tuotteena syntyy moolisuhteista riippuen joko mono- tai diammoniumfosfaattia (NH₄H₂PO₄ tai (NH₄)₂HPO₄).



Puhtaan monoammoniumfosfaatin typpipitoisuus on 10–12 % ja diammoniumfosfaatin 18–21 %. Molemmat yhdisteet sisältävät runsaasti fosforia, MAP 27 % ja DAP 23 %. Käytännössä niiden kaupallisissa tuotteissa pitoisuudet ovat hieman alhaisemmat. Fosforilannoitteiden fosforipitoisuudet ilmoitetaan usein myös fosfaatin (PO₄³⁻) määrinä, jolloin prosenttiosuudet ovat luonnollisesti korkeampia, MAP:lla 48–61 % ja DAP:lla 46 %. (International Plant Nutrition Institute n.d.)

Molemmat yhdisteet ovat yleisiä lannoitteita maataloudessa. Monoammoniumfosfaatissa on suurin fosforipitoisuus kiinteistä lannoitteista. MAP ja DAP sopivat molemmat erinomaisesti lannoitteeksi ja niiden säilyvyys on myös hyvä.

Mono- ja diammoniumfosfaattia ei teollisesti juurikaan valmisteta kierrätysammoniakista. Teollisesti mono- ja diammoniumfosfaatin valmistukseen käytetään synteettistä, ilmasta valmistettua ammoniakkaa.

Lantaperäisissä materiaaleissa on mukana runsaasti fosforia. Käytännössä niillä alueilla, missä on käsiteltävänä typpipitoista rejektivettä, on myös ylimäärin fosforia kiintoainejakeessa. Näin ollen lisäfosforia ei juurikaan tarvita, mikä ei puolla fosforihapon käyttöä lantaperäisen typen talteenottoon.

2.3.5. Suolahappo

Suolahappo (HCl) on vahva happo, joka reagoidessaan ammoniakkin kanssa tuottaa ammoniumkloridia (NH₄Cl).



Ammoniumkloridin liukoisuus veteen on 283 g/l, eli alhaisempi kuin esimerkiksi ammoniumsulfaattilla ja ammoniumnitraatilla (Työterveyslaitos 2000). Yhdisteen typpipitoisuus on 26 %. Ammoniakki- ja ammoniumnitraatin talteenotto suolahappoon on kirjallisuudessa mainittu vaihtoehtona, mutta varsinaisia tutkimustuloksia aiheesta on vähän (Rulkens ym. 1998). Ammoniumkloridilla on hyvät fyysiset ominaisuudet, ja sitä käytetään monien lannoitteiden raaka-aineena, mutta ei niinkään suoraan lannoitteena.

2.4. Eri typpilannoitteiden käyttöpotentiaali maataloudessa

Typpilannoitteina käytettäviä erilaisia typpiyhdisteitä on olemassa laaja kirjo, joista Suomessa yleisimmät on esitetty taulukossa 1. Suomessa yleisimmäksi käytännöksi on muodostunut rakeisessa olomuodossa olevien ammonium- ja nitraatti-muodossa olevien typpilannoitteiden käyttö. Suomen maatalouden vuotuiseksi lannoitetypen käyttömääräksi on arvioitu noin 146 000 - 180 000 t (Eurostat 2015a, Antikainen ym. 2005).

Mineraalilannoitteiden myynti on ollut Suomessa hienoisessa laskussa vuodesta 1990 lähtien, vähentyen 35 % vuodesta 1990 vuoteen 2013. Typpitaseen ylijäämä Suomessa 2000 -luvulla on ollut noin 50 kg/ha. Suomen maatalouden typpitase on kuitenkin yhä ylijäämäinen, ja tarkasta ylijäämästä esitetty useita arvioita, ja ne vaihtelevat 2000-lukua tarkastellessa välillä 29,4 – 60 kgN/ha/a. (Eurostat 2015b, Antikainen ym. 2005, Luonnontila 2014).

Maaperään lisätyn typen hävikkiä tapahtuu sekä huuhtoutumalla (nitraattityppi) että haihtumalla (amidityppi NH₂). Amidityppeä muodostuu ammoniumtyypeistä ja ureasta liukoistuessa. Oikean lannoitetypin valinta ja lannoitustekniikka täytyykin tehdä olosuhteiden mukaan, jotta hyödyntäminen kasvien käyttöön olisi mahdollisimman tehokasta. Viljelykasvit käyttävät lannoitetyypeistä keskimäärin 60–80 %, heikolla satokaudella 40 %. Keskimääräinen hehtaarikohtainen typen vuosihuuhtouma Suomessa on 15–18 kg. (Puustinen 2009)

Ammoniumtyypeä sisältävät lannoitteet laskevan maan pH:ta. Tämä johtuu siitä, että maassa mikrobien toimesta tapahtuvassa nitrifikaatioissa (NH₄⁺ → NO₂⁻ → NO₃⁻) vapautuu vetyioneja.

Rikkilannoituksen tarve on kasvanut Suomessa viimeisien vuosikymmenien aikana, koska rikin oksidien ilmalaskeumat ovat vähentyneet tiukentuneiden päästövähennysvelvoitteiden myötä jopa 50–60 % vuodesta 1985 (Hoffren 2006). Teollisuusalueilla ja Etelä-Suomessa vuotuiset rikkilaskeumat ovat olleet 80-luvulla ennen päästörajoitustoimenpiteitä jopa noin 10 kg/ha (Pahkala 1989, Yli-Halla 2009). 2010-luvulle mennessä sulfaattirikin laskeumat olivatkin vähentyneet jo alle 3 kg/ha/a (Tilastokeskus 2014, s. 64). Öljykasvit, rypsi- ja rapsi, tarvitsevat viljakasveja enemmän rikkiä. Niillä rikin tarve on 1:5 -suhteessa typpilannoitukseen (100 kg typpeä → 20 kg rikkiä) eli tilanteesta riippuen noin 25–40 kgS/ha (Vilja-alan yhteistyöryhmä 2017).

Taulukko 1. Typpilannoitteita ja niiden ominaisuuksia.

nimi	kaava	muut ravinteet	typpipitoisuus kuivassa, %	typpipitoisuus nesteessä, %	olomuoto
typpivesi	NH ₄	-		max 27 (20 °C)	neste
ammonium-nitraatti	NH ₄ NO ₃	-	33 – 35		kiinteä tai neste
ammonium-sulfaatti	(NH ₄) ₂ SO ₄	rikki	21 (S 24)	6 – 8 (S 9)	kiinteä tai neste
mono-ammonium-fosfaatti	NH ₄ H ₂ PO ₄	fosfori	10 – 12		kiinteä
diammonium-fosfaatti	(NH ₄) ₂ HPO ₄	fosfori	18		kiinteä
ammoniakki (anhydrous ammonia)		-	82		kiinteä
urea	CO(NH ₂) ₂	-	46		kiinteä
urea-ammonium-nitraatti		-	32		neste
kalsium-ammonium-nitraatti		kalsium, magnesium	27		kiinteä
suomen-salpietari		rikki (4 %), kalium (1 %), magnesium (1 %), boori, seleeni	27		kiinteä
ammonium-kloridi	NH ₄ Cl	kloori	26		kiinteä

International Plant Nutrition Institute n.d.

Ketterings ym. 2001

Työterveyslaitos 2000 & 2001

2.4.1. Urea

Urea (CO(NH₂)₂) on maailmanlaajuisesti käytetyin typpilannoite ja Euroopassakin se on kolmanneksi yleisin typpilannoite (Isherwood 2009). Yhdisteellä on korkea typpipitoisuus, 46 %, mikä mahdollistaa sen edullisen kuljetuksen pitkiäkin matkoja. Urea on myös edullinen lannoite. Euroopassa sen käyttö ei ole kovin yleistä.

Urea eli amidityppi muuttuu maaperässä ammoniumtyypeksi ja on siten kasvuvaikutukseltaan hieman hitaampi kuin nitraatti- ja ammoniumtyppi (Kleemola 2009). Ammoniumnitraatilla on päästy täsmällisempiin lannoitevaikutuksiin, koska nitraatti on välittömästi kasvien käytettävissä. Urea on erittäin vesiliukoinen. Sitä kutsutaan myös amidilannoitteeksi, koska se sisältää amidityppeä (NH₂).

Urean huonona puolena lannoitekäytössä on että se haihtuu herkästi ammoniakkinä. Käyttöä on puolestaan edesauttanut tiukentuneet turvallisuusmääräykset tilanteissa, joissa nitraatin valmistusta ja käyttöä on rajoitettu käyttöturvallisuus vuoksi.

2.4.2. Ammoniumnitraatti

Ammoniumnitraatti sellaisenaan, sekä ammoniumnitraatin sekoitukset muiden lannoitteiden kanssa ovat yleisimmät typpilannoituksen lähteet Länsi-Euroopassa (Isherwood 2009). Ammoniumnitraatti soveltuu erinomaisesti typpilannoitteeksi, koska sillä korkea typpipitoisuus, 33–35 %, josta 17,5 % ammoniumtyyppiä ja 17,5 % nitraattityyppiä.

Ammoniumnitraattia käytetään useiden kaupallisten ja suosittujen lannoitteiden raaka-aineena. Suomessa käytetty kaupallinen tuote on esimerkiksi Suomensalpietari (valmistaja Yara), jossa on ammoniumnitraatin lisäksi rikkiä, kaliumia, magnesiumia, booria ja seleeniä.

Yleisin ammoniumnitraatin seoslannoitteista on kalsium ammoniumnitraatti CAN, jossa mukana on maaperän pH:ta nostavaa eli neutraloivaa kalsiumkarbonaattia. Ammoniumnitraattia käytetään myös useissa eri kauppanimillä myytävissä räätälöidyissä tuotteissa. Tuotteeseen voidaan lisätä esimerkiksi rikkiä, kaliumia, magnesiumia tai booria ominaisuuksien parantamiseksi.

Urea-ammoniumnitraatti (UAN) on suosituin nestemäinen lannoite ja sitä on saatavissa useissa eri urean ja ammoniumnitraatin suhteissa, mm. 30–35 % urea, 40–44 % AN, ja tuotteen kokonaistyyppipitoisuus 28–32 % (International Plant Nutrition Institute n.d.).

2.4.3. Ammoniumsulfaatti

Ammoniumsulfaatti on yksi vanhimmista teollisista lannoitteista. Sitä on valmistettu 1800-luvulta saakka, jolloin ammoniumsulfaattia valmistettiin hiilikaasun tuotannon ja raudan valmistuksen sivutuotteena vapautuneesta ammoniakista. (International Plant Nutrition Institute n.d., Isherwood 2009)

Länsi-Euroopassa ammoniumsulfaatin osuus epäorgaanisista typpilannoitteista on nykyään vain 2–3 % (Isherwood 2009). Yhdysvalloissa ammoniumsulfaatin käyttö on ollut suosituimpaa, vuonna 1991 yhdysvalloissa tuotettiin ammoniumsulfaattia noin 2,7 miljoonaa tonnia (United States Environmental Protection Agency 1996).

Ammoniumsulfaatti soveltuu hyvin sellaisille maille ja kasveille, jotka tarvitsevat rikkilannoitusta. Se sopii myös normaalia vähemmän tyyppiä vaativiin lannoituksiin, koska ammoniumsulfaatin typpipitoisuus on alhaisempi kuin useilla muilla typpilannoitteilla, vain 21 %. Käyttö sopii myös tilanteisiin, jossa typen käyttö tapahtuu normaalia pidemmällä aikavälillä, koska kokonaan ammoniummuodossa oleva typpi on nitraattityyppiä hitaammin käytettävissä. Erikoistapauksena voidaan mainita käyttö erittäin kosteilla mailla, lähinnä riisipelloilla. Vetisessä maassa ammoniummuodossa oleva typpi on paremmin kasvien käytettävissä kuin nitraattityppi, joka kyseisissä olosuhteissa voi helposti denitrifioitua ja haihtua (International Plant Nutrition Institute n.d.).

Ammoniumsulfaatti, eli tarkemmin sen sisältämän ammoniumtypen nitrifioituminen, laskee pH:ta maassa enemmän kuin muut typpilannoitteet (Weiss ym. 2009). Lannoitinta joutuu myös täyttämään useammin, koska yhdisteen typpipitoisuus on alhainen ja tämä lisää työmäärää.

Watsonin (1987) mukaan ammoniumsulfaattina annettava typpilannoitus tulisi suuremmalla osuudella nimenomaan kasvien käyttöön. Ammoniumsulfaatista peräisin oleva tyyppi pystyttiin hyödyntämään 91 %, kun esim. ureasta vain 65 % ja ammoniumnitraatista 86 %.

Suomen oloissa ammoniumsulfaatin käyttöä voisi olla mielekästä käyttää yhdessä muiden typpilannoitteiden kanssa. Rikkilannoituksen tarve on käytännössä aina alhaisempi, kuin sitä tulee toteuttaaessa typpilannoitus pelkästään ammoniumsulfaatilla. Mikäli ammoniumsulfaattia käytettäisiin osana typpilannoitusta, saataisiin tällä toteutettua tarvittava rikkilannoitus.

Ammoniumsulfaatille sopiva seoslannoite voisi olla korkeamman typpipitoisuuden ammoniumnitraatti. Ammoniumsulfaatin ja -nitraatin seoksessa on melko paljon (26–30 %) tyyppiä, mutta myös rikkiä.

Myös pintalevitys soveltuu ammoniumsulfaatille, koska sillä on pienempi typen haihtumisriski kuin urealla (Weiss ym. 2009). Ammoniumsulfaatti soveltuu myös ruiskutettavaksi kasvustoon, mutta

vain tarpeeksi laimeina liuoksina, koska liian vahva liuos voi aiheuttaa kasvustolle polttovioituksia (Kleemola 2009, s.76).

2.4.4. DAP

Diammoniumfosfaatti DAP on maailmalla yleisin käytetty fosforilannoite (International Plant Nutrition Institute n.d.). Sen suosion taustalla ovat korkeat ravinnepitoisuudet (18 % N, 20 % P) ja hyvät fysikaaliset ominaisuudet. DAP käytetään rakeisena tuotteena. Typpi on ammonium-muodossa, eli hieman hitaammin käytettävissä kuin ammoniumnitraatissa, mutta melko nopealiukoista.

2.4.5. MAP

Monoammoniumfosfaatti eroaa DAP:sta siten, että siinä on typpeä vähemmän. Se on vielä enemmän fosforipainotteinen (10–12 % N, 27 % P). Tuote on rakeista, ja sitä voidaan käyttää sellaisenaan tai lannoiteseoksissa. Tuote on suosittu lannoite ja esimerkiksi yhdysvalloissa vuosituotanto vuonna 1992 oli 7,7 miljoonaa tonnia (United States Environmental Protection Agency 1993)

MAP hajoaa maassa NH_4^+ ja H_2PO_4^- ioneiksi. Tuotteen ympärille muodostuu happamat olosuhteet, joten lannoite soveltuu erityisesti maille, joissa on neutraali tai korkea pH.

2.4.6. Ammoniumkloridi

Suomessa peltomaassa ei ole pulaa kloorista, joten ammoniumkloridi lannoitteena ei ole kovin kiinnostava yhdiste maatalouteen. Toisaalta ammoniumkloridi voisi olla esim. kasvihuoneviljelyssä mahdollinen lannoite nitraatti-pitoisuuksien vähentämiseen kasveissa. Kloori heikentää kasvin nitraattityppien ottoa maasta eli myös kasvit saavat vähemmän nitraattia. (Farmit n.d.).

3. Pilot-mittakaavan kokeet

Täsmätyppi-hankkeessa tutkittiin ammoniumtypen talteenottoa sian lietelannasta erotetusta nesteestä strippaustekniikkaa hyödyntäen. Typpiliuosten valmistuskokeet toteutettiin pilot-mittakaavan ammoniakkin strippaus- ja talteenottolaitteistolla. Stripperikokeissa etsittiin ammoniakkin konsentroidiin optimaalisia pH ja lämpötilatasoja sekä käytettävän laitteiston optimaalisia nestevirtaamia. Tavoitteena oli tuottaa happopesurilla mahdollisimman konsentroitua ammoniumtyppiliuosta. Pesurille valittiin pesuliuokseksi rikkihappo, koska se on edullista, sen käyttö on turvallista ja lisäksi se on käytössä olemassa olevilla ammoniakkipurkausta tekeville laitoksilla. Laitteistolla tehtiin ensin esikokeita synteettisellä, ammoniumsulfaattirakeista valmistetulla typpipitoisella vedellä. Esikokeilla kerättiin tietoa vaadittavista muutoksista laitteistoon ja niiden perusteella valittiin ajomallit varsinaisiin kokeisiin.

3.1. Materiaalit ja menetelmät

3.1.1. Raaka-aineet

Typpivesi valmistettiin ammoniumsulfaatti-lannoiterakeista (21 % N, 24 % P). Typpiliuoksen tavoitepitoisuus oli 3 g NH₄-N/l.

Kokeissa käytetty lantaperäinen neste oli peräisin sikatilalta Forssasta, jossa on käytössä Pellon Group Oy:n sian lietelannan hajunpoistojärjestelmä. Järjestelmässä lietelanta separoidaan ja nestefraktiosta poistetaan edelleen kiintoainetta. Neste käsitellään aerobisessa kuusivaiheisessa käsittelysysteemissä, missä sitä ilmastetaan. Nesteen kiintoainepitoisuus oli prosessin myötä alhainen (0,67–0,82 %) ja siten se soveltui sellaisenaan stripperillä käsiteltäväksi. Nesteen ammoniumtyppipitoisuus oli 1,18–4,18 g/kg ja pH 8,03–8,75.

Sianlantaperäisen nesteen NH₄-N-pitoisuuksissa oli vaihtelua ensimmäisellä koejaksoilla (koeajo A), jossa sen NH₄-N-pitoisuuksiksi analysoitiin 1,18–4,18 g/kg. Ilmeisesti ammoniakki haihtui koejakson aikana syöttösäiliöistä, koska pitoisuus laski koejakson aikana. Saavissa olevaan nesteeseen ei oltu lisätty pH:ta nostavaa NaOH:ia, mutta nesteen pH sellaisenaankin oli noin pH 8. Toisella koejaksoilla (koeajot B ja C) käytössä oli sianlantaperäistä nestettä kahdesta erästä. Näistä molemmat erät olivat ominaisuuksiltaan varsin samanlaisia, NH₄-N-pitoisuuksien ollessa 1,23–1,87 g/kg. Pesuliuoksena oli rikkihappopitoinen vesi, jonka pH pyrittiin pitämään kokeissa alle pH 3. Tuotteena muodostui ammoniumsulfaattia.

3.1.2. Analyysit

Ammoniumtypen pitoisuuksia määritettiin kokeiden yhteydessä kannettavalla pika-analysaattorilla (kannettava fotometri Chemetrics V-2000) ja ammoniumtypen määrittämiseen käytettiin kyvettejä (Vacu-Vials K-1403). Lisäksi näytteet analysoitiin myöhemmin laboratoriossa suoralla kolorimetrisellä menetelmällä (McCullough 1967). Näytteet, lukuun ottamatta pesurin näytteitä, keuhkotihtiin heti näytteenoton jälkeen väkevällä rikkihapolla (alle pH 4), jotta vältettäisiin säilytyksen aikaiset ammoniumtypen tappiot.

Kuiva-aineen (TS) ja orgaanisen kuiva-aineen (VS) määrittäykset tehtiin standardin SFS 3008 mukaisesti (SFS 1990).

Ennen pilot-kokeiden aloittamista käsiteltäville nesteille tehtiin pH:n säätöä varten titrauskokeet NaOH:lla. Näin saatiin selville ns. titrauskäyrä, jonka perusteella pystyttiin määrittelemään tarvittava NaOH-annostelu strippauskokeissa, kun haluttiin nostaa pH tietylle tasolle. NaOH:n tarve vaihtelee nesteen puskurikyvyn mukaan.

3.1.3. Menetelmät

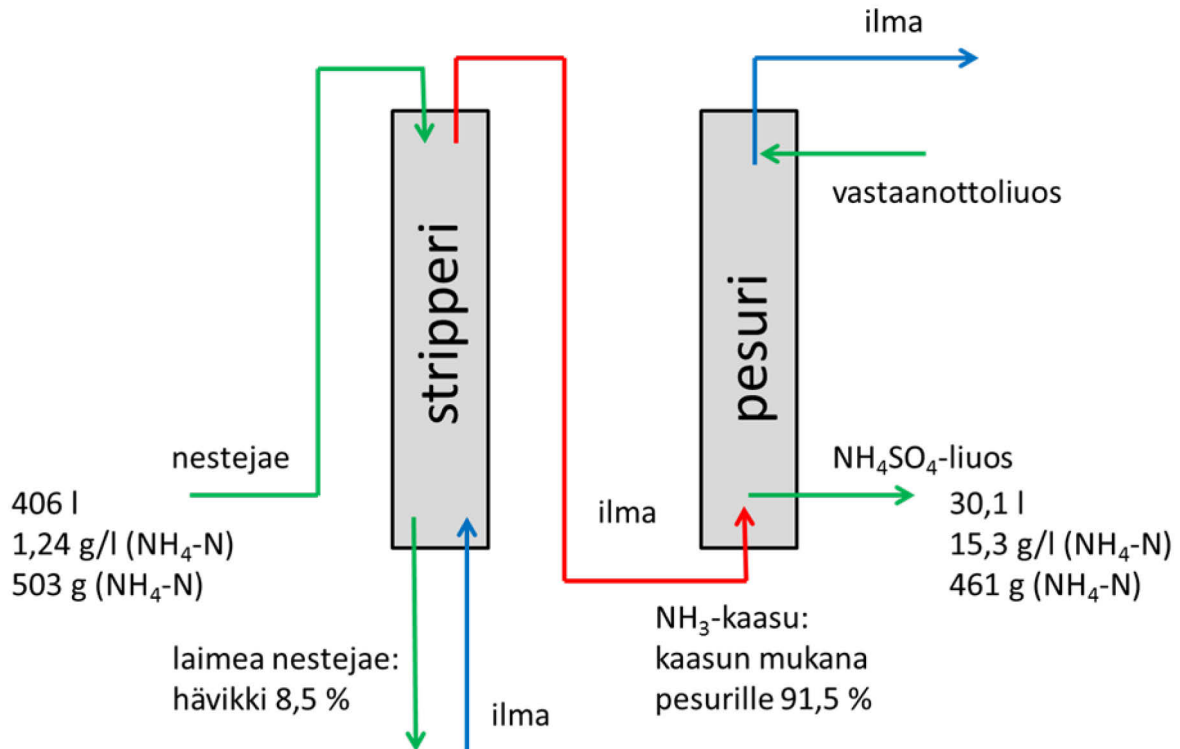
Kokeissa käytettiin pilot-mittakaavan ammoniakkin strippaus- ja talteenottolaitteistoa (kuva 2). Sekä stripperi- että pesurikolonni olivat korkeudeltaan 4,3 m, josta täytekappalekorkeutta oli 2,45 m. Sisähalkaisija oli 20,2 cm. Stripperi- ja pesuritornissa oli molemmissa täytekappaleina 40 mm halkaisijan pall-renkaat.



Kuva 2. Pilot-mittakaavan ammoniakkin strippaus- ja talteenottolaitteisto.

Ilman virtausnopeus mitattiin ulosmenevästä putkesta mittasiivikolla (Halton MSD), jonka toiminta perustuu paine-eroon siivikon etu- ja takareunan välillä. Nestevirtaama kalibroitiin ennen kokeita keräämällä ja edelleen punnitsemalla 1 tai 2 minuutin pumppauksen aikana kertyvä nestemäärä muutamilla eri taajuussäädöillä. Osassa kokeissa käsitelty nestemäärä punnittiin myös kokeen jälkeen, jolloin saatiin selville käsitelty nestemäärä.

Kaikissa kokeissa käsiteltävä neste pumpattiin stripperitorniin vain kerran, eikä nestettä kierrätetty tornissa. Neste esilämmitettiin kaikissa kokeissa +40 °C:een. Kuvassa 3 on esitetty neste- ja ilmavirtaamat prosessissa. Osassa kokeista pesuri ei ollut käytössä.



Kuva 3. Neste ja ilmavirrat sekä massataseet laskettuna kahden viimeisen koeajon perusteella.

Koeasetelmat voitiin jakaa kolmeen päätyyppiin:

A. 15 min ajot, letkupumppu

Nestesyöttö stripperiin toteutettiin letkupumpulla ja koeajoissa testattiin kahta eri nestevirtaamaa, noin 0,37 ja 0,76 l/min (jännitteet 6 ja 12 V). Kummankin nestevirtaaman kanssa kokeiltiin kolmea eri vanhan puhaltimen taajuutta, 50, 70 ja 100 Hz. Puhaltimen taajuudella vaikutetaan tuotettavaan ilmavirtaamaan. Näin ollen testattavana oli 6 erilaista ilma/neste -suhdetta. Tavoite-pH käsiteltävälle nesteelle oli kaikissa ajoissa sama, pH 11.

Samoissa olosuhteissa tehtiin kokeet sekä typpivedelle että lantaperäiselle nesteelle, kutakin käsitelyä yhden toiston. Pesuri oli kokonaan ohitettu painehäviön pienentämiseksi, joten kokeessa ei tuotettu typpiliuosta pesurilla, vaan keskityttiin ainoastaan ammoniakkin erotustehokkuuteen stripparikolonissa. Laitteistossa ei ollut käytössä automaattista datan tallennusta, mistä johtuen mittaus-tietoa on käytössä rajallisempi määrä kuin myöhemmissä kokeissa. Eri laitteilla, kuten pumput, puhallin, venttiilit, ei ollut keskitettyä ohjausta, vaan eri laitteita säädettiin manuaalisesti kutakin erikseen.

B. 200 l ajot letkupumpulla, ammoniumsulfaatin valmistus

Toinen, pelkästään sianlannasta peräisin olevalla nesteellä toteutettu ajomalli tehtiin 200 l käsittelyerissä. Happopesuri kytkettiin stripperin yhteyteen, ja tavoitteena oli typen erottumisen vertailun lisäksi valmistaa ammoniumsulfaattiliuosta pesemällä ammoniakki ilmavirrasta talteen happopesurilla rikkihapolla. Pesurin nestepanos oli koejakson alussa 30 l.

Neste pumpattiin stripperiin samalla letkupumpulla kuin aiemmassa koeasetelmassa, mutta ainoastaan isommalla virtaamalla (jännite 12 V). Ilman puhalluksessa testattiin kahta eri voimakkuutta, 50 ja 70 Hz. Kummallakin ilmavirtaama-asetuksella tehtiin kaksi toistoa. Virtaamat oli valittu aiempien panoskokeiden perusteella, joissa oli havaittu, ettei puhaltimen taajuuden nostaminen 100 Hz:iin juurikaan parantanut ammoniakkin erotusta, mutta energiankulutusta huomattavasti.

Stripperitorni lämmitettiin ennen varsinaisia ajoja 60 °C:lla vedellä. Käsiteltävä neste lämmitettiin kaikissa kokeissa 40 asteeseen. NaOH lisäys tehtiin lisäämällä NaOH:ia suoraan 200 litran nestesäiliöön siten, että pH nousi yli pH 11 tasolle.

C. 15 min ajot, keskitetty ohjaus ja datalogaus, epäkeskoruuvipumppu

Laitteistoon oli tehty runsaasti muutostöitä ja parannuksia edellisten kokeiden jälkeen. Ilman puhalluksen painehäviöitä oli vähennetty poistamalla putkistoista mutkia ja muita painehäviöitä aiheuttavia osia, kuten ylimääräisiä venttiileitä. Stripperin neste- ja ilmavirtauksiin oli asennettu käyttöön uudet pumput ja puhaltimet. Käytettävä puhallin oli eri kuin aiemmissa kokeissa, nyt käytössä oli korkeapainepuhallin, joka kesti paremmin vastapaineita, pystyen tuottamaan niistä huolimatta kohtuullisen ilmavirtauksen. Neste pumpattiin stripperiin epäkeskoruuvipumpulla (toiminta-alue noin 1-11 l/min), johon yhdistettiin automatisoitu NaOH-syöttö halutulla pitoisuudella.

Laitteiston tiedonkeruu oli automatisoitu. Nesteen pumppausta ja ilman puhallusta pystyi säättämään ohjauksyksiköstä. Lämpötilan, pH:n ja ilmavirran mittausdata saatiin tallennettua automaattisesti halutulla frekvenssillä. Virtaukset olivat tässä kolmannessa koejaksoissa tasaisimmat läpi kokeiden.

Käsiteltävänä materiaalina oli sianlantaperäistä nestettä, samasta lannankäsittelyprosessista kuin aiemmin keväällä. Kokeiltavaksi valittiin aiempien kokeiden sekä pumpun ja puhaltimen toiminta-alueiden puitteissa kuusi eri ilma/neste -suhdetta. Nesteen pumppausnopeudet olivat 1, 2 ja 3 l/min ja ilman puhallus uudella puhaltimella taajuuksilla 50, 70 ja 90 Hz, vastaten keskimäärin ilmavirtauksia 13,8; 19,0 ja 23,6 m³/h. Kullakin olosuhdekombinaatiolla tehtiin kaksi toistoa. Lisäksi tehtiin koeajo täysin ilman pH:n nostoa NaOH:lla sekä kaksi ilma/neste -yhdistelmää (1 l/min ja 70 Hz, 1 l/min ja 90 Hz) muihin ajoihin verrattuna korkeammalla pH:lla (yli 11). Tavoitteena oli saada kullakin ajolla käsiteltyä noin 30 l nestettä.

3.2. Tulokset

Tulokset ammoniumsulfaatista valmistetulla typpivedellä tehdyistä 15 min koeajoista (koeajo A) on esitetty taulukossa 2. Kokeiltavana olivat noin 0,37 ja 0,76 l/min nestevirtaamat ja vanhan puhaltimen taajuudet 50, 70 ja 100 Hz. Käsiteltävien nesteiden NH₄-N-lähtöpitoisuudet kahdessa eri nesteerässä olivat samaa luokkaa, 3,49 ja 4,18 gNH₄-N/l. NH₄-N-erotustehokkuus stripperissä oli 83–95 %.

Samoja olosuhteita testattiin myös sianlantaperäiselle nesteelle. Taulukosta 3 huomataan, että 15 minuutin kokeissa myös sianlietteellä päästiin 84–95 % ammoniumtypen erotustehokkuuteen. Tulosten tulkintaa hankaloittaa se, että osa kokeista tehtiin nesteellä, jonka lähtöpitoisuus (NH₄-N) oli hyvin alhainen, 1,18 g/kg. Mitä pienempiin pitoisuuksiin erotuksessa mennään, sen vaikeammaksi se muuttuu.

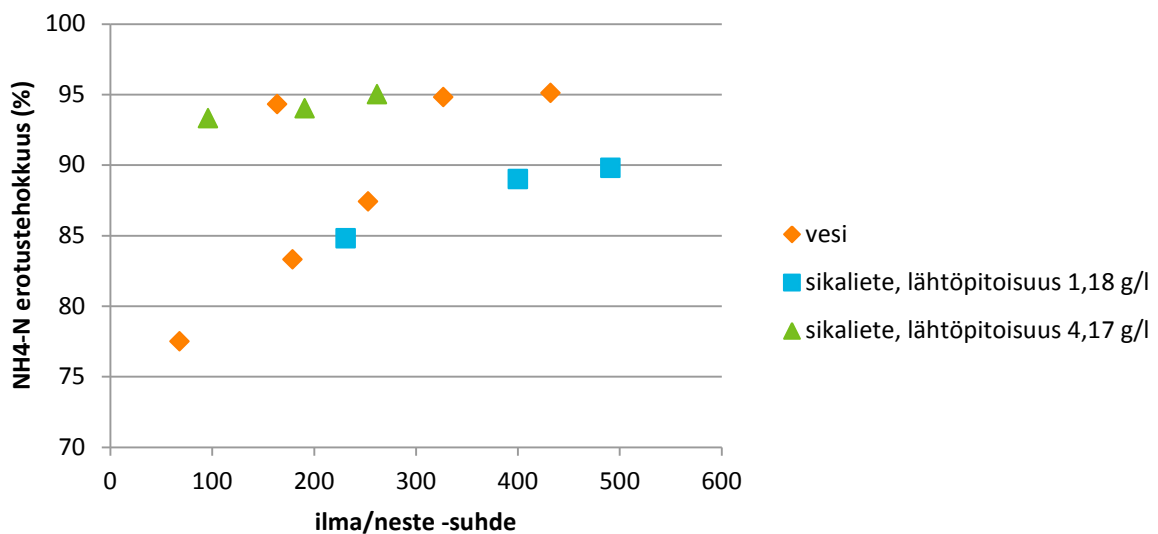
Taulukko 2. Ammoniumtyypen erotus ammoniumsulfatirakeista valmistetusta typpiliuoksesta (koeajo A).

puhaltimen taajuus (Hz)	letkupumpun jännite (V)	NH ₄ -N lähtöpitoisuus (g/kg)	NH ₄ -N loppupitoisuus (g/kg)	NH ₄ -N erotustehokkuus (%)	ilma/neste-suhde
50	6	3,49	0,20	94,3	164
70	6	3,49	0,18	94,8	327
100	6	3,49	0,17	95,1	432
50	12	4,18	0,94	77,5	68
70	12	4,18	0,70	83,3	179
100	12	3,49	0,44	87,4	253

Taulukko 3. Ammoniumtyypen erotus sikalietepohjaisesta nesteestä (koeajo A).

puhaltimen taajuus (Hz)	letkupumpun jännite (V)	NH ₄ -N lähtöpitoisuus (g/kg)	NH ₄ -N loppupitoisuus (g/kg)	NH ₄ -N erotustehokkuus (%)	ilma/neste-suhde
50	6	1,18	0,18	84,8	231
70	6	1,18	0,13	89,0	400
100	6	1,18	0,12	89,8	491
50	12	4,17	0,28	93,3	96
70	12	4,17	0,25	94,0	191
100	12	4,17	0,21	95,0	262

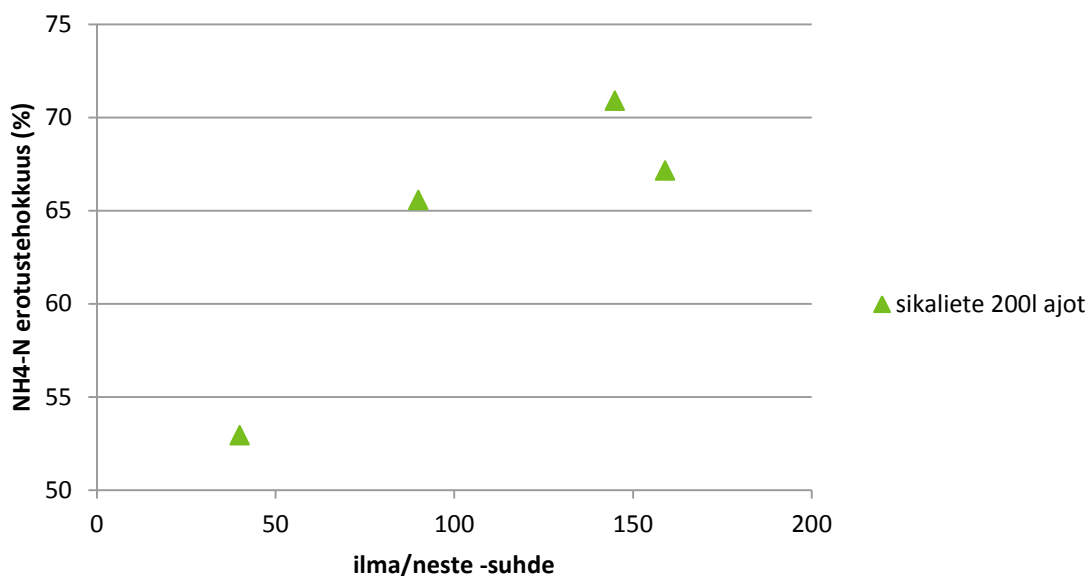
Ammoniakin erotustehokkuutta ensimmäisen koeasetelman kokeissa on havainnollistettu myös kuvassa 4. Ammoniumtyypen erotustehokkuudet ilma/neste-suhteen funktiona olivat vedestä ja typpilannoitteesta sekä lannasta peräisin olevalle nesteelle hyvin linjassa keskenään. Sianlieteperäisellä nesteellä, jossa NH₄-N-lähtöpitoisuus oli korkeampi, oli erotustehokkuus hieman parempi.

**Kuva 4.** Ammoniumtyypen erotustehokkuus stripperissä ilma/neste -suhteen funktiona (koeajo A).

Sianlantaperäisen nesteen käsittelystä pidempikestoissa, 200 litraa käsittelevissä kokeissa (koeajo B) saatiin tuloksia niin tyypin erotustehokkuudesta kuin ammoniakkin konsentroinnista pesurilla ammoniumsulfaatiksi. Stripperillä ajojen välillä oli huomattavia eroja nesteen virtausnopeuksissa, vaikka kaikissa oli käytössä sama pumppu ja jännite 12 V. Erot nesteen pumppauksessa johtuivat letkupumpun huonosta soveltuvuudesta tämänkaltaisiin pitkiin koeajoihin ja nestevirtaamaa ei saatu tällä pumpulla pysymään tasaisena. Kolmessa ensimmäisessä ajossa keskimääräinen nesteen virtausnopeus hidastui nopeudesta 0,83 l/min nopeuteen 0,76 l/min ja edelleen 0,67 l/min. Virtaamat pienivät letkupumpun rullien kohdalla olevan letkun väsyessä. Neljäntenä ajoon tilalle vaihdettiin uusi letkunpätkä, ja virtaus miltei kaksinkertaistui edellisestä, tasolle 1,52 l/min. Virtausnopeudet määritettiin laskennallisesti jakamalla kokeen jälkeen käsitellyn nestemäärän massa sen käsittelyyn kulu- neella ajalla. Ajojen välillä oli eroja pH-tasoissa, koska NaOH lisäykset suoritettiin manuaalisesti ja käsiteltävissä neste-erissä oli eroja puskurointikyvyissä. NaOH kulutus (50 % NaOH) oli 2 000–2 500 ml / 200 litraa nestettä. Taulukossa 4 ja kuvassa 5 on esitetty tulokset erotustehokkuudesta strippe- rissä.

Taulukko 4. Ammoniumtyypin erotus sikalietepohjaisesta nesteestä (koeajo A).

Taajuus / ilmavirtaus (m ³ /h)	nesteen virtausnopeus (l/min)	NH ₄ -N lähtöpitoisuus (g/kg)	NH ₄ -N loppu- pitoisuus (g/kg)	NH ₄ -N erotus- tehokkuus (%)	pH käsitel- lyssä nes- teessä	Ilma/ neste suhde
50 Hz / 3,63	0,67	1,83	0,63	65,6	11,30	90
50 Hz / 3,63	1,52	1,87	0,88	52,9	11,30	40
70 Hz / 7,26	0,83	1,34	0,39	70,9	12,47	145
70 Hz / 7,26	0,76	1,37	0,45	67,2	11,96	159



Kuva 5. Ammoniumtyypin erotustehokkuus stripperissä ilma/neste -suhteen funktiona (koeajo A).

200 litran ajojen yhteydessä pesurilla valmistettiin ensimmäinen erä konsentroitua typpiliuosta, ammoniumsulfaattia. Pesunesteenä käytettiin hanavettä, johon lisättiin väkevää rikkihappoa. Koejakson neljän koepäivän aikana pesurin $\text{NH}_4\text{-N}$ pitoisuudeksi saatiin 21,7 g/kg eli 2,17 %, joka kertyi neljästä noin 200 litran ajosta (taulukko 5).

Taulukko 5. Pesurin $\text{NH}_4\text{-N}$ pitoisuudet neljän koeajon aikana (koeajo B).

koeajot aika-järjestyksessä	pesunesteen pitoisuus alussa (g/kg)	pesunesteen pitoisuus lopussa (g/kg)	stripperiltä poistunut $\text{NH}_4\text{-N}$ (g)	pesurille kertynyt $\text{NH}_4\text{-N}$ (g)
1	0	6,29	193,9	158,5
2	6,29	11,23	189,9	137,2
3	11,23	17,73	247,6	175,1
4	17,73	21,70	208,6	294,8

Pesurin näytteenotto ei luultavasti ollut täysin edustava. Järjestyksessään viimeisessä ajossa pesurille oli pitoisuuksien perusteella kertynyt enemmän typpeä kuin kyseisessä ajossa stripperillä oli erottunut kaasuun. Luultavasti typpeä oli kertynyt pesurille jo aiemmissa ajoissa enemmän, mutta se ei todennäköisesti ollut kuitenkaan sekoittunut tuotesäiliöissä.

Uudistetulla laitteistolla tehdyissä kokeissa käsiteltiin pelkästään sian lannasta peräisin olevaa nestejätettä. Koeajojen tulokset (koeajo C) on esitetty keskiarvoina taulukossa 6.

Taulukko 6. Ammoniumtyypen erotus stripperissä sikalietepohjaisesta nesteestä, keskiarvot kahdesta toistosta eri käsittelyillä (koeajo C).

käsittely	$\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuus alussa (g/kg)	$\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuus lopussa (g/kg)	pH	It stripperiin sisään (° C)	erotustehokkuus (%)	ilma/neste-suhde
1l, 50Hz	1,30	0,43	10,3	35,5	66,9	251
1l, 70Hz	1,30	0,38	10,5	38,0	71,2	302
1l, 90Hz	1,30	0,32	10,4	38,6	75,8	418
2l, 70Hz	1,30	0,60	10,0	39,4	54,2	168
2l, 90Hz	1,30	0,56	10,2	35,3	57,3	218
3l, 90Hz	1,23	0,72	9,6	38,1	41,5	139
1l, 70Hz, ei pH nostoa	1,33	1,12	8,4	37,8	15,5	340
1l, 70Hz, pH korkea	1,24	0,14	11,8	39,9	88,7	321
1l, 90Hz, pH korkea	1,24	0,11	11,3	39,7	91,5	392

Stripperikokeissa saatiin parhaimmillaan 91,5 % erotustehokkuus ammoniakille. Nesteen pH oli tällöin nostettu yli 11 tasolle, ilma/neste-suhteen ollessa 392. Nestevirtaaman oli säädetty pienimmäksi mahdolliseksi sen hetkisillä pumpuilla ja ilmavirtaama vuorostaan maksimiinsa. Yksittäisten ajojen ammoniumtyypen erotustehokkuudet vaihtelivat välillä 12–92 %. Ammoniakin strippaustehokkuuteen vaikuttavista tekijöistä pH oli teorian mukaisesti suuressa roolissa.

Kokeissa tarkasteltiin sekä ammoniumtyypen erotustehokkuutta stripperillä että talteenottoa happopesurilla. Pesurin talteenottotehokkuuksia ajokohtaisesti oli haastava tarkastella, koska pesurineen $\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuudet vaihtelivat yllättävästi, eivätkä olleet ajokohtaisesti linjassa stripperiltä

laskennallisesti poistuneisiin $\text{NH}_4\text{-N}$ -määriin. Luultavasti pesuritornin ja siihen yhdistetyn säiliön välillä sekoittuminen oli hidasta ja kokeiden aikana tai juuri niiden jälkeen otetut näytteet eivät olleet edustavia.

Happopesurilla tuotettavaa typpiliuosta, ammoniakkin ja rikkihapon reaktiossa muodostuvaa ammoniumsulfaattiliuosta, saatiin tuotettua 2 erää. Tuotteiden typpipitoisuus oli lannoituskäyttöä ajatellen alhainen, 15,3 ja 21,7 g $\text{NH}_4\text{-N/kg}$, eli ammoniumsulfaatiksi laskettuna 7,2 ja 10,2 %. Syitä alhaisiksi jääneille pitoisuuksille oli useita. Käsitellyissä sian lietelannasta peräisin olevissa nesteissä oli melko alhainen ammoniumtyppipitoisuus, 1,2–1,9 g/kg. Lisäksi käytettävät nestevirtaamat olivat pieniä 1–3 l/min ja stripperin erotustehokkuus osassa olosuhteita heikko. Näin ollen useinkin viikon koeajojen aikana pesurille kertyvä ammoniumtypen määrä jäi vähäiseksi.

3.3. Johtopäätökset pilot-kokeista

Sian lietelannasta peräsin oleva neste soveltui hyvin laitteistolla käsiteltäväksi, eikä koeajojen aikana havaittu vaahtoamis- tai likaantumisongelmia. Stripperillä päästiin yli 90 % erotustehokkuuksiin, mikä on varsin hyvä taso, mikäli se saadaan vakiinnutettua pidemmissä ajoissa. Korkean erotustehokkuuden saavuttamiseksi on huolehdittava riittävän suuresta ilma/neste -suhteesta. Nyt pilot-laitteistossa oli aluksi teknisiä haasteita, mutta kun puhallusta ja edelleen ilmavirtaamaa saatiin kasvatettua, ammoniakkin erotustehokkuus parani. Ammoniakin erotustehokkuuteen sianlantaperäisestä nesteestä vaikuttivat teorian mukaisesti vahvasti pH ja ilma/neste -suhde. pH:n nosto onnistui helposti, mutta käytännön toiminnassa pH:n nostoa rajoittaa kemikaalikustannusten nousu. Pilot-kokeissa tuotettiin erotusprosessin optimoinnin ohella käytännön tietoja talouslaskelmiin kemikaalien ja energian kuluksista.

Käsiteltävästä nesteestä erotettu ammoniakki otettiin talteen happopesurilla, jossa pesuliuoksena käytettiin rikkihappovettä. Ammoniakin talteenotto oli havaintojen mukaan tehokasta. Vaikka kokeissamme pesurilla tuotettujen ammoniumsulfaattiliuosten ravinnepitoisuudet olivat lannoitekäyttöä ajatellen alhaiset, oli pesurille kertynyt typen määrä hyvin lähellä koejakson aikana stripperillä erottunutta typpimäärää. Talteenoton tehokkuutta osoitti myös se, ettei ulospuhalletussa ilmassa havaittu ammoniakkin hajua. Tuotteina muodostuneiden ammoniumsulfaattiliuosten pitoisuudet määräytyivät sen mukaisesti, paljonko stripperillä ehdittiin tehdä koeajoja. Nyt laitteiston korjaaminen ja kehittäminen vei aikaa koeajoilta ja lisäksi laitteiston mitoituksen ongelmista johtuen nestevirtaamat piti koeajoissa pitää alun perin ajateltua pienempinä. Pesurille ei voi kertyä enempää ammoniakkaa, kuin stripperillä on käsiteltävästä nesteestä erotettu.

Mitään estettä konsentroidumman ammoniumsulfaattiliuoksen valmistukselle ei koeajoissa havaittu. Pidempikestoilla koeajoilla, eli suurempia määriä typpipitoista vettä käsiteltäessä, pesuriliuos väkevöityisi enemmän. Nyt pesurin toimintaa ei myöskään varsinaisesti optimoitu koeajojen aikana. Pesurin muutostyöt ja säädöt liittyivät painehäviön minimoimiseen koko laitteiston ilmavirtaaman kasvattamiseksi sekä nestelinjojen uusimiseen pumppauksen ja säiliöiden tyhjentämisen helpottamiseksi.

4. Typpituotteen valmistuskustannukset ja prosessin kannattavuus

4.1. Pilot-mittakaavan valmistuskustannukset

Typen talteenoton ja konsentroinnin suurimmat kustannukset ovat energia- ja kemikaalikustannukset. Näiden perusteella laskettiin minimituotantokustannus, joka ei huomioinut laitteiston investointikustannuksia eikä työaikaa. Typpituotteen valmistuskustannuksen laskentaan käytetyt energian ja kemikaalien hintatiedot on annettu taulukossa 7.

Taulukko 7. Laskuissa käytettyjä energian ja kemikaalien hintatietoja.

Käyttöhyödyke	Hinta	Viite
sähkö	0,094 € / kWh	www.sahkonhinta.fi (27.10.2015)
H ₂ SO ₄ (93 %), maatilamittakaava	0,30 € / kg	Koneta Agriculture Oy, suullinen tiedonanto (28.8.2015)
H ₂ SO ₄ (93 %), teollinen mittakaava	0,084 € / kg	Envor Oy, suullinen tiedonanto (27.8.2015)
HNO ₃ (68 %), maatilamittakaava	0,60 € / kg	laskettu käyttäen samaa suhdetta kuin maatala- ja teollisen mittakaavan rikkihapon ostohinnassa
HNO ₃ (68 %), teollinen mittakaava	0,17 € / kg	www.alibaba.com (28.3.2014)
NaOH (99 %), maatilamittakaava	0,89 € / kg	laskettu käyttäen samaa suhdetta kuin maatala- ja teollisen mittakaavan rikkihapon ostohinnassa
NaOH (99 %), teollinen mittakaava	0,25 € / kg	www.alibaba.com (27.11.2015)
Mineraalityypilannoite	0,95 € / kg N	Kasper-fosforilaskuri (1.6.2015)
Tekninen urea	0,13 € / kg N	www.traktorimies.fi/kemikaalit/adblue-urealiuos (27.11.2015)

Kannattavuuslaskelmiin valittiin tehdyistä pilot-kokeista tehokkain käsittelyolosuhteyhdistelmä (nestevirtaama 1l/min, puhallus 90Hz, pH korkea), joka antoi parhaan erotustehokkuuden (taulukko 6). Tämän perusteella pilot-kokeissa käytettyä aerobisesti käsiteltyä sian lietelannan nestejakeetta olisi tarvittu 406 l (NH₄-N-pitoisuus 1,24 g/kg) valmistamaan 30,1 l väkevöityä ammoniumsulfaattiliuosta (NH₄-N-pitoisuus 15,3 g/kg) (kuva 3).

Ammoniumsulfaatin prosessivaiheet ovat esikäsittely (lämmitys ja pH:n säätö), ammoniakkin strippaus nestejakeesta kaasufaasiin ja ammoniakkin pesu kaasufaasista vastaanottoliuokseen. Ammoniumsulfaatin valmistuskustannus prosessivaiheittain on esitetty taulukossa 8.

Koeajoissa kului keskimäärin energiaa lämmitykseen 0,00126 kWh/l/aste. Nestejakeetta (406 l) lämmitettiin lämpötilasta 21,5 °C lämpötilaan 39,8 °C, jolloin lämmitykseen kului energiaa 9,4 kWh.

Koeajoissa käytetyn aerobisesti käsitellyn sian lietelannan pH oli alussa 8,4. Kahdessa viimeisessä koeajossa se nostettiin pH 11,3 lisäämällä 50 % NaOH-liuosta 1,2 % nestevirtauksesta. Edullisinta on ostaa NaOH 99 % hiutaleina. Kulutus hiutaleina olisi vastaavasti ollut 2,4 kg.

Ammoniakkin strippauksessa käytetyn pumpun (nestejakeen pumppaus) ja puhaltimen sekä pesussa käytetyn pumpun (vastaanottoliuoksen pumppaus) yhteinen sähkönkulutus mitattiin. Kahdessa viimeisessä koeajossa sähkönkulutus oli 0,0295 kWh/l käsiteltyä nestejakeetta, jolloin 406 l nestejakeetta kohti sähköä kului 12,0 kWh.

Rikkihapon kulutus laskettiin ammoniumsulfaatin saannon perusteella. Kun lopputuotteeksi saadaan 30,1 l ammoniumsulfaattiliuosta, jonka typpipitoisuus on 15,3 g/kg, sisältää lopputuote typpeä 461 g. Moolimassojen avulla laskettuna 93 % H₂SO₄-liuoksen menekki on tällöin 1,7 kg.

Taulukko 8. Ammoniumsulfaatin valmistuskustannus laskettuna tyypikiloa kohti.

Esikäsittely	kWh	€ / kWh	€
Lämmitys	9,4	0,094	0,88
	kg	€ / kg	€
pH:n säätö (NaOH 99 %)	2,4	0,89	2,18
Ammoniakin strippaus	kWh	€ / kWh	€
Syöttöpumppu (nestejäte)	strippauksella ja pesulla yhteinen		
Puhallin	sähkönkulutusmittaus		
Ammoniakin pesu	kWh	€ / kWh	€
Syöttöpumppu (vastaanottoliuos)	12,0	0,094	1,12
	kg	€ / kg	€
Vastaanottoliuos (H ₂ SO ₄ 93 %)	1,7	0,30	0,52
Kemikaali- ja energia- kulut yht.			€
			4,70
	l	g / l	g
Lopputuotteen saanto (NH ₄ -N)	30,1	15,3	461
Tuotantokustannus			€ / kg NH₄-N
			10,21

4.2. Teollisen mittakaavan valmistuskustannukset

Teollisessa mittakaavassa sekä energia- että kemikaalikustannuksissa on mahdollisuus säästää. Lämmitysenergiana voidaan käyttää esim. biokaasulaitoksen hukkalämpöä ja kemikaalien ostohinnat on mahdollista neuvotella edullisemmiksi kemikaalien kulutuksen kasvaessa. Lämmitysenergialle ei tässä tarkastelussa laskettu hintaa (taulukko 9). Rikkihapolle saatiin suurempaa ostomäärää vastaava hintatieto Envor Oy:lta (taulukko 7).

Taulukko 9. Kierrätystyyppivalmisteiden tuotantokustannus kahdessa eri mittakaavassa, eri vastaanottoliuksilla (rikki- ja typpihappo) ja käytetyn nestejakeen typpipitoisuudella.

Aerobisesti käsitelty sian lietalannan nestejäte (NH₄-N: 1,24 g/kg)	Maatila mittakaava € / kg NH₄-N	Teollinen mittakaava € / kg NH₄-N
(NH ₄) ₂ SO ₄	10,21	4,08
NH ₄ NO ₃	6,53	2,44
Dekanterilingolla separoitu sian lietalannan nestejäte (NH₄-N: 1,58 g/kg)	Maatila mittakaava € / kg NH₄-N	Teollinen mittakaava € / kg NH₄-N
(NH ₄) ₂ SO ₄	8,25	3,27
NH ₄ NO ₃	5,55	2,03

Tuotantokustannusta on mahdollista saada alaspäin myös käyttämällä vastaanottoliuksena typpihappoa. Vaikka typpihappo on n. 2,75 kertaa kalliimpaa kuin rikkihappo, sisältää lopputuote enemmän typpeä, jolloin hinta per tuotettu tyypikilo jää alhaisemmaksi. Hankkeen koeajoissa pesuliuk-

senä käytettiin rikkihappoa erityisesti siksi, koska sen käyttö on turvallista ja se on käytössä olemassa olevilla ammoniakkistriippausta tekevillä laitoksilla.

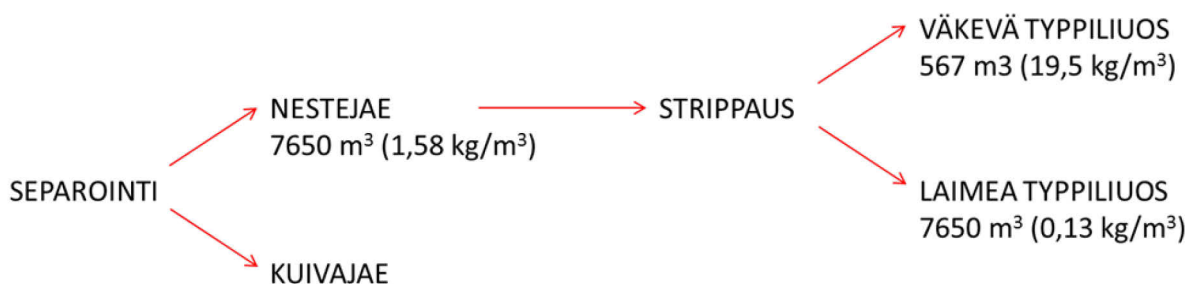
Kierrätystyypin valmistuksen tuotantokustannukseen vaikuttaa myös raaka-aineena käytetyn nestejakeen typpipitoisuus. Väkevemmän nestejakeen lämmitys ja pumppauskustannukset jäävät pienemmiksi suhteessa käsiteltyyn typpimäärään. Aerobisesti käsitellyn sian lietelannan nestejakeen typpipitoisuus oli pilot-kokeissa 1,24 g/kg. Vastaavan sian lietelannan nestejakeen typpipitoisuus voi olla suurempikin, esim. 1,58 g/kg kuten Lantateko-hankkeen koeajoissa dekanterilingolla (Paavola ym. 2016).

4.3. Strippauksen kannattavuus

Kierrätystyypin valmistuksen kustannuksia ja hyötyjä arvioitiin maatalo- ja teollisessa mitataavassa. Suurimmat hyödyt maatalomittakaavassa saavutetaan lannoitekäytössä säästyneinä kuljetus- ja levityskustannuksina. Teollisessa tuotannossa suurin säästö saadaan jätevesimaksuissa.

4.3.1. Maatilamittakaava

Maatilalla strippaus saattaa kannattaa tilanteessa, jossa tila separoi syntyneitä lietelantaa (kuva 6). Separoinnin syynä on yleensä se, että omaa peltoa ei ole riittävästi, jotta kaikki tilalla syntyvä lanta voitaisiin levittää omille pelloille. Separoinnin kuivajae kuljetetaan joko levitettäväksi naapuritilan pelloille tai biokaasulaitokseen. Separoinnin nestejakeen kuljetus- ja levityskustannuksia voidaan edelleen pienentää valmistamalla konsentroitua typpiliuosta strippaamalla. Strippauksen esikäsitteilynä nestejakeelle sopii aerobinen lannankäsittelyprosessi, jossa orgaaniset typpiyhdisteet hajoavat ammoniumtypeksi. Strippauksen lopputuotteina saadaan laimeaa ja väkevöityä typpiliuosta. Laimea typpiliuos levitetään lähimpänä sijaiseville pelloille ja väkevöity typpiliuos kauempana sijaitseville pelloille. Kuljetuskustannuksen lisäksi säästetään levityskustannuksissa, koska ainoastaan väkevöity typpiliuos tulee levittää sijoittamalla. Laimean typpiliuoksen voi levittää pellon pintaan hajalevityksenä. Väkevöity typpiliuos ei myöskään enää sisällä muita ravinteita kuten fosforia, jolloin sitä voidaan levittää myös korkean fosforitason peltolohkoille. Väkevöidyn typpiliuoksen voidaankin ajatella olevan korvaava tuote mineraalityypinlannoitelle.



Kuva 6. Lietelannan käsittelyketju. Jakeiden kohdalla ilmoitettu laskuissa käytetyt nestemäärät sekä suluisissa väkevyys.

Maatilamittakaavan säästö kuljetus- ja levityskustannuksissa arvioitiin käyttämällä Lantateko-hankkeen esimerkkitalaa (Paavola ym. 2016) (taulukko 10). Lihasikala, jolla on 3000 eläinpaikkaa, tuottaa lietelantaa vuodessa 6000 m³. Lietelanta separoidaan dekanterilingolla ja separoinnin yhteydessä lietelannan joukkoon lisätään 3000 m³ polymeeriä, jolloin nestejakeen lopputilavuudeksi saadaan 7650 m³ (1,58 kg NH₄-N/m³). Strippauksen jälkeen jäljelle jää laimeaa typpiliuosta 7650 m³ (0,13 kg/m³) ja väkevää typpiliuosta 567 m³ (19,5 kg/m³), jotka levitetään omille ja naapurin pelloille. Tilalla on omaa peltoa 100 ha. Tyypinlannoitteen levitysmääränä rehuohralle käytetään 90 kg/ha, jolloin lisäksi levitysalaa tarvitaan naapurin pelloilta 34 ha. Omien peltosten keskimääräisenä etäisyytenä

käytettiin 2,9 km (60 ha etäisyydellä 1,5 km ja 40 ha etäisyydellä 5,0 km) ja naapurin peltojen 5,0 km. Alkuperäinen separoinnin nestejake sekä strippauksella saatu väkevä typpiliuos levitettiin sijoituslevityksellä (2,75 €/m³), mutta laimea typpiliuos oletettiin voivan levittää hajalevityksellä (2,40 €/m³). Lisäksi levityskustannuksiin laskettiin mukaan etäisyydestä riippuva lisäkustannus (0,40 €/m³/km) (Palva 2015). Kuljetus- ja levityskustannuksia laskettaessa huomioitiin edestakainen kuljetusmatka.

Taulukko 10. Separoinnin nestejakeen levityskustannukset.

Nestejakeen levitys ilman strippausta		Strippauksella saatujen typpiliuosten levitys	
omat lähipelot	60 ha	omat lähipelot	11 ha
etäisyys	3 km	etäisyys	3 km
N	5400 kg	N	1028 kg
nestejake	3415 m ³	laimea typpiliuos	7650 m ³
sijoituslevitys	10758 €	hajalevitys	21420 €
omat kauimmaisets pelot	40 ha	omat lähipelot	49 ha
etäisyys	10 km	etäisyys	3 km
N	3600 kg	N	4372 kg
nestejake	2277 m ³	väkevä typpiliuos	224 m ³
sijoituslevitys	13547 €	sijoituslevitys	706 €
naapurin pelot	34 ha	omat kauimmaisets pelot	40 ha
etäisyys	10 km	etäisyys	10 km
N	3096 kg	N	3600 kg
nestejake	1958 m ³	väkevä typpiliuos	184 m ³
sijoituslevitys	11650 €	sijoituslevitys	1098 €
		naapurin pelot	34 ha
		etäisyys	10 km
		N	3096 kg
		väkevä typpiliuos	159 m ³
		sijoituslevitys	944 €
levitys yht.	35955 € / a	levitys yht.	24167 € / a
	2,97 € / kg N		2,00 € / kg N
		säästö	0,97 € / kg N

4.3.2. Teollinen mittakaava

Teollisessa mittakaavassa strippaus voi olla osana biokaasulaitoksen käsittelyjäännöksen jälkikäsitteilyä. Biokaasulaitoksella saadaan synergiaetuja typen strippaamiseen myös hyödyntämällä sähkön tuotannon hukkalämpöä stripattavan nestejakeen lämmitykseen. Strippauksen sivuvirtana syntyvä laimea typpiliuos on riittävän laimeaa ja voidaan johtaa jätevesiviemäriin. Erityisesti tilanteessa, jossa lähiseudulla ei ole tarvetta lannoitetyypelle, voidaan väkevöityä liuosta kuljettaa myös pidemmälle lannoituskäyttöön tai jopa käyttää korvaamaan ureaa puunjalostusteollisuudessa. Ilman väkevöintiä huonoimpana vaihtoehtona on separoidun nestejakeen johtaminen viemäriin sellaisenaan, typen hukkaaminen ilmakehään denitrifikaatioprosessissa ja kallit jätevesimaksut.

Teollisen mittakaavan säästö jätevesimaksuissa laskettiin korotetun jätevesimaksun ja normaalisti asumajätevedestä perittävän maksun erotuksena. Jätevedenpuhdistusprosessissa poistetaan kiintoainetta, kokonaistyyppiä ja -fosforia sekä happea kuluttavia orgaanisia aineita (BHK7). Jos poikkeava jätevesi sisältää em. aineita enemmän kuin normaali asumajätevesi, jätevesimaksu peritään korotettuna. Korotettu jätevesimaksu lasketaan jätevesimaksukaavalla (Vesilaitosyhdistys 2013). Kaavassa määritetään korotuskerroin k , jolla normaali käyttömaksu kerrotaan:

$k = 1 + a \cdot T \cdot (L - 1)$, jossa

k = jäteveden käyttömaksun korotuskerroin

a = jätevedenpuhdistuksen kustannusten osuus viemäriverkoston ja jätevedenpuhdistuksen kustannuksista (HSY vuodet 2011–2013: a = 0,42) (HSY 2014)

T = taksarakennekerroin eli jäteveden käyttö- ja perusmaksutulot yhteensä jaettuna jäteveden käyttömaksutuloilla (HSY vuosi 2010: T = 1,10) (HSY 2014)

L = laatukerroin eli korjauskerroin, jolla teollisuuden jäteveden asutuksen jäteveteen verrattuna korkeampien pitoisuuksien vaikutus kustannuksiin otetaan huomioon:

$L = (b1 \cdot (s/S) + b2 \cdot (n/N) + b3 \cdot (bkh7/BHK7) + b4 \cdot (p/P))$, jossa

b1 = Kiintoaineen kustannustekijän painokerroin

s = Kyseisen poikkeavan jäteveden kiintoainepitoisuus (mg/l)

S = Kiintoaineen vertailupitoisuus (mg/l)

b2 = Typen kustannustekijän painokerroin

n = Kyseisen poikkeavan jäteveden kokonaistyyppipitoisuus (mg/l)

N = Kokonaistypen vertailupitoisuus (mg/l)

b3 = BHK:n kustannustekijän painokerroin

bkh7 = Kyseisen poikkeavan jäteveden biologinen hapenkulutus BHK7ATU (mg O₂/l)

BHK7 = Biologisen hapenkulutuksen vertailupitoisuus BHK7ATU (mg O₂/l)

b4 = Fosforin kustannustekijän painokerroin

p = Kyseisen poikkeavan jäteveden kokonaisfosforipitoisuus (mg/l)

P = Kokonaisfosforin vertailupitoisuus (mg/l)

Lähtötietoina käytettiin aerobisesti käsitellyn sian lietalannan nestejakeen analyysituloksia (Alitalo 2015). Lisäksi mitattu kemiallinen hapenkulutus (1900 mg/l) muutettiin biologiseksi jakamalla kertoimella 5 (380 mg/l) (Hatfield ym. 1998). Taulukossa 11 esitetyt arvot käyttämällä laatukertoimen arvoksi saadaan L = 24,2, jolloin korotuskertoimeksi tulee k = 11,7.

Taulukko 11. Laatukertoimen L laskennassa käytetyt arvot.

	kerroin	typenpoistolaitos (metanolisyöttö)	vertailu- pitoisuudet	mg/l	separoitu nestejake	mg/l
Kiintoaine	b1	0,38	S	350	s	11000
Kokonaistyyppi	b2	0,35	N	60	n	1870
Biologinen hapenkulutus	b3	0,19	BHK7	260	bkh7	380
Kokonaisfosfori	b4	0,08	P	9	p	120

HSY laskutti vuonna 2015 jätevedestä 1,34 €/m³ (alv 0 %) (HSY 2015). Korotettu hinta olisi tällöin ollut 15,70 €/m³ ja säästö jätevesimaksussa 14,36 €/m³ (typpikiloa kohti 7,68 €/kg), jos oletetaan että strippauksen jälkeen rejektiveden olisi voinut laskea viemäriin ilman korotettua jätevesimaksua.

Säästöä jätevesimaksuissa voidaan suoraan verrata typen poistoon strippaamalla. Teollisessa mittakaavassa ammoniumsulfaatin valmistuskustannukseksi saatiin 3,27 €/kg (taulukko 9). Jos kustannus lasketaan tilavuutta kohti, saadaan sian lietalannan käsittelykustannukseksi strippaamalla 4,73 €/m³, mikä on vain kolmasosa saavutetusta säästästä jätevesimaksuissa.

4.4. Yhteenveto ja johtopäätökset kannattavuustarkasteluista

Taulukossa 12 on arvioitu ammoniumsulfaatin valmistuksen kannattavuutta. Kemikaali- ja energiakustannuksina on käytetty ammoniumsulfaatin valmistuskustannuksia, kun raaka-aineena käytettiin dekantterilingolla separoitua sian lietelantaa (NH₄-N: 1,58 g/kg) (taulukko 9). Maatilamittakaavassa säästetään kuljetus- ja levityskustannuksissa ja teollisessa mittakaavassa jätevesimaksuissa kuten edellä on kuvattu. Tuotteen arvo vastaa maatilamittakaavassa mineraalityypilannoitetta ja teollisessa mittakaavassa teknistä ureaa (taulukko 7).

Valmistus maatilamittakaavassa ja tuotteen lannoituskäyttö ei ole käytetyn laskentatavan mukaan kannattavaa. Sen sijaan valmistus teollisessa mittakaavassa yhdistettynä myyntiin puunjalostusteollisuudelle korvaamaan ureaa olisi kannattavaa. Tuotteesta saatava hinta on vain murto-osa valmistuskustannuksista, mutta säästö jätevesimaksuissa on huomattava. Kokonaisuudessa hyöty tuotettua tyypikiloa kohti on 4,54 € / kg N. Tässä ei kuitenkaan ole otettu huomioon investointi- ja työvoimakustannuksia, jotka tulee huomioida tapauskohtaisesti.

Taulukko 12. Ammoniumsulfaatin valmistuksen kustannukset ja hyödyt.

€/ kg N	Maatilamittakaava	Teollinen mittakaava
	Lannoitekäyttö	Kemikaalikäyttö
Kemikaali- ja energiakustannus	-8,25	-3,27
Säästö kuljetus- ja levityskustannuksissa	0,97	-
Säästö jätevesimaksuissa	-	7,68
Tuotteen arvo	0,95	0,13
Yhteensä	-6,32	4,54

Maatilamittakaavassa kemikaalikustannus oli suhteessa korkeampi kuin teollisessa mittakaavassa, jossa kemikaalien ostomäärät ovat suurempia ja yksikkökustannus alhaisempi. Teollisessa mittakaavassa on myös mahdollista hyödyntää esim. biokaasulaitoksen hukkalämpöä prosessissa, jolloin energiakustannukset laskevat. Tästä huolimatta myöskään teollisessa mittakaavassa ammoniumsulfaatin tai -nitraatin valmistus typpipitoisesta nestejakeesta strippaamalla ei ole hinnaltaan kilpailukyistä lannoitetyypin markkinahintaan verrattuna.

Prosessin kannattavuutta onkin tarkasteltava tyypin poiston kannalta. Teollisessa prosessissa hyöty voidaan saavuttaa alentuneina jätevesimaksuina, kun jäteveden typpipitoisuus laskee. Myös maatilamittakaavassa voi olla tarvetta poistaa tyypeä biokaasulaitoksen kiertovedestä. Korkean kiintoaineen biokaasuprosessissa käsittelyjäännös separoidaan ja osa nestejakeesta kierrätetään takaisin prosessiin. Liian korkea typpipitoisuus prosessivedessä voi kuitenkin inhiboida biokaasun tuotantoa.

Tyypin poisto nestejakeesta strippaamalla on teknisesti valmis menetelmä toteutettavaksi, kuten tämän hankkeen koeajoissa osoitettiin. Stripperillä päästiin yli 90 % erotustehokkuuksiin ja myös konsentroidumman ammoniumsulfaattiliuoksen valmistus olisi ollut mahdollista, jos typpipitoista nestejakeetta olisi käsitelty suurempia määriä. Samalla, kun uusiutuvan energian tuotanto ja kierrätysravinteiden hyödyntäminen lisääntyvät, myös tyypin strippaukselle saattaa löytyä sovelluskohteita, joissa strippaus osana muuta prosessia on kannattavaa.

5. Kirjallisuus

- Alitalo, A. 2015. PELLON BIO-SAMPO - efficient nutrient recovery and recycling. XXI International Scientific Conference "Problems of animal production intensification with regard to environment protection, EU standards and alternative energy production, including biogas" 23–24 of September 2015. Warsaw, Poland. s. 9–12.
- Anping, J., Zhang, T., Zhao, Q-B., Li, X., Chen, S., Frear, C.S. 2014. Evaluation of an integrated ammonia stripping, recovery, and biogas scrubbing system for use with anaerobically digested dairy manure. *Biosystems Engineering* 119: 117–126.
- Antikainen, R., Lemola, R., Nousiainen, J. I., Sokka, L., Esala, M., Huhtanen, P. & Rekolainen, S. 2005. Stocks and flows of nitrogen and phosphorus in the Finnish food production and consumption system. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 107: 287–305.
- Bonmati, A. & Flotats X. 2003. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management* 23: 261–272.
- Cheung, K. C., Chu, L. M., & Wong, M. H. 1997. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water, Air, & Soil Pollution* 94(1): 209–220.
- Dvorak, S. & Frear, C. 2012. Commercial demonstration of nutrient recovery of ammonium sulfate and phosphorus rich fines from ad effluent. Got manure? -konferenssi, Liverpool, New York, USA, 28.–29.3.2012. s. 159–176.
- Eliasson, G. 1995. Supernatant treatment in Eslöv; Sweden Results and experiences of ammonia-strippingmethod 1993–1994. Teoksessa: Valve, M. (toim.). Nitrogen removal from Municipal Wastewater. Nordic Council of Ministers, Copenhagen. s. 123–130. ISBN 92 9120 709 8
- Envor Biotech 2014. Ammoniumsulfaatin tuoteseloste. Päivitetty 12.6.2014. Viitattu 7.8.2017. Saatavissa internetistä: <http://envor.fi/wp-content/uploads/2017/06/Ammoniumsulfaatti-Tuoteseloste-ID-72.pdf>
- 91/676/ETY 1991. Neuvoston direktiivi vesien suojelemisesta maataloudesta peräisin olevien nitraattien aiheuttamalta pilaantumiselta. Annettu Brysselissä 12.12.1991.
- Eurostat 2015a. Mineral fertiliser consumption. Viitattu: 23.1.2015. Saatavissa internetistä: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Agri-environmental_indicator_-_mineral_fertiliser_consumption
- Eurostat 2015b. Gross nitrogen balance. Viitattu: 23.1.2015. Saatavissa internetistä: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Agri-environmental_indicator_-_gross_nitrogen_balance
- Farmit. N.d. Kloori. Farmit, maatilatalouden sähköinen palvelukanava. Viitattu 9.8.2017. Saatavissa internetistä: <http://www.farmit.net/kasvinviljely/lannoitus/ravinteiden-merkitys-ja-otto/kloori>
- Gangagni Rao, A., Sasi Kanth Reddy, T., Surya Prakash, S., Vanajakshi, J., Joseph, J., Jetty, A., Rajashekhara Reddy S. & Sarma P.N. 2008. Biomethanation of poultry litter leachate in UASB reactor coupled with ammonia stripper for enhancement of overall performance. *Bioresource Technology* 99(18): 8679–8684.
- Hatfield, J.L., Brumm, M.C., Melvin, S.W. 1998. Swine manure management. Teoksessa: Wright, R. J., Kemper, W. D., Millner, P. D., Power, J. F., Korcak, R. F. (toim.). Agricultural Uses of Municipal, Animal, and Industrial Byproducts. Conservation Research Report No. 44, 135 s. Department of Agriculture, Agricultural Research Service U.S. s. 78–90.
- Hoffren, J. 2006. Suomella on raskas ekologinen jalanjälki. Tieto&Trendit, 10/2016, Tilastokeskus.
- International plant nutrition institute (IPNI) N.d. Nutrient source specifics. Fact sheets No: 1; 7; 9; 10; 12; 17; 22. Georgia, USA. Verkkodokumentti. Viitattu: 5.12.2014. Saatavissa internetistä: <http://www.ipni.net/specifics-en>.
- HSY 2014. HSY:n asumajätevesistä poikkeavien jätevesien maksuperusteet.
- HSY 2015. HSY:n vesihuollon taksa 1.1.2015 alkaen, www.hsy.fi.
- Isherwood, K. 2009. Fertilizer Use in Western Europe: Types and Amounts. Teoksessa: Lal, R. (toim.). Agricultural Sciences - Volume 2. Eolss Publishers. s. 200–210.

- Jardin, N., Thöle, D., Wett, B. 2006. Treatment of sludge return liquors: Experiences from the operation of full-scale plants. Weftec konferenssi, Dallas, TX, USA 21.-25.10.2006
- Ketterings, Q., Klausner, S., Czymmek, K. 2001. Nitrogen recommendations for field crops in New York. Department of Crop and Soil Sciences Extension Series EO1-04. 45 s.
- Kleemola, J. 2009. Mineraalilannoitteet. Teoksessa: Peltonen, J. & Harmoinen, T. (toim.). Ravinteet kasvintuotannossa. Tieto tuottamaan 127. ProAgria Keskusten Liitto. s. 40–45.
- Kleemola, J. & Yli-Halla, M. 2009. Ravinteet kasvin eri kehitysvaiheissa. Teoksessa: Peltonen, J. & Harmoinen, T. (toim.). Ravinteet kasvintuotannossa. Tieto tuottamaan 127. ProAgria Keskusten Liitto. s. 25–31.
- Ledda, C., Schievano, A., Salati, S., & Adani, F. 2013. Nitrogen and water recovery from animal slurries by a new integrated ultrafiltration, reverse osmosis and cold stripping process: A case study. *Water Research* 47: 6157-6166.
- Lei, X., Sugiura, N., Feng C. & Maekawa, T. 2007. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *Journal of Hazardous Materials* 145: 391–397.
- Luostarinen, S., Paavola, T., Ervasti, S., Sipilä, I. & Rintala, J. 2011. Lannan ja muun eloperäisen materiaalin käsitysteknologiat. MTT Raportti 27.
- Luonnontila 2014. MA3 Lannoitteiden käyttö. päivitetty 01.09.2014. Viitattu 5.12.2014. Saatavissa internetistä: <http://www.luonnontila.fi/fi/elinymparistot/maatalousymparistot/ma3-lannoitteiden-kaytto>
- Marttinen, S., Paavola T., Ervasti S., Salo T., Kapuinen P., Rintala J., Vikman M., Kapanen A., Torniainen M., Maunuksela L., Suominen K., Sahlström L., Herranen M. 2013. Biokaasulaitosten lopputuotteet lannoitevalmisteina. MTT Raportti 82.
- Matemaattisten aineiden opettajien liitto 1996. Maol-taulukot. 1.-7. uudistettu painos. Otavan kirjapaino, Keuruu 2001. ISBN 951-1-12112-X
- MAVI 2015. Ympäristökorvauksen sitoumusehdot 2015. Maaseutuvirasto. Viitattu 7.8.2017. Saatavissa internetistä: <http://maaseutuvirasto.mobiezone.fi/zine/370/cover>
- McCullough, H. 1967. The determination of ammonia in whole blood by a direct colorimetric method. *Clinica Chimica Acta*. 17, s. 297–304.
- Melse, R. W., Verdoes, N. 2005. Evaluation of Four Farm-scale Systems for the Treatment of Liquid Pig Manure. *Biosystems Engineering* 92: 47–57.
- Merck Oy 2017. Ammoniumsulfaatin käyttöturvallisuustiedote. 14 s. Viitattu 7.8.2017. Saatavissa internetistä: https://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-FI-Site/en_US/-/EUR/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-101217&Origin=PDP
- Nummela, P., Tuononen, M. 2009. Opas ympäristötuen ehtojen mukaiseen lannoitukseen 2007–2013. Maaseutuviraston julkaisusarja: Hakuoppaita ja ohjeita. Helsinki. ISBN 978-952-453-473-4.
- Orentlicher, M. 2012. Overview of Nitrogen Removal Technologies and Application / Use of Associated End Products. Got manure? –konferenssi, Liverpool, New York, USA, 28.-29.3.2012 s. 148–158.
- Paavola, T., Winqvist, E., Pyykkönen, V., Luostarinen, S., Grönroos, J., Manninen, K., Rankinen, K. 2016. Lantaravinteiden kestävä hyödyntäminen tiloilla ja keskitetyssä biokaasulaitoksessa. *Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus* 33/2016.
- Pahkala, K. 1989. Öljykasvien viljelyn edistäminen. MTTK tiedote 11/89.
- Palva, R. 2015. Konetyön kustannukset ja tilastolliset urakointihinnat. TTS:n tiedote Maataloustyö ja tuottavuus 3/2015 (661).
- Puustinen, P. 2009. Lannoitus ympäristön kannalta. Teoksessa: Peltonen, J. & Harmoinen, T. (toim.). Ravinteet kasvintuotannossa. Tieto tuottamaan 127. ProAgria Keskusten Liitto. s. 87–95.
- Rulkens, W. H., Klapwijk, A., & Willers, H. C. 1998. Recovery of valuable nitrogen compounds from agricultural liquid wastes: Potential possibilities, bottlenecks and future technological challenges. *Environmental Pollution* 102(S1): 727–735.
- SFS 1990. SFS 3008, Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen. Suomen Standardoimisliitto ry, Helsinki.
- Tilastokeskus 2014. Suomen tilastollinen vuosikirja. Helsinki. 109. Vuosikerta. 694 s.

- Thorndahl, U. 1993. Nitrogen removal from returned liquors. *Water and Environment Journal*, Vol 7, Issue 5: 492–496.
- Työterveyslaitos 2000. Ammoniumkloridin kemikaalikortti. 2 s. saatavissa: <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/kpdf/nfin1051.pdf>
- Työterveyslaitos 2001. Ammoniumnitraatin kemikaalikortti. 2 s. saatavissa: <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/kpdf/nfin0216.pdf>
- United States Environmental Protection Agency 1993. Ammonium Phosphate. AP 42, Fifth Edition Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1, kappale 8.5.3. Viitattu 23.1.2015. Saatavissa internetistä: <https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch08/final/c08s05-3.pdf>
- United States Environmental Protection Agency 1996. Ammonium Sulfate. AP 42, Fifth Edition Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1, kappale 8.4. Viitattu 23.1.2015. Saatavissa internetistä: <https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch08/final/c08s04.pdf>
- VNa 1250/2014. Valtioneuvoston asetus eräiden maa- ja puutarhataloudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamisesta. Annettu Helsingissä 18.12.2014.
- Vesilaitosyhdistys 2013. Teollisuusjätevesiöpinas – asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin. Vesilaitosyhdistyksen julkaisusarja nro 50.
- Vilja-alan yhteistyöryhmä 2017. Rypsin ja rapsin viljelyopas. Helsinki. Verkkojulkaisu, saatavissa: <http://www.vyr.fi/rypsin-ja-rapsin-viljelyopas/>
- Watson, C. J. 1987. The comparative effect of a mixed urea, ammonium nitrate, ammonium sulphate granular formulation on the efficiency of N recovery by perennial ryegrass. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 14(3): 193.
- Weiss, J., Bruulsema, T., Hunter, M., Czymbek, K., Lawrence, J., Ketterings, Q. 2009. Nitrogen Fertilizers for Field Crops, Fact sheet 44. Sarjassa Agronomy Fact Sheet, Cornell University. Viitattu 9.8.2017. Saatavissa internetistä: <http://nmsp.cals.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet44.pdf>
- Yli-Halla, M. 2009. Kasviravinteet. Teoksessa: Peltonen, J. & Harmoinen, T. (toim.). Ravinteet kasvintuotannossa. Tieto tuottamaan 127. ProAgria Keskusten Liitto. s. 6-24.
- Zarebska, A., Romero Nieto, D., Christensen, K.V., Fjerbaek Sotoft, L. & Norddahl B. 2015. Ammonium fertilizers production from manure: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45:1469–1521.



luke.fi

Luonnonvarakeskus
Latokartanonkaari 9
00790 Helsinki
puh. 029 532 6000