

MTT RAPORTTI 27

Lannan ja muun eloperäisen materiaalin käsittelyteknologiat

Sari Luostarinen, Teija Paavola, Satu Ervasti, Ilkka Sipilä
ja Jukka Rintala



Lannan ja muun eloperäisen materiaalin käsittelyteknologiat

HYÖTYLANTA-tutkimusohjelman kirjallisuuskatsaus

Sari Luostarinen, Teija Paavola, Satu Ervasti, Ilkka Sipilä ja Jukka Rintala

ISBN: 978-952-487-333-8

ISSN 1798-6419

www-osoite: <http://www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti27>

Copyright: MTT

Kirjoittajat: Sari Luostarinen, Teija Paavola, Satu Ervasti, Ilkka Sipilä, Jukka Rintala

Julkaisija ja kustantaja: MTT Jokioinen

Julkaisuvuosi: 2011

Kannen kuvat: Sari Luostarinen ja Perttu Virkajärvi/MTT

Lannan ja muun eloperäisen materiaalin käsittelyteknologiat

Sari Luostarinen¹, Teija Paavola, Satu Ervasti, Ilkka Sipilä ja Jukka Rintala

¹MTT, Lönnrotinkatu 5, 50100 Mikkeli, sari.luostarinen@mtt.fi

Tiivistelmä

Tässä kirjallisuuskatsauksessa esitellään ympäristötekniikan prosesseja, joita käytetään tai voidaan käyttää lannan ja muiden eloperäisten materiaalien prosessointiin. Katsaus perustuu kirjallisuuteen, laite- ja prosessitoimittajien ja -suunnittelijoiden aineistoihin sekä katsauksen tekijöiden kokemukseen.

Katsauksessa ympäristötekniikan prosessit esitellään jaoteltuina niiden peruseräiteiden mukaisesti biologisiin, kemiallisiin ja fysikaalisiin prosesseihin. Prosesseista esitellään niiden luonnontieteelliset perusteet, energiantarve, lopputuotteet sekä yleiset, nykyiset sovelluskohteet. Esitettyjen tietojen perusteella voidaan käytännössä arvioida kunkin tekniikan periaatteellista soveltuvuutta erityyppisiin ja mahdollisesti uudensuunniteltuihin kohteisiin. Käytännössä yksittäisessä kohteessa käytettävään prosessiin ja prosesseista koostuvan tekniikan rakentamiseen vaikuttavat monet tekijät kuten kustannukset, energia- ja ympäristötase, tuotteiden markkinat, ohjaavat toimet sekä suunnitellut tavoitteet.

Biologisista menetelmistä biokaasuprosessi on materiaalien hyödyntämisessä lupaava, koska siinä voidaan tuottaa sekä uusiutuvaa energiaa että kierrättää ravinteet. Aerobinen prosessi, kuten kompostointi, yksinään tai biokaasuprosessin jatkokäsittelyyn stabiloi lopputuotteita. Typenpoistoprosesseja voidaan käyttää nestemäisen jakeen (esim. jakeistettu lannan nestejake tai prosessoinnin rejektivedet) käsittelyyn, joskaan niillä ei typpeä saada talteen.

Saostukseen perustuvat kemialliset menetelmät soveltuvat erityisesti fosforin hallintaan. Menetelmien kehittämisessä ja käytössä huomion on oltava fosforin talteenotossa kasveille käyttökelpoisessa muodossa. Stripausprosessit ovat kiinnostavia ammoniumtypen talteenottoon erityisesti biokaasulaitosten yhteydessä.

Fysikaalisista menetelmistä jakeistus erilaisilla mekaanisilla erottimilla mahdollistaa kiintoaineen ja ravinteiden erottelua sekä massamäärien hallinnan. Jakeistamiseen voidaan käyttää esimerkiksi linkoa, ja se voidaan toteuttaa lietelannalle sellaisenaan tai biokaasulaitoksen yhteydessä. Myös erotetun kuivajakeen rakeistaminen on mahdollista.

Lannan ja muiden eloperäisten materiaalien hyödyntämiseen ja niiden ympäristökuormituksen vähentämiseen on näin ollen olemassa useita erilaisia prosesseja. Koska ne ovat periaatteiltaan ja myös mm. lopputuotteiltaan ja hallittavuudeltaan hyvinkin erilaisia, on niiden soveltuvuus ymmärrettävä tapauskohtaisesti. Tehokkaiden käsittelymenetelmien käyttöönotto ja sovellus vaatii edelleen pitkäjänteistä tutkimus- ja kehitystoimintaa. Pääpainon tulee olla menetelmissä, joilla voidaan edistää materiaalien hyödyntämistä osana kestävästä kehityksestä.

Avainsanat:

Eloperäinen, jäte, lanta, käsittelyteknologia, sivutuote.

Technological processing of manure and other biodegradable materials

Sari Luostarinen¹, Teija Paavola, Satu Ervasti, Ilkka Sipilä ja Jukka Rintala

¹MTT Agrifood Research Finland, Lönnrotinkatu 5, 50100 Mikkeli, FINLAND, sari.luostarinen@mtt.fi

Abstract

This literature review presents the basics on several environmental processing technologies which are or can be used to process manure and other biodegradable materials. The review is based on available literature, data from process designers and manufacturers, and the experience of the authors.

The review divides the processing technologies into biological, chemical and physical processes according to their basic principles. The scientific principles, energy requirements, end-products and current, common implementation of the processes are presented. According to the information presented, the feasibility of the processes can be (preliminarily) estimated for different practical solutions. In practice, several matters, such as costs, energy and environmental balances, markets for the end-products, policy actions and specific aims, affect the case-specific feasibility of the technological processes and process chains presented.

Of biological processes, biogas technology holds promise in material flow management due to being able to produce renewable energy and to recycle nutrients, while aerobic processes, such as composting, can be used to stabilise biodegradable materials as such or as post-treatment for biogas technology. Biological nitrogen removal may be used for treating liquid material flows, such as liquid fraction of manure or reject waters from different processes, but it does not enable nitrogen recovery.

Precipitation is a chemical process enabling phosphorus management, though the specific methodology used must ensure phosphorus recovery in a form readily available for plants. Stripping, in turn, offers a recovery option for ammonium nitrogen especially in conjunction to a biogas process.

Of physical processes, mechanical separation using different equipment leads to separate solid and liquid fractions and thus improved management of mass flows. Separation can be achieved e.g. with a centrifuge and it is suitable for liquid manure as such or after biogas process. It is also possible to further pelletise the solid fraction.

In summary, there are several different technological processes for reusing manure and other biodegradable materials and for decreasing their environmental impact. As the processes are very different from their principles and also end-products and management, their feasibility must be understood case-specifically. The implementation of efficient processes still requires long-term research and development. The main goal in all processing must be to promote material reuse as part of sustainable development.

Keywords:

Biodegradable, by-product, manure, processing technology, waste.

Alkusanat

Tässä kirjallisuuskatsauksessa esitellään ympäristötekniikan prosesseja, joita käytetään tai voidaan käyttää lannan ja muiden eloperäisten materiaalien prosessoinnissa. Käytännön sovelluksissa teknologioita usein yhdistellään tavoitteena materiaalien energiansisällön hyödyntäminen, ravinteiden kierrätys ja/tai ympäristöpäästöjen minimointi.

Kirjallisuuskatsaus on osa HYÖTYLANTA-tutkimusohjelmaa (2008–2010), jonka Maa- ja metsätalousministeriö tilasi ja jota MTT koordinoi. Kirjallisuuskatsauksen tekemisessä tehtiin yhteistyötä Biokaasuprosessin materiaalivirtojen tuotteistaminen (BIOVIRTA) –hankkeen kanssa (2008-2011; rahoittaja: Tekes Biorefine-ohjelma ja 13 yritystä; koordinaattori: MTT).

Toivomme katsauksen tarjoavan teknologioista taustatietoa alan toimijoille ja siten edistävän teknologioiden onnistuneita sovelluksia materiaalivirtojen hallinnassa.

Elokuu 2011

Tekijät

Sisällysluettelo

1 Johdanto.....	7
2 Yleistä käsittelyteknologioista.....	8
3 Biologiset prosessit.....	10
3.1 Anaerobiset prosessit – biokaasuteknologia.....	10
3.1.1 Perusteet.....	10
3.1.2 Syöttömateriaalit.....	11
3.1.3 Tekninen toteutus.....	12
3.1.4 Biokaasuprosessin käsittelyjäännös.....	15
3.2 Aerobiset prosessit.....	16
3.2.1 Kompostointi.....	16
3.2.2 Ilmastusprosessit.....	18
3.3 Biologinen typen poisto.....	19
3.3.1 Nitrifikaatio ja denitrifikaatio.....	20
3.3.2 Vaihtoehtoiset typenpoistomenetelmät.....	24
3.4 Biologinen fosforin poisto.....	25
4 Kemiaalliset prosessit.....	30
4.1 Termokemiallinen käsittely.....	30
4.2 Terminen kaasutus.....	30
4.3 Fosforin ja kiintoaineen saostus ja kiteytys.....	32
4.3.1 Rauta- ja alumiinisulfaatit ja kalkkisaostus.....	33
4.3.2 Fosforin kiteytys struviittina ja/tai apatiittina.....	34
5 Fysikaaliset prosessit.....	38
5.1 Terminen käsittely.....	38
5.2 Erotusprosessit.....	41
5.2.1 Ominaispainoon perustuvat erotusprosessit.....	41
5.2.2 Partikkelikokoon perustuvat erotustekniikat.....	44
5.2.3 Erotusprosessin valinta.....	45
5.3 Ammoniakin strippaus.....	45
5.4 Kalvotekniikat.....	49
5.5 Ultraääni.....	52
6 Johtopäätökset.....	55
7 Kirjallisuus.....	56

1 Johdanto

Ympäristötekniikan prosesseja on kehitetty viime vuosikymmeninä erityisesti jätevesien ja jätteenpolton aiheuttaman kuormituksen vähentämiseen. Tarve kehittää ja soveltaa prosesseja myös jätehuoltoon ja materiaalikiertoihin on kuitenkin korostunut nopeasti käsittelyyn ohjautuvien materiaalivirtojen kasvun, ympäristökuormituksen lisääntymisen ja uusiutumattomien luonnonvarojen ehtymisen myötä.

Eloperäiset jätteet ja sivutuotteet ovat jätehuollon ja materiaalikiertojen hallinnan merkittävä osa-alue. Tyypillisiä eloperäisiä jätteitä ja sivutuotteita muodostuu eläin- (lanta) ja kasvintuotannossa, elintarviketuotannossa sekä yhdyskuntien ja teollisuuden toiminnoissa (ml. jätevedenpuhdistamoiden lietteet). Niiden sisältämät hiili ja ravinteet ovat yhtä aikaa merkittävä sekä potentiaalinen ympäristökuormittaja että merkittävä resurssi. Ympäristökuormituksen minimointi ja resurssin tehokas hyödyntäminen edellyttävät aktiivisia toimia jätteiden synnyn ehkäisystä teknologiin kierrätysprosesseihin.

Eloperäisissä materiaaleissa kiinnostaa erityisesti niiden sisältämän hiilen hyödyntäminen energiantuotannossa ja maaperän orgaanisen aineksen ylläpitäjänä sekä ravinteiden, erityisesti typen, fosforin ja myös kaliumin, hyödyntäminen kasvintuotannossa. Hyödyntämisellä voidaan vaikuttaa merkittävästi sekä energian, hiilen että ravinteiden kiertoon ja vähentää ympäristökuormitusta, sillä eloperäisen hiilen hallitsematon hajoaminen aiheuttaa kasvihuonekaasupäästöjä (esim. metaani lantavarastoista) ja mineraalityypen valmistus kuluttaa runsaasti energiaa ja aiheuttaa kasvihuonekaasupäästöjä. Lisäksi uusiutumaton fosfori on käytön myötä niukkeneva luonnonvara.

Ympäristötekniikan prosessien tavoitteena on parhaimmillaan paitsi ympäristökuormituksen vähentäminen, niin myös resurssien talteenotto. Esimerkiksi lannan prosessoinnilla pyritään parantamaan sen hyödyntämistä ja vähentämään lantaan liittyviä haittoja, kuten hajuja, vesi- ja ilmastokuormitusta, epäedullisia ravinesuhteita tai pienentämään käsiteltävän massan määrää. Ympäristötekniikan prosessien talouteen vaikuttavat tekniikan investointi- ja käyttökustannukset, tuotteista saadut tulot ja muut hyödyt sekä ohjaavien toimien vaikutukset. Tuloina voivat olla energian ja ravinteiden omasta käytöstä saadut säästöt ja myynnistä saadut voitot sekä mahdollisesti ympäristökuormituksen vähentämisestä saadut tulot (tuet). Pääsääntöisesti ympäristötekniikan prosessien käyttö perustuu kuitenkin ympäristösäädöksiin ja poliittisiin toimenpiteisiin. Ympäristötekniikan prosessien tutkimuksella, kehittämisellä ja demonstroinnilla voidaan odottaa vaikutettavan teknologioiden kustannuksiin ja niiden onnistuneeseen soveltamiseen.

Tässä teknologiakatsauksessa esitellään eloperäisten materiaalien käsittelyyn käytettäviä, erilaisia ympäristötekniikan prosesseja. Osa menetelmistä on laajassa käytössä, osasta on vasta muutamia demonstraatioita.

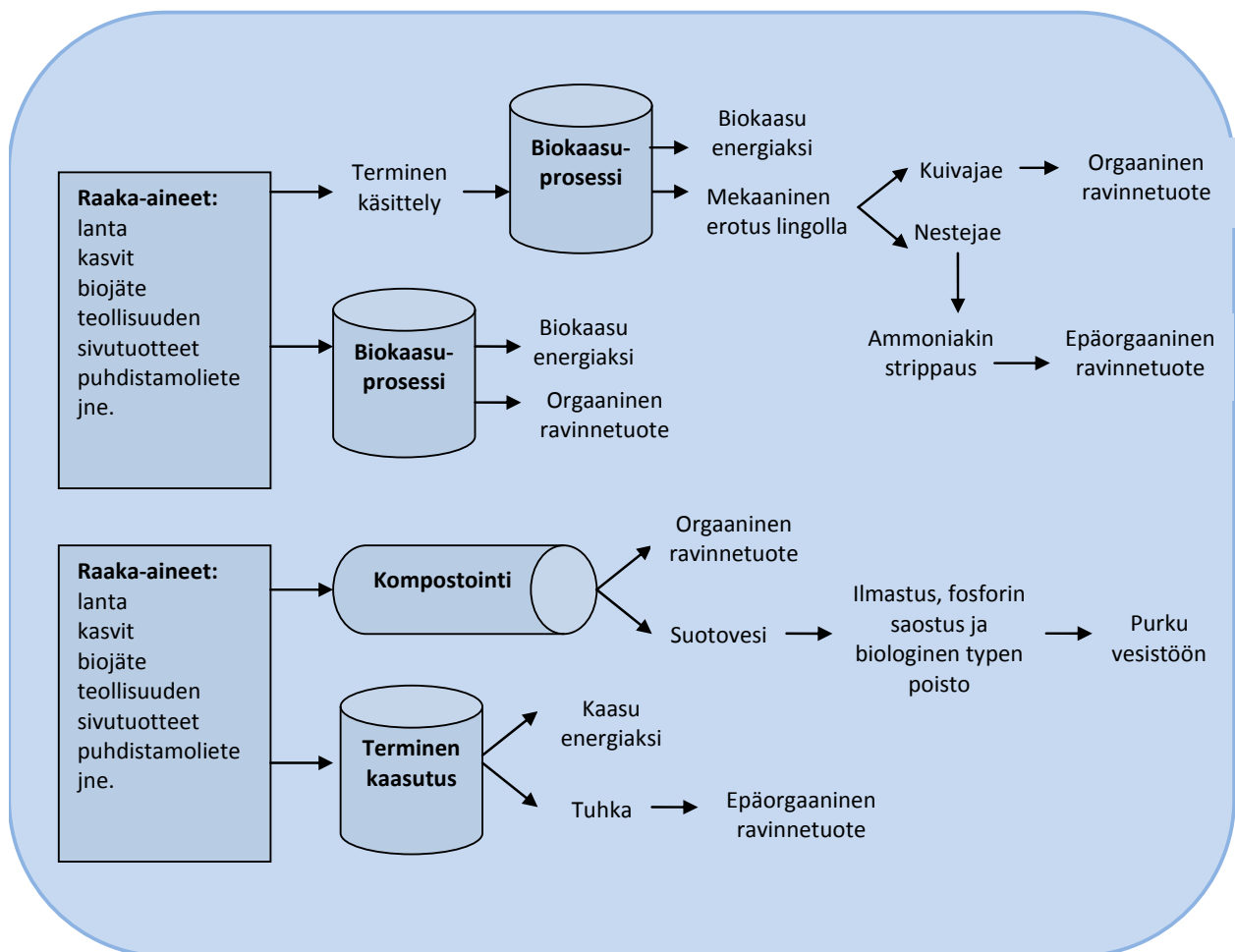
2 Yleistä käsittelyteknologioista

Tässä teknologiakatsauksessa ympäristötekniikan prosessit esitellään jaoteltuina biologisiin, kemiallisiin ja fysikaalisiin prosesseihin. Työssä esitellyt yksikköprosessit on esitetty taulukossa 1, jossa on esitetty myös prosessien mahdollisia sovelluskohteita eloperäisten materiaalien käsittelyssä.

Eloperäisten materiaalien hyödyntäminen edellyttää usein eri teknologioiden yhdistämistä. Kuvassa 1 on esitetty esimerkkejä teknologiakatsauksessa esitettyjen teknologioiden sovelluksista eloperäisten materiaalien prosessoinnissa. Käytännössä kunkin teknologian käytön tarve, toimivuus ja saavutetut hyödyt ja vastaavasti teknologian vaatimat resurssit (energiankulutus, kemikaalit) ja ympäristövaikutukset riippuvat käsiteltävistä materiaaleista, niiden määrästä ja ominaisuuksista ja käsittelyn tavoitteista. Ympäristötekniikan prosessien vaikutukset ovatkin usein tapauskohtaisia ja teknologioita hyödyntävien laitojen talous- ja ympäristötase koostuu koko laitoskokonaisuudesta.

Taulukko 1. Teknologiakatsauksessa esiteltävät ympäristötekniikan prosessit sekä niiden käyttökohteita ja ominaisuuksia

Ympäristötekniikan prosessi	Prosesoinnin tavoite/tavoitteet
Biologiset prosessit	
Biokaasuteknologia	Biokaasun (energian) tuotanto, materiaalin hallittu stabilointi, liukoisen typen määrän lisääminen (ammonifikaatio), lannoitevalmisteet
Kompostointi	Materiaalin hallittu stabilointi, lannoitevalmisteet
Ilmastus	Orgaanisen aineen poisto
Nitrifikaatio-denitrifikaatio	Typen poisto jäte- ja rejektivesistä
Vaihtoehtoiset typenpoistoprosessit	Typen poisto jäte- ja rejektivesistä
Biologinen fosforin poisto	Fosforin poisto jäte- ja rejektivesistä
Kemialliset prosessit	
Termokemiallinen käsittely	Hygienisointi/sterilointi, materiaalin hajoavuuden lisääminen (esikäsittely)
Terminen kaasutus	Energiantuotto, materiaalin määrän vähentäminen, lannoitevalmisteet
Fosforin ja kiintoaineen saostus ja/tai kiteytys	Fosforin ja kiintoaineen poisto ja/tai talteenotto väkevöinnillä eri jakeeseen
Fysikaaliset prosessit	
Terminen käsittely	Hygienisointi/sterilointi, materiaalin hajoavuuden lisääminen (esikäsittely)
Erotusprosessit	Materiaalin erottelu kuiva- ja nestejakeeseen
Ammoniakin strippaus	Typen poisto ja/tai talteenotto väkevöimällä eri jakeeseen
Kalvotekniikat	Orgaanisen aineen ja ravinteiden poisto ja/tai talteenotto eri jakeisiin
Ultraääni	Materiaalin hajoavuuden lisääminen (esikäsittely), hygienisointi



Kuva 1. Esimerkkejä ympäristötekniikan prosessien yhdistämisestä eloperäisten materiaalien käsittelyssä.

3 Biologiset prosessit

Biologisilla yksikköprosesseilla tarkoitetaan lähinnä mikrobiologiaan perustuvia teknologioita, ts. prosesseissa hyödynnetään mikrobeja hajottamaan, poistamaan, stabiloimaan ja/tai muuntaamaan eloperäistä materiaalia toiseen, haluttuun muotoon hallituissa olosuhteissa. Tässä kirjallisuuskatsauksessa biologiset yksikköprosessit on jaettu anaerobisiin ja aerobisiin prosesseihin sekä typen ja fosforin poiston prosesseihin.

3.1 Anaerobiset prosessit – biokaasuteknologia

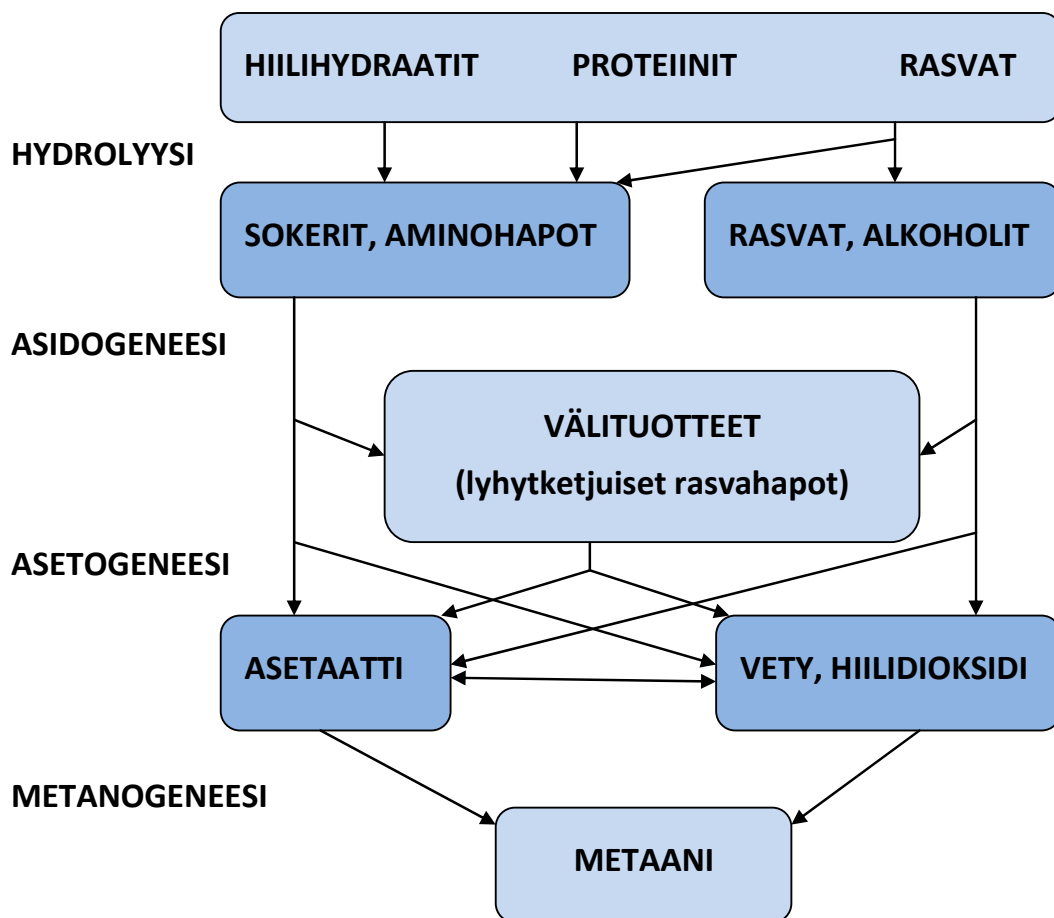
Anaerobisia prosesseja, eli biokaasuteknologiaa käytetään erilaisten maatalouden, teollisuuden ja yhdyskuntien eloperäisten jätteiden, sivutuotteiden, lietteiden ja lantojen käsittelyyn. Lisäksi niitä hyödynnetään lämpimien ja väkevien teollisuusjätevesien käsittelyssä. Viime vuosina erityisesti Keski-Euroopassa teknologiaa on käytetty enenevästi uusiutuvan energian tuottamiseen energiakasveista.

3.1.1 Perusteet

Eloperäisen materiaalin hallittua mikrobiologista hajottamista hapettomissa (anaerobisissa) olosuhteissa kutsutaan biokaasuteknologiaksi. Lopputuotteita on kaksi: biokaasu ja käsittelyjäännös. Biokaasu on seos, jossa on yleensä metaania 50–70 %, hiilidioksidia on 30–50 % ja lisäksi vähäisiä määriä esim. rikkiyhdisteitä ja orgaanisia haihtuvia yhdisteitä. Metaani on sama energiapiintoinen yhdiste kuin maakaasussakin, ja biokaasu voidaankin hyödyntää lämpönä, sähköinä ja mekaanisena energiana sekä puhdistettuna liikennepolttoaineena tai maakaasuverkkoon injektoituina. Metaani on myös voimakas kasvihuonekaasu, jonka pääsyä ilmakehään on estettävä.

Anaerobisen hajoamisen vaiheet ovat hydrolyysi, asidogeneesi (happokäyminen), asetogeneesi ja lopuksi metaanintuotto asetaatista ja vedystä (Kuva 2). Kussakin hajoamisen vaiheessa toimivat eri mikrobiryhmät. Hydrolyysissä pitkät molekyyliketjut katkeavat haponmuodostajamikrobien erittämien entsyymien vaikutuksesta. Asidogeneesissä samat haponmuodostajamikrobit ottavat yksinkertaiset molekyylit sisäänsä ja pilkkovat niitä edelleen lyhytketjuisiksi rasvahapoiksi. Asetaattia eli etikkahappoa muodostavat mikrobit jatkavat rasvahappojen hajottamista asetogeneesissä, ja lopulta metaania tuottavat mikrobit (metanogeenit) tuottavat asetaatista (70 %) ja vedystä ja hiilidioksidista (30 %) metaania. Lisäksi proteiineja ammonifikoituu ammoniumtypeksi ja sulfaatinpelkistäjät tuottavat rikkipitoisista yhdisteistä (erityisesti sulfaatista) rikkivetyä (Pavlostathis & Giraldo-Gomez 1991; Mata-Alvarez 2003).

Hiilihydraattien, proteiinien ja rasvojen teoreettiset metaanintuottopotentialit voidaan laskea (Taulukko 2; Buswell & Neave 1930), vaikka käytännössä niiden hajoamisnopeudet vaihtelevat. Tämä vaikuttaa osaltaan prosessissa hajoavan ja hajoamatta jäävän orgaanisen aineen osuuksiin. Esimerkiksi ligniinin anaerobinen hajoaminen on hyvin hidasta (tai ei hajoa ollenkaan) ja yleensä vain pienimolekyyliset ligniiniyhdisteet ehtivät hajota biokaasulaitoksissa. Vastaavasti yksinkertaiset sokerit hajoavat hyvin nopeasti.



Kuva 2. Eloperäisen, orgaanisen aineen hajoaminen biokaasuprosessissa (yksinkertaistettu: Gujer & Zehnder 1983).

Taulukko 2. Eri substraattien teoreettinen biokaasun ja metaanin tuotto (Buswell & Neave 1930).

Substraatti	Biokaasu (m ³ /t)	Metaani (m ³ /t)	Metaanipitoisuus (%)
Hiilihydraatit	830	415	50,0
Rasvat	1444	1014	70,2
Proteiinit	793	504	63,6

Biokaasuprosessin käsittelyjäännös sisältää raaka-aineiden alkuperäiset ravinteet ja hivenaineet. Merkittävin muutos on kokonaistypen muuntuminen osin ammoniumtypeksi, joka muodostaa tyypillisesti 40–60 % jäännöksen kokonaistypestä. Toisaalta mm. fosfori ja kalium eivät juuri muunnu prosessissa. HYÖTYLANTA-tutkimushankkeessa tarkastelluissa MTT Maaningan maatilakohtaisen biokaasulaitoksen näytteissä liukoisen fosforin osuus laski, mutta kasville käyttökelpoisen fosforin osuus pysyi ennallaan (Salo ym. 2011). Osa hivenaineista voi reagoida prosessissa muodostuvien yhdisteiden, kuten sulfidin kanssa.

3.1.2 Syöttömateriaalit

Biokaasuprosessin syöttömateriaaleina voidaan käyttää erilaisia eloperäisiä jätteitä ja sivutuotteita, kuten lantaa, kasvintuotannon sivutuotteita, ruokajätettä, puhdistamolietettä ja teollisuuden sivutuotteita sekä tarkoitusta varten kasvatettuja kasveja (energiakasvit). Lanta on hyvä perusma-

tereaali (Taulukko 3), sillä sitä on usein hyvin ja tasaisesti saatavilla, siinä on monia mikrobeille tärkeitä ravinteita ja sen puskurointikyky (alkaliteetti) on korkea.

Erialaisten syöttömateriaalien yhteiskäsittelyllä voi usein nostaa biokaasutuotantoa. Maatiloilla on yleensä kasvibiomassaa käytettävissä. Niistä paras metaanintuottopotentialiaali on vihreänä korjattulla kasvilla (Taulukko 3), sillä korsiintuminen laskee kasvin hajoavuutta (Lehtomäki 2006; Amon ym. 2007; Seppälä ym. 2009). Toisaalta esimerkiksi suurin osa Saksan biokaasulaitoksista hyödyntää biokaasusähkön tuotannossa suurisatoisia kasveja, kuten energiamaissia, ja lannan käyttö on vähäisempää. Lisäksi monilla teollisuuden sivutuotteilla on korkea metaanintuottopotentialiaali (Taulukko 3) ja/tai niistä voi saada tuloja porttimaksuina. Toisaalta ne voivat myös lisätä massojen esikäsittelyvaatimuksia ja käsittelyjäännöksen jalostustarvetta tai vaikeuttaa sen hyödynnettävyyttä. Erityisesti mahdollisesti raskasmetalleja, orgaanisia haitta-aineita tai patogeenejä (tautia aiheuttavat mikrobit) sisältävien materiaalien (erit. puhdistamoliete) saattaminen peltokäyttöön on ollut haasteellista.

Taulukko 3. Eloperäisten jätteiden ja sivutuotteiden metaanintuottopotentialiaaleja.

Materiaali	m ³ CH ₄ /tVS	m ³ CH ₄ /t tp	Lähde
Lehmän lietelanta	120–300	10–20	1-4
Sian lietelanta	180–490	12–24	1-4
Lehmän kuivalanta	126–250	24–55	1-4
Sian kuivalanta	162–270	33–39	1-4
Kananlanta	150–300	42–156	2-5
Kasvibiomassa	300–450	30–150	6
Nurmisäilörehu	306–410	72–104	6-7
Puhdistamoliete	220–430	10–32	8–11
Erilliskerätty biojäte	300–550	130	10–11
Teurasjäte	500–900	100–300	12
Rasvanerotuskaivon liete	920	250	8

CH₄ = metaani, VS = volatile solids, orgaaninen aine, tp = tuorepaino

1 m³ metaania = 1 litra kevyttä polttoöljyä = 10 kWh

1) Steineck ym. 1999; 2) KTBL 2010; 3) Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Forsten und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern 2004; 4) Institut für Energetik und Umwelt ym. 2006; 5) Edström 2011; 6) Lehtomäki 2006; 7) Weiland 2003; 8) Luostarinen ym. 2008; 9) Davidsson ym. 2007; 10) Einola ym. 2001; 11) Järvinen & Rintala 1996; 12) Salminen & Rintala 2002.

Prosessin toimivuuden kannalta on tärkeää valita syöttömateriaalit niin, ettei prosessin mikrobien toiminta esty, eli inhiboidu. Mikrobeja inhiboivat esimerkiksi korkeat typpi- ja rasvapitoisuudet. Hyvin typpipitoisten ja rasvaisten syöttömateriaalien normaalin hajoamisen välituotteet (ammoniumtyppi erityisesti ammoniakkinä, rasvahapot) voivat häiritä metaania tuottavien mikrobien toimintaa, jolloin välituotteet eivät hajoa metaaniksi ja niitä alkaa enenevästi kertyä prosessiin. Tällöin metaanintuotto häiriintyy entisestään ja prosessi menee nk. ”hapoille”. Tällainen väli-tuoteinhibitio on estettävissä pitämällä kunkin prosessin orgaaninen kuormitus ja typpipitoisuus prosessille sopivalla tasolla, ts. anaerobisen prosessin kuormitusta ei voida nostaa määrättömiin. Inhibitioita voivat aiheuttaa myös mm. syöttömateriaalin sisältämät desinfioidut yhdisteet, antibiootit ja raskasmetallit (Mata-Alvarez 2003).

3.1.3 Tekninen toteutus

Biokaasuprosessin tekniseen ja prosessitoteuttamiseen on useita mahdollisuuksia. Prosessin lämpötilan, kosteuspuiteisuuden, vaiheistuksen ja syöttöjärjestelyiden perusteella voidaan muodostaa monia eri vaihtoehtoja.

Biokaasuprosesseja operoidaan yleensä joko mesofiilisinä (35–37 °C) tai termofiilisinä (55 °C). Mesofiilisen prosessin etuina ovat vakaampi toiminta ja vähäisempi lämmitystarve. Termofiilistä prosessia voidaan puolestaan kuormittaa enemmän korkeamman mikrobiaktiivisuuden vuoksi, jolloin viipymä on lyhyempi ja tarvittu reaktoritilavuus pienempi. Korkeampi lämpötila myös tuhoaa patogeeneja tehokkaammin. Toisaalta termofiilinen prosessi on myös herkempi inhiboiville (mikrobitoimintaa heikentäville/estäville) tekijöille ja kuluttaa enemmän lämpöenergiaa kuin yleisesti vakaana pidetty mesofiilinen prosessi.

Reaktoritekniikoista jatkuvatoiminen, täyssekoitteinen märkäprosessi on yleisin (Kuva 3). Sen syöttömateriaalien kuiva-ainepitoisuus (TS) on yleensä alle 15 %, mikä mahdollistaa pumppaamisen. Itse reaktori on yleensä lieriömäinen ja sen sisältöä sekoitetaan mekaanisesti. Reaktori syötetään ja käsittelyjäännös poistetaan jatkuvatoimisesti tai esimerkiksi säännöllisesti 1-3 kertaa vuorokaudessa. Prosessiin voidaan lisätä myös kuivia syöttömateriaaleja erillisellä syöttölaitteella tai sekoittamalla kuiva materiaali lietemäisen joukkoon ennen syöttöä. Kuormitus ja viipymä riippuvat syöttömateriaalin hajoamisnopeudesta. Lantaa käsittelevissä reaktoreissa orgaaninen kuormitus on yleensä 2-3 kgVS/m³d ja syöttömateriaalin keskimääräinen viipymä reaktorissa 20–30 d. Kasvireaktoreissa kuormitus on samaa luokkaa tai suurempi ja viipymä usein 30–50 d. Viipymää voidaan pidentää jälkikaasualtaan avulla (ks. jäljempänä).



Kuva 3. Maatilamittakaavan jatkuvatoiminen märkäprosessi (MTT Maaningan toimipiste) ja energiakasveja käsittelevä märkäprosessi (Laupheim, Saksa). Kuvat: Sari Luostarinen, MTT.

Jatkuvatoimisia prosesseja on myös kuivemmille materiaaleille (TS >20 %). Ne perustuvat esimerkiksi tulppavirtaukseen, jolloin ne syötetään vaakasuoran lierion toisesta päästä ja tyhjenetään toisesta (Kuva 4). Kuivaprosessien haasteina ovat erityisesti sekoituksen toteutus tasalaatuisen käsittelyjäännöksen tuottamiseksi sekä kaasun erottaminen kuiva-aineesta. Kuivaprosessin mitoituksessa tulee myös huomioida, että syöttöön on lisättävä merkittävässä määrin käsittelyjäännöstä bakteeriympiksi ja/tai kierrättää prosessista suotautuvaa nestettä, jonka avulla kierrätetään myös hajottamiseen tarvittua mikrobistoa.



Kuva 4. Tulppavirtausreaktori (Thöni, Itävalta). Kuva: Teija Paavola, MTT.

Panosprosesseja käytetään yleensä kuivien (TS >20 %) materiaalien käsittelyssä (Kuva 5). Panosprosessissa reaktori täytetään kerralla ja panos jätetään hajoamaan ennalta määritellyksi ajaksi ennen tyhjännystä. Käytännössä mukaan sekoitetaan myös prosessin aiempaa käsittelyjäännöstä bakteeriympiksi. Prosessissa voidaan myös kierrättää käsiteltävän massan läpi suotautuvaa nestettä, jolla pyritään varmistamaan mikrobien ja raaka-aineen hyvä kontakti sekä oikea kosteustasapaino. Panostoimisten kuivaprosessien kaasuntuottoa voidaan tasata käyttämällä useita panosreaktoreita sarjassa.



Kuva 5. Autotallimallin panosprosessi (Münchenin eläintarha, Saksa). Kuva: Sari Luostarinen, MTT.

Panosprosessin yksi sovellus on suotopetireaktori (leach bed), jossa kuivaa syöttömateriaalia (esimerkiksi kasvia) huuhdellaan nesteellä, johon anaerobisen hajoamisen väli tuotteet liukenevat. Nestettä voidaan kierrättää suotopedissä sellaisenaan, jolloin tavoitteena on muuttaa prosessi biokaasua tuottavaksi. Se voidaan myös johtaa erilliseen reaktoriin, jossa nesteen orgaaninen aine hajotetaan biokaasuksi. Erillinen biokaasureaktori on yleensä anaerobinen lietepatjareaktori (esim. UASB = anaerobinen ylösvirtauslietepatja tai IC = sisäisen kierron reaktori) tai anaerobinen suodin. Niissä käsiteltävän nesteen viipymä on huomattavasti lyhyempi kuin kiinteämpiä massoja käsittelevissä reaktoreissa, eli yleensä alle 1-2 vrk, jopa muutamia tunteja. Myös prosessien orgaaninen kuormitus on korkea (5-20 kgCOD/m³d).

Biokaasulaitoksille tärkeä on myös niin kutsuttu jälkikaasuallas. Se on lämmittämätön, pääsääntöisesti katettu allas, josta otetaan talteen vielä vapautuvaa ja/tai muodostuvaa kaasua energiantuotantoon ja estetään samalla metaanin pääsy ilmakehään. Kattaminen vähentää myös merkittävästi ammoniumtyypen haihtumista käsittelyjäännöksestä. Lantaa käsiteltäessä varastointikapasiteettia tarvitaan käytännössä kunkin maatilan vuoden lantamäärän verran peltolevityksen mahdollistamiseksi. Tilakohtaisissa laitoksissa varastointi voidaankin järjestää katetussa jälkikaasualltaassa biokaasulaitoksen yhteydessä. Suuremmissa laitoksissa jälkikaasuallas on yleensä pienempi ja täten myös jäännöksen viipymä lyhyempi.

Biokaasulaitosta suunniteltaessa on huomioitava, että laitos kuluttaa osan tuottamastaan energiasta. Lämpöenergiaa tarvitaan reaktorin lämmittämiseen halutun prosessilämpötilan ylläpitämiseksi. Erityisesti pumpput ja sekoitus kuluttavat puolestaan sähköä. Energiankulutus riippuu biokaasulaitoksen raaka-aineista, operoinnista sekä teknisistä ratkaisuista ja on siksi laitospesäinen.

3.1.4 Biokaasuprosessin käsittelyjäännös

Biokaasuprosessissa käsiteltävä eloperäinen materiaali hajoaa siten, että osa hiilestä muuntuu biokaasuksi, siis lähinnä metaaniksi ja hiilidioksidiksi. Tätä voidaan mitata erityisesti orgaanisen aineen (VS) vähenemänä. Tyypillisesti 40–70 % käsiteltävän materiaalin orgaanisesta aineesta hajoaa biokaasuprosessin aikana riippuen materiaalin hajoavuudesta. Esimerkiksi biokaasuprosessissa käsitelty lanta on raakalantaan verrattuna tasalaatuisempaa ja juoksevampaa ja siten helpommin käsiteltävää.

Koska biokaasuprosessi hajottaa hajuja aiheuttavia yhdisteitä, jäännöksen haju on merkittävästi vähäisempi kuin alkuperäisten materiaalien. Samalla tuhoutuu myös tautia aiheuttavia mikrobeja ja rikkakasvinsiemeniä ja hajoaa orgaanisia haitta-aineita, kuten muovin pehmentiminä käytettyjä ftalaatteja ja polyaromaattisia hiilivetyjä (PAH). Tämä tekee jäännöksen käytöstä turvallisempaa.

Ravinteista fosfori, kalium ja muut hivenaineet pysyvät jotakuinkin ennallaan, mutta orgaanisen typen hajotessa muodostuu ammoniumtyyppiä. Typen muuntuminen liukoiseen muotoon onkin yksi biokaasuprosessin merkittäviä etuja käsittelyjäännöksen ravinteiden hyödyntämisen kannalta. Lantatyypistä ja prosessiolosuhteista riippuen tyypillisesti noin 20–30 % kokonaistypestä muuntuu ammoniummuotoon (kirjoittajien kokemuksen mukaan) ja kasveilla 50–85 % (Lehtomäki 2006).

Biokaasuprosessi vähentää merkittävästi lannan ja muiden eloperäisten jätteiden ja sivutuotteiden kasvihuonekaasupäästöjä, mutta typen muuntuminen ammoniummuotoonsa voi aiheuttaa ammoniakkipäästöjä (Amon ym. 2006a, 2006b; Clemens ym. 2006). Kasvihuonekaasupäästöistä pääosa muodostuu varastoinnissa (Clemens ym. 2006), mutta ne ovat merkittävästi pienemmät kuin raakalannalla. Esimerkiksi metaanipäästöt jäännöksen katetusta varastosta olivat Amonin ym. (2006b) tutkimuksessa talvella (lanta 9,3 °C) 50 % ja kesällä (lanta 19,5 °C) 72 % pienemmät kuin avoimessa altaassa varastoidusta raakalannasta.

Ammoniakkipäästöt käsittelyjäännöksestä tapahtuvat pääasiassa peltolevityksen jälkeen (esim. 96 % letkulevitintä käyttäessä; Amon ym. 2006a). Biokaasuprosessin käsittelyjäännös tulisikin levittää peltoon sijoittavalla laitteistolla, jotta typpihävikki ja –päästöt saadaan minimoitua ja liukoisen typen lannoitevaikutus maksimoitua (Kuva 6). Myös varastoinnilla on merkitystä tyyppeen. Käsittelyjäännöksen avoin varastointi nosti kesäolosuhteissa ammoniakkipäästöt jäännöksestä 50 % suuremmiksi kuin raakalannasta, mutta talvella ne olivat 14 % pienemmät. Varaston kattaminen kuitenkin vähensi merkittävästi jäännöksen ammoniakkipäästöjä (65 %; Amon ym. 2006b).



Kuva 6. Biokaasuprosessin liete- ja nestemäisten lopputuotteiden sijoittava levityslaitteisto.
Kuva: Teija Paavola, MTT.

Myös biokaasun jalostaminen liikennepolttoaineeksi saattaa aiheuttaa vähäisiä metaanipäästöjä, mutta teknologioita kehitetään jatkuvasti päästöjen minimoimiseksi (Petersson & Wellinger 2009). Esimerkiksi Ruotsissa metaanipäästöjen vähentämiseen pyritään laitoksilla vapaaehtoisesti vuodesta 2007 alkaen (Persson 2006). Saksassa puolestaan voidaan maksaa maakaasuverkkoon syötetylle, puhdistetulle biokaasulle 1-2 snt bonusta, mikäli metaanipäästöt ovat <0,5 % käsiteltävän metaanin määrästä (EEG 2008).

3.2 Aerobiset prosessit

Eloperäisen materiaalin biologisesta käsittelystä hapellisissa (aerobinen) olosuhteissa käytetään eri yhteyksissä eri nimityksiä. Kiinteän aineen aerobista hajottamista kutsutaan kompostoinniksi, nestemäisten lietteiden lahotukseksi tai jätevesiprosessien tapaan ilmastukseksi. Näissä prosesseissa hiiltä sisältävä, helposti hajoava orgaaninen aine hajoaa mikrobien vaikutuksesta tuottaen hiilidioksidia, vettä ja lämpöä.

3.2.1 Kompostointi

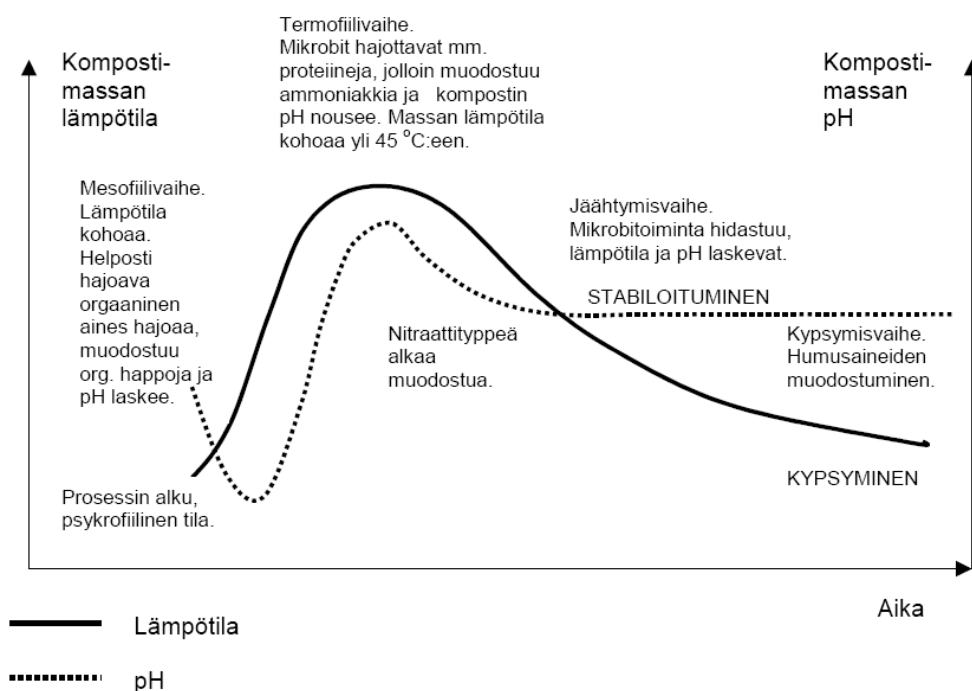
Kompostointi on biologinen prosessi, jossa monilajinen mikrobien muodostama eliöyhteisö hajottaa eloperäistä materiaalia sopivan kosteissa, aerobisissa ja riittävästi lämpöeristetyissä olosuhteissa siten, että lopputuotteiksi syntyy hiilidioksidia, vettä, stabiilia humusainetta ja epäorgaanisia suoloja sisältävää materiaalia. Samalla muodostuu lämpöenergiaa siinä määrin, että prosessiin liittyy lämpötilan olennainen nousu. Kompostoituminen on dynaaminen prosessi, jossa vallitsevat mikrobiryhmät vaihtuvat prosessin edetessä. Useimmat kompostoitavat materiaalit sisältävät riittävästi orgaanista ainetta hajottavia mikrobeja ja prosessi käynnistyy, kun olosuhteet täyttävät määrätty edellytykset. Tärkeimmät niistä ovat syöttömateriaalin tasalaatuisuus (homogeenisuus) ja tasapainoinen ravinnekoostumus (yleisesti hiili:typpi- -suhde 25–30:1; Epstein 1997), riittävä kaasunvaihto, lämpöeristys ja kosteus.

Kompostin lämpötila riippuu energiaa vapauttavan mikrobiologisen toiminnan aktiivisuudesta ja lämpöhäviöistä (massa, lämmöneristys, haihtuminen). Orgaanisen aineen hajoamisen lämpötila-optimi on 50–60 °C, mikä voi riittää myös hygienisoitumiseen, mikäli tämä lämpötila saadaan pysymään kompostoitavassa massassa kolmen peräkkäisen vuorokauden ajan yli 55 °C (Dumon-

tet ym. 1999). Toisaalta eläinperäisiä materiaaleja kompostoitessa lämpötilan tulisi olla 70 °C koko massassa vähintään tunnin ajan. Muut menetelmät on validoitava, ts. näytettävä toteen, ettei kompostissa ole raja-arvoja suurempia määriä hygieniaindikaattoreina toimivia mikrobeja (1774/2002/EY, päivitetty 1069/2009/EY ja 142/2011/EY).

Riittävä kaasunvaihto edellyttää kompostilta huokoista, riittävän vapaan ilmatilan sisältävää rakennetta. Tehokkaan aerobisen mikrobitoiminnan varmistavan happipitoisuuden alaraja riippuu käsiteltävästä materiaalista, kosteuspitoisuudesta ja huokoskoosta (yksin tai yhdessä tukiaineen kanssa) siten, että mitä korkeampi kosteuspitoisuus, sitä suurempi hapentarve (Epstein 1997). Monet kompostin mikrobeista toimivat myös hapettomissa olosuhteissa, mutta tällöin aineenvaihduntatuotteina voi olla hajuyhdisteitä, kuten haihtuvia rasvahappoja (VFA = volatile fatty acids). Kompostin mikrobeille riittävä kosteus on välttämätöntä, sillä ne pystyvät elämään ja lisääntymään vain vesiliuoksessa. Kosteuspitoisuuden alaraja on noin 40 %, optimaalinen 50–60 % ja yläraja asettuu tasolle, jolla kompostin kaasunvaihto vielä toimii. Hienojakoista ainesta sisältävällä lantakompostilla kosteuspitoisuus voi olla korkeintaan 50–60 %, karkealla aineksella se voi olla jopa 75 % (Epstein 1997). Kompostiin lisätään usein tukiainetta, kuten kuorta tai haketta, kaasujen vaihdon ja kosteuden hallitsemiseksi. Tukiaine voidaan erottaa valmiista kompostista seulomalla ja mahdollisesti käyttää uudelleen.

Kompostoituminen voidaan jakaa prosessin lämpötilan ja siinä tapahtuvien muutosten perusteella neljään vaiheeseen (Kuva 7). Ensimmäiset kolme vaihetta tapahtuvat aumakompostoinnissa muutamassa viikossa, suljetussa kompostoinnissa jopa muutamassa päivässä. Viimeinen, kypsymisvaihe kestää useita kuukausia.



Kuva 7. Lämpötilan, pH:n ja mikrobiston vaihtelu kompostoitumisen edetessä (Epstein 1997).

Kompostointi voidaan toteuttaa teknisesti joko aumassa tai suljetuissa kompostoreissa. Aumojen korkeutta (1,5–2,5 m) ja leveyttä (3–7 m) rajoittamalla pyritään varmistamaan kaasunvaihto auman sisällä. Aumakomposteja voidaan ilmastaa myös koneellisesti imemällä tai puhaltamalla ilmaa auman pohjalla olevan kanaviston kautta. Pintakerrosten hygienisoitumisen varmistamiseksi aumoja on aluksi käännettävä, esimerkiksi kaksi kertaa viikossa. Suljetut kompostorit ovat useimmiten joko jatkuvatoimisia rumpukompostoreja tai panostyyppisiä tunnelikompostoreja. Olosuhteiden hallinta mahdollistaa kompostoinnin kolmen ensimmäisen vaiheen nopean etene-

misen siten, että tuote voidaan siirtää ulkotiloihin jälkikompostoitumaan esimerkiksi 2–3 viikon jälkeen, materiaalista ja tavoitteista riippuen. Suljettujen prosessien poistoilma on myös mahdollista ottaa talteen ja käsitellä esimerkiksi biosuotimessa haju- ja/tai ammoniakkipäästöjen ehkäisemiseksi (Burton & Turner 2003). Ammoniakkityppi voidaan ottaa talteen kaasupesurissa.

Kompostoinnin tavoite on tuottaa stabiilia, kypsää ja humusmaista kompostia. Stabiilisuudella tarkoitetaan, että kompostoinnin aikana eloperäinen aine on hajonnut biologisesti mahdollisimman pitkälle (kaikki helposti hajoava aine hajonnut). Kypsytydellä taas tarkoitetaan kompostin vähäistä kasvitoksisuutta, käytännössä vähäistä VFA-pitoisuutta. Valmis komposti ei haise, ei tuota kaasuja pakattuna eikä hajoa ja kuluta tyypeä merkittävästi sekoitettaessa esim. maaperään (Epstein 1997). Vastaavia vaatimuksia esitetään Suomen lannoitevalmistelainsäädännössä (539/2006), kompostituotteisiin liittyvissä tyyppinimissä (ajantasainen lista saatavilla Elintarviketurvallisuusvirastoin internetsivuilta). Valmiin kompostin hiili:typpi –suhteen tulisi olla alle 20:1, ja liukoisen tyyden tulisi esiintyä mieluiten nitraattityyppinä, ei ammoniumtyyppinä. Korkea kationinvaihtokapasiteetti kertoo kompostiravinteiden hyvästä käyttökelpoisuudesta kasveille, kun taas siementen itävyystestit kuvaavat kompostin kypsyttää. Stabiilisuutta taas mitataan hiili-diksidin tuottona ja/tai hapen kulutuksena (Epstein 1997).

Kompostoinnin kuluttaman energian määrään vaikuttavat kompostoitava materiaali ja kompostointitekniikka. Aumakompostoinnissa energiaa kuluttavat työkoneita vaativat vaiheet, kuten tukimateriaalin sekoittaminen kompostoitavaan materiaaliin ja aumojen kääntö. Laitoskompostoinnissa kompostimassan kääntö ja/tai siirto kuluttavat energiaa, samoin tukimateriaalin sekoittaminen sekä mahdollinen koneellinen ilmastus. Toisaalta kompostoinnissa muodostuvaa lämpöä pyritään ottamaan talteen lämmönvaihtimilla.

Kompostoinnissa voi muodostua sekä nestemäisiä (suotovedet) että kaasumaisia päästöjä (ammoniakki, metaani, dityppioksidi, hajukaasut, vesihöyry; Monteny 2006).

3.2.2 Ilmastusprosessit

Ilmastusprosessit ovat yleisiä jätevesien käsittelyssä (ml. biokaasu- ja kompostointilaitosten erotetut nestejakeet), ja niitä on käytetty myös lietelannan käsittelyyn. Ilmastusprosesseja on useita. Perinteisin sovellus on aktiivilieteprosessi, joka perustuu vapaan mikrobimassan hyödyntämiseen orgaanisen aineen poistossa jätevesistä. Prosessit voivat olla myös mikrobien muodostamiin biofilmeihin perustuvia, kuten biosuotimet ja kantajakappaleprosessit.

Aktiivilieteprosessiin kuuluvat ilmastusallas (Kuva 8) ja jälkiselkeytysallas, jossa bakteerimassa laskeutetaan (tai flotatoidaan, ks. Luku 5) ja kierrätetään osin takaisin ilmastukseen, osin poistetaan lietteenkäsittelyyn. Ilmastusaltaassa vapaasti liikkuva bakteerimassa hyödyntää käsiteltävän veden orgaanista ainetta omaan kasvuunsa, jolloin sitä jää poistettavaan veteen enää vähäisiä määriä. Ilmastusaltaan happipitoisuus on yleensä 2 mg/l, ja ilmastuksen energiankulutus käytetystä tekniikasta riippuen luokkaa 1,0 kWh per poistettu kg biologista hapen kulutusta (BOD; Metcalf & Eddy 2003). Suurempi happipitoisuus ei tehosta prosessia vaan lisää käyttökustannuksia. Aktiivilieteprosessin yhteydessä pyritään usein myös biologiseen tyyden poistoon (ks. Luku 3.3) ja mahdollisesti myös biologiseen fosforin poistoon (ks. Luku 3.4).



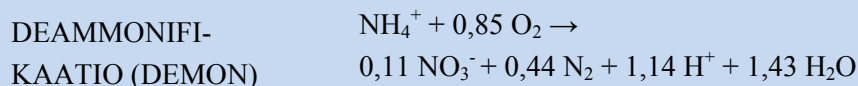
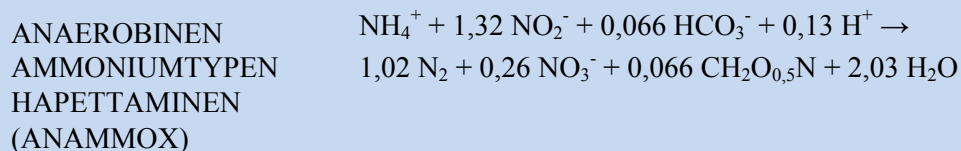
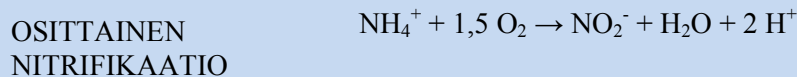
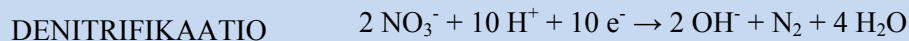
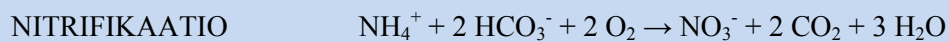
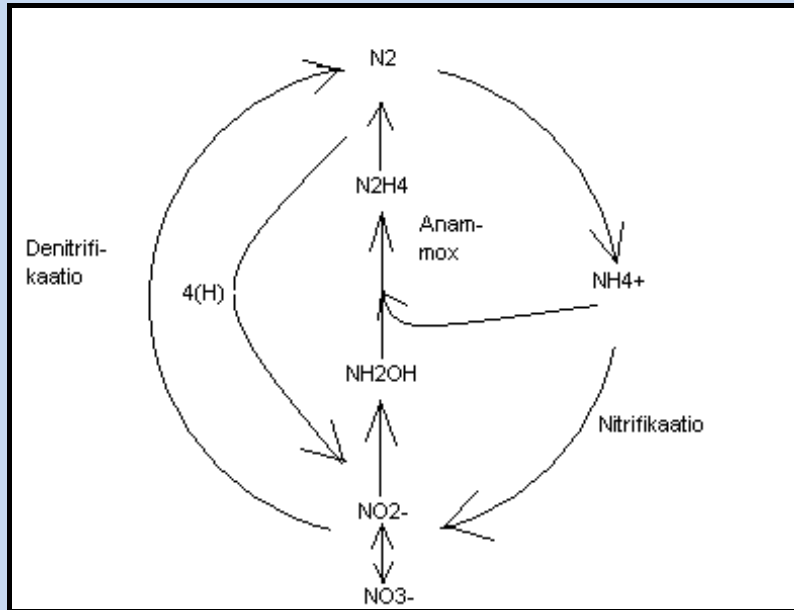
Kuva 8. Oikealla: anaerobisesti esikäsitellyn meijerijäteveden ilmastus (Saksa). Kuva: Sari Luostarinen, MTT. Vasemmalla: biokaasuprosessin rejektiveden ilmastus Lakeuden Etappi Oy:n laitoksella. Kuva: Teija Paavola, MTT.

Lietelannan ilmastuksella on pyritty orgaanisen aineen hajottamiseen lannan tasalaatuistamiseksi (helpompaa käsitellä). Samalla hajut saattavat vähetä, rikkakasvin siemenet tuhoutua ja kasvitoksisuus vähetä. Lyhytaikainen (<5 d) ilmastus kohdistuu erityisesti lietelannan helpoimmin hajoaviin yhdisteisiin, kuten haihtuviin rasvahappoihin, jolloin jäljelle jää melko inerttiä, liukenemattomaa materiaalia (Martinez ym. 1995). Ilmastus aiheuttaa myös ammoniakkin haihtumista, minkä vuoksi se tulisi toteuttaa suljetussa säiliössä ja ohjata poistoilma esimerkiksi biosuotimeen ammoniakkin poistamiseksi.

3.3 Biologinen typen poisto

Biologisten typenpoistoprosessien tavoite on muuntaa typpiyhdisteet typpikaasuksi typen kiertoon. Joissain sovelluksissa tavoitteena voi olla pelkkä typen nitrifiointi, ts. typpeä ei poisteta, vaan muunnetaan hapettuneeseen olomuotoon. Tällöin tavoite on esimerkiksi ehkäistä ammoniumtypen spontaanin hapettumisen aiheuttamaa hapenkulutusta vastaanottavissa vesistöissä.

Typen poistoprosesseja on useita erilaisia (Kuva 9). Perinteisessä menetelmässä typpi ensin nitrifioidaan nitraatiksi ja sen jälkeen denitrifioidaan typpikaasuksi. Vaihtoehtoiset typenpoistoprosessit perustuvat ammoniumtypen anaerobiseen hapettamiseen, jolloin ilmastusta, energiankulutusta ja kemikaalilisiä voidaan vähentää. Typenpoistoprosesseja käytetään erityisesti jätevesien sekä biokaasu- ja kompostointiprosessien rejektivesien käsittelyssä.



Kuva 9. Biologinen typen kierto kemiallisine kaavoineen (Henze ym. 1996; Jenicek ym. 2004; Schmidt ym. 2003; Strous ym. 1998).

3.3.1 Nitrifikaatio ja denitrifikaatio

Biologinen typen poisto jätevesistä on perinteisesti järjestetty siten, että ilmastusprosessin eri vaiheissa pyritään luomaan otolliset olosuhteet sekä orgaanisen aineen poistolle ja nitrifikaatiolle (ilmastus) sekä denitrifikaatiolle (vähähappinen; Kuva 10). Käytetyt prosessialtaat ovat samantaisia kuin pelkkään orgaanisen aineen poistoon pyrittäessä, mutta niitä voi olla useita peräkkäin yhdistettyinä tarpeen mukaisilla lietteen palautuksilla tai jäteveden kierroilla, tai yhteen altaaseen voidaan pyrkiä tekemään erilaisten olosuhteiden alueita (osittaisilla) väliseinillä.



Kuva 10. Biologisen typen poiston altaat meijerijäteveden käsittelyssä (Saksa). Ilmastetun al-lasosion tunnistaa pinnan kuplinnasta. Kuva: Teija Paavola, MTT.

Nitrifikaatio

Nitrifikaatio on kaksivaiheinen hapetusprosessi, jossa ammoniumtyppi hapetetaan ensin nitriitiksi ja sitten nitraatiksi hapen läsnä ollessa. Jätevedenpuhdistamoilla ilmastusaltaan normaali happipitoisuus $2,0 \text{ mgO}_2/\text{l}$ onkin yleensä riittävä nitrifikaatiolle. Nitrifioivat mikrobit ja orgaanista ainetta hyödyntävät mikrobit kuitenkin kilpailevat hapesta. Mitä suurempi käsittelyprosessin orgaaninen kuorma on, sitä enemmän prosessi vaatii liuenntua happea, jotta täydellinen nitrifikaatio toteutuisi. Yleensä vasta kun orgaaninen aine on kulutettu loppuun hiiltä kuluttavien mikrobitien toimesta, nitrifioivat mikrobit pääsevät toimimaan täydellä teholla (Metcalf & Eddy, 2003).

Nitrifioivat mikrobit ovat bakteereita (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*), jotka käyttävät hiilenlähteenään epäorgaanista hiiltä, kuten karbonaatteja ja bikarbonaatteja, ja energianlähteenään epäorgaanisten yhdisteiden, kuten ammoniumin ja nitriitin hapetusta. Lisäksi ne tarvitsevat hivenaineita, kuten fosforia, kuparia, rautaa ja kalsiumia. Nitrifioivien bakteerien lämpötilaoptimi on $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (mesofiilinen), mutta ne sietävät tätä huomattavasti alhaisempiakin lämpötiloja hitaasta kasvu-taan huolimatta. Nitrifikaatioprosessin operoinnissa onkin huomioitava alhaisissa lämpötiloissa riittävän pitkä lieteikä ja korkea biomassan pitoisuus, jotta bakteerit ehtivät kasvaa ja pysyä prosessissa (Metcalf & Eddy 2003; Henze ym. 1996).

Nitrifikaatiossa ammoniumtypen hapettaminen kuluttaa alkaliniteettia eli puskurointikykyä, minkä vuoksi prosessin pH laskee ilman kemikaalilisäystä. Koska nitrifikaation optimi-pH on $7,5\text{--}9,0$, kemikaalilisäys on monilla jätevesillä välttämätön (Henze ym. 1996). Nitrifikaatiota inhiboivat sen omat raaka-aineet: ammoniakki, ammoniumtyppi ja nitriitti. Ammoniumtypen inhiboiva pitoisuus on $50 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{l}$. Tällöin noin 30 % muodostuneesta nitriitistä pystyy happeen nitraatiksi (Anthonisen ym. 1976).

Denitrifikaatio

Denitrifikaatiossa nitraattityppi pelkistyy useiden välivaiheiden kautta typpikaasuksi vähähappi-sissa (anoksisissa) olosuhteissa. Nitraatti hajoaa ensin takaisin nitriitiksi, joka muuntuu kaasumaisiksi yhdisteiksi, kuten typpioksidiksi, dityppioksidiksi ja lopulta typpikaasuksi. Kaikki väli-tuotteet ovat tavalla tai toisella ei-toivottuja (nitriitti bakteeritoksinen, typpioksidi myrkyllinen ja muodostaa typpidioksidia ilmakehässä, dityppioksidi voimakas kasvihuonekaasu) ja voivat aihe-

uttaa päästöjä, mikäli denitrifikaation olosuhteet eivät ole optimaaliset eikä hajoaminen etene typpikaasuksi asti (Henze ym. 1996).

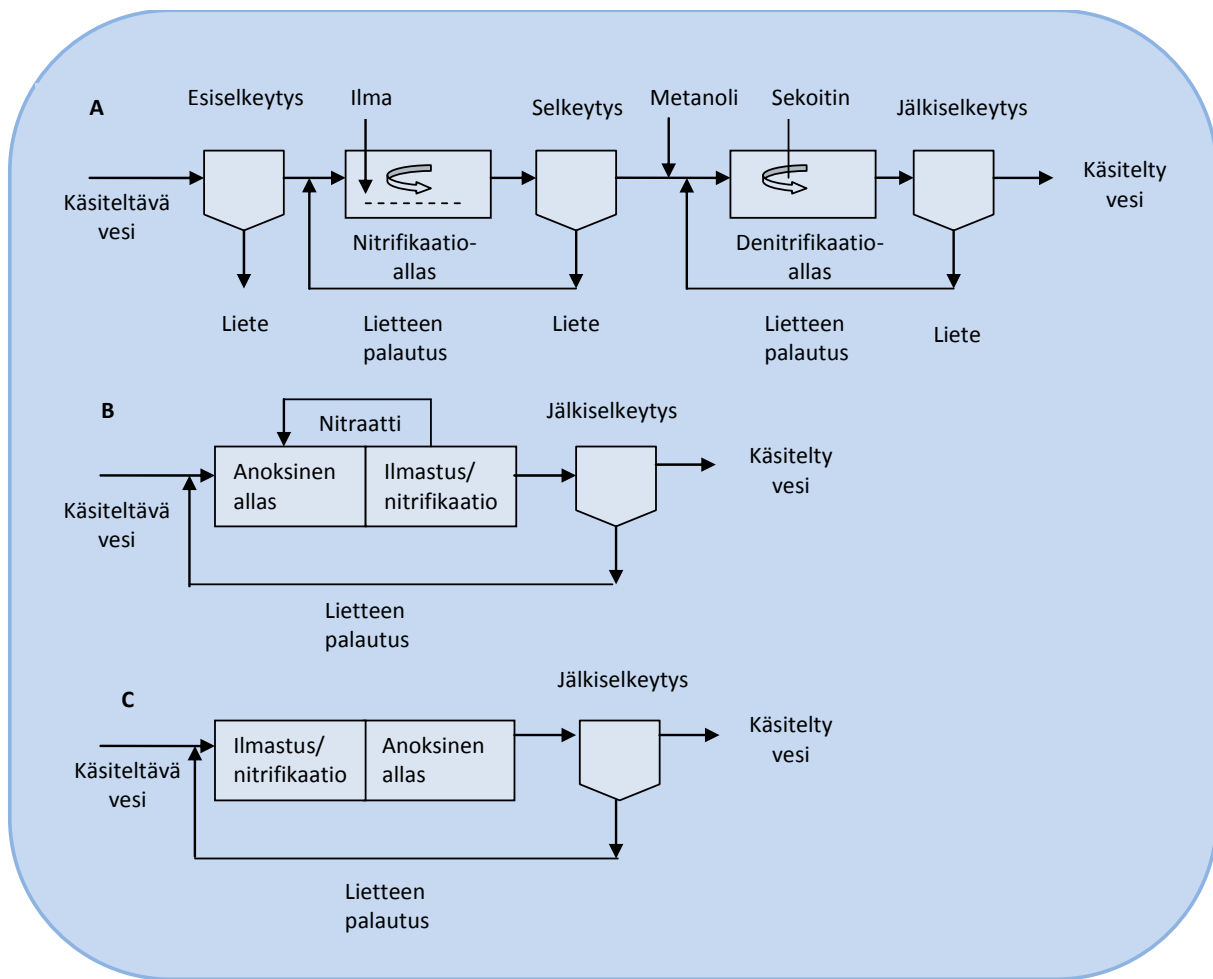
Koska denitrifioivat bakteerit tarvitsevat ravinnokseen orgaanista hiiltä (jätevesi, bakteerien oma solumassa tai kemikaali, kuten metanoli tai etanoli), denitrifikaatio etenee vain riittävän hiilenlähteen läsnä ollessa. Jätevesillä vaatimuksena on yleensä biologisen hapen kulutuksen ja typen (BOD:N) -suhde yli 3-5:1. Jos jäteveden BOD:N -suhde on pieni, tarvitaan lisähiiltä, esimerkiksi metanolia (optimilisäys 1,9 g metanolia/gN).

Denitrifioivat bakteerit ovat yleensä fakultatiiveja, ts. ne pystyvät toimimaan sekä hapellisissa että hapettomissa olosuhteissa. Denitrifikaatiossa happipitoisuuden tulee kuitenkin olla vähintään anoksinen eli $<0,5 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Jos happipitoisuus on korkeampi, bakteerit käyttävät molekulaarista happea nitraatin sijasta eikä denitrifikaatiota tapahdu. Denitrifikaatio on myös vähemmän lämpötilariippuvainen kuin nitrifikaatio (4-45 °C, Knowles 1982).

Nitraattitypen pelkistyminen typpikaasuksi tuottaa alkaliniteettiä $3,57 \text{ gCaCO}_3/\text{gN}$, ts. denitrifikaatio tuottaa noin puolet nitrifikaation kuluttamasta alkaliniteetistä. Mikäli prosessit etenevät samassa altaassa, prosessin pH:n pitäminen optimaalisella tasolla (6,5–8,0) onnistuu vähemmällä alkaliniteetin lisäyksellä (Metcalf & Eddy 2003). Alkaliniteetin tarve vaihtelee myös käsiteltävästä jätevedestä riippuen.

Nitrifikaatio-denitrifikaatio –prosessin perinteinen toteutus

Nitrifikaatio ja denitrifikaatio voidaan toteuttaa käsittelyprosessissa useilla eri tavoilla. Erona on lähinnä nitrifikaatio- (N) ja denitrifikaatiovaiheiden (D) keskinäinen sijoitus sekä prosessien sisäisen lietteen palautuksen järjestelyt (Kuva 11). Denitrifikaatiovaihe vaatii myös mekaanista sekoitusta, sillä sitä ei ilmasteta. Typenpoistoon voidaan yhdistää myös biologinen fosforin poisto (ks. Luku 3.4).



Kuva 11. Mahdollisia nitrifikaatio-denitrifikaatio -prosesseja (Metcalf & Eddy 2003).

ND-prosessissa käsiteltävää vettä ensin ilmastetaan ja lopuksi se johdetaan vähähappiselle ilmastusaltaalle tai annetaan muuttua vähähappiseksi hapenkulutuksen myötä. Jäteveden käsitelyprosessissa ei tällöin tarvita lietteen sisäistä kierrätystä, koska nitrifikaation ja denitrifikaation järjestys on oikea. Toteutuksessa nitrifikaatioissa on oltava alhainen orgaaninen kuormitus, minkä vuoksi myös denitrifikaatioissa on vähän orgaanista ainesta. Hiilenlähteenä onkin lähinnä bakteerien solumassa, mikä hidastaa denitrifikaatiota ja vaatii pitkän viipymän. Prosessit voidaan toteuttaa tehokkaammin omissa yksiköissään, jolloin denitrifikaatiovaiheeseen voidaan lisätä ulkoista hiilenlähdettä, esimerkiksi metanolia (Metcalf & Eddy 2003; Henze ym. 1996).

DN-prosessissa on ensin vähähappinen denitrifikaatio ja ilmastettu nitrifikaatio sen jälkeen. Denitrifikaation hiilenlähteenä on jäteveden orgaaninen aine, jolloin nitrifikaatiovaiheen kuormitus ja täten energiankulutus ja tilantarve pienenevät. Menetelmässä ammoniumtyppi kulkeutuu denitrifikaation läpi nitrifikaatiovaiheeseen, jossa se hapettuu nitraatiksi. Nitraatti palautetaan veden kierrätyksellä denitrifikaatioon, jolloin se pelkistyy typpikaasuksi. DN-prosessilla ei yleensä saavuteta yhtä hyvää typen vähenemää kuin ND-prosessilla (Metcalf & Eddy 2003; Henze ym. 1996).

Yhtäaikainen nitrifikaatio-denitrifikaatio

Koska denitrifikaatio voi toimia myös vähähappisissa olosuhteissa, nitrifikaatio ja denitrifikaatio voivat tapahtua myös samanaikaisesti (SND, simultaneous nitrification/denitrification). Sopivissa olosuhteissa jopa 95 % kokonaistypestä voidaan poistaa. Etenkin panosprosesseissa (sequencing batch reactor, SBR) tai yhdessä altaassa toimivissa prosesseissa yhtäaikaista nitrifikaatio-

denitrifikaatiota esiintyy yleisesti, ts. osa nitrifioidusta typestä muuntuu spontaanisti denitrifikaation kautta typpikaasuksi.

Yhtäaikainen nitrifikaatio-denitrifikaatio vaatii toimiakseen riittävän korkean happipitoisuuden ammoniumtypen hapettamiseksi, mutta kuitenkin myös riittävän alhaisen, jotta denitrifioivat bakteerit käyttäisivät toiminnassaan hapen sijasta nitriittiä tai nitraattia. Myös hiilen määrä ja liukoisuus käsiteltävässä jätevedessä tai biofilmin paksuus vaikuttavat prosessiin (Metcalf & Eddy 2003). Tutkimuksissa on esitetty erilaisia optimiolosuhteita, jotka näyttävät kuitenkin vaihtelevan tapauskohtaisesti. Prosessi voi kuitenkin vähentää orgaanisen hiilen tarvetta merkittävästi (Abeling & Seyfried 1992), minkä vuoksi se voisi sopia ravinteiden poistomenetelmäksi anaerobisesti esikäsitellyille jätevesille.

3.3.2 Vaihtoehtoiset typenpoistomenetelmät

Ammoniumtyypeä voidaan hapettaa myös anaerobisesti, sillä perinteisillä aerobisilla hapettajilla on myös anaerobinen metabolia. Mekanismiin perustuvia prosesseja on kehitetty 1990-luvulta lähtien, ja myös täydenmittakaavan sovelluksia on enenevästi. Prosessivariaatioita erilaisine nimineen on useita riippuen paitsi prosessin yksityiskohdista, myös niiden kehittäjästä tai markkinovasta yrityksestä (Vázquez-Padín ym. 2009). Prosessit kuitenkin perustuvat samoihin bakteereihin. Osa prosesseista perustuu myös nitrifikaatioon ja denitrifikaatioon siten, että typenpoisto oikaistaan osittaisena nitrifikaationa suoraan denitrifikaatioon (nitriitistä typpikaasuksi nitraatin muodostuksen jäädessä välistä pois).

Vaihtoehtoisten typenpoistoprosessien etuja ovat vähäisempi biomassan (lietteen) tuotto sekä pienempi hiilentarve. Lyhentyneen nitrifikaatioreitin ansiosta vähäisempi ilmastustarve vähentää myös kustannuksia ja energiankulutusta. Teknologioita myyvän Paques Ltd:n mukaan esimerkiksi osittainen nitrifikaatio ja anaerobinen ammoniumtypen hapetus voi vähentää typenpoiston kustannuksia jopa 90 % (vähäinen ilmastus, ei ulkoista hiilenlähdettä, vähäinen tilantarve) ja energiankulutusta jopa 60 % (Paques Ltd 2011).

Vaihtoehtoisia typenpoistoprosesseja hyödynnetään erityisesti jätevesillä, joilla on korkea ammoniumtypen pitoisuus ($>0,1$ g/l), matala orgaanisen aineen ja typen suhde (BOD:N) sekä korkea lämpötila (Schmidt ym. 2003). Tällaisia ovat mm. biokaasulaitosten käsittelyjäännöksen jakeistamisessa muodostuvat rejektivedet, ts. nestejäte, jota ei aiota hyödyntää (esim. lainsäädännön asettamien rajoitteiden vuoksi), vaan johdetaan jätevedenkäsittelyyn.

Osittainen nitrifikaatio

Osittaisessa nitrifikaatiossa nitrifikaation jälkimmäinen vaihe, nitriitin hapettuminen nitraatiksi, estetään ja denitrifikaatio pelkistää muodostuneen nitriitin suoraan typpikaasuksi (Schmidt ym. 2003). Prosessin hapentarve vähenee noin 25 % perinteiseen nitrifikaatioon verrattuna (Abeling & Seyfried 1992), sillä vähäinen happi inhiboi nitriitin hapettumista nitraatiksi ja vähentää denitrifikaation hiilen tarvetta. Hapen lisäksi lämpötila, viipymä ja pH vaikuttavat nitriitin hapettumisen estymiseen. Optimaaliset olosuhteet osittaiselle nitrifikaatiolle ovat happipitoisuus $1,5$ mgO₂/l, pH 7,5 ja lämpötila 30 °C (Jianlong & Ning 2003). Myös reaktorin vaiheittainen ilmastus tehostaa nitriitin tuottoa (Pollice ym. 2002). Osittainen nitrifikaatio vähentää merkittävästi biomassan kasvua (lietteentuottoa) ja prosessin lisähiilentarvetta. Se myös nopeuttaa denitrifikaatiota lyhennetyn typen muuntoreitin ansiosta noin 1,5–2 kertaa nopeammaksi (Abeling & Seyfried 1992).

Osittaista nitrifikaatiota käytetään myös osana Anammox-prosessia (anaerobinen ammoniumtypen hapetus). Näistä yhdistelmistä kerrotaan tarkemmin seuraavaksi.

Anammox -prosessi

Anaerobisissa ammoniumtyypen hapetuksessa eli Anammox-prosessissa (anaerobic ammonium oxidation) ammonium-ioni muunnetaan vähähappisissa olosuhteissa suoraan typpikaasuksi nitriitin toimiessa elektronien vastaanottajana ja ammoniumtyypen ja/tai ammoniakkin elektronien luovuttajana.

Anammox-prosessiin osallistuvat bakteerit ovat primitiivisimpiä bakteeriryhmiä, joita on koskaan löydetty, ja ne käyttävät ravintonaan epäorgaanista hiiltä (Schmidt ym. 2003). Ne kasvavat hitaasti, mikä toisaalta tarkoittaa vähäistä ylijäämälietteen tuottoa, toisaalta tarvetta varmistaa pitkä lieteikä, ts. bakteerien pysyminen prosessissa. Useimmat Anammox-prosessit ovatkin pannotoimisia (SBR, sequencing batch reactor) tai biofilmeihin perustuvia (Vázquez-Padín ym. 2009). Anammox-prosessin useita kuukausia kestävästä aloituksesta voidaan nopeuttaa hyödyntämällä olemassa olevia prosesseja bakteeriympin lähteenä.

Koska Anammox-bakteerit eivät kuluta ammoniumtyyppiä ja nitriittiä samassa suhteessa, vaan suhteella 1:1,3, prosessi tarvitsee edeltäväksi vaiheeseen osittaisen nitrifikaation (ks. 3.3.2.1), jossa 55–60 % ammoniumtyyppistä hapettuu jo nitriitiksi (Fux ym. 2004). Ammoniumtyypen ja nitriitin sopiva suhde saadaan aikaan hapen ja pH:n säätelyllä sekä lietteen palautuksella prosessiin (Shivaraman & Shivaraman, 2003). Optimaaliseksi pH:ksi on raportoitu noin 8,0 (Vázquez-Padín ym. 2009), vaikka Anammoxia on havaittu jopa pH:ssa 9,3–9,5 (Ahn ym. 2004). Hapen aiheuttama inhibitio on palautuva, ts. hapen kuluessa prosessista Anammox toimii jälleen. Bakteerit voivat myös sijaita biofilmin sisällä siten, että ne ovat hapelta suojassa. Optimaalinen lämpötila Anammox-prosessille on korkea, jopa 40 ± 3 °C, mutta alin havaittu toimintalämpötila on 10 °C (Schmidt ym. 2003).

Prosessille optimaalinen nitriitin ja ammoniumtyypen pitoisuuksien suhde riippuu alkaliniteetin ja ammoniumtyypen välisestä suhteesta käsiteltävässä materiaalissa. Alkaliniteettia tuottavaa bikarbonaattia tarvitaan noin 60 % nitriittipitoisuuden aikaansaamiseksi, ts. sen tulee kulua siten, että pH:n lasku alkaa inhiboida osittaista nitrifikaatiota juuri oikeaan aikaan (Fux ym. 2004). Pienen osan tyyppistä tulee myös hapettua nitraatiksi, sillä sitä tarvitaan tuottamaan pelkistäviä ekvivalentteja hiilidioksidin kokoamiseen. Jokaista nitriitiksi muutettua ammoniumtyypen moolia kohden kuluu kaksi moolia bikarbonaattia (Strous ym. 1998).

Anammox-prosesseja markkinoidaan ja tutkitaan eri nimillä. Nykyisin markkinoitavissa menetelmissä osittainen nitrifikaatio ja Anammox tapahtuvat yhdessä altaassa (DEMON-prosessi, Grontmij Ltd. 2011; ANAMMOX[®], Paques Ltd.), kun menetelmien kehitysvaiheessa prosessivaiheet toteutettiin erillisissä altaissa. Yhden prosessialtaan käyttö pienentää tilantarvetta ja säästää kustannuksia, mutta myös prosessiolosuhteiden valvonta on haastavaa. Täyden mittakaavan DEMON-prosesseja on toiminnassa mm. Saksassa, Itävallassa ja Alankomaissa, ANAMMOX[®]-prosesseja mm. Alankomaissa. Esimerkiksi Rotterdamin jätevedenpuhdistamolla biokaasuprosessin jälkeisen rejektiveden ohjaaminen puhdistusprosessiin aiheutti laajentamispaineita prosessialtaksiin nitrifikaation ja denitrifikaation varmistamiseksi. Tiiviisti rakennetulla alueella tämä ei kuitenkaan ollut mahdollista, minkä vuoksi laitokselle rakennettiin maailman ensimmäinen ANAMMOX[®]-prosessi (van der Star ym. 2007). Prosessin avulla tyypin poisto saatiin varmistettua merkittävästi pienemmällä tilavaateella ja pienemmällä käsittelykuluilla.

3.4 Biologinen fosforin poisto

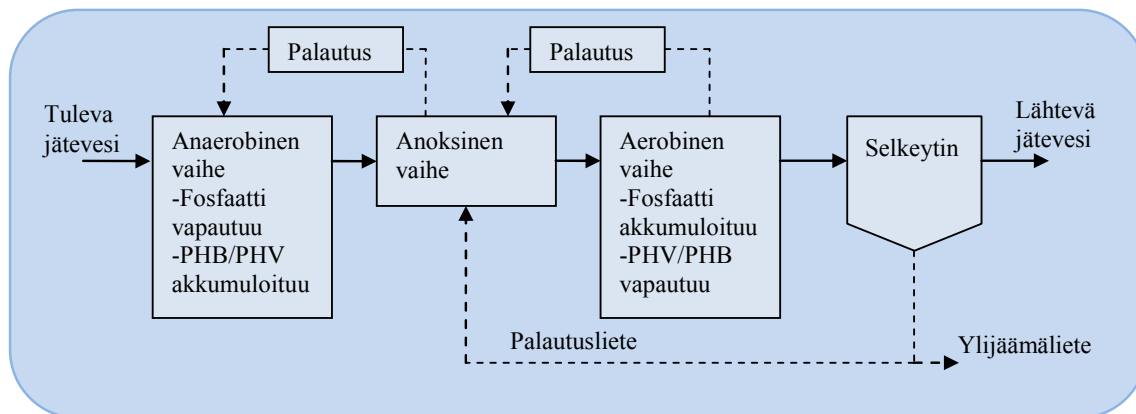
Biologinen fosforin poisto perustuu tiettyjen bakteerien kykyyn sitoa itseensä runsaasti fosforia aerobisissa olosuhteissa ja vapauttaa se anaerobisissa olosuhteissa. Käytännössä tilanne luodaan siis vaihtelemalla anaerobisia ja aerobisia olosuhteita joko erillisillä altailla tai osastoinneilla tai

jaksoittaisella ilmastuksella samassa reaktorissa/altaassa (de-Bashan & Bashan 2004). Fosforin biologinen poisto voi tapahtua myös ilman hapen läsnäoloa, jolloin nitraatti ja/tai nitriitti toimii elektronin vastaanottajana. Molemmissa tapauksissa fosfori poistuu reaktorista ylijäämälietteessä.

Erikoistunut bakteeriryhmä PAOt (polyphosphate accumulating organisms) pystyy hyödyntämään selektiivisesti lyhytketjuisia rasvahappoja, kuten asetaattia, ja muuttamaan ne hiiltä varastoiviksi polymeereiksi (enimmäkseen polyhydroksyylibutyyraatti (PHB), myös polyhydroksyyli-valeriaatti (PHV)). Synteesissä tarvittava energia saadaan polyfosfaatista (polyP; $-P_2O_7$). PolyP koostuu suorasta ketjusta erilaisia fosfaattiryhmiä, joita voi olla kolmesta jopa yli tuhanteen. Sisäisen polyP:n hydrolysointi anaerobisissa olosuhteissa mahdollistaa PHB/PHV:n kertymisen, jolloin fosfaattia (PO_4^{3-}) vapautuu (McGrath & Quinn 2004).

Aerobisiin olosuhteisiin päätyessään PHB/PHV:tä varastoineet PAOt alkavat uudestaan täydentämään polyP-varastojaan, jolloin ne eivät ainoastaan varastoia anaerobisissa olosuhteissa vapautamaansa fosfaattia, vaan lähes kaiken saatavilla olevan fosfaatin. Ilmastuksen aikana solunsisäinen glykogeeni- ja polyfosfaattipitoisuus kasvaa samalla, kun säilötty PHB/PHV solun sisältä vähenee ja liukoisessa muodossa olevan fosfaatin kerääminen käsiteltävästä jätevedestä lisääntyy. PAOt pystyvät sitomaan fosforia jopa 6 % painostaan, kun normaalisti bakteerisoluihin fosforia on 1,5–2,0 %. PolyP:n varastointiin käytetään 30 % anaerobisissa olosuhteissa varastoidusta PHB/PHV:stä. Täsmälliset fysiologiset tai ympäristölliset tekijät, jotka aiheuttavat PHB:n ”uhraamisen” polyP:n varastointiin ovat kuitenkin vielä epäselviä (McGrath & Quinn 2004).

Mikäli nitraattia on runsaasti läsnä anaerobisessa vaiheessa, polyP:n hydrolyysi inhiboituu ja PHB:n akkumulointi heikkenee. Inhibitio voidaan välttää, kun prosessiin lisätään anoksinen vaihe. Esimerkiksi ns. UCT (University of Cape Town) -prosessissa myös jälkiselkeytyksen palautusliete johdetaan anoksisen vaiheeseen (Kuva 12).



Kuva 12. Biologinen fosforin poisto UCT-prosessissa (muokattu: McGrath & Quinn 2004).

Jos fosfaatin sitominen tapahtuu anoksisissa olosuhteissa, nitraatin toimiessa vaihtoehtoisena elektronin vastaanottajana hapen sijasta, puhutaan yhdistetystä nitrifikaatio-denitrifikaatio-biologinen fosforin poisto –prosessista (NDBEPR). Prosessille on esitetty monia etuja verrattuna perinteiseen aerobista vaihetta käyttäviin prosesseihin: 1) energian säästö ilmastuksessa, 2) alhaisempi lietteentuotto ja 3) enemmän hiiltä saatavilla sekä typen että fosforin poistoon. Denitrifioivat, fosforia poistavat bakteerit (DPAO) pystyvät siis samanaikaiseen typen ja fosforin poistoon jätevesistä. On myös havaittu, että jotkut bakteerit pystyvät yhdistettyyn nitraatin ja fosfaatin sitomiseen ilman anaerobisten ja anoksisen olosuhteiden vaihtelua. Lisäksi polyP:n muodostaminen saattaa olla tehokkaampaa happamissa (pH 5,5) olosuhteissa (McGrath & Quinn 2004).

PAOt koostuvat erilaisista bakteeriryhmistä, joista yhtä tai edes useampaa bakteeria ei ole pystytty nimeämään fosforin poistajaksi. PolyP on nykyään tunnistettu yhdeksi laajimmin levinneeksi biopolymeeriksi, jota on havaittu useista bakteereista, sienistä, hiivoista, kasveista ja eläimistä. Optimaalisissa olosuhteissa polyP:tä voi olla jopa 10–20 % solun kuivapainosta (McGrath & Quinn 2004). Monien kantojen läsnäolo on välttämätöntä PAO:jen kasvulle, ja esimerkiksi happonmuodostajabakteerit ovat eduksi PAO:lle, koska ne tuottavat niille välttämättömiä ja helposti hyödynnettäviä lyhytketjuisia rasvahappoja. Myös denitrifioivilla ja sulfaattia hapettavilla sekä pelkistävillä bakteereilla on yhteistoimintaa PAO:jen kanssa.

Ensisijainen edellytys tehokkaalle biologiselle fosforin poistolle on riittävä määrä helposti saatavilla olevaa orgaanista hiiltä anaerobisessa vaiheessa. Tämä mahdollistaa PHB:n varastoinnin polyP:n kustannuksella. Kirjallisuudessa on esitetty, että BOD:P -suhde tulisi olla yli 20:1 (McGrath & Quinn 2004). Käsiteltävät vedet eivät välttämättä aina ole näin väkeviä, joten monia erilaisia menetelmiä on kehitetty ongelman ratkaisemiseksi. Prosessiin voidaan lisätä mm. ase-taattia lisäravinteeksi anaerobivaiheeseen tai osa tulevan jäteveden fosforista voidaan poistaa erillisessä fosforin saostusprosessissa. Esimerkiksi Phostrip[®] -prosessissa osa aerobivaiheen palautuslietteestä johdetaan ns. anaerobiseen fosforin strippaukseen. Fosfaattia siis vapautetaan biomassasta ja erotettua fosforirikasta nesteosaa saostetaan kalkilla. Saostuksessa muodostuva liukenematon kalsiumfosfaatti voidaan poistaa systeemistä suoraan tai palauttaa varsinaiseen jätevedenkäsittelyprosessiin ja poistaa yhdessä esiselkeytyksen lietteen kanssa. Phostrip[®] -prosessin etuna on huomattavasti pienempi saostuskemikaalin kulutus verrattuna perinteiseen suoraan fosforin kemialliseen saostukseen (de-Bashan & Bashan 2004; McGrath & Quinn 2004).

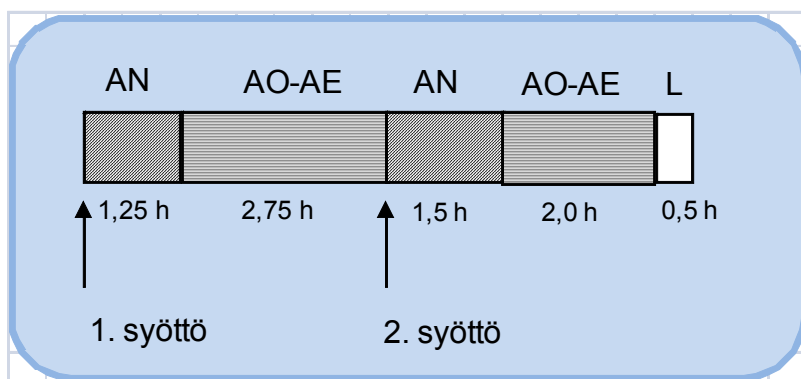
UCT-prosessia hyödyntävällä Stratford-upon-Avonin jätevedenpuhdistamolla Iso-Britanniassa tulevan jäteveden BOD:P -suhde on jopa 25–28:1. UCT-prosessin avulla pystytään tuottamaan jätevettä, jonka fosforipitoisuus on alle 2 mgP/l. Mikäli lähtevän jäteveden fosforipitoisuus halut-taisiin alle 1 mgP/l, niin se vaatisi lyhytketjuisten rasvahappojen lisäämistä anaerobivaiheeseen (McGrath & Quinn 2004). Lisäravinteita biologiseen ravinteiden poistoon ja sen tehostamiseen voidaan saada myös biokaasuprosessia hyödyntämällä, kuten tehdään Trevison jätevedenpuhdis-tamolla Italiassa. Puhdistamolla on biologinen ravinteiden poisto ja liete käsitellään biokaasure-aktorissa. Lisä-VFA:ta biologiseen ravinteiden poistoon saadaan lisäämällä prosessiin biohajoa-vien yhdyskuntajätteiden anaerobisen käsittelyn (HRT 3-6 d) käsittelyjäännöksestä erotettua nes-teosaa. Kuivaosa käsitellään uudelleen lietteen kanssa biokaasureaktorissa. Suotonauhakuivauk-sen jälkeen rejektivesi johdetaan dekantterin ja varastoaltaan kautta fosforin talteenottoon (Bat-tistoni 2004).

Viime vuosina biologinen fosforinpoisto on yleistynyt jäteveden puhdistamoilla mm. Länsi-Euroopassa. Suomessa rajoituksia soveltamiselle asettaa jätevesien ajoittain alhainen lämpötila. Alhainen lämpötila hidastaa fosforin poistoa ja toisaalta vähentää fosforin poistossa tarvittavien lyhytketjuisten rasvahappojen muodostumista viemäriverkostossa.

Suotuisissa olosuhteissa biologisen fosforin poiston avulla pystytään poistamaan 80–90 % käsi-teltävän veden fosfaatista. Lisäksi on havaittu, että vain 2–4 % varastoidusta fosforista on sitou-tuneena metallien kanssa. Perinteisessä aktiivilieteprosessissa päästään poistotehoon 20–40 % (de-Bashan & Bashan 2004; McGrath & Quinn 2004).

Lannan sisältämän fosforin talteenotossa voidaan hyödyntää biologisen fosforin poiston meka-nismeja joko suoraan tai ns. fosforipumpuna. Suurin osa lannalla tehdyistä tutkimuksista keskit-tyy biologiseen fosforinpoistoon sianlannan nestejakeesta jaksottaisesti ilmastetun panosproses-sin (sequencing batch reactor, SBR) avulla. Panosprosessissa anaerobiset, anoksiset ja aerobiset olosuhteet luodaan siis ilmastusta säätelämällä ja sama olosuhde toistuu useasti yhden syklin aikana (Kuva 13). Aerobinen vaihe voi myös puuttua kokonaan. Useimmiten käsiteltävää neste-

jaetta syötetään kahdesti, ts. anaerobivaiheiden alkuun. Toinen syöttö voi olla myös osittain tai kokonaan asetaattia. Panosprosessin etuna jatkuvatoimiseen prosessiin verrattuna ovat mm. pienempi reaktiutilavuus, parempi laskeutumistehokkuus staattisista olosuhteista johtuen ja kierrätystarpeen poistuminen (vähemmän energiaa, investointi- ja käyttökustannuksia; Bortone 2009).



Kuva 13. Esimerkki biologisesta fosforin poistosta jaksottaisesti ilmastetussa panosreaktorissa (SBR), anaerobisten (AN), aerobisten (AE) ja anoksisten (AO) vaiheiden sijoittelusta ja vaiheiden kestoista sekä syöttöjen ajoituksesta (muokattu: Zhang ym. 2006).

Mekaanisesti erotellun lanan nestejakeen käsittelyllä panosprosessissa on erilaisten vaiheiden yhdistelmällä saavutettu kokonaisfosforin ja liukoisen fosforin vähenemiksi 68–99 % (Taulukko 4; Obaja ym. 2003; Zhang ym. 2006; Zhu ym. 2006). Kokonaisfosforin vähenemä 98 % on saavutettu myös täydessä mittakaavassa (esimerkiksi Tilche ym. 1999). Naudanlannassa on VFA:ta enemmän kuin sianlannassa, jolloin anaerobista vaihetta ei välttämättä tarvita. Kaksivaiheisessa (anoksinen-aerobinen) panosprosessissa naudanlannan nestejakeesta on saatu poistettua 15 % kokonaisfosforista. Kokonaisuudessaan mekaanisella erottamisella ja panosprosessilla saavutettiin 90 %:n poistoteho (Taulukko 4). Toisaalta anaerobivaiheen puuttuminen laskee typen poistotehoa (Castrillón ym. 2009).

Taulukko 4. Esimerkkejä lanan käsittelystä jaksottaisesti ilmastetussa panosprosessissa (AN: anaerobinen; AE: aerobinen; AO: anoksinen).

Raaka-aine	Menetelmä	Ptot vähenemä (%)	Pliuk vähenemä (%)	Lähde
Sianlanta	Jakeistettu nestejake panosprosessiin (sykli: 8 h AN-AO/AE-AN-AO/AE+laskeutus; HRT: 3,3 d, nesteosan syöttö AN-vaiheiden alkuun)	~95	~95	1
Sianlanta	Jakeistettu nestejake panosprosessiin (sykli: 8 h AN-AO-AN-AO+laskeutus; HRT: 3,3 d; nesteosan syöttö AN-vaiheiden alkuun TAI natriumasetatti+nesteosa (1:1))	>98	68 (nestejake) 87 (nestejake+asetatti)	2
Sianlanta	Anaerobisesti käsitellyn sianlannan jakeistettu nestejake panosprosessiin (sykli: 8 h AN-AE-AO+laskeutus; HRT 1 d; asetaatin lisäys AE-vaiheeseen)	-	97	3
Sianlanta	Jakeistettu nestejake täydenmittakaavan panosprosessiin (sykli: 24 h, 5 * AN/AO-AE + 1 laskeutus (4 h))	~98	~98	4
Naudanlanta	Jakeistettu nestejake panosprosessiin (2-vaiheinen sykli AO-AE+laskeutus)	90 (15 % panosprosessissa)	-	5

Lähteet: 1) Zhang ym. 2006; 2) Zhu ym. 2006; 3) Obaja ym. 2003; 4) Tilche ym. 1999; 5) Castrillón ym. 2009.

Fosfaattia voidaan myös pyrkiä vapauttamaan ja ottamaan talteen biologisen fosforin poiston mekanismien avulla (fosforipumppu). Tällöin anaerobivaiheen jälkeen pyritään erottamaan fosforipitoinen neste riittävän puhtaana, jolloin se voidaan johtaa erilliseen fosforin talteenottoon ja kiteyttää esimerkiksi struviittina (ks. 4.2.2; Greaves ym. 1999). Tämä on mahdollista, mikäli lyhytketjuisia rasvahappoja on riittävästi saatavilla anoksisessa vaiheessa.

Lisäksi yhtäaikainen, biologinen fosforin ja typen poisto voidaan toteuttaa yhdistämällä anaerobinen ja anaerobinen käsittely. Raakalangan mekaanisella erottelulla voidaan tuottaa nestejätettä, joka soveltuu C/N-suhteeltaan raakalantaa paremmin biologiseen ravinteiden poistoon. Optimoitulla jaksoittaisesti ilmastetulla panosprosessilla (SBR) on saavutettu italialaisella sikatilalla 98 % COD-, N- ja P-vähennykset (Bortone 2009).

Panosprosesseissa voi muodostua metaanipäästöjä anaerobivaiheista sekä dityppioksidipäästöjä aerobivaiheista. Mitattuja arvoja ovat mm. anaerobivaiheesta 1200 ppm metaania sekä aerobivaiheesta ~14 ppm dityppioksidia (Zhang ym. 2006). Yleensäkin jaksottaisesti ilmastettujen lannankäsittelymenetelmien dityppioksidipäästöjen on esitetty olevan keskimäärin 2-3 % kokonaistypestä, mutta jopa 10–20 % päästöjä on havaittu joissakin tilanteissa (Burton ym. 1993; Loyon ym. 2007; Melse & Verdoes 2005). On myös havaittu, että anoksisen vaiheen (denitrifikaatio) pidentäminen suhteessa aerobiseen vaiheeseen alentaa dityppioksidipäästöjä merkittävästi (Béline & Martinez 2002). Ranskalaisilla sikatiloilla dityppioksidipäästöt ovat <1 % kokonaistypestä ilmastustekniikasta riippuen ja metaanipäästöt <1 gC/m³d. Havaintojen mukaan mitä korkeammat typpipitoisuudet ja orgaanisen aineen määrät varastoitavassa tuotteessa ovat, sitä korkeammat ovat myös ammoniakki-, metaani- ja hiilidioksidipäästöt (Loyon ym. 2007).

4 Kemialliset prosessit

4.1 Termokemiallinen käsittely

Terminen eli lämpökäsittely on varsinaisesti fysikaalinen prosessi ja esitellään tässä teknologiakatsauksessa luvussa 5.1. Termiseen käsittelyyn voidaan kuitenkin lisätä kemiallinen tai painekäsittely. Myös niistä kerrotaan luvussa 5.1.

4.2 Terminen kaasutus

Termistä kaasutusta (thermal gasification) on aiemmin käytetty lähinnä hiilen ja puun muuntamiseksi kaasumaiseksi energiaksi, mutta sitä kehitetään myös lannan tai muiden eloperäisten materiaalien käyttöön joko yhdessä esimerkiksi puun kanssa tai yksin. Termisessä kaasutuksessa hiilipitoiset materiaalit muunnetaan poltettaviksi kaasuiksi. Kaasumainen lopputuote (syn gas) voidaan muuntaa mm. sähköksi polttamalla. Terminen kaasutus tapahtuu korkeassa lämpötilassa (~700 °C) neljässä vaiheessa, jotka ovat esikuivaus, pyrolyysi, hapetus- ja pelkistysreaktiot.

Käytettävä materiaali esikuivataan tarvittaessa ennen pyrolyysiä, jotta voidaan varmistaa materiaalin riittävä lämpöarvo. Lietemäiset materiaalit, kuten lietelanta tai puhdistamoliete, separoidaan ensin mekaanisesti kuiva- ja nestejakeiksi. Kuivajaeetta kuivataan edelleen ja se puristetaan esimerkiksi pelleteiksi (TS >90 %). Kuivauksessa voidaan käyttää erilaisia mekaanisia searatoreita (ks. 5.2) ja kaasutusprosessin tuottamaan höyryä tai aurinkoenergiaa, mikäli pyritään välttämään fossiilisen energian käyttöä. Tanskassa tehdyissä kokeissa sianlantapelleteillä saavutettiin korkea lämpöarvo 15,3 GJ/tTS ja biokaasuprosessin jälkeisillä sianlantapelleteillä 11,3 GJ/tTS (Stohlm ym. 2008).

Terminen kaasutus voidaan toteuttaa kiinteässä tai leijupedissä. Pyrolyysi alkaa noin 230 °C lämpötilassa. Tällöin termisesti epävakaita yhdisteitä, kuten ligniini, hajoavat ja haihtuvat muiden haihtuvien yhdisteiden mukana. Muodostuva pyrolyysikaasu sisältää pikeä (tar; yli kuuden hiilen yhdisteitä ml. PAH-yhdisteet), metaania, vesihöyryä ja hiilidioksidia. Palamaton aines puolestaan koostuu hiiliyhdisteistä (koksi, coke) ja tuhkasta. Piki on usein asfalttimaisen tarttuvaa, hyvin karsinogeenista (syöpää aiheuttavaa) sekä erittäin haastavaa laitteistolle (moottorit, turbiinit), kun tuotettua kaasua siirretään, varastoidaan ja käytetään (Babu 2006).

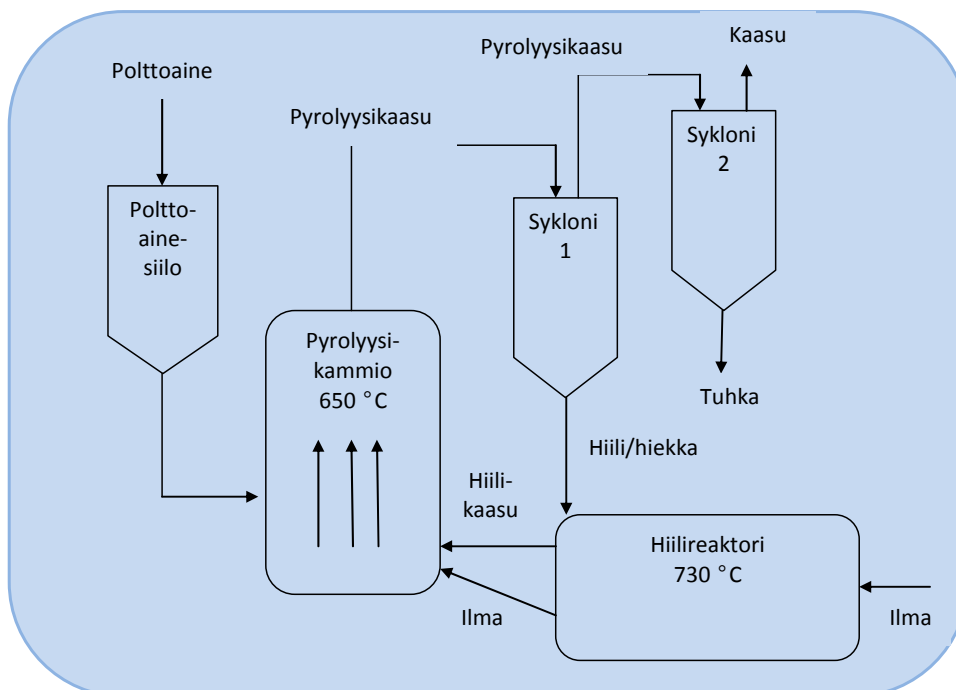
Pyrolyysin jälkeen lämpötila nostetaan noin 700 °C:seen, jolloin koksi ja pyrolyysikaasu reagoivat kaasutusyhdisteen (gasification agent) kanssa. Kaasutusyhdiste voi olla puhdas happi, ilma tai höyry. Koksi hajoaa asteittain kaasutuotteeksi (syn gas), joka sisältää hiilimonoksidia, hiilidioksidia, metaania, vetyä, vesihöyryä, hiiliyhdisteitä sekä ilmaa käytettäessä myös typpeä. Kiinteä lopputuote on tuhkaa (Babu 2006).

Muodostuva kaasumainen polttoaine voi tarvita puhdistusta epäpuhtauksista ennen esimerkiksi injektioimista maakaasuverkkoon. Piki voidaan polttaa pois, mutta samalla kaasun energia-arvo laskee. Erillinen pesuri voi olla täten parempi vaihtoehto, vaikka se on pien poistossa tehottomampi. Biopolttoainetta kaasusta saa esimerkiksi Fischer-Tropsch –prosessin tai katalyyysin avulla.

Tanskassa tehtyjen lannan termisen kaasutuksen kokeiden perusteella jäljelle jäävää tuhkaa voitaisiin käyttää lannoitteena. Biokaasuprosessissa käsitellyn lantapelletin kaasutuksessa muodos-

tuva tuhka sisältää merkittävästi kalsiumia (311 g/kg), mutta myös fosforia (54,4 g/kg) ja kaliumia (34,7 g/kg). Vesiliukoisen fosforin määrä oli vähäinen, mutta rikkihappolisäyksellä (0,6 M) fosfori liukeni (Kuligowski 2009). Kenttäkokeissa pellolla havaittiin, että tuhka toimi happamalla mailla hyvänä kalkitusaineena ja nosti maan sähkönjohtokykyä, vedenpidätyskykyä sekä bikarbonaattiliukoista fosforia (Kuligowski ym. 2010a). Tuhkan fosfori oli hitaasti kasvien käyttöön vapautuvaa, mutta toisaalta myös heikosti liukenevaa (Kuligowski ym. 2010b).

Lannan ja muiden biohajoavien materiaalien hyödyntäminen termisessä kaasutuksessa on vielä kehittyvää teknologiaa, minkä vuoksi sekä energiantuottojen että tuhkan lannoitevaikutusten tehojen voi odottaa vielä nousevan. Esimerkiksi Tanskassa on jo kehitetty matalan lämpötilan leijupetiteknologiaa (Kuvat 14-15), joka soveltuu matala(hko)n lämpöarvon ja laadultaan vaihteleville biomassoille ja jätemateriaaleille, kuten olki, energiakasvit ja lanta (Taulukko 5; Stoholm ym. 2008). Teknologiaa kehittävä DONG Energy on rakentanut 6 MW demonstraatiolaitoksen Kalundborgiin, jota käynnistetään parhaillaan oljella (kesäkuu 2011). Lantaa on tarkoitus käyttää myöhemmin.



Kuva 14. Lannan termiseen kaasutukseen kehitettävä prosessi (DONG Energy 2011).



Kuva 15. DONG Energyn valmisteilla oleva (kesä 2011) lantaa ja muita biohajoavia materiaaleja käsittelevä demonstraatiolaitos. Kuva: Ksawery Kuligowski, POMCERT.

Taulukko 5. DONG Energyn lannan termisen kaasutuksen demonstraatiolaitoksen perustiedot (DONG Energy 2011).

Parametri	
Polttoaine	Olki, lantakuidut
Kapasiteetti (oljella)	1,5 t/h
Operointilämpötila	650 °C
Lämpöteho	95 %
Kaasun koostumus	CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , N ₂ , piki, H ₂ O
Energiantuotto	6 MW _{th}

Lannan termisessä kaasutuksessa on samat haasteet palokaasujen suhteen kuin lannan suorassa poltossakin, ts. lannan käsittely luetaan useimmissa EU-maissa jätteenkäsittelyksi (EU:n jätteenpolttodirektiivi 2000/76/EY). Palokaasujen laadun jatkuva seuranta on kallista ja myös termisen kaasutuksen palokaasut todennäköisesti vaatisivat puhdistusta täyttääkseen vaatimukset.

4.3 Fosforin ja kiintoaineen saostus ja kiteytys

Kemiallista saostusta ja kiteytystä käytetään kiintoaineen ja/tai fosforin talteenottoon ja/tai poistoon erilaisista vesistä ja lietteistä. Saostuksessa käsiteltävä materiaali ja valittu saostuskemikaali reagoivat keskenään muodostaen erotettavia flokkeja (Kuva 16). Saostuskemikaaleja on useita ja niiden valinta sekä annostus määräytyvät tapauskohtaisesti. Myös prosessin olosuhteet vaikuttavat lopputulokseen. Saostuskemikaali vaikuttaa saostettujen ravinteiden käytettävyyteen. Esimerkiksi yleisesti jätevesien käsittelyssä käytetyt rauta- ja alumiinisulolat ovat tehokkaita fosforin saostajia ja sidos on kestävä, mutta muodostuvat fosforyhdisteet eivät ole kasveille käyttökelpoisia normaalissa peltomaan happamuudessa (pH >5). Fosfori voidaan erottaa myös kiteyttä-

mällä joko kalsiumfosfaattina, eli apatiittina, tai magnesiumammoniumfosfaattina, eli struviittina. Molempia voidaan hyödyntää esimerkiksi hidasliukoisina lannoitteina. Kemiallisen saostuksen käyttö yksinomaan kiintoaineen erottamiseen jätevesistä on melko vähäistä.

SAOSTUS FERRIKLORIDILLA	$\text{FeCl}_3 + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4 + 3\text{Cl}^-$
SAOSTUS FERROKLORIDILLA	$3\text{FeCl}_2 + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{Cl}^-$
SAOSTUS FERRISULFAATILLA	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow 2\text{FePO}_4 + 3\text{SO}_4^{2-}$
SAOSTUS FERROSULFAATILLA	$3\text{FeSO}_4 + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SO}_4^{2-}$
SAOSTUS ALUMIINISULFAATILLA	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow 2\text{AlPO}_4 + 3\text{SO}_4^{2-}$
SAOSTUS KALKILLA/ APATIITIN MUODOSTUS	$5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
	$5\text{Ca}^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + 7\text{OH}^- \rightarrow$ $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
STRUVIITIN MUODOSTUS	$\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kuva 16. Fosforin saostuksen kemialliset reaktiot rauta- ja alumiinisuoloilla ja kalkilla sekä struviitin muodostusreaktiot.

4.3.1 Rauta- ja alumiinisuolet ja kalkkisaostus

Fosforin kemiallisessa saostuksessa saostuskemikaaleina käytetään useimmiten rauta- ja alumiinisuoloja. Liennut orto-fosfaatti saostetaan tällöin partikkelimaiseen liukenemattomaan muotoon, joka voidaan erottaa eri menetelmillä (esim. laskeutus, flotaatio, suodatus, linko, suotonauha; Parsons & Berry 2004) sovelluskohteesta riippuen. Tyypillisesti jätevesien fosforista osa on helposti saostettavaa ja loput vain osittain saostettavaa. Saostustulokseen vaikuttavat erityisesti käsiteltävän veden laatu (pH, kiintoaine, liennut orgaaninen aine), saostuskemikaali ja annostus, alkuaineiden kemiallinen spesiaatio/muoto, sekoitus ja yksikköprosessien kokoonpano.

Jätevesien käsittelyssä rautasuoloja (Fe^{2+} ja Fe^{3+}) käytetään alumiinisuoloja yleisemmin osaksi niiden edullisuuden vuoksi ja osaksi alumiinin mahdollisten terveyshaittojen vuoksi (Parsons & Berry 2004). Rautaa käytetään sekä kloridin että sulfaatin kanssa (ferri- ja ferrokloridi, ferri- ja ferrosulfaatti) ja alumiinia sulfaatin kanssa (alumiinisulfaatti). Fosforin saostamisessa niiden käyttö edellyttää pH:n säätöä esim. natriumhydroksidilla (NaOH) tai kalkilla.

Kalkkia käytettiin aiemmin laajasti jätevesien fosforin saostuksessa, mutta nykyisin käyttö on melko vähäistä. Kalkin lisäys nostaa pH:ta, jolloin muodostuu kalsiumfosfaattia. Muodostuvat partikkelit ovat melko pieniä, ja niiden tehokas erottaminen vaatii yleensä mekaanista erotusta. Lisäksi pH:n nosto saattaa lisätä ammoniakkin haihtumista. Kalkin käyttöä rajoittaa myös sen runsas tarve, mikä lisää lietteen määrää ja käsittelykustannuksia (Burton 2007; Parsons & Berry 2004).

Kiintoaineen kasautumista eli flokkulaatiota voidaan edistää lisäämällä käsiteltävään jäteveteen polymeerejä. Lietelannan flokkuloinnissa kohtuullisen voimakkaasti varautuneella, kationisella polyakryyliamidilla (PAM) on todettu olevan flokkautumista edistävää vaikutusta (Vanotti & Hunt 1999). Erityisen hyvin PAM:n on todettu toimivan kolloidisella sian lietelannalla, ja flokkausteho parani PAM-annostuksen noustessa ja käsiteltävän lietelannan kuiva-ainepitoisuuden laskiessa (González-Fernández ym. 2008). Keskimäärin kemiallisella flokkulaatiolla voitiin puollittaa sianlannan nestejakeen kiintoainepitoisuus (González-Fernández ym. 2008). Muodostunut flokki oli kuitenkin kosteampaa kuin pelkän mekaanisen jakeistuksen tuottama kuivajae.

Naudan lietelannalla on korkeampi kuiva-ainepitoisuus kuin sian lietelannalla, minkä vuoksi vastaavaa kiintoaineen erottumista kuin sianlannalla on vaikeaa saavuttaa. PAM:n lisäys ruuvi-kuivaimella naudanlannasta erotettuun nestejakeeseen ei edistänyt merkittävästi kiintoaineen erottumista (Fangueiro ym. 2008). Samassa tutkimuksessa havaittiin myös, etteivät lietteen mekaaninen jakeistus ja PAM:n käyttö lisänneet KHK-päästöjä käsittelemättömään lietelantaan verrattuna (Fangueiro ym. 2008).

Akryyliamideista koostuvien polymeerien käyttö lannan ja muiden peltokäyttöön suunnattujen tuotteiden flokkuloinnissa lienee suuressa mittakaavassa ympäristöllisesti kyseenalaista.

4.3.2 Fosforin kiteytys struviittina ja/tai apatiittina

Struviitti, eli magnesiumammoniumfosfaatti ($MgNH_4PO_3 \cdot 6H_2O$), on valkoista, kovaa ja kiteistä ainetta, jonka rakenne ja ulkomuoto riippuvat muodostumisolosuhteista. Struviitin muodostuminen voidaan jakaa kahteen vaiheeseen eli kidealkioiden muodostumiseen ja niiden kasvuun. Kidealkioiden muodostuminen alkaa kun käsiteltävän veden tai lietteen magnesium-, typpi- ja fosforipitoisuudet ylittävät struviitin liukoisuuden (Kuva 9; Altinbaş 2009; Doyle & Parsons 2002). Jätevedenpuhdistamoilla struviittia voi muodostua spontaanisti, mikä voi aiheuttaa saostumia ja tukkeumia jätevedenpuhdistamon putkistoissa sekä ilmastusaltaan ilmastimien pinnoilla (Altinbaş 2009; Doyle & Parsons 2002).

Fosforia voidaan kiteyttää struviittina jätevesistä, joissa typpi on ammoniumtyppimuodossa. Kiteytyksen kannalta tärkeimmät parametrit ovat magnesiumin, typen ja fosforin pitoisuudet sekä lämpötila ja pH. Optimi-pH riippuu jätevedestä, mutta on useimmiten 8-11. Struviitin liukoisuus laskee pH:n noustessa välillä 8–10, mutta kun pH on yli 10, liukoisuus kasvaa (Altinbaş 2009). Optimilämpötila saostukselle on 25–90 °C. Magnesiumin, typen ja fosforin optimaaliset moolisuhteet vaihtelevat käsiteltävästä materiaalista riippuen ja prosessiin mahdollisesti lisättävä magnesiumyhdiste voi vaikuttaa optimiolosuhteisiin ja fosforin erotukseen (Taulukko 6).

Taulukko 6. Struviitin muodostuksen optimaaliset moolisuhteet ja pH (muokattu Altinbaş 2009).

Raaka-aine	Mg:N:P moolisuhde	pH
Anaerobisesti käsitelty sianlanta	1,25:1:1	9,5
Anaerobisesti käsitelty naudan lanta	2,2:1:? ¹	8,5
	1,3:1:? ²	8,5
Anaerobisesti käsitelty melassiteollisuuden jätevesi	1,2:1:1,2	7,5
Kompostoitu kananlanta	1:1:1	9
Sian lietelannasta erotettu nesteosa	3:1:1,5	8-10

¹ Lisämagnesiumin lähde $Mg(OH)_2$

² Lisämagnesiumin lähde $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Kiteytyksen teho on riippuvainen erityisesti käsiteltävän materiaalin fosfaattipitoisuudesta, pH:sta sekä nesteen kiteytystä edistävästä tai haittaavista yhdisteistä (Steén 2004). Kiteytyminen voidaan käynnistää pH:ta tai magnesiumin, typen ja fosforin pitoisuuksia säätämällä. pH voidaan säätää esimerkiksi kalsium- (CaOH), natrium- (NaOH) tai magnesiumhydroksidilla (MgOH₂). Näistä natriumhydroksidi on tehokkain pH:n säätöön, mutta toisaalta magnesiumin (MgOH₂) lisäys voi tehostaa fosforin erotusta. pH:ta voidaan säätää myös ilmastuksella, jolloin hiilidioksidin poistuminen nostaa pH:ta (Doyle & Parsons 2002). Fosforin talteenotto voidaan toteuttaa myös ilman kemikaalilisäyksiä (esim. Trevison jätevedenpuhdistamo Italiassa), mutta tällöin muodostuvat kiteet sisältävät struviitin sijasta enimmäkseen kalsiumfosfaattia, eli apatiittia (52–65 %; Battistoni 2004).

Struviitin koostumus vaihtelee riippuen jäteveden ominaisuuksista ja prosessiolosuhteista. Yleisimmät epäpuhtaudet ovat kalsium, rauta ja kalium (Taulukko 7). Vastareaktioionit, kuten kalsium ja kalium, saattavat jopa haitata struviitin muodostusta. Esimerkiksi korkea kalsiumpitoisuus aiheuttaa kilpailua fosfaatti-ioneista tai se voi alentaa muodostuvan struviittikiteen puhtautta. Struviitin muodostamiseksi magnesiumin ja kalsiumin suhde tulisikin olla yli 1 (Altinbaş 2009; Jaffer & Pearce 2004). Korkea kaliumpitoisuus voi myös mahdollistaa kaliumstruviitin muodostumisen (KMgPO₄·6H₂O), jossa siis kalium korvaa typen.

Taulukko 7. Esimerkkejä erilaisista raaka-aineista kiteytetyn struviitin koostumuksesta ja osuudesta kiteytyneessä materiaalissa sekä epäpuhtauksista (muokattu Altinbaş 2009).

Raaka-aine	Mg (%)	N (%)	P (%)	H ₂ O (%)	Struviitin osuus (%)	Ca (%)	K (%)	Fe (%)
Teoreettinen arvo	9,9	5,7	12,6	44	100			
Biokaasuprosessin käsittelyjäännöksestä erotettu nestejäte	9,1–14,8	3,3–5,6	8,8–12,8	39	98	0,49–2,52	0,04	0,03–0,67
Kaatopaikan suotovesi	11,2	5,4	19,9	46	-			
Denitroidun naudanlannan nestejäte	10,73	0,57	12,54	-	-	1,28	11,37	-

- = ei raportoitu

Struviitin kiteytys toteutetaan useimmiten mekaanisesti tai ilmalla sekoitettavissa reaktoreissa tai leijupetireaktoreissa (Altinbaş 2009; Doyle & Parsons 2002). Kiteytysprosessit eroavat lähinnä kiteen muodostumisen suhteen. Mekaanisesti sekoitetuissa reaktoreissa struviitin muodostus käynnistyy ytimien muodostumisella, kun taas leijupetireaktoreissa petimateriaali toimii ytiminä (Altinbaş 2009; Doyle & Parsons 2002). Kalsiumfosfaattikiteytys vaatii onnistuakseen aina kiteytysytimiä (Piekema 2004). Useimmat kiteytysprosessit perustuvat leijupetitekniikkaan, ja hiekka on eniten käytetty petimateriaali (Steén 2004).

Fosforia voidaan kiteyttää myös kalsiumfosfaattina eli apatiittina (esim. hydroksidiapatiitti Ca₅(PO₄)₃OH), jolloin runsaasti fosfaattia sisältävään veteen lisätään kalkkia. Apatiitin muodostumista voivat häiritä karbonaatit, joita voidaan tarvittaessa poistaa jo ennen varsinaista fosforin talteenottoa (de-Bashan & Bashan 2004).

Karbonaatteja voidaan poistaa esimerkiksi portaittaisessa strippausyksikössä, kuten Geestme-rambachtin puhdistamolla, Alankomaissa (Piekema 2004). Tämän jälkeen runsaasti fosfaattia sisältävään veteen lisätään kalkkia ja se johdetaan Crystalactor[®]-kiteyttimeen. Crystalactor[®]-prosessissa käytetään kiteytysytimiksi soveltuvaa täyteainetta, eli esim. hiekkaa. Käsiteltävä vesi ja tarvittavat kemikaalit pumpataan (30–50 m³/h) prosessiin alakautta siten, että muodostuu leijupeti. Reaktoriin muodostuu terävä pinta leijupetimateriaalin ja selkeytyneen veden kesken.

Leijupeti mahdollistaa laajan kiteytymispinta-alan ja kalsiumfosfaattia kiteytyy nopeasti ytimien ympärille. Pelletit kasvavat ja kertyvät reaktorin alaosaan (1-2 mm), josta ne voidaan poistaa ja tilalle lisätä uusia kiteytymisytimiä (0,2-0,6 mm). Uusia ytimiä voidaan lisätä myös reaktorin yläosasta. Muodostuneet pellettikiteet ovat kuivia, eikä niitä tarvitse erikseen kuivata. Pellettien fosforipitoisuus on luokkaa 10 %. Prosessin optimiolosuhteet voivat vaihdella pH:n ja Ca:P-suhteen kesken (Piekema 2004).

Fosforin kiteytyksen esitetään soveltuvan parhaiten biokaasuprosessien ja biologisen ravinteiden poiston jätevesille, koska niissä orgaaninen typpi on muuttunut ammoniumtypeksi ja pH on korkea (Battistoni 2004). Struviitin muodostusta voidaan myös tarkoituksella stimuloida lisäämällä liukoisen fosforin ja magnesiumin pitoisuutta biologisen fosforinpoistoprosessin avulla. Monissa jätevesissä on ammoniumtyypeä useimmiten riittävästi struviitin muodostumiseen ja biokaasuprosessi puskuroi yleensä pH:n (7,3–7,5) struviitin muodostumiselle soveltuvaksi (Jaffer & Pearce 2004). Struviitin/apatiitin muodostukseen jätevedenpuhdistamon biokaasureaktorin (lietmäädättämön) rejektivedestä riittää vähimmillään veden ilmastus ja siitä seuraava alkaliteetin lasku. Hiekan lisääminen kiteytysprosessiin vähentää erittäin hienojakoisten kiteiden muodostusta. Apatiitin ja struviitin keskinäisiin muodostumissuhteisiin vaikuttavat kalsiumin ja magnesiumin pitoisuudet. Esimerkiksi korkeissa fosfaattipitoisuuksissa ja Ca:Mg suhteen ollessa 1,8:1 muodostuu sekä struviittia että apatiittia. Alhaisissa fosfaattipitoisuuksissa (<30 mg/l) muodostuu yleensä vain struviittia, ja samalla saostuu kalsiumkarbonaattia. Struviitin muodostumista voidaan yleensä lisätä magnesiumia lisäämällä (Battistoni 2004). Jätevedenpuhdistamolla biologisen fosforinpoistoprosessin ja biokaasureaktorin yhdistelmä ilman fosforin talteenotto-prosessia saattaa johtaa merkittävään fosforin sisäiseen kiertoon muodostaen jopa 25–45 % laitoksen kokonaisfosforikuormituksesta (Jaffer & Pearce 2004).

Struviittikiteytystä on sovellettu biokaasuprosessissa käsiteltyjen yhdyskuntajätevesien ja -lietteiden sekä kaatopaikkojen suotovesien ja myös karjatalouden jätevesille ja lannalle (Doyle & Parsons 2002). Esimerkiksi sianlannan nestejakeen fosforista on voitu erottaa struviittina parhaimmillaan 90 % (Bernet & Béline 2009; Maekawa ym. 1995; Nelson ym. 2003).

Fosfori saadaan siis struviittina tehokkaasti talteen lannasta erotetusta nesteosasta, mutta tämä on vain 10 – 20 % lannan sisältämästä kokonaisfosforista. Noin 80 % erottuu jo mekaanisessa erotuksessa kuivajakeeseen yhdessä orgaanisen aineen kanssa. Suurempi osa fosforista voidaan erottaa ja talteenottaa puhtaana, jos sitä liukoistetaan ennen saostusta/kiteytystä. Liukoistamiseen voidaan käyttää mm. biologista ravinteiden poistoprosessia (Bernet ja Béline, 2009), jolla mm. sianlannan nesteosan liukoisen fosforin pitoisuudet on saatu nostettua 5-7 -kertaisiksi (Daumer ym. 2007).

Naudan ja sian lietelannan fosforipitoisuuden alentamiseksi on Suomessa kehitetty menetelmää, jossa vesiliukoinen fosfori saostetaan amorfiseksi kalsiumfosfaateiksi ja struviitiksi (Yara Suomi). Menetelmässä lietesäiliöön sekoitetaan 5-8 kg kalsiumsulfaattia (kipsiä) ja magnesiumoksidia sisältävää valmistetta per tonni lietettä (Pietola ym. 2008). Valmistetta nostaa lietteen pH:n yli kahdeksan ja muuttaa Mg:P:N-moolisuhteita struviitin muodostumiselle paremmin soveltuviksi. Ko. menetelmällä on saatu kuiva-ainepitoisuudeltaan keskimääräisestä naudan lietelannasta (5,6 % TS, 0,35 kg P_{tot}/m³) muodostumaan nestefraktiota, jonka tilavuus ja kuiva-ainepitoisuus ovat noin puolet ja fosforipitoisuus noin 60 % alkuperäistä alhaisempia (Taulukko 8). Alkuperäiseen lantatilavuuteen nähden jäljelle jää vajaat 40 % hieman sakeampaa ja fosforipitoisempaa lietettä sekä noin 16 % selvästi sakeampaa (15 %TS) ja kaksi kertaa enemmän fosforia sisältävää lietettä.

Taulukko 8. Naudan lietalan kipsi-magnesiumoksidisaostuksessa muodostuvat fraktiot (Alasuutari 2008; Alasuutari ym. 2008).

	Tilavuus (%)	Kuiva-aine TS (%)	Osuus TS:stä (%)	P _{tot} (kg/m ³)	Osuus P:sta (%)
Raaka-lanta	100	5,6	100	0,347	100
Ylin nestekerros	47	2,7	22	0,135	16,7
Välikerros	37	8	42	0,528	52,3
Pohjasakka	16	15	36	0,740	31

Fosforin talteenotto kiteyttämällä on lupaava prosessi, mutta laajamittainen käyttöönotto vaatii vielä lisätutkimuksia (Cordell ym. 2011; Mangin & Klein 2004). Erityisesti hienojakoisten, helposti karkaavien partikkelien muodostuminen ja saostuminen reaktorirakenteisiin ovat ongelmallisia (Mangin & Klein 2004).

Koska fosforin talteenotto prosessit ovat käytännössä vasta kehitteillä ja täydenmittakaavan laitoksia on vähän (Cordell ym. 2011), on talteenottoteknologioiden kustannuksia vaikea arvioida. Lisäksi talteenoton taloudelliseen kannattavuuteen vaikuttavat mm. vaihtoehtoisten menetelmien lietteenkäsittelykustannukset, kemikaalien ja väkilannoitteiden hinta (Köhler 2004). Täyden mittakaavan laitoksia on kuitenkin jo toiminnassa ainakin Kanadassa ja Japanissa (Cordell ym. 2011). Fosforin talteenoton on esitetty olevan taloudellista mm. jätevedenkäsittelylaitoksilla, joiden jätevesissä on korkeat fosforipitoisuudet ja alhainen biologinen hapenkulutus (BHK) ja jonka lietteen käsittelykustannukset ovat korkeat (Steén 2004). Lisäksi etuna on, että fosforin talteenotto struviittina tai apatiittina parantaa myös jäljelle jääneen jätevesilietteen ja lannan nesteosan hyödynnettävyyttä kasvinravinteena, koska fosforipitoisuus suhteessa typpipitoisuuteen alenee (de-Bashan & Bashan 2004; Nelson ym. 2003). Hollantilainen Thermphos International hyödyntää kalsiumfosfaattipellettejä, jotka on tuotettu jätevedestä Crystalactor® -prosessin avulla (Steén, 2004). Thermphos hyödyntää myös jätevesilietteen polton tuhkaa (Cordell ym. 2011). Myös struviittisaostuksen lopputuote kiinnostaa, mutta struviitin sisältämä typpi aiheuttaa typenoksidipäästöjä Thermphos:n prosessissa. Esikokeet biologisen fosforin poiston yhteydessä tehtävällä alumiinisaostuksella ovat ennakoineet, että lopputuote täyttäisi Thermphos:n prosessi-vaatimukset (Klapwijk & Temmink 2004).

5.1 Terminen käsittely

Termisessä käsittelyssä materiaalin lämpötilaa nostetaan merkittävästi sen alkuperäistä lämpötilaa korkeammaksi tavoitteena (esi)hajottaa orgaanista ainetta ja/tai tuhota tautia aiheuttavia mikrobeja. Termistä käsittelyä tehdään sekä alle että yli 100 °C lämpötiloissa. Tutkimuksissa terminen käsittelyn kesto on vaihdellut puolesta tunnista ja useisiin päiviin riippuen lämpötilasta. Biokaasulaitoksilla yleinen hygienisointiyksikkö (1 h, 70 °C) on myös matalan lämpötilan terminen käsittely. Eniten terminen käsittelyn vaikutuksia on tutkittu puhdistamolietteilillä ja alkuvaiheessa erityisesti vedenerotuksen parantamiseksi (Carrère ym. 2010).

Lämpökäsittely liukoistaa materiaalia ja hajottaa partikkelimaisen aineksen rakenteita (Carrère ym. 2009; Carrère ym. 2010; Climent ym. 2007). Esimerkiksi jätevedenpuhdistamon aktiivilietteen COD:n on todettu liukoistuvan lineaarisesti lämpötilan noustessa 20 °C:sta 200 °C:een. Samalla myös VFA:n määrä on lisääntynyt (Bougrier ym. 2008; Climent ym. 2007). Puhdistamolietteilillä tehdyissä laboratoriokokeissa hiilihydraattien ja proteiinien on todettu liukenevan jo alemmissakin lämpötiloissa (70–130 °C; Apples ym. 2010; Bougrier ym. 2008), mutta proteiinin voimakkaammin vasta korkeammissa (>130 °C; Bougrier ym. 2008). Syyksi tähän on esitetty sitä, että hiilihydraatit olisivat solun ulkoisissa osissa ja proteiinit solun sisällä, jolloin vasta solujen täydellinen hajoaminen korkeissa lämpötiloissa vapauttaa proteiineja. Huomattavaa on kuitenkin, että vaikka proteiineja liukoistuu, niin hajoaminen ammoniumtypeksi on kuitenkin ollut melko vähäistä (Bougrier ym. 2008). Yleisesti ottaen puhdistamolietteiden kiintoaineesta ja COD:sta on liukoistunut jopa yli puolet korkeissa lämpötiloissa. Samoin panoskokeissa määritetty biokaasun tuotto on kasvanut jopa lähes 100 % (Taulukko 9).

Puhdistamolietteilille optimaalisena käsittelylämpötilana pidetään 160–180 °C, ja käsittelyaikana 30–60 minuuttia. Metaanintuottoa häiritseviä yhdisteitä on todettu alkavan muodostua yli 175 °C:een lämpötiloissa (Bougrier ym. 2008; Carrère ym. 2010; Neyens & Baeyens 2003). Myös orgaanisen jättemateriaalin termisessä hydrolyysissä yli 50 % orgaanisesta aineesta on todettu liukoistuvan (Schieder ym. 2000) ja metaanintuoton nousevan (Taulukko 9). Lisääntyvä liukoistuminen lämpötilan (70–190 °C) ja pH:n noustessa (pH 10–12) on todettu myös sian lietelannalla (Carrère ym. 2009). Samalla myös ammoniumtypeä on havaittu liukoistuvan. Sian lietelannan metaanintuoton on kuitenkin todettu lisääntyvän vasta lämpötilan noustessa yli 135 °C (Taulukko 9; Carrère ym. 2009).

Biokaasulaitoksilla yleisen, alhaisen lämpötilan hygienisointikäsittelyn (1 h, 70 °C) on todettu vaikuttavan mm. erilliskerätyn biojätteen, teurastamon sivuvirtojen ja puhdistamolietteen metaanintuottoon (Kuva 17). Erilliskerätyllä biojätteellä lisäys on ollut 21 % ja puhdistamolietteilillä 15–30 % (Barjenbruch & Kopplow 2003; Paavola ym. 2006; Paavola & Rintala 2006). Toisaalta ko. käsittelyn vaikuttamattomuudestakin puhdistamolietteilille on raportoitu (Apples ym. 2010). Vastaavan käsittelyn on myös todettu 2-4-kertaistavan teurastamon sivuvirroista ja ruokajätteestä koostuvan seoksen metaanintuottopotentialin (Edström ym. 2003). Hygienisointikäsittely on nostanut myös teurastamon rumpusiivililietteen metaanintuottoa 32 % (Luste ym. 2009). Alemmissa lämpötiloissa käsittelyajan pituudella on todettu olevan enemmän vaikutusta kuin korkeissa lämpötiloissa (Apples ym. 2010; Carrère ym. 2010; Gavala ym. 2003; Neyens & Baeyens 2003). Esimerkiksi kahden päivän esikäsittely 70 °C:ssa ennen termofiilistä biokaasuprosessia on nostanut jätevedenpuhdistamon raakalietteen metaanintuottoa 42 % ja biolietteen jopa 475 % (Skiadas ym. 2004).

Taulukko 9. Esimerkkejä kirjallisuudesta termisen käsittelyn vaikutuksista puhdistamolietteen, lannan ja orgaanisten jätteiden biokaasun tai metaanin tuottopotentiaaliin.

Raaka-aine		Käsittely- lämpötila (°C)	Käsittely- aika	Biokaasun/CH ₄ - potentiaalin lisäys (%)	Lähde
Puhdistamo- liete	Yleisesti	70–121	-	20–30	1
		160–180	-	40–100	1
	Raaka-/biolieteseos	121–180	30–60 min	14–20	2
	Bioliete	170–175	30–60 min	42–76	2
	Raaka-/biolieteseos (40:60)	80–121	60 min	15–22	3
	Raaka-/biolieteseos	70	60 min	31	4
	Raakaliete				
	Bioliete	70	2–7 d	1–86	2
		70	2–7 d	26–28	2
Lanta	Kuivajae (nauta:sika 50:50)	100–140	20–40 min	9–24	5
	Sian lietelanta	150–190	3 h	49–64	6
Orgaaninen jäte	Erilliskerätty ruokajäte	70	60 min	21	4
	Teurastamon sivuvir- rat ja ruokajäte	70	60 min	245–368	7

- = ei ilmoitettu

Lähteet: 1) Bougrier ym. 2008; 2) Carrère ym. 2010; 3) Barjenbruch & Kopplow 2003; 4) Paavola & Rintala 2006; 5) Mladenovska ym. 2006; 6) Carrère ym. 2009; 7) Edström ym. 2003.



Kuva 17. Hygienisointiprosessin rinnakkaiset säiliöt Biovakka Suomi Oy:n Vehmaan laitoksella. Kuva: Teija Paavola, MTT.

Lämpökäsittely vaikuttaa myös lietteiden fysikaalisiin ominaisuuksiin. Viskositeetin on todettu laskevan ja veden luovutusominaisuuksien paranevan, mitkä edelleen vaikuttavat lietteiden käsi-

teltävyyteen (mm. Bougrier ym. 2008; Neyens & Baeyens 2003; Schieder ym. 2000). Tutkimuksissa on kuitenkin havaittu, että puhdistamolietteilä mekaaninen erottuvuus paranee vasta 150 °C:een käsittelyn jälkeen ja jopa mekaanista erotusta heikentävää vaikutusta on havaittu alemmissa lämpötiloissa (Barjenbruch & Kopplow 2003; Bougrier ym. 2008). Vaahtoamisen on todettu merkittävästi vähenevän, kun jätevedenpuhdistamon raaka- ja biolietteen seosta on ennen biokaasuprosessia käsitelty 121 °C, 1 h (Barjenbruch & Kopplow 2003). Jonkin verran vaahtoamista alentavaa vaikutusta havaittiin jo 90 °C:een käsittelyssä.

Lämpökäsittelyyn voidaan yhdistää kemiallinen käsittely tai painekäsittely. Kemiallisen käsittelyn tavoitteena on tehostaa hydrolyysiä edelleen (Neyens & Baeyens 2003). Kemiallinen käsittely voidaan tehdä joko emäksellä (esim. natriumhydroksidi NaOH, kalsiumoksidi CaO), hapolla (esim. rikkihappo H₂SO₄) tai otsonoimalla. Puhdistamolietettä käsiteltäessä, yhdistelmällä lämpökäsittely (50–90 °C) ja kemiallinen käsittely kalkilla (pH 8–11, 1–10 h), on todettu, että suuri osa liukoistumisesta tapahtuu jo ensimmäisen tunnin aikana erityisesti pH:ssa 8 ja 9, mutta etenkin pH:ssa 11 ja lämpötilassa 90 °C liukoistumista tapahtuu vielä 10 tunnin käsittelyn jälkeenkin (Vlyssides & Karlis 2004). Lämpö- ja kemiallisen käsittelyn yhdistelmän on raportoitu nostavan puhdistamolietteen metaanintuoton jopa 2,2-kertaiseksi (Neyens & Baeyens 2003).

Biokaasulaitoksilla esikäsittelynä voidaan käyttää myös paineistettua lämpökäsittelyä, nk. termistä hydrolyysiä, jossa käsiteltävän massan lämpötila nostetaan >130 °C usean bar:n paineessa. Tavoitteena on paitsi edistää syöttömateriaalien hydrolyysiä (ks. luku 3.1), myös steriloida käsiteltävät materiaalit. Termisen käsittelyn ja painekäsittelyn yhdistämisestä esimerkkinä on Cambi[®]-prosessi, jota käytetään erityisesti jätevesilietteiden esikäsittelyssä eri puolilla maailmaa, myös Suomessa (Biovakka Suomi Oy:n Topinojan biokaasulaitos; Kuva 18). Ensimmäinen Cambi[®]-laitos otettiin käyttöön Norjassa vuonna 1996 (Blytt 2009). Prosessia on alettu soveltaa myös erilliskerättyjen biojätteiden ja elintarviketeollisuuden sivuvirtojen esikäsittelyyn (Blytt 2009; Cambi 2011). Prosessissa lämpötila nostetaan yleensä höyryllä 165 °C, 6 bar ja 20 min. Cambi[®]-prosessin on todettu metaanintuoton lisäksi parantavan veden erotusta jopa 60–80 % (Neyens & Baeyens 2003).



Kuva 18. Cambi[®]-prosessi Biovakka Suomi Oy:n Topinojan laitoksella. Kuva: Sari Luostarinen, MTT.

Esikäsittelyjen kustannukset riippuvat investointikustannuksista, käyttö-, henkilöstö- ja kemikaalikustannuksista ja energian kulutuksesta. Kokonaistaloudellisuuden arvioinnissa muodostuvia

kustannuksia on verrattava saavutettaviin hyötyihin. Erilaisten esikäsittelyjen yhdistelmät ovat useimmiten osoittautuneet taloudellisesti kannattamattomiksi (Neyens & Baeyens 2003). Termisen käsittelyprosessin energiakulutus riippuu teknologiasta, prosessilämpötilasta, käsittelyajasta ja lämmön talteenottotehosta lämmönvaihtimilla. Termisen käsittelyn lämpöenergian tarpeesta 75 % on esitetty saatavan talteen lämmönvaihtimia hyödyntämällä (Schieder ym. 2000). Lämpökäsittelyjen on alhaisissa lämpötiloissa laskettu parantavan jätevesilietteiden käsittelyn kokonaistaloudellisuutta 17–21 % (Salsabil ym. 2010). Vastaavasti esimerkiksi autoklavointikäsittelyn (121 °C, 1 bar, 20 min) kustannuksia alentavaksi vaikutukseksi on samassa tutkimuksessa laskettu 27 %.

5.2 Erotusprosessit

Erotteluprosesseja on lukuisia ja ne voidaan jakaa toimintaperiaatteeltaan kolmeen ryhmään:

- Eroteltavien komponenttien ominaispainoeroihin perustuvat menetelmät, kuten laskeutus ja sen tehostettu muoto eli linkous;
- Partikkelikokoon perustuvat menetelmät, kuten erilaiset seulat, suotonauhat, ruuvi-kuivaimet ja kalvotekniikat;
- Haihdutus/kuivaus.

5.2.1 Ominaispainoon perustuvat erotusprosessit

Laskeutus, linkous ja flotaatio perustuvat käsiteltävän materiaalin ominaispainoon, ts. massaltaan suurimmat partikkelit erottuvat niissä tehokkaimmin. Liukoisen orgaanisen aineen ja ravinteiden erottumiseen ei juuri voida vaikuttaa, vaan ne jäävät nestejakeeseen.

Laskeutus

Kiintoaineen erottuminen laskeutuksessa perustuu materiaalin (jätevesi, liotelanta) sisältämien kiintoainepartikkeleiden ja varsinaisen nestejakeen tiheyseroihin. Mitä suurempia ovat tiheysero ja partikkelikoko, sitä suurempi laskeutumisnopeus. Laskeutus sopii parhaiten lietteille, joiden kuiva-ainepitoisuus on alhainen (<2,5 %; Martinez ym. 1995). Tehokkainta se on kuiva-ainepitoisuuksissa 1-2 % (erotuskyky 60 %), kun esimerkiksi kuiva-ainepitoisuudella 6 % erotuskyky voi jäädä 5 %:iin (Ndegwa ym. 2001).

Laskeutusta käytetään yleisesti yhdyskuntien ja teollisuuden jätevesien käsittelyssä puhdistamolle tulevan jäteveden kiintoaineen erottamiseen sekä aktiivilieteprosessissa tuotetun biolietteen erottamiseen (esi- ja jälkiselkeytys, ks. esim. Kuva 5). Laskeutusallas, jossa jätevesi viipyy 2-4 h, on 3-4 m syvä ja suorakaiteen muotoinen tai pyöreä. Jätevedenpuhdistamoilla laskeutusta käytetään myös ylijäämalietteen käsittelyn ensimmäisenä vaiheena tiivistysprosessina. Tiivistyksessä lietteen kiintoainepitoisuus nostetaan 2-3 %:iin ja erotettu vesi kierrätetään takaisin puhdistamolle (Metcalf & Eddy 2003).

Laskeutusta voidaan käyttää myös liotelannan ja biokaasuprosessin käsittelyjäännöksen prosessoinnissa. Laskeutus voidaan toteuttaa panos- tai jatkuvatoimisissa säiliöissä tai suurissa varastoaltaissa, joiden pohjalle voidaan kerätä kiintoainetta useitakin vuosia ja poistaa vain pinnassa oleva nesteosa. Tämä kuitenkin edellyttää vähäistä sademäärää ja ennen kaikkea mahdollisuutta rakentaa edullisia, yleensä maavaraisia varastoaltaita.

Lietelannan laskeutuksessa kiintoaineen mukana erottuu pääosa orgaanisesta typestä ja fosforista, kuitenkin pH-tasosta riippuen (Burton & Turner 2003). Naudan liotelannan kiintoaineen laskeutuminen on hitaampaa ja vähäisempää kuin kuiva-ainepitoisuudeltaan samanlaisen sian liotelannan (Hjorth 2009). Pääosa laskeutumisesta tapahtuu ensimmäisen 4-6 tunnin aikana, minkä jälkeen laskeutuneessa kiintoaineessa tapahtuu lähinnä tiivistymistä (Martinez ym. 1995). Fosfo-

rin erottuminen voi nousta merkittävästikin laskeutumisaajan kasvaessa, koska merkittävä osa liotelannan fosforista on sitoutunut hitaasti laskeutuviin pieniin partikkeleihin. Liotelannan viskositeetin kasvu puolestaan pienentää laskeutumisnopeutta. Myös liotelannan hienoimman kolloidisen aineksen (\varnothing 10 nm – 1 μ m) lämpöliike hidastaa niiden laskeutumista.

Laskeutuksen energiankulutus on pieni ja muodostuu yleensä liotelannan ja syntyvien fraktioiden siirtoon kuluvasta energiasta.

Flotaatio

Flotaatioprosessissa poistettavat ainesosat erotetaan laskeutuksen sijaan nostamalla ne pintaan. Flotaatiota käytetään yleensä kiintoainehiukkasiin, joiden tiheys on alempi kuin nesteeseen, jossa ne ovat. Prosessiin kuuluu mekaanisesti tai hydraulisesti sekoitettava hämmennysosa, jossa poistettavat yhdisteet kerääntyvät yhteen eli flokkautuvat. Flokkausta voidaan tehostaa kemikaaleilla. Flokkauksen jälkeen käsiteltävä vesi johdetaan flotaatio-/selkeytysaltaaseen, jossa veteen puhalletaan paineilmaa, jotain muuta kaasua tai ilmalla kyllästettyä vettä, eli dispersioveitä. Ilma-/kaasukuplat tarttuvat flokkeihin ja nostavat ne pintaan, jolloin pinnalle noussut liete voidaan poistaa määräjain esimerkiksi pintalaahaimella poistokouruun. Käsitelty vesi johdetaan eteenpäin. Perinteiset flotaatioprosessit voidaan jakaa kolmeen eri tyyppiin kuplien tuotto- ja syöttötapojen mukaan (Taulukko 10). Lisäksi on erilaisia variaatioita sekä kehitteillä olevia menetelmiä.

Taulukko 10. Flotaatioprosessien toimintaperiaatteet ja pääasialliset käyttökohteet (Rubio ym. 2002).

Prosessityyppi	Toimintaperiaate	Kuplakoko (μ m)	Käyttö
Elektrolyyttinen flotaatio, elektroflotaatio	Kahden elektrodin välisen sähkövirran avulla tuotetaan vety- ja happikuplia laimeassa vesipohjaisessa liuoksessa	10 – 50	Pienten partikkelien ja heikkojen flokkien erotukseen, erityisesti pienen mittakaavan toteutukset
Korkeapaine-flotaatio (DAF, dissolved-air flotation)	Käsiteltävä neste tai sen osa kyllästetään ilmalla (dispersiovesi), kuplat vapautuvat normaalissa ilmanpaineessa	20 – 100	Jätevesien käsittely, juomaveden puhdistus
Ilmaflotaatio (IAF, dispersed (induced) air flotation)	Ilmaa puhalletaan suoraan käsiteltävään nesteeseen	>1000	Mineraaliteollisuus, myös kemianteollisuus

Flotaation avulla voidaan poistaa mm. partikkeleita, ioneja, makromolekyylejä ja kuituja (Rubio ym. 2002). Flotaatio mahdollistaa myös erilaisten yhdisteiden selektiivisen talteenoton prosessivesistä erikokoisia ilmakuplia hyödyntämällä. Flotaation etuina pidetään selektiivisyyden lisäksi alhaista lietteentuottoa, lietteen tiiveyttä, korkeaa poistotehokkuutta ja lyhyttä viipymää, joka mahdollistaa mm. pienemmät allastilavuudet.

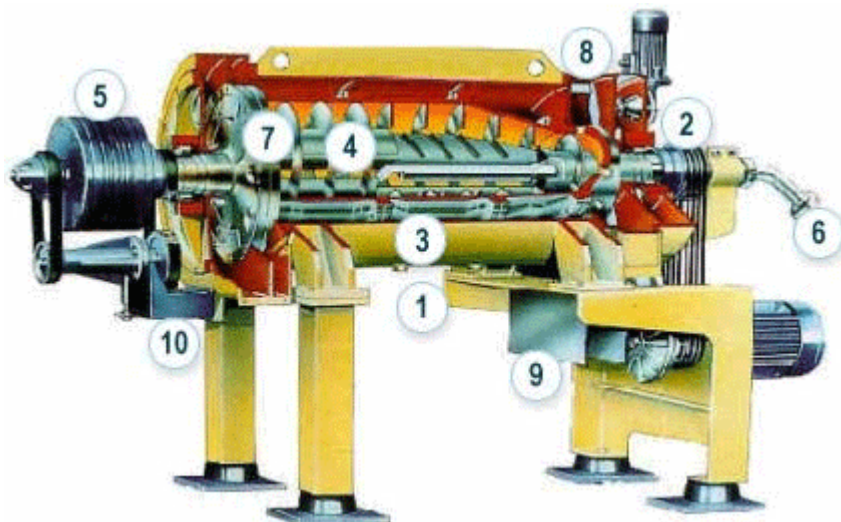
Flotaatioprosesseja käytetään erityisesti kaivos-, öljy- ja metalliteollisuudessa, mutta myös yhdyskuntien ja elintarviketeollisuuden jätevesien käsittelyssä sekä juomaveden valmistuksessa (Rubio ym. 2002). Flotaatioprosessit soveltuvat hyvin erityisesti rasvapitoisille teurastamojätevesille (Nardi ym. 2011) ja orgaanisen aineen on raportoitu erottuvan tehokkaasti mm. korkeapaine-flotaatiossa (esim. 89 % VS:stä, 70 % BOD:stä ja 80 % COD:stä; de Sena ym. 2009). Korkeapaine-flotaatiota käytetään myös sian liotelannan käsittelyssä (Creamer ym. 2010). Flotaation erotustehokkuus sian liotelannan käsittelyssä on COD:n poiston osalta samaa luokkaa kuin linkouksessa, mutta typen ja fosforin osalta jopa linkousta parempi (Bortone 2009). Flotaatiopro-

sesseja on alettu hyödyntää ja tutkia myös levien, liukoisten proteiinien, muovien ja paperiteollisuuden väriaineiden poistossa sekä pilaantuneiden maiden pesussa (Rubio ym 2002).

Linkous

Linkoamisessa (sentrifugoinnissa) hiukkasiin kohdistetaan pyörivän rummun aiheuttama keskipakoisvoima. Rummun nopeutta kasvattamalla voidaan saavuttaa 1000–4000 kertaa maan vetovoimaa suurempi kiihtyvyys. Linkousta pidetään tehokkaana mekaanisena kuiva-aineen ja fosforin erotusprosessina (Taulukko 10). Sitä käytetään yleisesti yhdyskuntien ja teollisuuden jätevedenpuhdistamoiden lietteiden mekaanisessa vedenerotuksessa (vedetönnissä). Lisäksi jätevedenpuhdistamoilla lietteisiin lisätään yleensä polymeeriä ennen vedetöntiä veden erottamisen tehostamiseksi (Metcalf & Eddy 2003).

Yleisimmin käytössä ovat dekanterilingot (Kuva 19), joissa käsiteltävä liete pumpataan nopeasti pyörivän rummun sisään, jolloin ominaispainoltaan muita raskaammat hiukkaset ajautuvat ulko-reunalle. Rummun sisällä on laakeroitu ruuvi, jonka nopeus poikkeaa hieman rummun nopeudesta. Nopeuseron vuoksi ruuvi siirtää ulkokehälle kertynyttä kiintoainetta kohti rummun kartiomaiseksi muotoiltua kiintoaineen poistopäätä. Rummun vastakkaisessa päässä ovat nestejakeen poistoaukot, jotka sijaitsevat kuivajakeen poistoaukkoja ulommalla kehällä. Tämä tehostaa nesteen erottumista kiintoaineesta rummun kartiomaisessa päässä (Metcalf & Eddy 2003).



Kuva 19. Esimerkki dekanterilingosta: 1) runko, 2) vetojärjestelmä, 3) rummu, 4) ruuvi, 5) rummun / ruuvin nopeudensäätöjärjestelmä, 6) käsiteltävän materiaalin sisäänotto, 7) patolevy, 8) kuivajakeen raappa, 9) kuivajakeen poisto, 10) nestejakeen poisto (Kirton Ltd. 2011).

Dekanterilingon erotteluominaisuuksiin, kapasiteettiin ja energiankulutukseen vaikuttavat laitteen ominaisuuksien lisäksi käyttöäädöt, kuten pyörimisnopeus, viipymä ja erottelutilavuus. Kaikilla säätöparametreilla on vaikutuksia linkouksen käyttöominaisuuksiin ja lopputulokseen. Käytännössä käsiteltävälle materiaalille optimaalisten säätöjen määrittäminen edellyttää tavoitteiseen nähden hyväksyttävän kompromissin löytämistä.

Lietelannan käsittelyssä dekanterilinkojen arvioidaan pystyvän erottamaan kuivajakeeseen lietalannan partikkelit, jotka ovat suurempia kuin 20–25 μm (Hjorth 2009). Osa pienemmistäkin hiukkasista ($\text{Ø} < 4 \mu\text{m}$) voi ilmeisesti linkouksen voimakkaassa sekoituksessa kiinnittyä suurempiin hiukkasiin ja siten erottua kiintoaineen mukana (Sneath 1988). Tämän on myös esitetty selittävän, miksi kuiva-aineen erotuskyky linkouksessa paranee syötön kuiva-ainepitoisuuden noustessa, kun laskeutuksessa vaikutus on päinvastainen.

5.2.2 Partikkelikokoon perustuvat erotustekniikat

Lietteiden ja myös liotelannan karkean kiintoaineen erottamiseen on käytetty lukuisia teknisiä ratkaisuja, kuten kaariseulat, rumpuseulat, suotonauhut ja ruuvikuivaimet (Kuva 20). Laitteiden toiminta perustuu seuloihin tai kankaisiin, joiden aukkojen läpi liotelannan nestemäinen osa virtaa kiinteän osan jäädessä pinnan päälle. Erotus voi olla valutusta, jolloin neste erottuu maan vetovoiman vaikutuksesta, tai erottumista voidaan tehostaa puristamalla kiintoainetta seulan pintaan vasten.



Kuva 20. Oikealla: Lannan erotteluun tarkoitettu ruuvikuivain. Kuva: Perttu Virkajärvi, MTT. Vasemmalla: Suotonauhut Biovakka Suomi Oy:n Topinojan laitoksella. Kuva: Sari Luostarinen, MTT.

Kuivajakkeen kuiva-ainepitoisuus voi nousta valutukseen perustuvilla seuloilla 10–15 %:iin ja puristavilla laitteilla yli 30 %:iin (Møller ym. 2000). Puristavilla laitteilla hienojakoista ainesta kuitenkin kulkeutuu seulan läpi nestejakeeseen.

Naudan liotelannassa 50–55 % ja vastaavasti sian liotelannassa 66–70 % kuiva-aineesta on hiukkaskooltaan alle 0,025 mm (Møller ym. 2002). Lisäksi naudan liotelannassa yli 80 % typestä ja fosforista on sitoutunut alle 0,125 mm:n partikkeleihin (Meyer ym. 2007), kun taas sian liotelannassa partikkeleihin sitoutuneen typhen määrä on vain 30 % kokonaistypestä (Christensen ym. 2009). Käsittlemättömän liotelannan erotteluun tarkoitettujen laitteiden seulojen tai viirojen reikäkoko vaihtelee yleensä 0,5 mm:stä 1 mm:iin, joten seulontalaitteet pystyvät pidättämään vain liotelannan karkeimman aineksen. Kuitenkin osa hienommasta aineksesta voi tarttua isompiin hiukkasiin, tai seulan päälle kertyvä kiintoaine voi muodostaa ”tiheimmän” seulan, jolloin laite voi pidättää myös osan seulan nimellisreikäkokoista hienommasta aineksesta.

Lietelannan hajuja aiheuttavien kemikaalien ja ravinteiden mekaaninen erottaminen edellyttää alle 0,3 mm:n reikäkokoja (Vanotti ym. 2002). Toisaalta on todettu, että alle 0,2 mm:n reikäkoko aiheuttaa suuria seulan tukkeutumisongelmia (González-Fernández ym. 2008).

Ruuvikuivaimessa on lieriömäinen seula, jonka sisällä hitaasti pyörivä ruuvi työntää sisään syötettyä massaa jousivoimalla tai painoilla kuristettua poistopäätä kohden. Ruuvi puristaa massaa, ja pakottaa sen sisältämää nestettä virtaamaan seula-aukkojen kautta ulos, josta se voidaan johtaa säiliöön. Erotettavan kuiva-aineen ominaisuuksia voidaan säätää ruuvin vastapainetta ja/tai seulakokoa muuttamalla. Laitteiden kapasiteetti vaihtelee laitetypistä, säädöistä ja käsiteltävästä materiaalista riippuen.

5.2.3 Erotusprosessin valinta

Erityisesti lietelannan, mutta myös biokaasuprosessin käsittelyjäännöksen käsittelyssä erottelu-
prosessin valinta riippuu Hjorthin (2009) mukaan asetetuista tavoitteista ja laitteiden erotteluky-
vystä (Taulukko 11):

- Lietelannan pumpattavuuden parantamiseksi, tukkeumien estämiseksi ja sedimentaation vähentämiseksi yksinkertaiset seulat ovat käyttökelpoinen ratkaisu, ja olosuhteiden salli-
essa myös laskeutus varastoaltaissa voi tulla kysymykseen;
- Seulonnalla voidaan kuivajakeeseen pidättää jopa neljännes lietelannan typestä ja fosfo-
rista, minkä määrän saattaminen ”siirtokelpoiseksi” saattaa jossain tapauksissa riittää rat-
kaisemaan lannan ravinteiden ylimäärän tilatasolla;
- Ruuvikuivaus voi olla hyvä ratkaisu, kun tavoitteena on polttokelpoinen kuivajae;
- Dekantterilinko on dokumentoiduista menetelmistä tehokkain erottamaan lietelannasta fosforia ja tuottamaan runsaasti kuiva-ainetta sisältävän kuivajakeen. Samalla syntyy neste-
jake, jonka N:P:K –suhteet vastaavat kasvien tarpeita.
- Kuiva-aineen, fosforin ja osin typen erotuksessa nykyiset erottelumenetelmät voidaan
asettaa paremmuusjärjestykseen seuraavasti: linkous > laskeutus > seulonta ilman painet-
ta > seulonta painetta käyttäen;
- Ennen fysikaalista erottelua tapahtuva struviitin saostaminen tehostaa typen ja fosforin
erotusta;
- Lietelannan saostaminen ennen erottelua tehostaa merkittävästi kuiva-aineen, fosforin ja
typen erottelua. Parhaimmat koagulantit ovat alumiinisulfaatti ja ferrikloridi sekä par-
haimmat flokkulantit pitkäketjuisia (lineaarisia, suuri molekyylipaino), keskivoimakkaas-
ti kationisia polyakryyliamideja;
- Suotonauhapuristus on paras erotustekniikka flokkulanteilla käsitellylle lietelannalle;
- Nestejakeen käsittelyä voidaan jatkaa mm. kalvotekniikoilla (ks. luku 5.4) ja haihdutta-
malla.

Taulukko 11. Lietelannan erotuslaitteiden teknisiä ominaisuuksia ja erottelukyky (Hjorth 2009).

	Nauha- puristin	Rumpu- seula	Ruuvi- puristin	Seulalinko	Dekantteri- linko
Virtausnopeus (m ³ /h)	3,3	8–20	4–18	1,9–5,5	5–15
Erotusteho (%)					
kuiva-aine	56	20–62	20–65	13–52	54–68
typpi	32	10–25	5–28	6–30	20–40
fosfori	29	10–26	7–33	6–24	52–78
kalium	27	17	5–18	6–36	5–20
Tilavuuden vähenemä (%)	29	10–25	5–25	7–26	13–29
Spesifinen energia (kWh/m ³)	0,7	1	0,5–2,0	2,2–6,7	2,0–5,3

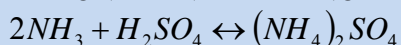
5.3 Ammoniakin strippaus

Ammoniumtyypeä (NH₄⁺-N) voidaan poistaa strippaamalla sitä ammoniakkinä (NH₃) käsiteltä-
västä nesteestä kaasufaasiin (Kuva 21). Käsiteltävä neste voi olla esimerkiksi mekaanisesti ero-
tettua lietelannan tai biokaasulaitoksen käsittelyjäännöksen nestejakea. Menetelmän pääasialli-
sena etuna on mahdollisuus ottaa typpi talteen ja hyödynnettäväksi käyttökelpoisessa muodossa.

AMMONIAKIN JA AMMONIUM-IONIEN TASAPAINO VESILIUOKSESSA

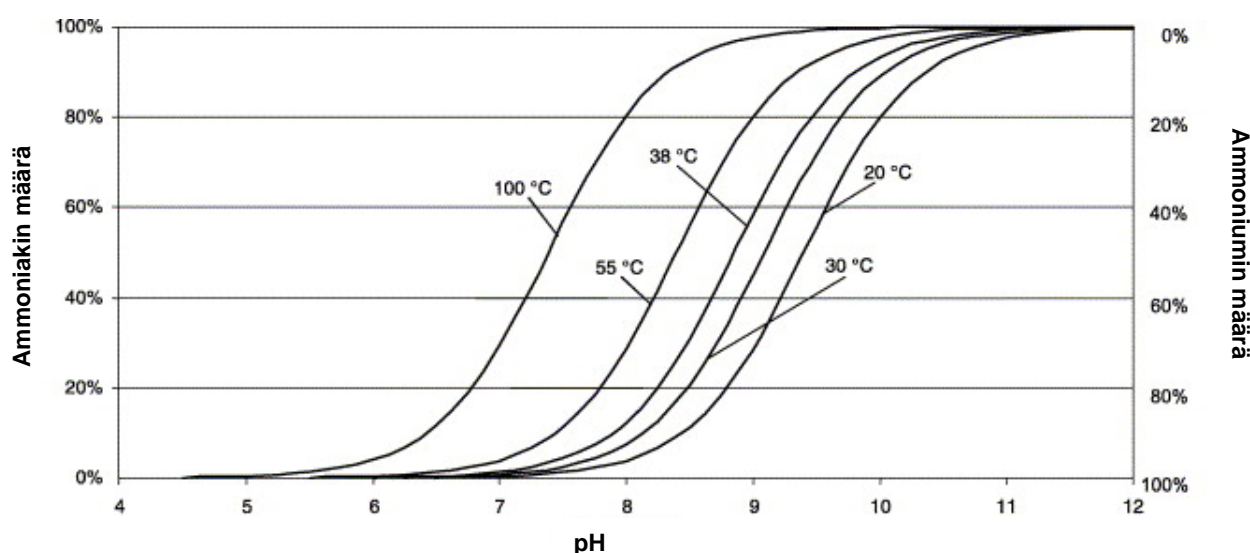


STRIPATUN AMMONIAKIN TALTEENOTTO RIKKIHAPOLLA



Kuva 21. Ammoniakin strippauksen kemialliset reaktiot.

Vesiliuoksessa ammoniakki on tasapainossa ammonium-ionien kanssa (Kuva 22). Nostettaessa liuoksen pH:ta ja/tai lämpötilaa reaktion tasapaino siirtyy vasemmalle, eli ammonium-ionit menettävät sähkövarauksensa ja muuntuvat ammoniakiksi. Alhaisessa lämpötilassa ja pH:ssa yhdiste esiintyy puolestaan ionimuodossaan. Toisin kuin ionimuodossa oleva ammoniumtyppi, ammoniakki on haihtuva yhdiste. Kuvassa x on esitetty ammoniakin ja ammonium-ionien välinen tasapaino lämpötilan ja pH:n funktiona.



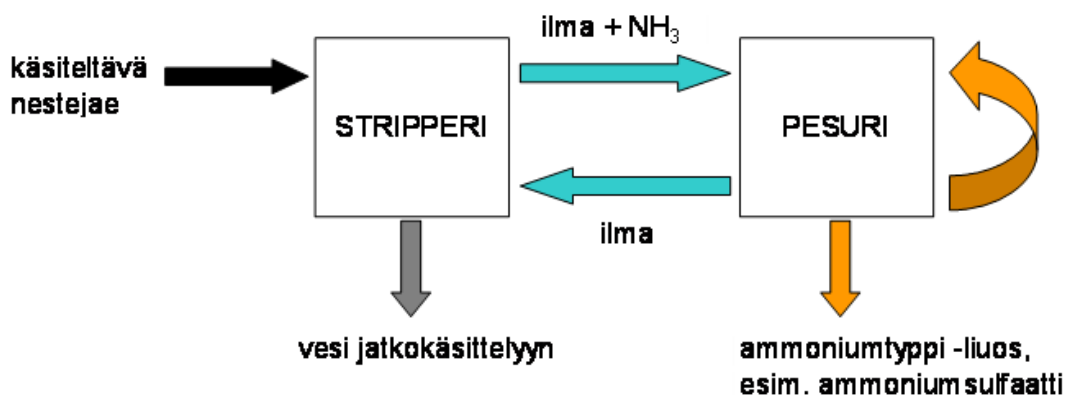
Kuva 22. Lämpötilan ja pH:n vaikutus ammoniakin ja ammonium-ionin väliseen tasapainoon. (Fricke ym. 2007)

Strippaus perustuu veden ja ammoniakin höyrynpaineiden eroon, eli niiden erisuuriin suhteellisiin haihtuvuuksiin, sekä erotustekijäksi lisättyyn ainevirtaan, jona toimii esimerkiksi ilma. Yhdisteen pitoisuudet neste- ja kaasufaasissa ovat erisuuret, koska helpommin haihtuva yhdiste (ts. jolla suurempi höyrynpaine) rikastuu kaasufaasiin. Kun pH ja lämpötila ovat riittävän korkeat, ammoniakki - vettä helpommin höyrystyvänä komponenttina - haihtuu kaasufaasiin. Ammoniakin osapaine kaasufaasissa pyrkii saavuttamaan tasapainon nesteessä olevan ammoniakin osapaineen kanssa (Srinath & Loehr 1974). Lämpötilan ja pH:n lisäksi myös ilmamäärällä voidaan vaikuttaa ammoniakin kaasufaasiin siirtymisen tehokkuuteen. Suurempi ilmamäärä vähentää ammoniakin pitoisuutta ja osapainetta kaasussa, mikä aiheuttaa ammoniakille ajavan voiman nesteestä kaasuun.

Ennen varsinaista strippausta käsiteltävän nesteen ominaisuuksia (esimerkiksi lämpötila, pH, kiintoainepitoisuus) voidaan säätää prosessin vaatimalle tasolle. Yleensä pH nostetaan noin arvoon 11 esimerkiksi natrium- (NaOH) tai kalsiumhydroksidilla (Ca(OH)₂). Nesteen syöttölämpötilana on yleisesti noin 70 °C.

Strippauslaitteisto, pääosinaan strippauskolonni ja talteenottoyksikkö, on suhteellisen kompakti ja erotustehokkuus yleensä hyvä. Vaikeutena voi esiintyä esim. laitteiston likaantumista, tukkeutumista ja korroosiota sekä nesteen vaahtoamista.

Käsiteltävä neste syötetään strippauskolonniin ylhäältä ja poistetaan kolonnin pohjalta (Kuvat 23-24). Kolonniin puhallettava ilma virtaa vastakkaisesti alhaalta ylöspäin. Alas virtaavan nesteen typpipitoisuus vähenee pohjaan kohti ammoniakkin haihtuessa ylös virtaavaan ilmaan. Strippauskolonneissa käytetään yleensä täytekappaleita lisäämään faasien välistä kontaktipinta-alaa. Tavoitteena on maksimoida halutun yhdisteen siirtopinta-ala nesteen ja kaasun välillä, koska ammoniakkin siirtyminen tapahtuu faasien rajapinnoilta. Täytekappaleilla pyritään myös kanavoitumisen vähentämiseen. Muita täytekappaleilta edellytettäviä ominaisuuksia ovat mm. hyvä kemiallinen ja lämpötilakestävyys sekä alhainen puhallusvastus kaasulle.



Kuva 23. Periaatekuva strippausprosessista.



Kuva 24. Strippauskolonni Biovakka Suomi Oy:n Vehmaan laitoksella. Kuva: Sari Luostarinen, MTT.

Ammoniakin strippaukseen kuuluu myös talteenottoyksikkö, jossa strippauskolonnin poistoilmassa oleva ammoniakki pestään ja otetaan talteen pesunesteeseen (Kuva 23). Pesuri on rakenteeltaan samankaltainen kuin strippauskolonni, vaikkakin tarkoituksena on päinvastoin siirtää

ammoniakki kaasusta nesteeseen. Strippauskolonnista tuleva ammoniakkia sisältävä ilma puhalletaan pesuriin alaosasta ja pesuliuos johdetaan kolonniin pesurin yläosasta. Yhdisteen siirtämisen tehostamiseksi myös pesuveden ja ilman välille tuotetaan kontaktipinta-alaa täytekappaleiden avulla. Pesuysikkö toimii neutraalilla tai happamalla pH-alueella, jotta ammoniakki saadaan pesunesteeseen ammoniummuotoon ja ei-haihtuvaksi.

Pesurilla ilmassa oleva ammoniakki reagoi pesunesteen kanssa. Pesunesteenä voidaan käyttää vettä tai happoliuoksia, kuten rikki- (H_2SO_4) tai typpihappoa (HNO_3). Muodostuneen tuoteliuoksen koostumus riippuu käytetystä pesunesteestä. Käytettäessä vettä, tuotteena on ammoniumvesi, kun rikkihappopesussa muodostuu ammonium-sulfaattia ($(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4$; Kuva 23). Tuoteliuoksia voidaan hyödyntää esimerkiksi typpilannoitteena tai savukaasujen typpioksidipäästöjen puhdistuksessa teollisuudessa (Rulkens ym. 1998).

Pesuysikköstä tuleva ammoniakista puhdistettu ilma kierrätetään takaisin strippausyksikköön ammoniakkin talteenottoon. Ilma toimii ammoniakkin siirtäjänä nestejakeesta toiseen.

Vaikka strippaus toteutetaan usein ammoniakkin talteen ottamiseksi, erottuu prosessissa kaasufaasiin myös haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Esimerkiksi sianlannan mekaanisesti erotetun nestejakeen strippauksessa orgaanisesta aineesta haihtui noin 26–30 % (Bonmati & Flotats 2003). Lisäksi strippauksessa voidaan käyttää pH:n nostamiseen kalsiumhydroksidia, joka saostaa myös suspendoitunutta kiintoainetta. Näin myös orgaanista ainetta sakkautuu esikäsitelyssä, mikä näkyy COD:n laskuna nestejakeessa. (Cheung ym. 1997; Lei ym. 2007; Ozturk ym. 2003).

Strippaus väkeväi tyyppä pesuliuokseen kasvien käytettävässä ammoniummuodossaan ja edesauttaa täten typen hyödyntämistä lannoitteena. Laboratoriokokeissa on saavutettu ammoniumtyypelle yli 90 % talteenottotehokkuuksia sianlannan mekaanisesti erotettua nestejakeetta (Bonmati & Flotats 2003) sekä kaatopaikan (Ozturk ym. 2003) ja kananpehkun (Gangagni Rao ym. 2008) suotovesiä käsiteltäessä. Vaikkei strippaus varsinaisesti fosforinpoistomenetelmä olekaan, myös fosforia voi saostua kalsiumhydroksidin kanssa pH:n noston yhteydessä (Cheung ym. 1997; Lei ym. 2007).

Ammoniakin strippausta on mahdollista käyttää sekä raakalannalle että ennen ja jälkeen biokaasuprosessia. Koska prosessin onnistumisen edellytyksenä on, että typpi on liukoisessa ammoniummuodossa ja käsiteltävän materiaalin kuiva-ainepitoisuus on alhainen, soveltuu strippaus biokaasuprosessin käsittelyjäännökselle mahdollisesti paremmin kuin raakalannalle. Raakalannalla on yleensä korkea typpipitoisuus, mutta myös paljon orgaanista ainetta, jota päättyy myös mekaanisesti erotettuun nestejakeeseen. Runsaasti orgaanista ainetta sisältävää nestettä strippattaessa myös orgaanista ainetta haihtuu enemmän kuin esikäsitelyissä (mm. biokaasuprosessi, ilmastus) nestejakeissa, joissa orgaanista ainesta on vähemmän. Lisäksi esimerkiksi pH:ta voi joutua nostamaan raakalantaa strippattaessa enemmän kuin esimerkiksi biokaasuprosessin käsittelyjäännöksen käsittelyssä saavuttaakseen saman typen talteenottotehon (Bonmati & Flotats 2003). Myös orgaanisen aineen talteenotto pesureilla vaatii mahdollisesti erilaiset olosuhteet kuin ammoniakkin talteenotto, eikä happopesu välttämättä sovellu orgaanisen aineen absorbointiin.

Biokaasuprosessin esikäsitelyinä ammoniakkin strippaus voi toimia biokaasuprosessia inhiboivan typpipitoisuuden poistamisessa. Tällöin biokaasuprosessi tehostuu ja suurempi osa orgaanisesta aineesta pystytään hyödyntämään metaaniksi. Esikäsitelyinä toteutetun strippauksen on kuitenkin havaittu myös lisänneen inhibitiota ja heikentäneen biokaasuprosessin toimintaa. Tämän arveltiin johtuvan metallien (kupari, sinkki ja kalsium) väkevöitymisestä lietteeseen veden haihtumisen myötä, korkeasta pH:sta sekä korkeassa lämpötilassa muodostuneista inhiboivista yhdisteistä (Bonmati & Flotats 2003). Esikäsitelyinä strippauksen vaatimat lämpötilan ja pH:n nosto voivat aiheuttaa jäädytys- ja neutralointitoimia ennen biokaasuprosessia, sillä erityisesti korkea pH on

biokaasuprosessille haitallinen. Biokaasuprosessin esikäsitteilynä strippaus kannattaakin toteuttaa tavanomaista matalammassa pH:ssa (7-8,5; Gangagni Rao ym. 2008).

Strippaus soveltuu käytettäväksi typen talteenottoon biokaasuprosessin käsitteilyjäännöksen mekaanisen erotuksen jälkeen, sillä biokaasuprosessissa raaka-aineiden orgaanista tyypeä hydrolysoituu ammoniumtypeksi. Strippaus soveltuu hyvin väkevillekin nesteille (korkea ammoniumpitoisuus) ja voi toimia joko nestejakeen käsitteilyn ensimmäisenä vaiheena ennen biologista puhdistusta (Lei ym. 2007) tai suoraan typen talteenotossa jatkokäyttöä varten. Menetelmällä on päästy korkeisiin, 80-95 %:n ammoniumtypen talteenottotehokkuuksiin biokaasuprosessin käsitteilyjäännöksen nestejakeella (Bonmati& Flotats 2003; Lei ym. 2007).

Strippaus on energiaa kuluttava prosessi (lämpötilan säätö, pumpput, puhaltimet), ja lisäksi käsiteltävän nesteen pH:n säätö ja pesuliuos aiheuttavat kemikaalikuluja. Koska ammonium-ionin ja ammoniakkin tasapaino liuoksessa riippuu pH:sta ja lämpötilasta sekä ammoniakkin jakautuminen neste- ja kaasufaasin välillä lämpötilasta, paineesta sekä ilmamäärästä, vaatii strippausprosessi vähintään lämpötilan tai pH:n nostamista. Tutkimusten perusteella strippaus onnistuu myös alhaisemmissa, noin 20 °C lämpötiloissa, mutta tällöin haihtuvan yhdistemuodon eli ammoniakkin osuutta on kasvatettava pH:ta nostamalla. pH:n tulisi olla yli 10, optimaalisesti noin 11,5 onnistuneen erotuksen aikaansaamiseksi alhaisissa lämpötiloissa (Lei ym. 2007; Liao ym. 1995). Lämpöenergiaa voidaan ottaa prosessista talteen lämmönvaihtimilla, mikä alentaa energiakustannuksia. Erotustehokkuus paranee ilmamäärää lisäämällä, mutta suuri ilmamäärä voi myös jäädyttää prosessia vähentäen ammoniakkin osuutta ammoniumtypestä ja täten erotustehoa (Liao ym. 1995). Erään laitevalmistajan arvion mukaan strippausprosessin energiankulutus on noin 450 MJ/m³ kaatopaikan suotovettä (Lantec 2009).

Strippaus on suljettu prosessi, joka ei normaalitoiminnassaan aiheuta merkittäviä päästöjä. Mahdollisia suoria ammoniakkipäästöjä strippauksesta voikin muodostua lähinnä häiriötilanteissa, mikäli strippauskolonnista tulevaa ammoniakkipitoista ilmaa ei pystytä ohjaamaan pesurille.

5.4 Kalvotekniikat

Kalvotekniikat ovat fysikaalinen erotusmenetelmä, jossa hyödynnetään puoliläpäisevää kalvoa. Erotus perustuu huokoisen kalvon eli membraanin käyttöön fyysisenä erotustekijänä. Kalvoerotuksen eri sovelluksilla on mahdollista päästä korkeisiin erotusasteisiin. Niillä pystytään erottelemaan nesteestä pienikokoisia epäpuhtauksia, bakteereita, viruksia, erilaisia kemiallisia komponentteja ja käänteisosmoosilla myös suoloja (Burton 2007). Tässä teknologiakatsauksessa käsitellään nestefaasissa tapahtuvaa erotusta, jossa käytetään kiinteitä kalvoja.

Kalvoprosesseissa erotetut jakeet eivät ole suorassa kosketuksessa toistensa kanssa, ja erotustekijänä toimii fyysinen este, erotuskalvo. Kalvoerotusprosessi jakaa käsiteltävän materiaalin kahden jakeeseen. Kalvon syöttöpuolelle pidättyvää jaetta kutsutaan retentaatiksi eli konsentraatiksi. Kalvon läpäissyt jae on nimeltään permeaatti. Permeaatti on samassa faasissa kuin alkuperäinen käsiteltävä materiaali. Diffuusiota kalvon läpi aiheuttaa esimerkiksi ero syöttö- ja permeaattipuolen paineissa tai sähköpotentiaaleissa. Yleisimmin ajavana voimana kalvoerotusprosessille on paine-ero kalvon yli. Kasvatettaessa painetta riittävästi tapahtuu aineensiirtoa väkevemmän pitoisuuden puolelta laimeampaan kalvon toiselle puolelle. Käänteisosmoosissa syöttö- ja permeaattipuolen välinen paine-ero kasvatetaan ulkoisella voimalla osmoottista painetta suuremmaksi. Nesteen siirtymänopeuteen kalvon läpi vaikuttavat paine-eron lisäksi nesteen viskositeetti sekä kalvon vastus.

Kalvoja jaotellaan niiden huokoskoon ja erottelutavoitteen mukaan (Taulukko 12). Jaottelussa on osittaista päällekkäisyyttä. Käänteisosmoosin erotustarkkuus voidaan jakaa edelleen kahteen osaan, makean veden (BW, brackish water) ja meriveden (SW, saline water) kalvoihin.

Taulukko 12. Kalvoerotustekniikoiden luokittelua ja ominaisuuksia.

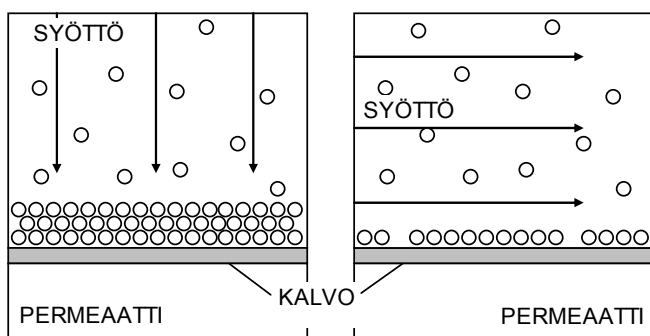
	Huokoskoko (μm)	Paine-ero	Kalvolle pidättyy
Mikrosuodatus	0,1–5	100–500 kPa	kiintoaine, bakteerit, rasva
Ultrasuodatus	0,005–0,1	100–800 kPa	virukset, osa proteiineista
Nanosuodatus	0,001–0,01	0,3–3 MPa	kasvinsuojeluaineet, virukset, proteiinit
Käänteisosmoosi	0,0001–0,005	1–10 MPa	suolat, haju, maku, väri

Kalvoilta vaadittavia ominaisuuksia ovat selektiivisyys, läpäisevyys, mekaaninen kestävyys, lämpötilan kesto ja kemiallinen kestävyys. Kalvoja valmistetaan käyttötarkoituksesta riippuen erilaisista, sekä synteettisistä että luonnonmateriaaleista, kuten polymeereistä, keraamista ja metallioksidoista. Kalvoerotuksen toimivuutta arvioidaan kahdella tekijällä, tuottavuudella ja selektiivisyydellä. Tuottavuus kuvaa kalvon läpi kulkevaa ainevirtaa eli vuota ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$) ja selektiivisyys kalvon erotuskykyä tietylle jakeelle.

Kaupallisesti saatavissa olevista teollisen mittakaavan laitteistokonfiguraatioista yleisimpiä ovat:

- tasokalvot (plate-and-frame)
- spiraalimoduuli (spiral wound format)
- putkimaiset kalvot (tubular module)

Suodatus voi olla joko umpinainen, jolloin syöttö ajetaan kohtisuoraan kalvolle (dead-end), tai ristivirtainen (cross-flow; Kuva 25). Umpinaista suodatusta voidaan käyttää vain laimeille liuksille, ristivirtatyypinen suodatus soveltuu myös väkeville nesteille.



Kuva 25. Umpinainen ja ristivirtainen kalvosuodatus.

Aineensiirtoa kalvoprosessissa rajoittaa eniten konsentraatiopolarisaatio, eli tilanne, jossa kalvon läpäisemättömien molekyylien pitoisuus kalvon pinnan läheisyydessä kasvaa. Molekyylit tulevat kalvolle virtaavan nesteen mukana ja kertyvät kalvon pinnalle nesteen läpäistessä kalvon. Molekyylien pitoisuus kalvon pinnan läheisyydessä kasvaa syötön pitoisuutta suuremmaksi ja molekyylit diffusoituvat takaisin kohti liuoksen syöttöä. Konsentraatiopolarisaatiota ja kalvon likaantumista voidaan vähentää pitämällä erotuksen syöttövirtaus turbulenttina.

Suurimpana ongelmana kalvotekniikoissa on ollut kalvojen likaantuminen, tukkeutuminen ja kuluminen. Likaantuminen heikentää erotusprosessin tuottavuutta ja lyhentää kalvon käyttöikää (Masse ym. 2007). Kalvojen likaantuminen aiheutuu nesteen mukana olevista liukoista ja kolloidisista aineista, mm. partikkeleista, saostuvista suoloista ja orgaanisesta aineesta (Chang & Lee 1998; Rosenberger ym. 2005; Zhang ym. 2007). Kalvoja puhdistetaan pinnalle muodostuneista saostumista mm. tietyn ajan välein automaattisesti toteutettavalla vastavirtahuuhtelulla tai

kemikaalipesulla. Yksikköä voidaan myös ilmastaa likaa huuhtovan turbulenssin muodostamiseksi. On huomioitava, ettei kalvo kestä voimakasta puhdistusta ja yleensä moduulin rakenne estää mekaanisen puhdistuksen. Ristikkäisvirtaisessa suodatuksessa kalvon pinnalle muodostuu vähemmän saostumia kuin umpinaisessa ratkaisussa. Myös nesteen jakaminen kalvoille tasaisesti voi isoissa puhdistusyksiköissä tuoda haasteita.

Kiintoainepitoisen materiaalin käsittely kalvotekniikoilla vaatii yleensä kiintoaineen erotuksen esikäsitteilynä. Esikäsitteilynä voidaan käyttää esimerkiksi laskeutusta, karkeaa suodatusta tai biologista käsittelyä (Fugère ym. 2005; Masse ym. 2008). Erityisesti käänteisosmoosin toteuttaminen vaatii esikäsitteilyä, koska käsiteltävä materiaali ei saa sisältää kiintoainetta tai saostumia muodostavia suoloja (Thörneby ym. 1999).

Kalvoerotuksella pystytään poistamaan niin liukoista kuin kiintoaineessakin olevaa orgaanista ainetta, kalvotyypistä riippuen. Esimerkiksi käsiteltäessä sian lietelantaa ultrasuodatuksella saatiin erotettua kiintoaineessa olevaa COD:tä, mutta sen sijaan liukoista COD:ta ei pystytty erottamaan (Fugère ym. 2005). Käänteisosmoosilla pystytään erottamaan myös liukoista COD:tä. Kokonais-COD:n erotustehokkuus käänteisosmoosilla on ollut kaatopaikan suodosvesille jopa 99 % (Ozturk ym. 2003; Thörneby ym. 1999). Esikäsitellyn sianlannan käänteisosmoosissa permeaatin COD oli optimiolosuhteissa enää 0,1 % syötevirran COD:sta (Pieters ym. 1999).

Kalvotekniikat soveltuvat myös ravinteiden talteenottoon. Kalvoerotuksella pystytään väkevöimään ravinteet ja tuottamaan lähes puhdasta nestettä, joka voidaan tarvittaessa johtaa edelleen jätevedenkäsittelyyn. Varastoitavan, kuljetettavan ja levitettävän konsentraattijakeen käsittely helpottuu sen tilavuuden pienentyessä. Kalvoerotustekniikoilla voidaan jätevedestä erottaa kiintoainetta, nitraatteja, klorideja sekä orgaanisia komponentteja. Kiintoaineeseen sitoutuneen fosforin poisto onnistuu kalvotekniikoilla, koska kiintoaineen erotus on jo ultrasuodatuksella tehokasta (Fugère ym. 2005). Käänteisosmoosilla fosforin erotusasteeksi raakalannan mekaanisesti erotetulle nestejakeelle on saatu yli 98 % (Thörneby ym. 1999).

Myös typpeä, joka on usein liuenneessa muodossa, pystytään väkevöimään kalvotekniikoilla. On havaittu, että alhaisemmassa pH:ssa typen erotusteho on käänteisosmoosilla korkeampi kuin emäksisessä liuoksessa, sillä ammonium-ioni (NH_4^+) muodostaa vesiliuoksessa heikkoja komplekseja anionien, kuten karbonaattien kanssa. Komplekseja muodostaneet ammonium-ionit pidäytyvät erotuskalvolle tehokkaasti, kun taas yksittäiset ammonium-ionit ja pienet ammoniumhydrosidi -kompleksit läpäisevät kalvon. Typen erotus siis tehostuu pH:ta alentamalla, jolloin disosioituneen ammoniumtypen osuus kasvaa (Koyuncu ym. 2001; Masse ym. 2008). Käänteisosmoosilla päästään kokemuksen mukaan 70–98 % kokonaistypen erotukseen (Bilstad 1995; Ozturk ym. 2003). Ammonium-typen erotus on pH-riippuvainen, ja parhaimmillaan (97,5 %) eräissä kokeissa pH:ssa 7,15 (Masse ym. 2008).

Vaikka käänteisosmoosilla on huomattavia etuja muihin erotustekniikoiden nähden, rajoittaa sen käyttöä suuri pumppaukseen kohdistuva energiantarve. Toisaalta käsittely ei vaadi kemikaalilisäystä tai lämmitystä, erotus voidaan suorittaa yksivaiheisena ja erotustehokkuus on hyvä.

Kalvoerotuksen käytön haasteena raakalannan käsittelyssä on sen herkkyys kiintoaineen aiheuttamalle likaantumiselle. Lietelannan kalvokäsittelyä edeltää yleensä esikäsitteily, kuten selkeytys ja karkeampi suodatus. Tutkimuksissa sianlannan nestejakeen kalvoerotuksesta on saatu hyviä kokemuksia niin orgaanisen aineen (Pieters ym. 1999) kuin ravinteidenkin talteenotossa (Masse ym. 2007; Taulukko 13). Kuten muidenkin materiaalien käsittelyssä, suuremman huokoskoon suodatukset, kuten ultrasuodatus, poisti kiintoaineessa olevia orgaanisia yhdisteitä ja ravinteita varsin tehokkaasti. Sen sijaan liukoisen orgaanisen aineen sekä typen ja fosforin poisto ei onnistunut (Fugère ym. 2005).

Taulukko 13. Esimerkkejä sian lietalannan nestejakeen kalvosuodattuksesta.

Esikäsitely	Kalvosuodatus	Tulos	Lähde
Selkeytys, letkusuodatus	Mikrosuodatus ja käänteisosmoosi	COD: 4,6 g/l (esikäsitelty) > 3,8 g/l (mikrosuodatettu) > 0,005 g/l (permeaatti)	Pieters ym. 1999
Vakuumisuodatus, selkeytys	Ultrasuodatus	COD: 41 g/l (esikäsitelty) > 20 g/l (permeaatti)	Fugère ym. 2005
Vakuumisuodatus, nanosuodatus	Käänteisosmoosi	VFA-poisto >90 %	Masse ym. 2007

Kalvoerotusta voidaan käyttää sekä esi- että jälkikäsitteilynä biokaasuprosessille. Esikäsitteilynä kalvoerotustekniikat voisivat sopia lähinnä erittäin laimeiden raaka-aineiden väkevöintiin ennen biokaasuprosessia. Koska kalvoerotuksella on mahdollista päästä korkeisiin erotusasteisiin, jälkikäsitteilynä se ei välttämättä vaadi enää permeaatin jatkokäsitelyä. Kalvoerotus voisi sopia viimeiseksi käsitelyvaiheeksi nestejakeen käsittelyssä, permeaatti pystytään yleensä vähintäänkin johtamaan jätevedenpuhdistamolle. Samalla pystytään väkevöimään ravinteet jatkokäyttöön esimerkiksi lannoitteena.

5.5 Ultraääni

Ultraääniksi kutsutaan ääntä, jonka frekvenssi, eli taajuus, on yli 20 kHz. Ympäristötekniologiassa prosesseissa ultraääni on yleensä esikäsitely biokaasuprosessille. Tavoite on saada käsiteltävä aines enemmän ja nopeammin hajoavaksi, ja siten lisätä metaanintuottoa. Matalammilla frekvensseillä käsiteltävän materiaalin kiintoaineesta tulee helpommin hydrolysoitavaa. Voimakkaalla ultraäänikäsitteilyllä pystytään puolestaan rikkomaan soluseiniä, hajottamaan bakteeriflokkeja, hygienisoimaan ja hajottamaan yhdisteitä muodostuvilla hydroksyyliiradikaaleilla.

Ultraääni on paineaalto, joka etenee energiansa luovuttaen väliaineessa (Chu ym. 2001). Voimakkaimpana vaikutusmekanismina ultraäänikäsitteilyssä on kavitaatioksi kutsuttu ilmiö. Kavitaatioissa ultraääniaallon synnyttämänä muodostuu pieniä kuplia, kun paineen laskee alle nesteen höyrystymispaineen. Aluksi kuplat kasvavat, ja lopulta ne hajoavat saavutettuaan kriittisen kokonsa (Tiehm ym. 2001). Kun kuplia muodostuu ja hajoaa nopeasti, prosessi tuottaa suuret lämpötila- ja painegradientit (Foladori ym. 2007; Hua & Thompson 2000). Lisäksi muodostuu suuria leikkausvoimia, kun ympäröivä neste täyttää hajoavan kuplan aiemmin täyttämän tilan. Leikkausvoimat pystyvät rikkomaan polymeerien kemiallisia sidoksia liuoksessa ja hajottamaan näin bakteereiden soluseinämiä. Leikkausvoimat ovatkin vallitsevana mekanismina orgaanisen aineen liukoistamisessa (Wang ym. 2005). Ultraääni aiheuttaa myös bakteeriflokkien hajoamista, koska kuplien luhistumisen seurauksena liuoksessa esiintyy turbulenttista mikrosekoitusta (Tiehm ym. 2001; Gong 1999). Muita ultraäänien vaikutustapoja ovat voimakkaasti reagoivien vapaiden radikaalien (hydroksyyliiradikaali ·OH) muodostuminen ja tyhjiökuplissa tapahtuva pyrolyysi. Hydroksyyliiradikaalit reagoivat voimakkaasti haihtumattoman orgaanisen aineen kanssa nestefaasisa. Pyrolyysiksi kutsutussa reaktiossa kaasukupliin siirtynyt orgaaninen aine puolestaan hajoaa hapettomissa olosuhteissa lämpötilan ja paineen ollessa hetkellisesti korkeita.

Ultraäänien taajuutta (ääniaaltojen lkm/s) ja tehoa (W) muuttamalla voidaan vaikuttaa sillä saavutettaviin vaikutuksiin käsiteltävässä materiaalissa. Käsitteilyyn käytettyä energiamäärää kuvataan ominaisenergiankulutuksena (kJ/kgTS). Kun ultraäänikäsitteilyn vaikutusta orgaanisen aineen hajotukseen tutkitaan, voidaan sen tehokkuutta arvioida partikkelikoon pienentymisellä ja liukoisen COD:n määrän kasvulla. Liukoistumisella (%) kuvataan sitä, kuinka suuri osuus alun perin kiinteässä muodossa olleesta komponentista on liuennut käsitelyssä. Hajoamisaste (%) ilmoittaa

liuenneen osuuden verrattuna tilanteeseen, jossa kaikki orgaaninen liukoistettavissa oleva aine liukenisi.

Ultraäänikäsittelyn taajuus ja kesto valitaan tavoitellun tuloksen mukaan. Tavoiteltaessa korkeaa orgaanisen aineen ja solurakenteen hajoamista ja partikkelikoon pienenemistä, suhteellisen matalat taajuudet (noin 20-40 kHz) ovat osoittautuneet tehokkaimmaksi (Tiehm ym. 2001, Závacký 2009; Huan ym. 2009; Müller 2000). Pitkäkestoisen käsittelyn matalalla ominaisenergiankulutuksella on useimmissa tutkimuksissa todettu olevan liukoistamiseen sopivin käsittelytapa.

Ultraäänikäsittelyssä liukoistuu sekä orgaanista ainetta että ravinteita. Pääasiallisesti tavoitteena on yleensä liukoistaa orgaanista ainetta, ja käsittelyn onkin tutkimuksissa havaittu lisäävän liukoista COD:ta. Esimerkiksi aktiivilieteprosessin ylijäämälietteellä liukoisen COD:n liukoistuminen oli suurimmillaan 10-35 % (Tiehm ym. 2001; Bougrier ym. 2005; Salsabil ym. 2009). Kyseisissä tutkimuksissa liukoistuminen lisääntyi ominaisenergiaa kasvatettaessa. Hajoamisaste vaihteli välillä 0-24 % (Tiehm ym. 2001), 14-55 % (Bougrier ym. 2005), 7,8-47 % (Salsabil ym. 2009) käytetystä ominaisenergiasta riippuen. Ominaisenergiannostolle voi olla myös kynnyсарvo, jonka jälkeen energian nosto ei enää hajota käsiteltävää materiaalia enempää, van pikemminkin päädytään matalia energiatasoja heikompaan liukoistumiseen (Luste ym. 2011).

Solurakenteiden rikkoontuminen liukoistaa orgaanisen aineen lisäksi myös ravinteita. Esimerkiksi aktiivilietteessä typen liukoistuminen voi olla 20-40 % (Bougrier ym. 2005; Salsabil ym. 2009) ja fosforin 12 % (Salsabil ym. 2009). Aktiivilietteellä tehdyissä kokeissa havaittiin myös, ettei ultraäänikäsittely merkittävästi vaikuttanut kokonaistyppeen, vaikka iso osa siitä liukoistui. Typpi ei siis mineralisoitunut ja haihtuminen ammoniakkinä oli hyvin vähäistä. Liukoisen orgaanisen typen ja ammoniumtypen osuudet kasvoivat ominaisenergiaa nostettaessa. Vastaavasti liukenemattoman orgaanisen typen määrä väheni. Proteiinit liukoistuivat, mutta eivät täysin pilkkoutuneet (Bougrier ym. 2005).

Ennen biokaasuprosessia ultraäänikäsittelyssä keskitytään orgaanisen aineen liukoistamiseen. Tehokkaampi orgaanisen aineen hyväksikäyttö parantaa biokaasun tuotantoa ja vähentää käsitteilyjäännöksen tai ainakin sen kuiva-aineen määrää. Esikäsitteily myös stabiloi biokaasuprosessia, koska orgaaniset yhdisteet ja ravinteet ovat nopeammin käytettävissä biokaasuprosessin eri vaiheissa eikä pH laske liian alhaiseksi (Závacký 2009). Lietteestä saadaan myös rakenteeltaan helpommin kuivattavaa, joten vedenerotus jäännöksestä tehostuu (Huan ym. 2009).

Biokaasuprosessin esikäsitteilynä ultraäänikäsittelyn eräs etu on myös sen nopeus. Anaerobista hajoamista usein rajoittava hydrolyysivaihe, joka voi kestää päiviä, voidaan (osin) korvata lyhyellä ultraäänikäsittelyllä (Zhang ym. 2008). On kuitenkin muistettava, että käsittelyssä voi muodostua myös biokaasuprosessia inhiboivia yhdisteitä. Ultraäänikäsittelyä on prosessimittakaavassa käytetty puhdistamolietteille ennen biokaasuprosessia. Aktiivilietteellä tehdyissä kokeissa havaittiin orgaanisen aineen hajoamisasteen olevan suurin korkean kuiva-ainepitoisuuden (34,4 gTS/kg) lietteillä (Neis ym. 2000). Ultraäänikäsittelyn käyttö lietemäisille raaka-aineille on myös osoittautunut tutkimuskäytössä toiminnaltaan varsin luotettavaksi (Neis ym. 2000).

Lietelannan käsittelyssä ultraääntä ei tietävästi ole käytetty, mutta jossain määrin tutkittu. Biokaasuprosessin esikäsitteilynä naudän lietelantaa käsiteltiin 6000 kJ/kgTS ultraäänien ominaisenergialla. Verrattuna raakalannan metaanintuottopotentiaaliin (210 m³/kgVS_{lisätty}) samassa kokeessa ultraääni nosti potentiaalia ollen 250 m³/kgVS_{lisätty}. Myös liukoista tyyppiä vapautui ultraäänikäsittelyn aikana merkittävästi (+25 %; Luste & Luostarinen 2011).

Liukoistamisen lisäksi ultraääntä voidaan käyttää apuna perinteisessä aerobisessa jäteveden käsittelyssä. Tällöin tavoitteena on orgaanisen aineen liukoistamisen sijaan orgaanisen ja ravinnekuorman pienentäminen. Tutkimuksia aiheesta on tehty mm. kaatopaikan suotovedellä (Wang

ym. 2008). Tutkimuksessa todettiin orgaanisen aineen vähentymisen perustuvan orgaanisten yhdisteiden reagoimiseen hydroksyyliiradikaalien (-OH) kanssa. Parhaat tulokset saatiin suurilla tehoilla ja pitkillä käsittelyajoilla.

Ultraäänien käyttö jäteveden käsittelyssä edistää myös typen poistoa. Ultraäänikäsittely vähentää jäteveden ammoniumtyyppipitoisuutta. Typen vähenemä perustuu kaasukuplien sisällä tapahtuvaan pyrolyysiin. Liuoksessa oleva ammoniakki haihtuu kavitaatioissa muodostuneen kaasukuplan sisälle, jossa se reagoi hetkellisen korkean lämpötilan ja paineen alaisena alkuainetyypeksi ja vedyksi (Wang ym. 2008).

Ultraäänikäsiteltyä lietettä on mahdollista käyttää myös jätevedenkäsittelyn denitrifikaatioprosessin hiililähteenä. Liukoistettu orgaaninen aines pystyy toimimaan denitrifikaation hiililähteenä tehostaen prosessia (Müller 2000; Neczaj ym. 2007).

Ultraäänikäsitteystä voi olla hyötyä myös hygienisoinnissa. Bakteerien tuhoamisessa tulee käytetyn taajuuden ja tehon olla korkeampia kuin pelkässä materiaalin hajotuksessa biokaasukäsittelyä varten. Tutkimuksissa toimiviksi ovat osoittautuneet korkeat taajuudet, kuten 205 kHz (Hua & Thompson 2000) ja 800 kHz (Phull ym. 1997). Verrattaessa samalla taajuudella (20 kHz) mutta eri ominaisenergialla toteutettuja käsittelyjä, korkeampi ominaisenergia tuhosi bakteereja nopeammin ja tehokkaammin (Chu ym. 2001).

Ultraäänien prosessimittakaavaisella käytöllä on suuri energiantarve. On tapauskohtaisesti päätettävä, kuinka paljon kannattaa käyttää energiaa ultraäänien tuottamiseen, jotta saavutettava hyöty olisi riittävä. Käsittely ei sovellu yksinään käsittelynä materiaalille, jossa on suuria kiintoainepartikkeleita, koska se ei hajota niiden rakennetta (Závacký 2009). Kiintoainekappaleita sisältävää materiaalia käsiteltäessä ultraäänikäsittely vaatii erillisen mekaanisen esikäsitteilyn. Myös käsittelyn voimakkuuden ja keston vaikutus energiankulutukseen on merkittävä. Vaikka orgaanisen aineen liukenemisen on todettu tapahtuvan tehokkaimmin pienitehoisella pitkällä käsittelyllä, on myös esitetty, että on energiataloudellisesti edullisinta käyttää lyhyttä käsittelyaikaa suuremmalla teholla, koska kavitaatio tapahtuu ja vaikuttaa erittäin nopeasti (Grönroos ym. 2005; Zhang ym. 2008).

6 Johtopäätökset

Lannan ja muiden eloperäisten materiaalien hyödyntämiseen ja ympäristökuormituksen vähentämiseen on olemassa monia biologisia, kemiallisia ja fysikaalisia prosesseja. Käytännössä materiaalien jalostaminen käyttökelpoisiksi tuotteiksi edellyttää yleensä prosessien yhdistelyä teknologiaketjuksi. Hyödyntäminen voi perustua materiaalin fraktiointiin tai käsittelyyn biokaasuprosessissa. Monivaiheisempi yhdistelmä voisi olla esimerkiksi eloperäisen materiaalien terminen esikäsittely, biokaasukäsittely, käsittelyjäännöksen erottelu neste- ja kuivajakeeseen sekä nestejakeen typen väkevöinti strippaamalla. Erilaisia prosessiyhdistelmiä on lukuisia. Osasta prosesseista on runsaasti kokemuksia, osa on kehitysasteella. Osa soveltuu tilakohtaiseen toimintaan, osa sitä suurempiin laitoksiin. On tapauskohtaisesti arvioitava, millä prosessilla tai prosessiyhdistelmällä saavutetaan halutut tulokset.

Biologisista menetelmistä biokaasuprosessi on kiinnostuksen kohteena, koska sen avulla voidaan hyödyntää sekä eloperäisten materiaalien energiasisältö (biokaasu), kierrättää ravinteet (käsittelyjäännös) että vähentää eloperäisten materiaalien ympäristökuormitusta. Biokaasuprosessiin voidaan myös yhdistää monia muita ympäristöteknologian prosesseja esikäsittelyksi tai jatkokäsittelyksi.

Kemiallisista menetelmistä erityisesti fosforin erottaminen lannasta kiinnostaa, sillä lannan fosfori voi rajoittaa eläintuotannon kehitystä tiheän tuotannon alueilla peltopinta-alan puutteen vuoksi. Jätevedenpuhdistamoille yleisesti käytetty saostus rauta- tai alumiinisuoloilla sitoo fosforin kasveille käytännössä käyttökeltvottomaan muotoon, minkä vuoksi fosforin saostamista magnesiumpohjaisilla, fosforin käyttökelpoiseksi jättävillä kemikaaleilla kehitetään. Fosforin saostaminen/kiteyttäminen esimerkiksi struviittina voisi edesauttaa fosforin tehokasta kierrättämistä. Kemiallisista menetelmistä myös ammoniumtypen strippaus erityisesti biokaasulaitoksilla on kiinnostava mahdollisuus lopputuotteenaan lähes väkilannoitteita vastaava typpiliuos.

Fysikaalisista prosesseista mekaaninen erottelu (jakeistus) on enenevästi käytössä myös lannan käsittelyssä, kun jätevedenpuhdistamoiden lietteiden mekaanisessa veden erotuksessa sitä on käytetty jo pitkään, tosin erottumista tehostavalla polymeerilisäyksellä. Erilaisilla teknisillä ratkaisuilla päästää erilaisiin tuloksiin niin kiintoaineen kuin fosforinkin erottamisessa siten, että dekantterilingolla saavutetaan yleensä tehokkain erottelu molemmilla, kun taas esimerkiksi ruuvipuristin erottaa tehokkaasti kiintoainetta, mutta heikommin fosforia.

Uusia ympäristöteknologian prosesseja kehitetään jatkuvasti moninaisten tavoitteiden saavuttamiseksi. Esimerkiksi eloperäisten materiaalien nestejakeiden ja rejektivesien käsittelyssä perinteinen biologinen typenpoisto kuluttaa merkittävästi energiaa (ilmastus) ja kemikaaleja (pH:n säätö, hiilenlähde), minkä vuoksi vaihtoehtoiset, ammoniumtypen anaerobiseen hapettamiseen (Anammox) perustuvat menetelmät ovat yleistymässä. Anammox-prosessit vaativat merkittävästi vähemmän ilmastusta ja kemikaaleja sekä pienemmät altaat/reaktorit, jolloin myös typenpoiston ympäristökuormitus ja tilantarve pienenevät.

Käytännössä tapauskohtaisesti soveltuvin ympäristöteknologian prosessi tai prosessiyhdistelmä valitaan materiaalien, hinnan (investointi, operointi, tulot/säästöt), kokoluokan sekä tavoitteiden mukaan. Tärkeitä valintakriteereitä ovat myös prosessien energia- ja ravinnetaseet, ympäristöpäästöt ja kokonaisympäristövaikutukset sekä tuotteiden käytettävyys ja markkinat.

7 Kirjallisuus

- Abeling, U. & Seyfried, C. 1992. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite. *Water Science and Technology*, 26, 1007-1015.
- Ahn, Y.-H., Hwang, I.-S. & Min, K.-S. 2004. ANAMMOX and partial denitrification in anaerobic nitrogen removal from piggery waste. *Water Science and Technology* 49, 145-153.
- Alasuutari, S. 2008. Lietelannan kemiallinen fraktiointi. *Koneviesti* 10, 50-53.
- Alasuutari, S., Palva, R. & Pietola, L. 2008. Lietelannan kemiallinen fraktiointi: käyttö ja kannattavuus. Lietelannan kemiallinen fraktiointi: käyttö ja kannattavuus. *Maataloustieteen päivät 2008*. Suomen Maataloustieteellinen Seura. ss. 1-7.
- Altinbaş, M. 2009. Nitrogen recovery via struvite production. Teoksessa: Cervantes, F. (toim.). *Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution: Principles and Engineering*. IWA Publishing, Lontoo. ss. 239-268.
- Amon, B., Kryvoruchko, V., Amon, T. & Zechmeister-Boltenstern, S. 2006a. Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 112, 153-162.
- Amon, B., Kryvoruchko, V. & Amon, T. 2006b. Influence of different methods of covering slurry stores on greenhouse gas and ammonia emissions. *International Congress Series* 1293, 315-318.
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, W., Mayer, K. & Gruber, L. 2007. Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 118, 173-182.
- Anthonisen, A., Loehr, R., Prakasam, T. & Srinat, E. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of Water Pollution Control Federation* 48, 835-852.
- Apples, L., Degreève, J., van der Bruggen, B., Impe, J. & Dewil, R. 2010. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 101, 5743-5748.
- Babu, B.S. 2006. Perspectives on biomass gasification. IEA Bioenergy Agreement. Proceedings of the workshop; Task 33: Thermal Gasification of Biomass, Vienna, 3 May 2004, 5-7.
- Barjenbruch, M. & Kopplow, O. 2003. Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge. *Advances in Environmental Research* 7, 715-720.
- Battistoni, P. 2004. Phosphorus recovery trials in Treviso, Italy – theory, modelling and application. Teoksessa: Valsami-Jones, E. (toim.). *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*. IWA Publishing, Lontoo. ss. 428-469.
- Béline, F. & Martinez, J. 2002. Nitrogen transformations during biological aerobic treatment of pig slurry: effect of intermittent aeration on nitrous oxide emissions. *Bioresource Technology* 83, 225-228.
- Bernet, N. & Béline, F. 2009. Challenges and innovations on biological treatment of livestock effluents. *Bioresource Technology* 100, 5431-5436.
- Bilstad, T. 1995. Nitrogen separation from domestic wastewater by reverse osmosis. *Journal of Membrane Science* 102, 93-102.
- Blytt, L. 2009. The Cambi process and agriculture, a sustainable solution? Proceedings of the 14th European Biosolids and Organic Resources Conference and Exhibition, 9.-11.11.2009, Leeds, UK.
- 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.

- Bortone, G. 2009. Integrated anaerobic/aerobic biological treatment for intensive swine production. *Bioresource Technology* 100, 5424-5430.
- Bougrier, C., Carrère, H. & Delgenès, J.P. 2005. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment. *Chemical Engineering Journal* 106, 163-169.
- Bougrier, C., Delgenès, J. & Carrère, H. 2008. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal* 139, 236-244.
- Burton, C.H. & Turner, C. 2003. *Manure Management*. Silsoe Research Institute, UK. 451 s.
- Burton, C. 2007. The potential contribution of separation technologies to the management of livestock manure. *Livestock Science* 112, 208-216.
- Burton, C., Sneath, R. & Farrent, J. 1993. Emissions of nitrogen oxide gases during aerobic treatment of animal slurries. *Bioresource Technology* 45, 233-235.
- Buswell, A.M. & Neave, S.L. 1930. Laboratory studies of sludge digestion. Illinois Division of State Water Survey, Bulletin No. 30.
- Cambi 2011. Cambi™ -recycling energy. <http://www.cambi.com>. [viitattu 18.6.2011]
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D., Delgenès, J., Steyer, J. & Ferrer, I. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials* 183, 1-15.
- Carrère, H., Sialve, B. & Bernet, N. 2009. Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments. *Bioresource Technology* 100, 3690-3694.
- Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Marañón, E., García, L. & Berrueta, J. 2009. Anoxic-aerobic treatment of the liquid fraction of cattle manure. *Waste Management* 29, 761-766.
- Chang, I. & Lee, C. 1998. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system — the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. *Desalination* 120, 221-233.
- Cheung, K.C., Chu, L.M. & Wong, M.H. 1997. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water, Air & Soil Pollution* 94, 209-220.
- Christensen, M.L., Hjorth, M. & Keiding, K. 2009. Characterization of pig slurry with reference to flocculation and separation. *Water Research* 43, 773-783.
- Chu, C.P., Chang, B., Liao, G.S., Jean, D.S. & Lee, D.J. 2001. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. *Water Research* 35, 1038-1046.
- Clemens, J., Trimborn, M., Weiland, P. & Amon, B. 2006. Mitigation of greenhouse gas emissions by anaerobic digestion of cattle slurry. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 112, 171-177.
- Climent, M., Ferrer, I., del Mar Baeza, M., Artola, A., Vázquez, F. & Font, X. 2007. Effects of thermal and mechanical prepretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions. *Chemical Engineering Journal* 133, 335-342.
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. & Smit, A. 2011 (in press). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.02.032.
- Creamer, K., Chen, Y., Williams, C. & Cheng, J. 2010. Stable thermophilic anaerobic digestion of dissolved air flotation (DAF) sludge by co-digestion with swine manure. *Bioresource Technology* 101, 3020-3024.
- Daumer, M., Béline, F., Guiziou, F. & Sperandio, M. 2007. Influence of pH and biological metabolism on dissolved phosphorus during biological treatment of piggery wastewater. *Bio-systems Engineering* 96, 379-386.
- Davidsson, Å., Löfstedt, C., la Cour Jansen, J., Gruvberger, C. & Aspegren, H. 2007. Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge. *Waste Management* 28, 986-992.
- de-Bashan, L. & Bashan, Y. 2004. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research* 38, 4222-4246.

- de Sena, R., Tambosi, J., Genena, A., de F.P.M. Moreira, R., Schroder, H. & José, H. 2009. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LC-MS. *Chemical Engineering Journal* 152, 151-157.
- DONG Energy 2011. http://www.dongenergy.com/LT-CFB/Demonstration_Plant/ [viitattu 11.5.2011]
- Doyle, J. & Parsons, S. 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Research* 36, 3925–3940.
- Dumontet, S., Dinel, H. & Baloda, S.B. 1999. Pathogen reduction in sewage sludge by composting and other biological treatments: a review. *Biological Agriculture and Horticulture* 16, 409–30.
- Edström, M. 2011. Personal communication. JTI, Sweden.
- Edström, M., Nordberg, Å. & Thyselius, L. 2003. Anaerobic treatment of animal byproducts from slaughterhouses at laboratory and pilot scale. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109, 127–138.
- EEG. 2008. Act on granting priority to renewable energy sources. http://www.erneuerbare-energien.de/files/english/pdf/application/pdf/eeg_2009_en_bf.pdf [viitattu 27.5.2011]
- Einola, J.-K., Luostarinen, S., Salminen, E. & Rintala, J. 2001. Screening for an optimal combination of municipal and industrial wastes and sludges for anaerobic co-digestion. *Proceedings of 9th World Congress on Anaerobic Digestion, Part 1*. ss. 357-362.
- Epstein, E. 1997. *The science of composting*. Technomic Publishing Company, Inc., USA. 482 p.
- Fangueiro, D., Senbayran, M., Trindade, H. & Chadwick, D. 2008. Cattle slurry treatment by screw press separation and chemically enhanced settling: Effect on greenhouse gas emissions after land spreading and grass yield. *Bioresource Technology* 99, 7132-7142.
- Foladori, P., Bruni, L., Andreottola, G. & Ziglio, G. 2007. Effects of sonication on bacteria viability in wastewater treatment plants evaluated by flow cytometry--fecal indicators, wastewater and activated sludge. *Water Research* 41, 235-243.
- Fricke, K., Santen, H., Wallmann, R., Huttner, A. & Dichtl, N. 2007. Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW. *Waste Management* 27, 30-43.
- Fugère, R., Mameri, N., Gallot, J.E. & Comeau, Y. 2005. Treatment of pig farm effluents by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. 255, 225-231.
- Fux, C., Huang, D., Monti, A. & Siegrist, H. 2004. Difficulties in maintaining long-term partial nitrification of ammonium-rich sludge digester liquids in a moving-bed biofilm reactor (SMBBR). *Water Science and Technology* 49(11-12), 53-60.
- Gangagni Rao, A., Sasi Kanth Reddy, T., Surya Prakash, S., Vanajakshi, J., Joseph, J., Jetty, A., Rajashekhara Reddy, A. & Sarma, P.N. 2008. Biomethanation of poultry litter leachate in UASB reactor coupled with ammonia stripper for enhancement of overall performance. *Bioresource Technology* 99, 8679-8684.
- Gavala, H.N., Alatraste-Mondragon, F., Iranpour, R. & Ahring, B.K. 2003. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge: effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Research* 37, 4561-4572.
- Gong, C. 1999. Ultrasound induced cavitation and sonochemical effects. PhD thesis. Massachusetts Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering. USA.
- González-Fernández, C., Nieto-Diez, P.P., León-Cofreces, C. & García-Encina, P.A. 2008. Solids and nutrients removals from the liquid fraction of swine slurry through screening and flocculation treatment and influence of these on anaerobic biodegradability. *Bioresource Technology* 99, 6233-6239.
- Greaves, J., Hobbs, P., Chadwick, D. & Haygarth, P. 1999. Prospects for the recovery of phosphorus from animal manures: A review. *Environmental Technology* 20, 697-708.
- Grontmij Ltd. 2011. DEMON. sustainable and stable nitrogen removal. <http://www.grontmij.com/highlights/water-and-energy/Documents/Productsheet-DEMON-December-2010.pdf> [viitattu 30.5.2011]

- Grönroos, A., Kyllönen, H., Korpijärvi, K., Pirkonen, P., Paavola, T., Jokela, J. & Rintala, J. 2005. Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion. *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 115-120.
- Gujer, W. & Zehnder, A.B.J. 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science & Technology* 15, 127-167.
- Henze, M., Harremoës, P., LaCour Jansen, J. & Arvin, E. 1999. *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Process*, 3rd edition. Springer – Verlag Berlin and Heidelberg GMBH & CO., Heidelberg, Germany, 420 s.
- Hjorth, M. 2009. Flocculation and solid-liquid separation of animal slurry; fundamentals, control and application. PhD thesis. Faculty of Agricultural Sciences, Aarhus University / Institute of Chemical Engineering, Biotechnology and Environmental Technology, University of Southern Denmark.
- Hua, I. & Thompson, J.E. 2000. Inactivation of *Escherichia coli* by sonication at discrete ultrasonic frequencies. *Water Research* 34, 3888-3893.
- Huan, L., Yiyang, J., Mahar, R.B., Zhiyu, W. & Yongfeng, N. 2009. Effects of ultrasonic disinfection on sludge microbial activity and dewaterability. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1421-1426.
- Institut für Energetik und Umwelt gMmbH, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft & Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V. 2006. *Handreichung – Biogasgewinnung und –nutzung*. 3., überarbeitete Auflage. Gülzow, Germany.
- Jaffer, Y. & Pearce, P. 2004. Phosphorus recovery via struvite production at Slough sewage treatment works, UK – a case study. Teoksessa: Valsami-Jones, E. (toim.). *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*. IWA Publishing, Lontoo. ss. 402-427.
- Jenicek, P., Svehla, P., Zabranska, J. & Dohanyos, M. 2004. Factors affecting nitrogen removal by nitrification/denitrification. *Water Science and Technology* 49, 73-79.
- Jianlong, W. & Ning, Y. 2003. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochemistry* 39, 1223-1229.
- Järvinen, K. & Rintala, J. 1996. Full-scale mesophilic anaerobic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge: methane production characteristics. *Waste Management & Research* 14, 163-170.
- Kirton Ltd. 2011. <http://www.kirton.co.uk> [viitattu 1.8.2011]
- Klapwijk, A. & Temmink, H. 2004. Scenarios of phosphorus recovery from sewage for industrial recycling. Teoksessa: Valsami-Jones, E. (toim.). *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*. IWA Publishing, Lontoo. ss. 521-528.
- Knowles, R. 1982. Denitrification. *Microbiological Reviews* 46, 43-70.
- Koyuncu, I., Topacik, D., Turan, M., Celik, M.S. & Sarikaya, H.Z. 2001. Application of the membrane technology to control ammonia in surface water. *Water Science and Technology* 1, 117-124
- KTBL, 2010. *Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Report. 2. überarbeitete Auflage.
- Kuligowski, K. 2009. Utilization of ash from thermal gasification of pig manure as P-fertilizer and soil amendment. PhD thesis. Department of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Aalborg University.
- Kuligowski, K., Gilkes, R. J., Poulsen, T. G. & Yusiharni, B. E. 2010a. Ash from the thermal gasification of pig manure – effects on ryegrass yield, element uptake and soil properties (manuscript).
- Kuligowski, K., Poulsen, T. G., Rubæk, G. H. & Sørensen, P. 2010b. Plant-availability to barley of phosphorus in ash from thermally treated animal manure in comparison to other manure based materials and commercial fertilizers. *European Journal of Agronomy* 33, 293-303.

- Köhler, J. 2004. Phosphate recycling: regulation and economic analysis. Teoksessa: Valsami-Jones, E. (toim.). *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*. IWA Publishing, Lontoo. ss. 529-546.
- Lantec 2009. <http://www.lantecp.com/> [viitattu 15.10.2009]
- Lehtomäki, A. 2006. Biogas production from energy crops and crop residues. PhD thesis. University of Jyväskylä, Department of Biological and Environmental Science. Finland. 186 s.
- 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.
- Liao, P.H., Chen, A. & Lo, K.V. 1995. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresource Technology* 54, 17-20.
- Loyon, L., Guizou, F., Beline, F. & Peu, P. 2007. Gaseous emissions (NH₃, N₂O, CH₄ and CO₂) from the aerobic treatment of piggery slurry – Comparison with a conventional storage system. *Biosystems Engineering* 97, 472-480.
- Luostarinen, S., Luste, S. & Sillanpää, M. 2008. Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat-processing plant. *Bioresource Technology* 100, 79-85.
- Luste, S., Luostarinen, S. & Sillanpää, M. 2009. Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry. *Journal of Hazardous Materials* 164, 247-255.
- Luste, S., Vilhunen, S. & Luostarinen, S. 2011. Effect of ultrasound and addition of bacterial product on hydrolysis of by-products from the meat-processing industry. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 318-325.
- Luste, S. & Luostarinen, S. 2011 (in press). Enhanced methane production from ultrasound pre-treated and hygienized cattle slurry. *Waste Management* doi: 10.1016/j.wasman.2011.04.012
- Maekawa, T., Liao, C-M. & Feng, X-D. 1995. Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Water Research* 29, 2643-2650.
- Mangin, D. & Klein, J. 2004. Fluid dynamic concepts for a phosphate precipitation reactor design. Teoksessa: Valsami-Jones, E. (toim.). *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*. IWA Publishing, Lontoo. ss. 358-401.
- Martinez, J., Burton, C.H., Sneath, R.W. & Farrent, J.W. 1995. A Study of the potential contribution of sedimentation to aerobic treatment processes for pig slurry. *Journal of Agricultural Engineering Research* 61, 87-96.
- Masse, L., Massé, D.I. & Pellerin, Y. 2007. The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review. *Biosystems Engineering* 98, 371-380.
- Masse, L., Massé, D.I. & Pellerin, Y. 2008. The effect of pH on the separation of manure nutrients with reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 325, 914-919.
- Mata-Alvarez, J. 2003. Fundamentals of the anaerobic digestion process. –Teoksessa: Mata-Alvarez, J. (toim.) *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. Padstow, Cornwall, UK. ss. 201-228.
- McGrath, J. & Quinn, J. 2004. Biological phosphorus removal. Teoksessa: Valsami-Jones, E. (toim.). *Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications*. IWA Publishing, Lontoo. ss. 272-290.
- Melse, R. & Verdoes, N. 2005. Evaluation of four farm-scale systems for the treatment of liquid pig manure. *Biosystems Engineering* 92, 47-57.
- Metcalf & Eddy Ltd. 2003. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw Hill, Inc., Singapore, 1848 s.
- Meyer, D., Ristow, P.L. & Lie, M. 2007. Particle size and nutrient distribution in fresh dairy manure. *Applied Engineering in Agriculture* 23, 113-118.

- Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Forsten und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern. 2004. Düngung - Hinweise und Richtwerte für die landwirtschaftliche Praxis Leitfadens zur Umsetzung der Düngeverordnung. Available at: http://www.lms-lufa.de/upload/39/1254233880_20539_15327.pdf [viitattu 13.5.2011]
- Mladenovska, Z., Hartmann, H., Kvist, T., Sales-Cruz, A.M., Gani R. & Ahring, B.K. 2006. Thermal treatment of the solid fraction of manure: Impact on the biogas reactor performance and microbial community. *Water Science and Technology* 53, 59-67.
- Monteny, G. 2006. Manure processing: experiences from the Netherlands. Technical Workshop on Manure Processing. Brussels 6-7 November 2006. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/manure_processing/library?l=/presentations_speakers/12_-montenyppt/_EN_1.0_&a=d#263,3,Conclusions/statements [viitattu 15.1.2007].
- Møller, H.B., Lund, I. & Sommer, S.G. 2000. Solid-liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost. *Bioresource Technology* 74, 223-229.
- Møller, H.B., Sommer, S.G. & Ahring, B.K. 2002. Separation efficiency and particle size distribution in relation to manure type and storage conditions. *Bioresource Technology* 85, 189-196.
- Müller, J. 2000. Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment. *Water Science and Technology* 41, 123-130.
- Nardi, J., Del Nery, V., Amorim, A., dos Santos, N. & Chimenes, F. 2011. Performances of SBR, chemical-DAF and UV disinfection for poultry slaughterhouse wastewater reclamation. *Desalination* 269, 184-189.
- Ndegwa, P.M., Zhu, J. & Luo, A. 2001. Effects of solid levels and chemical additives on removal of solids and phosphorus in swine manure. *Journal of Environmental Engineering* 127, 1111-1115.
- Neczaj, E., Kacprzak, M., Lach, J. & Okoniewska, E. 2007. Effect of sonication on combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in SBR reactor. *Desalination* 204, 227-233.
- Neis, U., Nickel, K. & Tiehm, A. 2000. Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration. *Water Science and Technology* 42, 73-80.
- Nelson, N., Mikkelsen, R. & Hesterberg, D. 2003. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. *Bioresource Technology* 89, 229-236.
- Neyens, E. & Baeyens, J. 2003. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Materials B98*, 51-67.
- Obaja, D., Macé, S., Costa, J., Sans, C. & Mata-Alvarez, J. 2003. Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology* 87, 103-111.
- Ozturk, I., Altinbas, M., Koyuncu, I., Arıkan, O. & Gomec-Yangin, C. 2003. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. *Waste Management* 23, 441-446.
- Paavola, T. & Rintala, J. 2006. Effect of hygienisation (1 hour at 70 °C) on methane production of manure, biowaste and sewage sludge. *Proceedings-CD Venice 2006, Biomass and Waste to Energy Symposium, 29.11.- 1.12.2006, Venetsia, Italia.*
- Paavola, T., Syväsalu, E. & Rintala, J. 2006. Co-digestion of manure and biowaste according to the EC animal by-products regulation and Finnish national regulations. *Water Science and Technology* 53, 223-231.
- Parsons, S. & Berry, T-A. 2004. Chemical phosphorus removal. *Teoksessa: Valsami-Jones, E. (toim.). Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications. IWA Publishing, Lontoo. ss. 260-271.*
- Paques Ltd. 2011. ANAMMOX. http://www.paques.nl/en/anammox_nitrogen_removal [viitattu 30.5.2011]

- Pavlostathis, S.G. & Giraldo-Gomez, E. 1991. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Control* 21, 411-490.
- Persson, M. 2006. Biogas upgrading and utilization as vehicle fuel. Swedish Gas Center. Ramiran conference. http://www.ramiran.net/doc07/Biogas%20III/Margareta_Persson.pdf [viitattu 27.5.2011].
- Petersson, A. & Wellinger, A. 2009. Biogas upgrading technologies – developments and innovations. IEA Bioenergy Task 37 – Energy from biogas and landfill gas. Impressum. <http://www.iea-biogas.net> [viitattu 27.5.2011].
- Phull, S.S., Newman, A.P., Lorimer, J.P., Pollet, B. & Mason, T.J. 1997. The development and evaluation of ultrasound in the biocidal treatment of water. *Ultrasonics Sonochemistry* 4, 157-164.
- Piekema, P. 2004. The case study of a phosphorus recovery sewage treatment plant at Geestmerambacht, Holland – design and operation. Teoksessa: Valsami-Jones, E. (toim.). Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications. IWA Publishing, Lontoo. ss. 470-495.
- Pieters, J.G., Neukermans, G.G.J. & Colanbeen, M.B.A. 1999. Farm-scale Membrane Filtration of Sow Slurry. *Journal of Agricultural Engineering Research* 73, 403-409.
- Pietola, L., Alasuutari, S. & Palva, R. 2008. Lietelannan kemiallinen fraktiointi: fosforin saostaminen. Lietelannan kemiallinen fraktiointi: fosforin saostaminen. Maataloustieteen päivät 2008. Suomen Maataloustieteellinen Seura. ss. 1-6.
- Pollice, A., Tandoi, V. & Lestingi, C. 2002. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Research* 36, 2541-2646.
- Phull, S.S., Newman, A.P., Lorimer, J.P., Pollet, B. & Mason, T.J. 1997. The development and evaluation of ultrasound in the biocidal treatment of water. *Ultrasonics Sonochemistry* 4, 157-164.
- Rosenberger, S., Evenblij, H., te Poele, S., Wintgens, T. & Laabs, C. 2005. The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes—six case studies of different European research groups. *Journal of Membrane Science* 263, 113-126.
- Rubio, J., Souza, M. & Smith, R. 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering* 15, 139-155.
- 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, 727-735.
- Salminen, E. & Rintala, J. 2002. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste – a review. *Bioresource Technology* 83, 13-26.
- Salo, T., Ylivainio, K., Partanen, K., Rinne, M., Nousiainen, J., Kapuinen, P., Esala, M., Peltonen, S. & Valaja, J. 2011. Lannan lannoituskäytön kehittäminen ja ravinteiden tehokas käyttö. Teoksessa: Luostarinen, S. Logrén, J., Grönroos, J., Lehtonen, H., Paavola, T., Rankinen, K., Rintala, J., Salo, T., Ylivainio, K. & Järvenpää, M. (toim.) Lannan kestävä hyödyntäminen – HYÖTYLANTA-tutkimusohjelman loppuraportti. MTT. ss. 17-40.
- Salsabil, M., Laurent, J., Casellas, M. & Dagot, C. 2010. Techno-economic evaluation of thermal treatment, ozonation and sonication for the reduction of wastewater biomass volume before aerobic or anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials* 174, 323-333.
- Salsabil, M.R., Prorot, A., Casellas, M. & Dagot, C. 2009. Pre-treatment of activated sludge: Effect of sonication on aerobic and anaerobic digestibility. *Chemical Engineering Journal* 148, 327-335.
- Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Gijs Kuenen, J., Jetten, M. & Strous, M. 2003. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Reviews* 27, 481-492.
- Schieder, D., Schneider, R. & Bischof, F. 2000. Thermal hydrolysis (TDH) as a pretreatment method for the digestion of organic waste. *Water Science and Technology* 41, 181-187.

- Seppälä, M., Paavola, T., Lehtomäki, A. & Rintala, J. 2009. Biogas production from boreal herbaceous grasses – specific methane yield and methane yield per hectare. *Bioresource Technology* 100, 2952-2958.
- Shivaraman, N. & Shivaraman, G. 2003. Anammox – A novel microbial process for ammonium removal. *Current Science* 84, 1507-1508.
- Skiadas, I., Gavala, H., Lu, J. & Ahring, B. 2004. Thermal pre-treatment of primary and secondary sludge at 70 °C prior to anaerobic digestion. *Proceedings of the 10th World Congress, Anaerobic Digestion 2004. Anaerobic bioconversion. Answer for sustainability, vol. 2, 1121-1124. 29.8.- 2.9.2004, Montreal, Kanada.*
- Sneath, R.W. 1988. The effects of removing solids from aerobically treated piggery slurry on the VFA levels during storage. *Biological Wastes* 26, 175-188.
- Srinath, E.G. & Loehr, R.C. 1974. Ammonia Desorption by Diffused Aeration, *Journal of Water Pollution Control Federation* 46, 1939-1957.
- Steén, I. 2004. Phosphorus recovery in the context of industrial use. *Teoksessa: Valsami-Jones, E. (toim.). Phosphorus in Environmental Technologies: Principles and Applications. IWA Publishing, Lontoo. ss. 339-357.*
- Steineck, S., Gustafson, G., Andersson, A., Tersmeden, M. & Bergström J. 1999. Plant nutrients and trace elements in livestock wastes in Sweden. *Naturvårdsverket, Rapport 5111, Sweden.*
- Stoholm, P., Ahrenfeldt, J., Henriksen, U., Gómez, A., Krogh, J., Nielsen, G. R. & Sander, B. 2008. The Low Temperature CFB Gasifier – 500 kW test on biogas fiber residue. *Proceedings of the 16th European Biomass Conference, 2-6 June, Valencia, Spain.*
- Strous, M., Heijnen, J., Kuenen, J. & Jetten, M. 1998. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Applied Microbiological Biotechnology* 50, 589-596.
- Thörneby, L., Persson, K. & Trägårdh, G. 1999. Treatment of Liquid Effluents from Dairy Cattle and Pigs using Reverse Osmosis. *Journal of Agricultural Engineering Research* 73, 159-170.
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M. & Neis, U. 2001. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Research* 35, 2003-2009.
- Tilche, A., Bacilieri, E., Bortone, G., Malaspina, F., Piccinini, S. & Stante, L. 1999. Biological phosphorus and nitrogen removal in a full scale sequencing batch reactor treating piggery wastewater. *Water Science and Technology* 40, 199-206.
- van der Star, W.R.L., Abma, W.R., Blommers, D., Mulder, J.-W., Tokutomi, T., Strous, M., Piccioreanu, C. & van Loosdrecht, M.C.M. 2007. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. *Water Research* 41, 4149-4163.
- Vanotti, M.B. & Hunt, P.G. 1999. Solids and nutrient removal from flushed swine manure using polyacrylamides. *Transactions of the ASAE* 42, 1833-1840.
- Vanotti, M.B., Rashash, D.M.C. & Hunt, P.G. 2002. Solid-liquid separation of flushed swine manure with PAM: effect of wastewater strength. *Transactions of the ASAE* 45, 1959-1969.
- Vázquez-Padín, J.R., Fernández, I., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L. & Méndez, R. 2009. The ANAMMOX process. *Teoksessa: Cervantes, F.J. (toim.) Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution – Principles and Engineering. Integrated Environmental technology Series. IWA Publishing, UK. ss. 67-91.*
- Vlyssides, A. & Karlis, P. 2004. Thermal-alkaline solubilisation of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 91, 201-206.
- Wang, F., Wang, Y. & Ji, M. 2005. Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration. *Journal of Hazardous Materials* 123, 145-150.
- Wang, S., Wu, X., Wang, Y., Li, Q. & Tao, M. 2008. Removal of organic matter and ammonia nitrogen from landfill leachate by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 933-937.
- Weiland, P. 2003. Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109, 263-274.

- Závacký, M. 2009. Biogas production enhancement by ultrasonic disintegration of biomass. <http://stc.fs.cvut.cz/History/2009/Papers/pdf/ZavackyMartin-306634.pdf> [viitattu 15.10.2009]
- Zhang, G., Zhang, P., Yang, J. & Liu, H. 2008. Energy-efficient sludge sonication: Power and sludge characteristics. *Bioresource Technology* 99, 9029-9031.
- Zhang, J., Padmasiri, S.I., Fitch, M., Norddahl, B., Raskin, L. & Morgenroth, E. 2007. Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor. *Desalination*. 207, 153-166.
- Zhang, S., Zhu, J., King, J. & Li, W. 2006. A two-step fed SBR for treating swine manure. *Process Biochemistry* 41, 892-900.
- Zhang, R.H. & Westerman, P.W. 1997. Solid-liquid separation of animal manure for odour control and nutrient management. *Applied Engineering in Agriculture* 13, 657-664.
- Zhu, J., Zhang, Z. & Miller, C. 2006. A laboratory scale sequencing batch reactor with the addition of acetate to remove nutrient and organic matter in pig slurry. *Biosystems Engineering* 93, 437-446.

MTT TEKEE TIETEESTÄ ELINVOIMAA

MTT RAPORTTI 27

www.mtt.fi/julkaisut

MTT Raportti -verkkojulkaisusarjassa julkaistaan maatalous- ja elintarviketutkimusta sekä maatalouden ympäristötutkimusta käsitteleviä tutkimusraportteja. Lukijoille tarjotaan tietoa MTT:n kaikilta tutkimusaloilta eli biologiasta, teknologiasta ja taloudesta.

MTT, 31600 Jokioinen.

Puh. (03) 4188 2327, sähköposti julkaisut@mtt.fi

