



Lietteen roolin vahvistaminen kiertotaloudessa –

innovatiivinen hyötykäyttö vedenkäsittelyssä,
akkumateriaaleissa ja 3D-tulostuksessa

Vuokko Malk & Janne Junninen (toim.)

Vuokko Malk & Janne Junninen (toim.)

Lietteen roolin vahvistaminen kiertotaloudessa –

innovatiivinen hyötykäyttö
vedenkäsittelyssä, akkumateriaaleissa
ja 3D-tulostuksessa



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



XAMK KEHITTÄÄ 232

KAAKKOIS-SUOMEN AMMATTIKORKEAKOULU
MIKKELI 2023



Lietteen roolin vahvistaminen kiertotaloudessa – innovatiivinen hyötykäyttö vedenkäsittelyssä, akkumateriaaleissa ja 3D-tulostuksessa -hankkeessa keskityttiin jätevesilietteen mahdollisuuksiin kriittisten raaka-aineiden lähteenä. Tavoitteena oli kehittää uusi kokonaisvaltainen lietteenkäsittelymenetelmä ja tuotteistamiskonsepti, jossa lietteestä otetaan talteen ravinteet, metallit sekä hiili. Tutkimus koostui uuden lietteenkäsittelymenetelmän kehittämisestä, ravinteiden, epäorgaanisten komponenttien ja orgaanisen jakeen tehokkaasta erottamisesta ja hiilen jalostamisesta korkean jalostusasteen tuotteiksi akkuihin, vedenkäsittelyyn ja 3D-tulostukseen. Hankkeen toteuttajat olivat LUT-yliopisto ja Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu. Toteutusaika oli 1.3.2022 – 31.12.2023. Hanketta rahoitti Etelä-Savon maakuntaliitto Euroopan aluekehitysrahastosta.

© Tekijät ja Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu
Kannen kuva: Manu Eloaho
Taitto: Grano Oy
ISBN: 978-952-344-566-6 (PDF)
ISSN: 2489-3102 (verkko)

julkaisut@xamk.fi

LUKIJALLE

Lietteen roolin vahvistaminen kiertotaloudessa – innovatiivinen hyötykäyttö vedenkäsittelyssä, akkumateriaaleissa ja 3D-tulostuksessa -hankkeen päätoteuttajana toimi Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto (LUT) ja osatoteuttajana Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu (Xamk). LUT-yliopistossa hankkeen projektipäällikkönä toimi DI Olga Pastushok ja projektitutkijoina TkT Jannatul Rumki (touko–joulukuu 2022), DI-opiskelija Hemanta Timilsina (huhti–lokakuu 2022) sekä DI Sayedjalal Razavizadeh (kesä–joulukuu 2023). Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun osuudessa hankkeen projektipäällikkönä toimi FM Vuokko Malk ja projektitutkijana Janne Junninen.

Hankkeiden vastuullisena johtajana Xamkissa toimi Metsä, ympäristö ja energia -vahuusalan tutkimusjohtaja Lasse Pulkkinen, hankkeen yhteyshenkilönä Metsä, ympäristö ja energia -vahuusalan tutkimusryhmäpäällikkö, TkT Hanne Soininen ja hankeasiantuntijana Hanna-Maija Penttinen. Hanketyön etenemistä ohjasi ja valvoi ohjausryhmä, johon kuuluivat ympäristönsuojelun asiantuntija Esa Rouvinen Etelä-Savon ELY-keskuksesta, EcoSairilan alueen koordinaattori Panu Jouhkimo Mikkelin kehitysyritys Miksei Oy:stä, vientipäällikkö Hannu Salmi Soil Care Oy:stä, vanhempi tutkija Henrika Granbohm ja tutkija Saija Rantanen Kemira Oy:stä, toimitusjohtaja Jarkko Lohilahti ja operatiivinen johtaja Aija Jokilampi Maker 3D Oy:stä, toimitusjohtaja Jaakko Kunttonen Nanopar Oy:stä, toiminnanjohtaja Charlotta Liukas Carbo Culture Oy:stä, tutkimusryhmäpäällikkö Hanne Soininen Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulusta sekä professori Eveliina Repo LUT-yliopistosta.

Hankkeen ohjausryhmässä rahoittajan edustajana toimi aluekehityspäällikkö Anne Kokkonen Etelä-Savon maakuntaliitosta. Hanketoimijat kiittävät hankkeen rahoittajia kehittämistyön mahdollistamisesta sekä muita hankkeeseen osallistuneita aktiivisesta osallistumisesta hanketyöhön.

Mikkelissä 21.12.2023

Tekijät

TIIVISTELMÄ

Jätevesiliete sisältää runsaasti ravinteita ja alkuaineita, joita voitaisiin hyödyntää nykyistä tehokkaammin kiertotaloudessa. Toisaalta jätevesiliete sisältää myös haitta-aineita ja sen sisältämät ravinteet ovat heikosti kasvien hyödynnettävissä, minkä vuoksi talteenotto- ja kierrätystekniikoita on kehitettävä edelleen turvallisten ja toimivien lannoitevalmistusten tuottamiseksi. Tehokkaammalla ravinteiden kierrätyksellä voidaan korvata yhä enemmän mineraalilannoitteita. Ravinteiden lisäksi jätevesilietteestä voidaan ottaa talteen myös metalleja ja lietteen sisältämä orgaaninen aines voidaan jalostaa hiilituotteiksi.

Lietteen roolin vahvistaminen kiertotaloudessa – innovatiivinen hyötykäyttö vedenkäsittelyssä, akkumateriaaleissa ja 3D-tulostuksessa -hankkeessa keskityttiin jätevesilietteen mahdollisuuksiin kriittisten raaka-aineiden lähteenä. Jätevesilietteen rejektivedestä, kuivajakeesta ja mädätteestä analysoitiin ravinne- ja metallipitoisuudet. Fosfori ja metallit jakaantuivat pääosin lietteen kiintoaineeseen ja korkeimmat pitoisuudet havaittiin mädätteessä. Hankkeen aikana löydettiin optimaalinen menetelmä, jolla saatiin jätevesilietteen sisältämät metallit ja fosfori liukoiseen, käsiteltävään muotoon. Fosforia onnistuttiin saostamaan struviittina jätevesilietteen kuivajakeesta ja mädätteestä. Lisäksi raudan ja alumiinin saostus mädätteestä onnistui hyvin. Saostettujen tuotteiden puhtautta ja saantoa voitaisiin optimoida edelleen.

Lietteen sisältämästä orgaanisesta aineksesta valmistettiin korkealaatuista hiilimateriaalia, joka osoitti lupaavia ominaisuuksia sekä elektrodi- että adsorptiosovelluksissa. Lietepohjaisella aktiivihiehellä todettiin erinomaiset adsorptio-ominaisuudet erityisesti lääkeaineille, mutta ravinteiden tehokkaampaa adsorptiota varten aktiivihieiltä tulisi vielä jatkojalostaa. Jätevesilietteestä valmistetun hiilen todettiin soveltuvan myös akkumateriaaleihin. Materiaalia lisäävällä valmistustekniikalla valmistettujen suodattimien mahdollisuuksia tutkittiin vedenpuhdistuksessa. Aktiivihieiltä sisältävästä filamentista 3D-tulostettiin suodattimia ja muovisia suodatinkappaleita pinnoitettiin hiilimateriaaleilla onnistuneesti.

Hankkeessa onnistuttiin siis kehittämään kokonaisvaltainen lietteenkäsittelymenetelmä, jossa jätevesilietteestä otettiin talteen sekä fosfori, metalleja että hiili. Käsittelymenetelmän kehittäminen ja kaupallistaminen täyden mittakaavan prosessiksi vaatii kuitenkin edelleen pitkäjänteistä tutkimus- ja kehitystyötä.

Asiasanat: Kiertotalous, jätevesiliete, ravinteet, metallit, aktiivihieili, adsorptio, materiaalia lisäävä valmistus, 3D-tulostus, elektrodit, vedenpuhdistus

ABSTRACT

Sewage sludge contains many nutrients and elements that could be used more efficiently than they presently are, within a circular economy. The current challenges, including harmful substances and poorly available nutrients for plants, limit the full utilization of sludge. Effective nutrient recovery methods are required to transform nutrients in sewage sludge into safe fertilizing products, which will allow the replacement of more mineral fertilizers in the future. Further, metals can also be recovered from sewage sludge, and the organic matter in the sludge can be processed into carbon products.

‘Empowering the role of sludge in circular economy via new applications in water treatment, batteries and 3D-printing’ project focused on the possibilities of sewage sludge as a source of critical raw materials. Nutrient and metal concentrations in the sewage sludge’s reject water, dry fraction, and digestate were analyzed. Phosphorus and metals were mainly distributed in the solid matter of the sludge, and the highest concentrations were found in the digestate. During the project, an optimal method for sewage sludge was found, making the metal and phosphorus-containing parts soluble and treatable. Phosphorus was successfully precipitated as struvite from the dry fraction and digestate, and the precipitation of iron and aluminum from the digestate was also successful. The purity and yield of the precipitated products could be further optimized.

Organic matter in the sludge was used to produce a high-quality carbon material that showed promising properties in electrode and adsorption applications. Sludge-derived activated carbon was found to have excellent adsorption properties, especially for pharmaceutical substances. However, further refinement and treatment of activated carbon is needed for more efficient nutrient adsorption. The results showed that activated carbon from sewage sludge is suitable for energy storage systems and as an additive for 3D filaments. The possibilities of additively manufactured filters were investigated in water purification. Filters were 3D-printed from a filament containing activated carbon, and plastic filter components were coated with carbon materials successfully.

In conclusion, the project succeeded in developing a comprehensive sludge treatment method in which phosphorus, metals, and carbon were recovered from sewage sludge. However, the development and commercialization of the method into a full-scale process still require further research and development work.

Keywords: circular economy, sewage sludge, nutrients, metals, activated carbon, adsorption, additive manufacturing, 3D-printing, electrodes, water purification

KIRJOITTAJAT

JANNE JUNNINEN

FM-opiskelija, tutkimusapulainen

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

EKATERINA LAAKSO

TkT, Tutkijaopettaja

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

VUOKKO MALK

FM, TKI-asiantuntija

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

OLGA PASTUSHOK

DI, projektitutkija

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

SAYEDJALAL RAZAVIZADEH

DI, nuorempi tutkimusapulainen

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

EVELIINA REPO

professori, TkT

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

JANNATUL RUMKY

TkT, projektitutkija

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

HANNE SOININEN

TkT, tutkimusryhmäpäällikkö

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

HEMANTA TIMILSINA

DI, tutkimusapulainen

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

SISÄLTÖ

| | |
|--|----|
| LUKIJALLE | 5 |
| TIIVISTELMÄ..... | 6 |
| ABSTRACT..... | 7 |
| KIRJOITTAJAT | 8 |
| KOHTI KOKONAISVALTAISTA JÄTEVESILIIETTEEN KÄSITTELYÄ..... | 10 |
| Vuokko Malk & Janne Junninen & Olga Pastushok & Eveliina Repo & Hanne Soininen | |
| PHOSPHORUS RECOVERY FROM SEWAGE SLUDGE AND UTILIZATION OF SEWAGE SLUDGE RESIDUE IN ENERGY STORAGE SYSTEMS | 16 |
| Olga Pastushok & Hemanta Timilsina & Jannatul Rumky & Ekaterina Laakso & Eveliina Repo | |
| JÄTEVESILIIETTEEN JA MÄDÄTTEEN SISÄLTÄMÄT RAVINTEET JA METALLIT | 32 |
| Vuokko Malk & Janne Junninen | |
| FOSFORIN, RAUDAN JA ALUMIININ TALTEENOTTO JÄTEVESILIIETTEEN MÄDÄTTEESTÄ | 44 |
| Janne Junninen & Vuokko Malk | |
| LIETEPOHJAISEN AKTIIVIHIILEN ADSORPTIOKYKY VEDENPUHDISTUKSESSA | 62 |
| Vuokko Malk & Janne Junninen & Olga Pastushok & Sayedjalal Razavizadeh & Ekaterina Laakso & Eveliina Repo | |
| LISÄÄVÄLLÄ VALMISTUSTEKNIIKALLA VALMISTETUT SUODATTIMET VEDENPUHDISTUKSESSA | 80 |
| Janne Junninen & Vuokko Malk | |

KOHTI KOKONAISVALTAISTA JÄTEVESILIETTEEN KÄSITTELYÄ

Vuokko Malk & Janne Junninen & Olga Pastushok & Eveliina Repo
& Hanne Soininen

Lietteen roolin vahvistaminen kiertotaloudessa – innovatiivinen hyötykäyttö vedenkäsittelyssä, akkumateriaaleissa ja 3D-tulostuksessa -hankkeessa keskityttiin jätevesilietteen mahdollisuuksiin kriittisten raaka-aineiden lähteenä. Tavoitteena oli kehittää uusi kokonaisvaltainen lietteenkäsittelymenetelmä ja tuotteistamiskonsepti, jossa lietteestä otetaan talteen ravinteet, metallit sekä hiili. Tutkimus koostui uuden lietteenkäsittelymenetelmän kehittämisestä, ravinteiden, epäorgaanisten komponenttien ja orgaanisen jakeen tehokkaasta erottamisesta ja hiilen jalostamisesta korkean jalostusasteen tuotteiksi akkuihin, vedenkäsittelyyn ja 3D-tulostukseen. Hankkeen toteuttajat olivat LUT-yliopisto ja Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu. Toteutusaika oli 1.3.2022–31.12.2023. Hanketta rahoitti Etelä-Savon maakuntaliitto Euroopan aluekehitysrahastosta.

Lietteen rooli osana kiertotaloutta

Suomessa puhdistamolietettä syntyy vuosittain noin miljoona tonnia. Suurin osa (lähes 80 %) lietteestä käsitellään biokaasulaitoksissa. Kaikesta käsitellystä lietteestä maataloudessa hyödynnetään noin 47 prosenttia ja viherrakentamisessa noin 40–45 prosenttia. Vuosina 2019–2020 kaikkiaan yli 90 prosenttia lietteestä meni hyötykäyttöön, ja loput varastoitiin tai poltettiin. (Vesilaitosyhdistys 2021)

Vaikka jätevesilietettä hyödynnetään nykyisinkin biokaasuna, viherrakentamisessa ja maataloudessa, on lietteen kiertotaloutta edelleen tarve tehostaa. Lietteen sisältämät haitta-aineet rajoittavat lietteen hyödyntämistä maataloudessa, eivätkä ravinteet ole kasveille helpokäyttöisessä muodossa (Lehtoranta 2021).

Ravinteiden tehokkaaseen talteenottoon ja hyödyntämiseen tarvitaan menetelmiä, joilla jätevesilietteen sisältämät ravinteet voidaan jalostaa turvallisiksi ja toimiviksi lannoite-tuotteiksi. Menetelmiä on kehitetty eri puolilla maailmaa, mutta varsinaista läpimurtoa yhä odotellaan. Ravinteiden talteenotto ei ole vielä kovin kannattavaa liiketoiminnallisesti ilman tukea ja ennustettavan pitkäkestoisen markkinanäkymän luontia lainsäädännön keinoin. (Ramboll Finland Oy 2023) Kuitenkin esimerkiksi fosfori on uusiutumaton luon-

nonvara, jonka varannot ehtyvät, ja epävakassa maailmantilanteessa mineraalilannoitteiden hinnat ovat jo nousseet voimakkaasti. Näin ollen kierrätyslannoitteiden merkitys korostuu tulevaisuudessa.

Ravinteiden lisäksi jätevesiliete sisältää monia metalleja ja alkuaineita, joita voitaisiin hyödyntää kiertotaloudessa. Esimerkiksi Suomessa jätevedenpuhdistamoilla yleisesti käytössä olevassa kemiallisessa fosforin poistossa käytetään rauta- ja alumiiniyhdisteitä saostuskemikaaleina, jotka nykyisessä prosessissa päätyvät jätevesilietteeseen. Talteenottamalla ja palauttamalla nämä metallit puhdistusprosessiin tai hyödyntämällä muissa käyttökohteissa säästettäisiin neitseellisten kemikaalien tarvetta.

Jätevesiliete sisältää myös runsaasti orgaanista hiiltä, jota voidaan hyödyntää maanparannuksessa. Toisaalta hiilijakeessa piilee valtava potentiaali myös korkeamman jalostusasteen tuotteissa. Hiilijakeesta on mahdollista jalostaa tuotteita esimerkiksi materiaalia lisäävään valmistukseen, akkuteollisuuteen ja adsorptioon.

Nykyiset lietteenkäsittelymenetelmät eivät hyödynnä vielä lietteen koko potentiaalia raaka-aineena. Menetelmäkehitystyötä tarvitaan vielä yksittäisissä talteenottotekniikoissa ja tuotteiden jatkojalostamisessa. Samalla on tärkeä katsoa kokonaisuutta ja kehittää kokonaisvaltaista käsittelyä, jossa lietteestä saadaan samanaikaisesti hyödynnettyä kaikkien sisältämät arvokkaat aineet ja menetelmien rinnakkaisesta hyödyntämisestä saadaan synergiaetuja.

Laboratoriokokeita fosforin ja metallien talteenottoon

Fosfori ja metallit ovat jätevesilietteessä tyypillisesti tiukasti sitoutuneena kiintoaineseen. Märkäkemiallisessa talteenotto-prosessissa fosfori pitää saada ensin liukoiseen muotoon. Liete-hankkeessa analysoitiin ravinteiden ja metallien pitoisuuksia lietteen kuivajakeessa, rejektivedessä ja mädätteessä. LUT-yliopisto testasi ja optimoi menetelmiä lietteen epäorgaanisen ja orgaanisen jakeen erottamiseksi ja epäorgaanisten komponenttien, kuten fosforin ja metallien, saattamiseksi liukoiseen muotoon talteenottoa varten. Sekä LUT-yliopisto että Xamk tekivät laboratoriomittakaavan talteenottokokeita, joissa fosfori saostettiin struviittina. LUT-yliopisto teki saostusta lietteen kuivajakeesta ja Xamk biokaasulaitoksen mädätteestä. Lisäksi Xamk saosti mädätteestä rautaa ja alumiinia. Saostuskokeet onnistuivat, joskin lopputuotteiden puhtautta voitaisiin edelleen parantaa.

Lietteestä aktiivihiiltä materiaalia lisäävään valmistukseen, akkumateriaaleihin ja veden suodatukseen

LUT-yliopisto valmisti lietteen orgaanisesta jakeesta aktiivihiiltä. Fosforin ja metallien talteenoton jälkeen jätevesilietteestä jäänyt kiinteä jäännös pyrolysoitiin ja sen sähkökemiallisia ominaisuuksia testattiin. Saadut tulokset osoittivat jätevesilietteestä valmistetun hiilen soveltuvan hyvin elektrodeiksi energian varastointijärjestelmiin. Lisäksi lietteestä valmistetulla aktiivihiilellä tehtiin adsorptiokokeita. Kokeet osoittivat, että hiilellä oli erinomainen adsorptiokyky lääkeaineille ja joillekin metalleille, joten sillä on lupaavia sovel-luskohteita myös esimerkiksi jäte- ja hulevesien käsittelyssä.

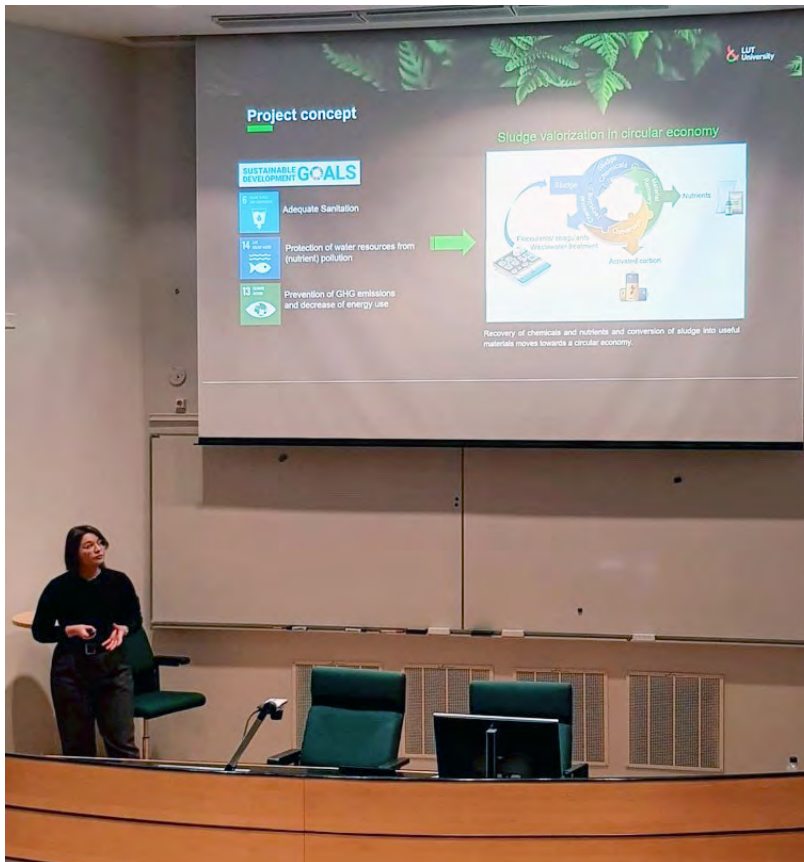
Xamk selvitti myös materiaalia lisäävällä valmistustekniikalla valmistettujen suodattimien mahdollisuuksia vesien puhdistuksessa (kuva 1). 3D-tulostus mahdollistaa monimutkais-tenkin huokosrakenteiden tulostamisen. Xamkin kokeissa PLA- ja ABS-muoveista tu-lostettuja suodatinkappaleita pinnoitettiin hiilimateriaaleilla adsorptio-ominaisuuksien lisäämiseksi. Lisäksi LUT-yliopisto valmisti aktiivihiiltä sisältävää filamenttia, jota onnis-tuttiin 3D-tulostamaan suodattimeksi.



Kuva 1. Adsorptiokokeiden toteutusta laboratoriossa jätevesilietteestä valmistetulla aktiivihiilellä (kuva Janne Junninen).

Yhteistyötä yritysten ja asiantuntijoiden kanssa

Jätevesilietteen käsittely ja lietteen hyödyntäminen kiertotaloudessa on haastava mutta erittäin tärkeä ja mielenkiintoinen tutkimusaihe, joka vaatii niin tutkimuslaitosten, yritysten, viranomaisten kuin muidenkin asiantuntijoiden yhteistyötä. Liete-hankkeen työtä ohjasi ohjausryhmä, jossa oli edustajia Etelä-Savon maakuntaliitosta, Etelä-Savon ELY-keskuksesta, Mikkelin kehitysyritys Miksei Oy:stä, Kemira Oy:stä, Maker3D Oy:stä, Nanopar Oy:stä, Carbo Culture Oy:stä, Xamkista sekä LUT-yliopistosta. Tutkimussuunnitelmia ja -tuloksia esiteltiin ohjausryhmälle, ja ohjausryhmä vieraili LUT-yliopiston ja Xamkin laboratorioissa sekä Mikkelin jätevedenpuhdistamolla. Hankkeessa tehtiin myös yhteistyötä Blue Economy Mikkeli (BEM) -klusterin kanssa. Hankkeen tuloksia esiteltiin muun muassa Xamkin Ympäristöturvallisuuden tutkimusryhmän avauksia -webinaarissa 25.4.2023, Ympäristöturvallisuutta ja vesiteknologiaa edistämässä -webinaarissa 22.11.2023 sekä LUT – Ihan Mikkelistä! -seminaarissa 29.11.2023. LUT-yliopiston ja Xamkin välillä tehtiin tiivistä tiedonvaihtoa, ja molempien toteuttajien tulokset täydentävät hyvin toisiaan. Hankkeen tulokset on koottu tämän julkaisun artikkeleihin.



Kuva 2. Projektitutkija Olga Pastushok esittelee hanketta LUT – Ihan Mikkelistä! -seminaarissa 29.11.2023. (kuva Mirka Viitala, LUT)

Liete-hanke mahdollisti ottamaan askelen eteenpäin kokonaisvaltaisen lietteenkäsittelyn kehityksessä. Fosforin, raudan ja alumiinin talteenotossa onnistuttiin ja hiilijakeesta valmistettiin korkealaatuista hiilimateriaalia, joka osoitti lupaavia ominaisuuksia sekä elektrodien adsorptiosovelluksissa. Toisaalta hanke nosti esiin myös uusia tutkimustarpeita. Talteenottoteknologioiden kehittäminen ja kaupallistaminen vaativat pitkäjänteistä tutkimus- ja kehitystyötä ja lisäksi myös kiertotaloutta tukevaa lainsäädäntöä ja ohjauskeinoja, jolloin talteenotosta ja kierrätystuotteista saadaan tulevaisuudessa taloudellisesti kannattavia täyden mittakaavan prosesseja.

LÄHTEET

Lehtoranta, S., Malila, R., Fjäder, P., Laukka, V., Mustajoki, J. & Äystö, L. 2021. Jätevesien ravinteet kiertoon turvallisesti ja tehokkaasti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 18/2021. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/items/d899fb77-1a51-460e-8ee7-9f45441cea91>

Ramboll Finland Oy 2023. Yhdyskuntien jätevesien ravinteiden talteenoton menetelmäselvitys raportti. 28.04.2023. Toimeksiantaja Ympäristöministeriö. Saatavissa: https://ym.fi/documents/1410903/73050749/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf/07a08a7f-713b-3160-2534-fa65c8d-65f6c/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf?t=1683646440065

Vesilaitosyhdistys 2021. Yhdyskuntalietteen käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus vuosilta 2019–2020. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 71. Helsinki 2021. Saatavilla: https://www.vvy.fi/site/assets/files/4691/yhdyskuntalietteen_kasittelyn_ja_hyodyntamisen_nykytilannekatsaus_2021.pdf

PHOSPHORUS RECOVERY FROM SEWAGE SLUDGE AND UTILIZATION OF SEWAGE SLUDGE RESIDUE IN ENERGY STORAGE SYSTEMS

Olga Pastushok & Hemanta Timilsina & Jannatul Rumky
& Ekaterina Laakso & Eveliina Repo

In this study, the pretreatment of sludge to separate inorganic and organic fractions, phosphorus recovery, and further processing of carbon are discussed. The optimal conditions for the sewage sludge treatment were found. Comparative studies were conducted to determine the most effective acidic (sulfuric, nitric, hydrochloric, oxalic, and citric acids) and alkaline (sodium and potassium hydroxides) leaching agents for the extraction of phosphorus. Comparative studies revealed that sulfuric acid was the most effective leaching agent with a phosphorus removal efficiency of 89%, while sodium and potassium hydroxides demonstrated a similar phosphorus removal efficiency of about 83%. Consequentially, purified sulfuric acid leachate was used for phosphorus recovery in the form of struvite by adding magnesium and ammonium salts. In the results, 84% of phosphorus was precipitated from the acidic leachate with the struvite formation. The solid residue left over after phosphorus recovery from the sewage sludge was pyrolyzed and electrochemically tested. The obtained results revealed the applicability of the sewage sludge-derived carbon in the energy storage systems with a maximum capacitance of $\sim 80 \text{ F g}^{-1}$.

Introduction

The continuous growth in the global population requires an intensification of food production resulting in an increasing demand for phosphorus-based fertilizers (Kopittke et al. 2019, Mogollón et al. 2018). The predicted phosphorus (P) demand will reach a peak within the next three decades (Golroudbary et al. 2019). The main source of P is phosphate rocks (Desmidt et al. 2015), which are expected to be depleted within 150 years (Meers 2016). Considering the inequality of the distribution and scarcity of phosphate mineral resources, P has been included in the EU list of critical raw materials since 2014 to achieve strategic autonomy in energy-intensive and agrifood sectors (European Commission 2020). Thus, the search for alternative sources of P and the development of

recycling technologies are aimed at mitigating the negative social, economic, and environmental impacts caused by the scarcity of phosphate mineral resources.

In recent years, wastes such as livestock manure, sewage sludge (SS), sludge ash, and wastewater have been reported to be alternative sources of P (Golroudbary et al. 2019). For example, annual SS production is about 10.4 million tons, from which about 70,000 tons of P can be recovered (EU Environmental Agency).

SS is a residual, semi-solid material that is produced during wastewater treatment. The significant input of P to SS belongs to human excretions and detergents (tripolyphosphates) (Donatello et al. 2010). P can be recovered from SS by the wet chemical approach. In this approach, acidic and alkaline leaching agents are used to extract P from the solid phase into a liquid phase. When P is extracted into the liquid phase, it is recovered as struvite (magnesium ammonium phosphate hexahydrate, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) by chemical precipitation (Shiba and Ntuli 2017). Sulfuric acid (H_2SO_4), potassium hydroxide (KOH), and oxalic acid (OA, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) are commonly used leaching agents for P removal. Depending on the concentration of the leaching agent, solid-liquid ratio, and contact time, the P release from SS varied from 64% (Lee et al. 2018) to 94% (Fernández-Delgado et al. 2022). As it is seen, similar values of P release were achieved by using different chemical reagents. Thus, the choice of approach is determined by the trade-off between extraction efficiency, quality of the final product, availability of the required infrastructure, and cost of the materials.

After the extraction of P and metal ions from SS through acid and alkaline treatment, carbon-rich biomass remains a valuable by-product. This carbonaceous residue holds the potential for further utilization, as it can be converted into activated carbon (Zhang et al. 2022). Activated carbon is known for its porous structure and high surface area, and it is a versatile material with applications spanning various industries. For instance, activated carbon can serve as electrode material in energy storage systems (Dai et al. 2019). This not only enhances the value of the by-product but also aligns with sustainable practices by repurposing waste materials for energy storage solutions.

In this work, we investigated the efficiency of different chemical reagents in the removal of P and metal ions to get purified carbon biomass suitable for conversion into activated carbon with further utilization as electrodes in energy storage systems.

Sludge characterization and its applicability to phosphorus recovery

The study on sludge characterization, sludge treatment, and phosphorus recovery was conducted and has been previously disseminated as an integral component of Hemanta Timilsina’s master’s thesis, published in 2022. The mechanically dewatered sludge was collected from the Mikkeli wastewater treatment plant (EcoSairila) during May–July 2022. The physicochemical parameters of the sludge were determined according to standard methods (summarized in Table 1). The obtained sludge was presented as a semi-solid material with a moisture content of about 80 wt.%. The fraction of organic matter was determined to be about 80 wt.% as well. The sludge had a neutral pH and an electrical conductivity of about 850 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Table 1. Physicochemical parameters of the sludge.

| Parameter | Unit | Value | Determination method |
|--------------------------|-----------------------|---------------|----------------------|
| pH | | 6.11 ± 0.33 | SFS-EN 13037 |
| Dry matter content (DMC) | % | 20.67 ± 1.15 | SFS-EN 12880 |
| Loss of ignition (LOI) | % | 78.33 ± 0.58 | SFS-EN 12879 |
| Electrical conductivity | $\mu\text{S cm}^{-1}$ | 847.33 ± 6.43 | SFS-EN 13037 |

SS is a complex material containing many different elements (Figure 1). The biggest part of sludge composition is presented by C (about 40%) (measured by the CHNS/O analyzer Thermo Scientific Flash 2000, Germany). Valuable nutrients were presented by P (3%, which refers to 29.16 mg g^{-1} of sludge) and N (5%). Al and Fe, which can also be recovered from sludge, were 2% and 3%, respectively. Rather high concentrations of these elements in sludge result from the use of Al- and Fe-based coagulants in wastewater treatment processes. The other part of sludge composition consisted of different metal ions, such as Na (0.46 mg g^{-1}), Mn (0.24 mg g^{-1}), Cr (0.032 mg g^{-1}), V (0.011 mg g^{-1}), Se (0.004 mg g^{-1}), As (0.0014 mg g^{-1}), Ag (0.0009 mg g^{-1}), U (0.0007 mg g^{-1}), Mo (0.003 mg g^{-1}), Pb (0.004 mg g^{-1}), and Bi (0.0011 mg g^{-1}) (measured by ICP-OES Agilent 5110, USA). The listed concentrations of metal ions are below the maximum threshold limit for agricultural use recommended by EU Directive 86/278/EEC. Thus, trace amounts of Na, Mn, Cr, V, Se, As, Ag, U, Mo, Pb, and Bi in the recovered P product (struvite) do not limit the use of struvite as fertilizer.

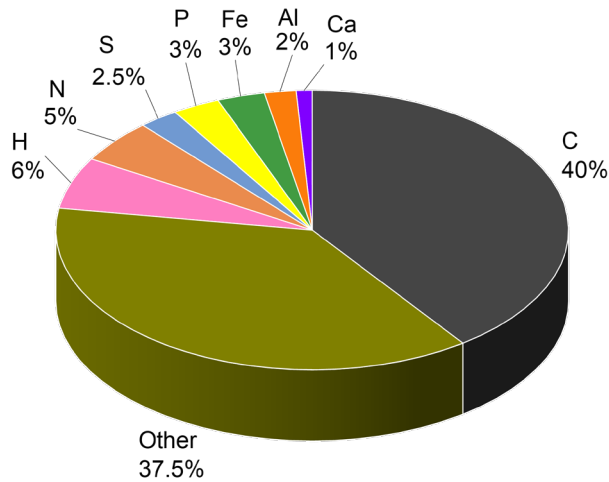


Figure 1. Elemental composition of sludge.

Sludge treatment and phosphorus removal

P in SS typically exists in various forms, with a significant portion bound to organic and inorganic compounds. The most prevalent method for P removal from SS is leaching (wet chemical extraction). The term “leaching” refers to a mass transfer process that uses a solvent to extract a preferred soluble element or component from a solid material. Three steps are mainly involved in the leaching process: (1) contact or interaction of solvent (leaching agent) with the solid matrix to enable the transfer of the desired solute to the solvent; (2) separation of solid residue from a solvent that contains the desired solute; (3) extraction of the desired solute from the solvent.

Optimization of the leaching conditions

The leaching optimization study was conducted separately for acid (H_2SO_4) and alkali (NaOH). The effect of three variables on P dissolution was investigated: leaching duration, acid and alkali concentration, and liquid-to-solid (L/S) ratio. The optimization study was carried out to identify the optimal leaching conditions for P removal within all three variables as low as possible to discover the most economical way of extracting P from sludge (Figure 2).

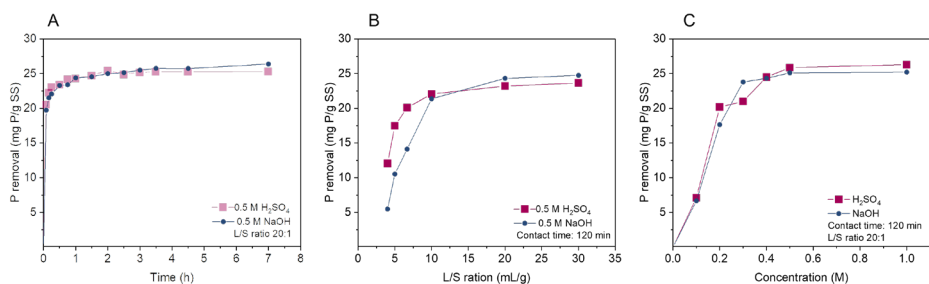


Figure 2. Phosphorus removal efficiency from sludge, depending on (A) contact time, (B) liquid/solid ratio, and (C) concentration of the leaching agent.

Figure 2(A) represents the influence of the leaching time on the P release from SS by 0.5 M H₂SO₄ and 0.5 M NaOH. As can be seen, the dissolution of P in both solutions was surprisingly fast, with about 70% (ca. 20 mg g⁻¹ SS) of total P leached within the first 5 min. Thereafter, the P removal reached about 80% (ca. 23 mg g⁻¹ SS) within 30 min, and by 120 min, it had reached about 87% using both acidic and alkaline. No significant increase in additional P dissolution was observed after 120 min.

The L/S ratio represents the ratio of the leaching agent's volume to the SS mass. It is one of the critical parameters for achieving an adequate contact area between the leaching agent and the SS particles, a precondition for efficient leaching. It is essential to optimize the L/S ratio for efficient leaching and to minimize the unnecessary use of large volumes of leaching agents since this raises the cost of leaching. Figure 2(B) illustrates the results of the effect of the L/S ratio on the dissolution of P. It was observed that the dissolution of P steadily increased when increasing the L/S ratio from 4 to 20 mL g⁻¹ but did not increase significantly afterward. At 4 mL g⁻¹, the average P dissolution was 41% (ca. 12 mg g⁻¹ SS) and 19% (5.5 mg g⁻¹ SS), and it reached 84% (ca. 23 mg g⁻¹ SS) and 88% (ca. 24 mg g⁻¹ SS) at 20 mL g⁻¹ using 0.5 M H₂SO₄ and NaOH, respectively. Thus, the optimal L/S ratio of 20 mL g⁻¹ was selected, as it is sufficient for the maximum dissolution of P.

Figure 2(C) demonstrates the effect of concentrations of H₂SO₄ and NaOH on the P release from SS. It is seen that the P leaching from SS increased sharply from 0.0 to 0.2 M and moderately from 0.2 to 0.5 M. Concentrations of H₂SO₄ and NaOH above 0.5 M had no considerable effect on additional P leaching from SS. This indicated that the concentration of 0.5 M was sufficient for maximum P dissolution. At the optimal concentration of 0.5 M, about 89% (ca. 26 mg g⁻¹ SS) of P was released by H₂SO₄ and 86% (ca. 25 mg g⁻¹ SS) by NaOH.

Comparison of leaching agents

It was found that a concentration of 0.5 M, a leaching duration of 120 minutes, and an L/S ratio of 20:1 (mL g^{-1}) were the optimal leaching conditions for acid leaching and the same for alkali leaching. These optimal conditions were then employed for comparison tests to assess the leaching performance of different inorganic (H_2SO_4 , HCl , and HNO_3), and organic (OA and CA) acids to identify the most effective acid on leaching P and metal ions from SS. The most effective alkali was identified by comparing NaOH and KOH .

Figure 3(A) represents the P removal from SS by different acids and alkalis. When comparing organic acids (OA and CA), P extraction by OA was found to be slightly higher. The almost equal P removal was detected for the inorganic HNO_3 and HCl acids. Therefore, the P removal by OA, citric acid (CA), HNO_3 , and HCl was found to be 65%, 58%, 62%, and 65%, respectively, while the highest P removal of 89% was achieved using H_2SO_4 . The P extraction by NaOH and KOH was almost equal. Under optimal leaching conditions, the average P extraction efficiency was about 83% using NaOH and 82% using KOH .

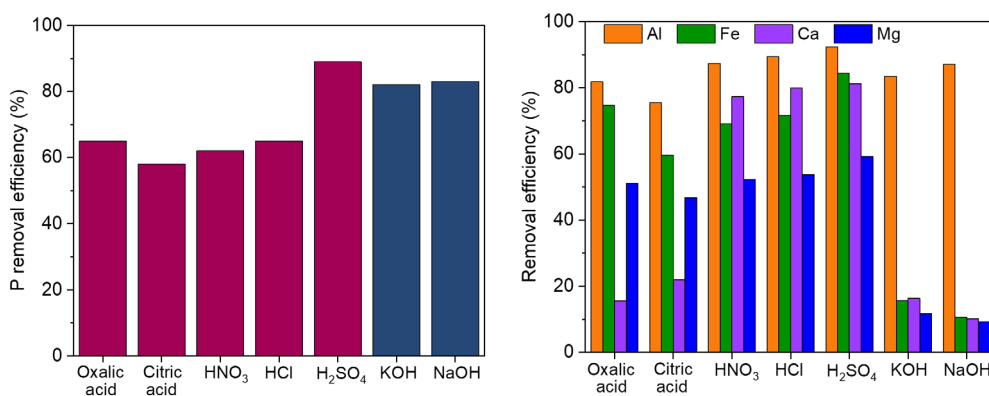


Figure 3. (A) Phosphorus and (B) metal ion removal by acids and alkaline under optimal conditions.

During wastewater treatment, about 50–80% of metal ions are transferred into SS through physicochemical and biological processes. The co-dissolution of these metals is unavoidable during the acidic leaching of P. However, the types of leaching agents and SS compositions have the greatest impact on the quantity of metal dissolution.

As shown in Figure 3(B), the dissolution of metal ions by different acids revealed no significant variations in the dissolution of Al, Fe, and Mg. However, compared to inorganic acids, both organic acids (OA and CA) were found to have low Ca dissolution. It could be due to the precipitation of Ca as calcium oxalate and calcium citrate and the deposi-

tion of these compounds with SS particles. In addition, the deposition of Ca oxalate and Ca citrate in SS particles may act as a physical barrier and reduce P removal efficiency. Therefore, in acidic leaching, regardless of the acid type, substantial dissolution of metal ions (except low Ca dissolution by organic acids) is inevitable, requiring the subsequent purification of acidic leachate. H_2SO_4 was selected as the best acid because of its high P extraction efficacy and low cost. In addition, compared to HNO_3 and HCl , H_2SO_4 can effectively dissolve Ca-P compounds associated with SS, resulting in higher P extraction.

Regarding the dissolution of metal ions by NaOH and KOH , a similar removal efficiency was observed. The average dissolution of Al was about 74% by NaOH and about 71% by KOH . Apart from Al, the dissolutions of other metal ions, such as Fe, Ca, and Mg, were much lower using NaOH and KOH leaching. Ca and Fe ions were only dissolved in trace amounts. NaOH could be suitable when selecting the best alkaline leaching agent due to its slightly higher P extraction efficiency and low cost. KOH is often more expensive than NaOH because of production costs (Timilsina 2022).

Phosphorus recovery as struvite

As was reported previously, not only P ions are released from the SS but also many different metal ions. The presence of metal ions impedes the crystallization of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). For example, Al ions entirely prevent struvite crystallization even at a low molar. Therefore, Al ions should be completely removed before struvite crystallization. Cu, Zn, and Ni ions, being the most limiting metals for plant growth, should also be removed from leachates before struvite crystallization. In addition, they slow the pace of struvite crystallization. Their adsorption on the surface of struvite, even at low levels (5 mg L^{-1}), can decrease the rate of crystallization by up to 25% (Muryanto and Bayuseno, 2014). Moreover, the presence of Ca ions also hinders struvite formation by forming calcium phosphate. Thus, before the P crystallization, all these cationic impurities should be removed from the leachates.

Removing the competing ions from the sludge leachate

The column experiments were carried out with borosilicate glass chromatography columns filled with cation exchange resin (Amberlite IR-120 H) in a down-flow configuration. The breakthrough curves of each metal ion (of Al, Fe, Ca, Mg, Cu, Ni, and Zn) are shown in Figure 4. As can be seen, Cu and Fe ions began to escape with the eluate (i.e., the start of breakthrough) within 1 min, even though their concentration in the eluent (H_2SO_4 leachate) was relatively low. However, most of the cations began to escape with the eluate after 30 min. Thus, 30 min was considered as the breakthrough time. In addition, P loss was also taken into consideration. The P loss during the cation exchange column test was calculated to be about 3%.

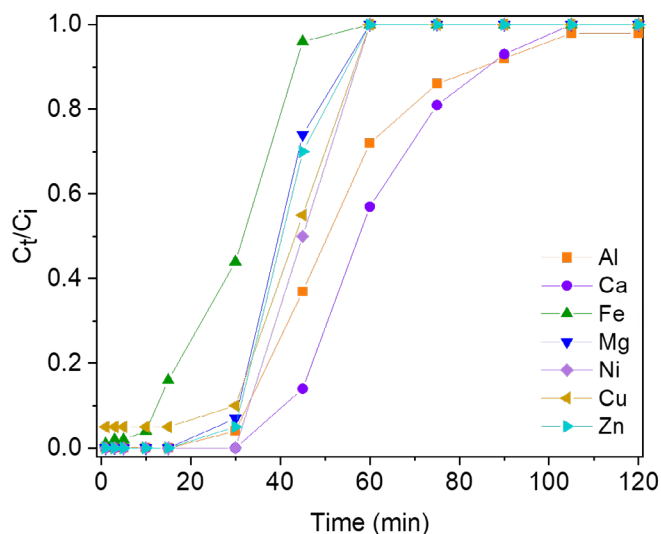


Figure 4. Breakthrough curves of metal ions obtained from a fixed-bed cation exchange column.

The same experimental procedure was applied to purify the alkaline leachates obtained from the previously identified best alkali (NaOH) under optimal leaching conditions using the same resin. The predominant contaminant or metal ions in NaOH leachates was Al, whereas Fe, Ca, Mg, Cu, Ni, and Zn concentrations were much lower. However, it was found that the cation exchange approach to purify alkaline leachate was ineffective owing to a significant loss of total P (> 50%). Thus, the cation exchange approach for purifying NaOH leachates was discarded.

Struvite precipitation

The purified H_2SO_4 leachates after cation exchange were used for struvite crystallization. To initiate struvite crystallization, three individual solutions were prepared: P-rich purified leachate solution, NH_4Cl solution, and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution. In this experiment, the molar concentrations of Mg^{2+} , NH_4^+ , and PO_4^{3-} were maintained at 1.5:1:1. The pH in each solution was adjusted to 9.5. Struvite seeds were used to stimulate the crystallization. Then, the solutions were consistently passed at a flow rate of 5 mL min^{-1} using a peristaltic pump in a 1 L laboratory glass beaker agitated at 150 rpm with a magnetic stirrer, as illustrated in Figure 5.

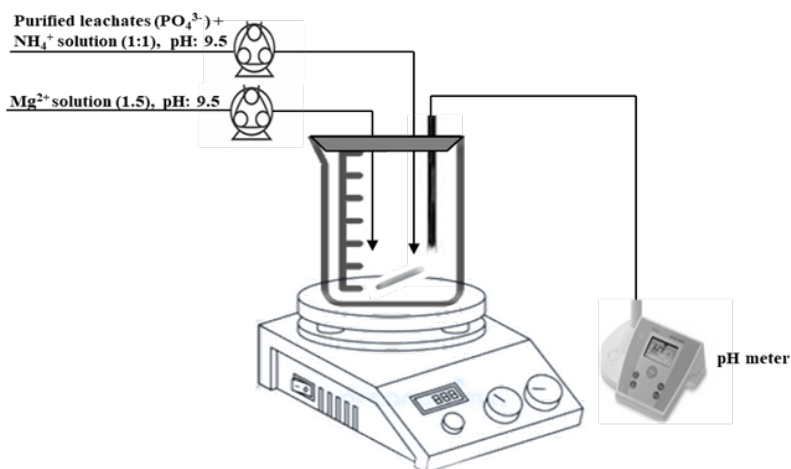


Figure 5. The experimental setup for the crystallization of struvite (Timilsina 2022).

The struvite crystallization experiment was conducted for two hours at an ambient temperature. The pH behaviour was continuously monitored and recorded throughout the experiment. After two hours of crystallization, the crystals were separated from the liquid by vacuum filtering using a 0.45 μm pore size filter. After solid-liquid separation, both the liquid (i.e., filtrate) and solids (i.e., crystals) were analyzed, respectively, using a photometric analyzer (GalleryTM, Thermo Scientific, Germany) and a scanning electron microscope (SEM) (JEOL JSM-7900F, Japan) equipped with the energy dispersive X Ray spectroscopy (EDS) system.

It was found that the concentration of P in the acidic leachate decreased by 84% after the struvite crystallization, indicating the P recovery as struvite crystals. SEM images and EDS elemental analyses of solid crystals are depicted in Figure 6. As can be seen, the bulk of crystals had a coffin-shaped rod-like structure. Nevertheless, there were also irregularities in shape and smaller particles on their surface. In addition, some dendritic-shaped crystals had also formed. Thus, the substantial occurrence of coffin-shaped rod-like and dendritic-shaped structures indicates that struvite was sufficiently formed along with some impurities. The morphology of struvite crystals can be influenced by several parameters such as pH, concentrations of Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻, and mixing conditions. In the presented SEM images (Figure 6(A,B)), the irregular structure of crystals with apparent fissures and fractures on the surface of crystals could be attributable to the presence of cationic impurities such as Fe ions.

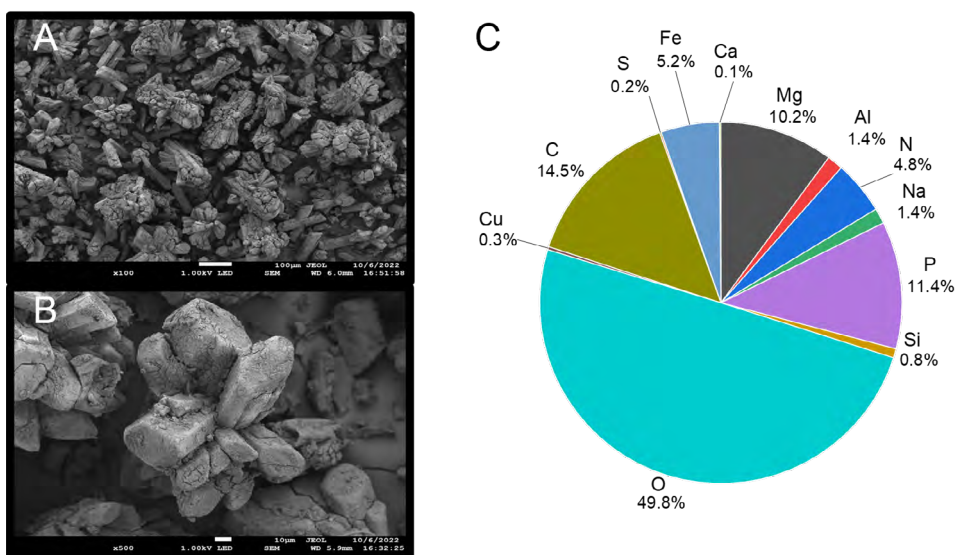


Figure 6. (A, B) SEM image and (C) the elemental composition of the precipitated struvite. (photos Olga Pastushok)

In conjunction with SEM, EDS was used to investigate the elemental compositions of solid crystals, as shown in Figure 6(C) to validate the formation of struvite. The most prevalent components in solid crystals were discovered to be O, P, Mg, and N, indicating the formation of struvite. However, a high C content of around 15% was identified in solid crystals. It was obvious that C came from SS. As previously mentioned, in this experiment, H_2SO_4 -derived SS leachates were used as a source of P. As a result of the high C content, magnesite ($MgCO_3$) could have been formed along with struvite. Additionally, minor levels of other impurities including 5% Fe, 1.4% Al, 0.8% Si, and 1.3% Na were also detected in solid crystals. The occurrence of Fe in solid crystals was relatively higher than that of other impurities because Fe was not effectively removed during leachate purification by cation exchange. Fe in solid crystals highlights the possible existence of complicated FeP compounds along with struvite (Yan and Shih 2016).

Application of the sewage sludge biomass residue in energy storage systems

The solid residue obtained after the P recovery from SS was used for another application to meet the principles of the circular economy. As was earlier described, the biggest part of the pollutants (metal ions) presented in SS can be removed from it resulting in the purified carbon-rich biomass. In this part of the project, the effect of different chemical reagents on the SS-derived biomass was studied to produce the SS-derived activated carbon (AC) with further application in energy storage systems.

Activated carbon is utilized as electrodes in energy storage systems due to its exceptional properties that make it an ideal material for electrochemical applications. The porous structure of activated carbon provides a large surface area, facilitating increased contact with electrolytes and enhancing the storage capacity for ions. This characteristic promotes efficient charge and discharge processes, making activated carbon electrodes suitable for energy storage in devices like supercapacitors and batteries. Additionally, activated carbon's high electrical conductivity ensures rapid electron transfer during these electrochemical reactions, contributing to the overall performance and efficiency of the energy storage system.

Production of the sludge-derived activated carbon

The SS-derived biomass remaining after the chemical treatment was converted into SS-derived AC by pyrolysis at 900 °C for 2 h in a nitrogen atmosphere. The process scheme is illustrated in Figure 7. The produced materials were named according to the treatment method for SS. Therefore, SS treated with H₂SO₄, KOH, oxalic acid, or hydrothermal carbonization (HTC) was labelled as SS_H₂SO₄, SS_KOH, SS_OA, or SS_HTC, respectively. The pyrolyzed materials have the suffix “AC” added to the label.

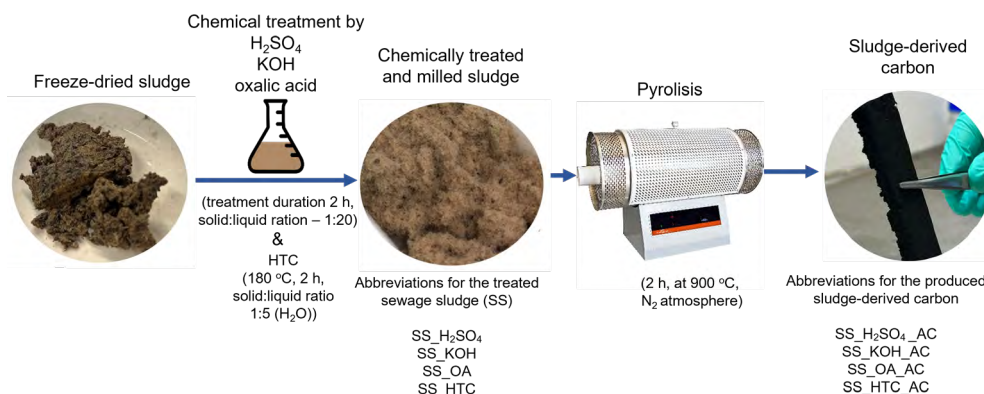


Figure 7. The process scheme of SS-derived activated carbon production. (figure and photos Olga Pastushok)

One of the important parameters for the material characterization is the BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface area (SA) because it quantifies the extent of the material's porous structure. The BET SA was calculated for the chemically treated and pyrolyzed SS. The SA of the freeze-dried SS is 2.2 m² g⁻¹. As can be seen in Figure 8(A), the SA of the material has not increased much after the chemical treatment. The SA even became lower than the original SS after KOH and OA treatment. Nevertheless, the SA of SS treated with H₂SO₄ and HTC increased by 2.5 times and 5.5 times, respectively.

The surface area of the material increases after pyrolysis due to the removal of volatile components and the development of a porous structure. The removal of these volatile components results in the creation of voids and pores within the material. Therefore, the increase in the SA of SS-derived AC was observed after carbonization (Figure 8(A)). The rather high values of SA were achieved for SS_2M KOH_AC (159 m² g⁻¹) and SS_HTC_AC (174 m² g⁻¹), while the highest surface area was observed for freeze-dried SS__AC (208 m² g⁻¹). Additionally, the carbon content increased in the materials after pyrolysis, as demonstrated in Figure 8(B). The SS-derived AC materials with the highest SA (as listed above) were approached for the electrochemical study.

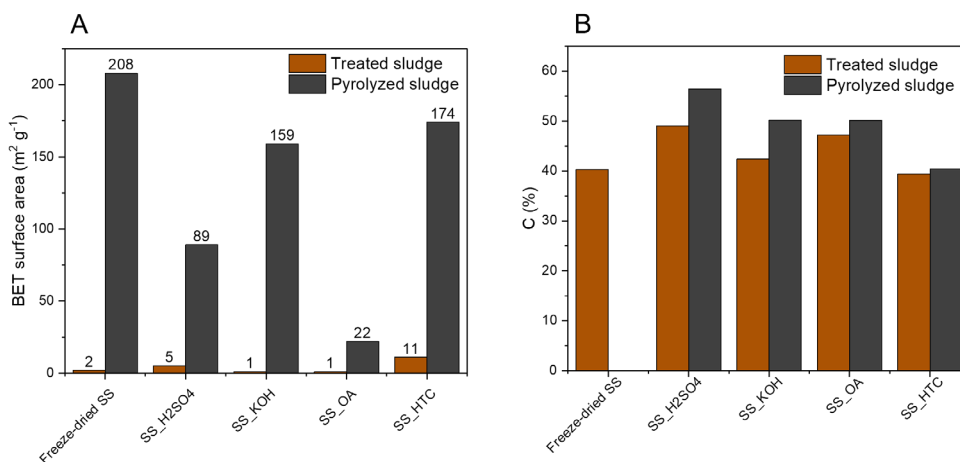


Figure 8. (A) BET surface area and (B) carbon content of the chemically treated and pyrolyzed SS.

Electrochemical properties of the sludge-derived activated carbon

Electrochemical studies are crucial for understanding and optimizing energy storage systems, particularly those based on electrochemical processes such as batteries and supercapacitors. These studies involve investigating the electrochemical reactions, charge/discharge mechanisms, and overall performance characteristics of the energy storage devices. Cyclic voltammetry (CV) is a common electrochemical technique used to study the redox reactions occurring within the electrodes of energy storage devices. By applying a potential sweep, researchers can observe the current response, providing information about the electrochemical behaviour, kinetics, and stability of the system.

The electrochemical measurements were conducted using a standard three-electrode cell with a volume of 50 mL (Redoxme AB, Sweden) and an OctoStat5000 potentiostat (Ivium, Netherlands). Counter and reference electrodes consisted of platinum wire and

Ag|AgCl electrodes, respectively. The working electrode was fabricated by coating the Pt plate (1.5×1.5 cm, Redoxme AB, Sweden) with a carbon slurry, prepared by mixing SS-derived AC, 7 wt.% - poly(vinylidene fluoride) (PVDF, M.W.=534,000, Sigma-Aldrich) in N,NDimethylacetamide (DMAc, 99.8%, Sigma-Aldrich) solution. The coated plates were dried in a vacuum oven at 50 °C overnight to remove the residues of organic solvent. CV was carried out in 1 M H₂SO₄, 1 M Na₂SO₄, and 1 M KOH. Scan rates from 2 to 100 mV s⁻¹ were applied. The specific capacitance (C_s, F g⁻¹) was calculated from the CV curves by the equation: $C_s = \int i dV / (2 \cdot s \cdot V \cdot m)$ where i is the current (A), s is the scan rate (V s⁻¹), V is the potential window (V), and m is the active mass of the electrode.

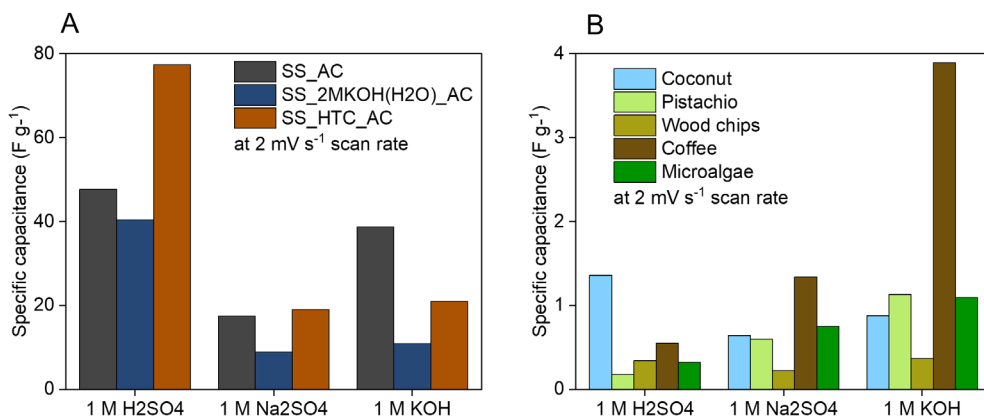


Figure 9. The specific capacitance of (A) the sludge-derived activated carbon and (B) activated carbon produced from different biowastes.

Specific capacitance is a measure of the capacitance per unit mass of a material in an energy storage device, typically a capacitor or supercapacitor. In practical terms, specific capacitance provides information about the amount of electrical energy that a material can store per unit of mass. Figure 9(A) illustrates the dependence of the specific capacitances of SS_AC, SS_KOH_AC, and SS_HTC_AC on the electrolyte. It is seen that the highest values of the specific capacitance are achieved in 1 M H₂SO₄, which provides a greater number of ions and high ion mobility in the electrolyte, leading to increased charge storage. The highest specific capacitance of 77.5 F g⁻¹ was observed for SS_HTC_AC. Lower values of 40 and 48 F g⁻¹ were calculated for SS_KOH_AC and SS_AC, respectively. The specific capacitance of the materials in neutral (1 M Na₂SO₄) and alkaline (1 M KOH) electrolytes are lower because the ion mobility and conductivity of these electrolytes are lower in comparison to the acidic one (Zhong et al. 2015). While acidic electrolytes often offer advantages in terms of specific capacitance, the choice of electrolyte also depends on other factors such as safety, cost, and the intended application of the energy storage system.

In addition, the comparison of the SS with the other wastes was carried out to estimate the potential of the SS for the electrochemical application. For this, AC was produced from the coconut and pistachio shells, wood chips, spent coffee, and microalgae biomass by pyrolysis. Figure 9(B) represents the specific capacitances calculated for the AC produced from the listed biowastes, depending on the electrolyte. Although the AC produced from spent coffee demonstrates comparatively high specific capacitance of 4 F g^{-1} in the alkali electrolyte, the overall electrochemical behaviour of these materials is very low. Thus, SS might be considered a promising source for the AC for application in energy storage systems.

Conclusion

This part of the project aimed to explore economically viable, technically feasible, scalable, and sustainable strategies for the direct recovery of phosphorus from sewage sludge. Acidic and alkaline leaching techniques were investigated, and optimization studies revealed that a concentration of 0.5 M, a leaching duration of 120 min, and an L/S ratio of 20:1 (mL g^{-1}) were the optimal conditions for both methods. Sulfuric acid emerged as the most effective leaching agent, achieving a remarkable phosphorus removal efficiency of 89%. Importantly, only acidic leaching enabled phosphorus recovery in the form of struvite, as alkaline leaching tended to promote the formation of new salts and complexes, hindering P extraction. The purified acidic leachate was then processed for struvite production, resulting in the precipitation of 84% of phosphorus in struvite form. Furthermore, the sludge biomass residue underwent conversion into activated carbon. The AC derived from sewage sludge was subsequently tested as an electrode material in energy storage systems, demonstrating its applicability. This comprehensive study highlights the potential of sewage sludge, showcasing its dual capability for nutrient recovery and activated carbon production.

REFERENCES

Dai, X.H., Fan, H.X., Zhang, J.J. & Yuan, S.J. 2019. Sewage sludge-derived porous hollow carbon nanospheres as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* 319, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.07.006>

Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van Der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K. & Meesschaert, B. 2015. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 336–384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>

Donatello, S., Tong, D. & Cheeseman, C.R. 2010. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste Manag.* 30, 1634–1642. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.04.009>

European Commission, 2020. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee, and the Committee of the Regions on the Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability, COM(2020) 474 final. Brussels. European Commission.

Falayi, T. 2019. Alkaline recovery of phosphorous from sewage sludge and stabilisation of sewage sludge residue. *Waste Manag.* 84, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.041>

Fernández-Delgado, M., del Amo-Mateos, E., García-Cubero, M.T., Coca, M. & Lucas, S. 2022. Phosphorus recovery from organic waste for its agronomic valorization: technical and economic evaluation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 97, 167–178. <https://doi.org/10.1002/jctb.6926>

Golroudbary, S.R., El Wali, M. & Kraslawski, A. 2019. Environmental sustainability of phosphorus recycling from wastewater, manure and solid wastes. *Sci. Total Environ.* 672, 515–524. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.439>

Kopittke, P.M., Menzies, N.W., Wang, P., McKenna, B.A. & Lombi, E. 2019. Soil and the intensification of agriculture for global food security. *Environ. Int.* 132, 105078. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2019.105078>

Lee, C.G., Alvarez, P.J.J., Kim, H.G., Jeong, S., Lee, S., Lee, K.B., Lee, S.H. & Choi, J.W. 2018. Phosphorous recovery from sewage sludge using calcium silicate hydrates. *Chemosphere* 193, 1087–1093. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.129>

Meers, E. 2016. EIP AGRI Focus Group on Nutrient Recycling: Starting Paper on how to improve the agronomic use of recycled nutrients (N and P) from livestock manure and other organic sources.

Mogollón, J.M., Beusen, A.H.W., van Grinsven, H.J., Westhoek, H. & Bouwman, A.F. 2018. Future agricultural phosphorus demand according to the shared socioeconomic pathways. *Glob. Environ. Chang.* 50, 149–163. <https://doi.org/10.1016/J.GLOENV-CHA.2018.03.007>

Muryanto, S. & Bayuseno, A.P. 2014. Influence of Cu²⁺ and Zn²⁺ as additives on crystallization kinetics and morphology of struvite. *Powder Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.12.027>

Shiba, N.C. & Ntuli, F. 2017. Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Manag.* 60, 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.031>

Timilsina, H. 2022. Phosphorus recovery from sewage sludge: A waste to resource approach. LUT University. <https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2022120970330>

Yan, H. & Shih, K. 2016. Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.032>

Zhang, D., Hou, R., Wang, W. & Zhao, H. 2022. Recovery and reuse of floc sludge for high-performance capacitors. *Front. Environ. Sci. Eng.* 16. <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1512-5>

Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L. & Zhang, J. 2015. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 44, 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>

JÄTEVESILIETTEEN JA MÄDÄTTEEN SISÄLTÄMÄT RAVINTEET JA METALLIT

Vuokko Malk & Janne Junninen

Yhdyskuntajätevesiliete sisältää tyypillisesti orgaanista ainetta ja ravinteita mutta myös monenlaisia haitta-aineita, kuten raskasmetalleja, mikromuoveja sekä kotitalouskemikaalien ja lääkeaineiden jäämiä. Jäteveden käsittelyn aikana prosessiin voidaan myös lisätä kemikaaleja. Suomessa useimmilla jätevedenpuhdistamoilla on käytössä kemiallinen fosforin saostus, jolloin jäteveteen lisätään rauta- ja alumiiniyhdisteitä fosforin poistamiseksi, mikä lisää näiden metallien määrää jätevesilietteessä.

Suomessa lähes 80 prosenttia jätevesilietteistä käsitellään mädättämällä, jolloin lietteestä saadaan valmistettua biokaasua muun muassa liikennepolttoaineeksi. Yli 90 prosenttia yhdyskuntajätevesilietteestä hyödynnetään maataloudessa tai viherrakentamisessa (Vesilaitosyhdistys 2021), mutta tästä huolimatta jätevesilietteen sisältämät haitta-aineet hankaloittavat lietteiden ravinnekäyttöä. Yhdyskuntajätevesilietteiden hyödyntämistä säädellään lainsäädännön avulla, mutta hyödyntämiseen liittyy myös imagokysymys ja mielikuvat epäpuhtauksista ja haitta-aineista. Lisäksi jätevesilietteen sisältämät ravinteet eivät välttämättä ole kasveille helposti hyödynnettävissä muodossa.

Jätevesilietteissä on kuitenkin paljon potentiaalia kiertotalouden raaka-aineena, ja kierätyslannoitteiden merkitys korostuu epävakaassa maailmantilanteessa ja mineraalilannoitteiden hintojen kasvaessa. Ravinteiden kierrättäminen vähentää uusiutumattomien luonnonvarojen kulutusta ja vähentää vesistökuormitusta (Lehtoranta 2021). Ravinteiden talteenottotekniikoita on tutkittu paljon, mutta läpimurtoa vielä odotetaan. Hyötykäyttömahdollisuudet eivät rajoitu pelkästään lannoitekäyttöön, vaan talteenotettuja materiaaleja voidaan hyödyntää myös teollisuudessa.

Hankkeessa selvitettiin tarkemmin jätevesilietteen kuivajakeen ja rejektiveden sekä mädätetyn lietteen ominaisuuksia ja ravinne- ja metallipitoisuuksia. Tulokset toimivat lähtö- ja taustatietona suunniteltaessa ravinteiden, metallien ja hiilijakeen talteenottoon ja hyödyntämiseen liittyviä laboratoriokokeita, jotka on esitetty tarkemmin tämän julkaisun myöhemmissä artikkeleissa.

Jätevesilietteen tyypillinen koostumus ja käsittely Suomessa

Suomessa yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilla syntyy lietettä vuosittain noin 140 000 tonnia kuiva-aineena laskettuna. Lietettä käsitteleviä laitoksia on vajaa sata, joista suurin osa on pieniä ja käsittelee muitakin biomassoja kuin puhdistamolietettä. Lähes 90 prosenttia puhdistamolietteistä käsitellään 25 suurimmassa lietteenkäsittelylaitoksessa ja lähes 80 prosenttia lietteestä mädätettiin. Yleisin käsittelymenetelmä on mädätyksen ja jälkikompostoinnin yhdistelmä (43 %). (Vesilaitosyhdistys 2021)

Puhdistamoilla syntyvä käsittelyä vaativa liete on sekoitus puhdistusprosessin eri vaiheissa, kuten esiselkeytyksessä, biologisessa käsittelyssä ja jälkiselkeytyksessä, syntyvistä lietteistä. Käsittelymenetelmällä on merkittävä vaikutus lopputuotteen ominaisuuksiin, kuten ravinne- ja kuiva-ainepitoisuuksiin. (Lehtoranta ym. 2021)

Suomessa fosforin poistossa yleisesti käytetyn kemiallisen saostuksen seurauksena fosfori saostuu rauta- tai alumiinifosfaatiksi, jonka käyttökelpoisuus kasveille on heikko fosforin heikentyneen liukoisuuden vuoksi. Suurin osa fosforista päätyy käsiteltävään lietejakeeseen, ja vain noin neljä prosenttia päätyy purkuvesien mukana vesistöön. Käsittelemättömän puhdistamolietteen keskimääräinen fosforipitoisuus on 1,5–2,5 prosenttia kuiva-aineesta. (Lehtoranta ym. 2021) Jätevesilietteiden kuiva-aineen rautapitoisuudeksi on mitattu jopa 13 prosenttia (Ylivainio ym. 2020).

Jätevedenpuhdistamoiden typenpoistoprosesseissa (nitrifikaatio-denitrifikaatio) suuri osa tyypestä (n. 30 %) haihtuu pääosin typpikaasuna ilmaan. Lisäksi puhdistetun jäteveden eli purkuveden mukana vesistöihin päätyy tyypestä keskimäärin noin kolmannes. Käsittelemättömän puhdistamolietteen keskimääräinen kokonaistyyppipitoisuus on 3,5–5,5 prosenttia kuiva-aineesta. (Lehtoranta ym. 2021) Mädätys muuttaa tyypeä ammoniummuotoon, jolloin se voi olla altis haihtumaan varastoinnin tai levityksen yhteydessä. Toisaalta mädätyksen avulla tyypeä voidaan muuntaa kasveille käyttökelpoisempaan muotoon (Ramboll Finland 2023).

Jäteveden biologisen puhdistuksen yhteydessä hiilestä noin kolmannes menetetään ilmaan haihtuvan hiilidioksidin muodossa. Mädätyksessä noin 40 prosenttia lietteen orgaanisesta aineesta muuttuu biokaasuksi. (Lehtoranta ym. 2021) Noin kolmannes lietteen määrästä hajoaa mädätyksessä (Ramboll Finland Oy 2023).

Jätevedet sisältävät runsaasti erilaisia orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä, raskasmetalleja, lääkeaineita, mikromuoveja ja taudinaiheuttajia. Näitä yhdisteitä tunnistetaan jatkuvasti enemmän, ja niiden poistumista vedenpuhdistusprosessissa seurataan yhä tarkemmin. Puhdistamot on nykyisellään suunniteltu poistamaan jätevesistä lähinnä or-

gaanista ainetta, ravinteita ja kiintoainesta, kun taas erilaiset orgaaniset ja epäorgaaniset haitta-aineet sekä taudinaiheuttajat voivat joko kulkeutua puhdistusprosessin läpi ja päätyä purkuveden mukana vesistöön tai pidentyä lietteeseen ja päätyä sitä kautta edelleen maaperään. Vain pieni osa haitallisista aineista hajoaa prosessissa. Nykyisessä jätevedenkäsittelyprosessissa joitakin haitta-aineita jää käsiteltyyn lietteeseen, vaikka kokonaisuutena haitallisten aineiden pitoisuudet ovat yleensä alhaisia ja alle lainsäädännöllisten rajojen. (Lehtoranta ym. 2021, Ramboll Finland Oy 2023)

Puhdistamolietteiden haitallisilla metalleilla tarkoitetaan yleensä kadmiumia, kromia, kuparia, elohopeaa, nikkeliä, lyijyä, sinkkiä ja arseenia. Niitä päätyy jätevedenkäsittelylaitokselle muun muassa teollisuudesta, laskeumasta, terästuotteista, autojen pesusta, kosmetiikasta, hulevesistä, ihmisten käyttämästä ravinnosta ja kaatopaikkojen suotovesistä. Raskasmetallipitoisuudet ovat kuitenkin laskeneet merkittävästi niitä vapauttavien ihmistoimintojen vähentyessä. (Lehtoranta ym. 2021)

Yhdyskuntalietteistä on havaittu lukuisia erilaisia orgaanisia haitta-aineita, kuten erilaisia palonsuoja-aineita, pintakäsittelyaineita, muovin pehmentimiä sekä lääkeaineita. Orgaanisia haitta-aineita on olemassa valtavasti, eikä läheskään kaikkia yhdisteitä ole tutkittu. Suomessa on tähän mennessä tutkittu jonkin verran muun muassa per- ja polyfluorattuja alkylyyhdisteitä (PFAS) ja polybromattuja difenyyliettereitä (PBDE), ftalaatteja, fenolisistä yhdisteistä, heksabromisyklododekaania (HBCD) sekä erilaisia lääkeaineita. Pitoisuuksien on havaittu vaihtelevan lietteissä suuresti niin ajallisesti kuin paikallisestikin. (Lehtoranta ym. 2021) Lietteen käsittelymenetelmä voi vaikuttaa yhdisteiden pitoisuuksiin. Esimerkiksi mädätyksen ja kompostoinnin yhdistelmä voi vähentää tai lisätä joidenkin yhdisteiden pitoisuuksia. Osa taas säilyy muuttumattomana läpi käsittelyprosessin. (Ylivainio ym. 2020)

Jätevesien kautta puhdistamolle päätyy myös erilaisia mikromuoveja liikenteestä, kotitalouksista, teollisuudesta, hulevesistä (roskaantumisesta) ja kaatopaikkojen suotovesistä. On arvioitu, että jopa 99 prosenttia puhdistamolle saapuvista mikromuoveista pidentyy lietteeseen. (Lehtoranta ym. 2021)

Lietteeseen pidentyy siis pääasiassa hydrofobisia (vettä hylkiviä) ja kiintoaineeseen herkästi sitoutuvia yhdisteitä. Toisaalta lietteeseen päätyy jossain määrin myös vesiliukoisia yhdisteitä, sillä kuivattu liete sisältää edelleen paljon vettä. Lisäksi osa yhdisteistä pidentyy lietteeseen ionisidoksin. (Lehtoranta ym. 2021)

Puhdistamolietteissä tavataan useita erilaisia ihmisen ulosteista tai ympäristöstä peräisin olevia mikrobeja, jotka voivat aiheuttaa ihmisille infektioitauteja. Taudinaiheuttajamikrobit voivat kuulua bakteereihin, viruksiin tai loisiin. (Lehtoranta ym. 2021)

Näytteenotto ja analyysit

Jätevesilietteen koostumusta analysoitiin jätevesilietteen kuivajakeesta ja rejektivedestä sekä kuivajakeen mädätteestä. Rejektivesi ja kuivajae on erotettu käsittelemättömästä jätevesilietteestä linkoamalla, minkä jälkeen kuivajae on johdettu mädätykseen. Rejektivesi otettiin jätevedenpuhdistamon lingolta näytteenottokupilla. Kuivajae otettiin samalta lingolta näytteenottoa varten taitellulla pellillä. Jätevesilietteen mädäte otettiin mädätesäiliöstä tulevasta putkesta. Laboratoriossa näytteet jaettiin pienempiin näyteastioihin ja osa näytteistä toimitettiin ulkopuoliseen akkreditoituun laboratorioon (ALS Finland), jossa näytteistä analysoitiin fysikaalisia parametrejä, ravinteet ja metallit. Osa näytteistä pakastettiin tulevia ravinteiden ja metallien talteenottoa varten.

Analyytitulokset

Tuloksista voitiin nähdä muun muassa lietteen ominaisuuksien sekä ravinteiden ja metallien jakautuminen kuivajakeen ja rejektiveden välillä sekä se, miten mädätys vaikuttaa lietteen ominaisuuksiin.

Fysikaaliset parametrit

Lietenäytteiden pH vaihteli 5,5–8,8 prosenttiin, ja alhaisin se oli jätevesilietteen rejektivedessä ja korkein mädätteessä. Myös sähkönjohtavuus oli alhaisempi rejektivedessä kuin kuivajakeessa ja kasvoi selvästi mädätyksen aikana. Hehkutushäviö puolestaan laski mädätyksen aikana orgaanisen aineen hajoamisen takia. Rejektivesi on silmämääräisestikin melko puhdasta vettä, mutta siinä on edelleen kiintoainetta 600 mg/l. Kuivajakeen kuiva-ainepitoisuus on 21,4 prosenttia eli siinä on edelleen huomattavan paljon vettä mukana. (Taulukko 1)

Analysoidut ominaisuudet vastaavat kirjallisuudessa raportoituja tuloksia, tosin esimerkiksi kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen tuloksissa on huomattavaa vaihtelua eri tutkimusten välillä johtuen eri materiaaleista ja käsittelymenetelmistä (taulukko 1).

Taulukko 1. Lietenäytteiden fysikaaliset parametrit (ALS Finland) (k.a. = kuiva-aine)

| | Jätevesi- lietteen rejektivesi | Jätevesi- lietteen kuivajae | Jätevesi- lietteen määdä | Kirjallisuus |
|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--|
| pH-arvo | 5,5 | 6,2 | 8,8 | 7 (kuivattu liete) ^a 8 (mädätysjäännös) ^a |
| Sähkön- johtavuus | 153 mS/m | 255 mS/m | 496 mS/m | 293 mS/m (mädätysjäännös) a |
| Tiheys (tila- vuuspaino) | 0,99 g/ml | ei voitu analysoida | ei voitu analysoida | 805 kg/m ³ (mädätysjäännös) ^a |
| Kiintoaine | 600 mg/l | . | . | |
| Hekutus- häviö | . | 77,5 % k.a. | 64,9 % k.a. | Orgaaninen aines: 34–68 % k.a. (mädätysjäännös, eri raaka-aineita) ^b 20–69 % k.a. (mädätysjäännöksen kuivajae) ^b |
| Kuiva-aine | . | 21,4 % | % | 14 % (kuivattu liete) ^a 12–23 % (puhdistamoliete ennen käsit- telyä) ^b 2,0–9,4 % (mädätysjäännös, eri mate- riaaleja) ^b 21–36 % (biokaasulaitoksen kuivajae) ^b 0,18–4,2 % (rejektivesi) ^b |

^a *Tontti ym. 2012 (Vesilaitosyhdistys 2013 mukaan)*

^b *Berninger 2018*

Typpi

Kokonaistyyppi jakautui enimmäkseen jätevesilietteen kuivajakeeseen. Toisaalta kuitenkin jätevesilietteen rejektivedessä suuri osa kokonaistypestä oli liukoisessa muodossa. Suuri osa tyypestä oli ammoniummuodossa. Nitraattipitoisuudet olivat kaikissa näytteissä alle määritysrajan. Nitriittejä esiintyi pieniä määriä vain jätevesilietteen kuivajakeessa. Kokonaistypen ja ammoniumin pitoisuudet kasvavat mädätyksen aikana. (Taulukko 2)

Kirjallisuusarvoihin verrattuna analysoidut pitoisuudet ovat melko tyyppillisellä tasolla, mutta vertailua hankaloittaa se, että tulokset on annettu eri tutkimuksissa eri yksiköissä. Lisäksi tulokset voivat olla keskenään hyvin erilaisista materiaaleista, jotka eivät ole keskenään vertailukelpoisia. Arvot kuitenkin antavat suuntaa pitoisuuksien vaihtelutasosta.

Liukoinen kokonaistyyppi määritettiin suodatetuista näytteistä, ja tulos on annettu yksikössä mg/l. Kirjallisuudessa liukoiset pitoisuudetkin on tyyppillisesti annettu yksikössä mg/kg kuiva-ainetta. Analyysimenetelmissä voikin olla vaihtelua eri tutkimuksissa. Typelle ja fosforille on etsitty analyysimenetelmiä, jotka soveltuisivat erilaisten lannoitevalmisteiden lannoitevaikutuksen ennustamiseen, ja Marttisen ym. (2013) mukaan 1:60 vesiutu on havaittu parhaaksi yleismenetelmäksi kuvaamaan liukoisen tyyppien määrää erityyppisissä orgaanisissa lannoitevalmisteissa (Berninger 2018).

Taulukko 2. Typpipitoisuudet (ALS Finland). (k.a.: kuiva-aine, tp: tuorepaino)

| Parametri | Jätevesi- lietteen rejektivesi (g/l) | Jätevesi- lietteen kuivajae (g/kg k.a.) | Jätevesi- lietteen mädäte (g/kg k.a.) | Kirjallisuus (g/kg k.a.) |
|-------------------------------|---|--|--|---|
| Nitraatit | <0,0027 ^a | <0,020 ^a | <0,033 ^a | |
| Nitraattityppi | <0,00006 ^a | <0,004 ^a | <0,0075 ^a | |
| Nitriitit | <0.000005 ^a | 0,00167 ^a | <0,00164 ^a | |
| Nitriittityppi | <0.000002 ^a | 0,000508 ^a | <0,005 ^a | |
| Ammonium | 0,0589 ^a | 11,7 ^a | 23,5 ^a | |
| Ammonium- typpi | 0,0457 ^a | 9,08 ^a | 18,2 ^a | |
| Kokonais- typpi | 0,0715 ^b | 47,9 ^c | 66,4 ^c | 35 (kuivattu liete, k.a.) ^e 25 (mädätysjäännös, k.a.) ^e 35–55 (puhdistamoliete ennen käsittelyä, k.a.) ^f 1,6–7,6 (mädätysjäännös, eri mate- riaaleja, tp) ^f 8,4–13,2 (biokaasulaitoksen kuivajae, tp) ^f 1–7,6 (rejektivesi, tp) ^f |
| Liukoinen ko- konaistyyppi | 0,0629 g/l ^{b,d} | 1,30 g/l ^{b,d} | 2,27 g/l ^{b,d} | 4 (kuivattu liete, k.a.) ^e 3 (mädätysjäännös, k.a.) ^e 2,4–13 (puhdistamoliete ennen käsittelyä, k.a.) ^f 1,1–5,9 (mädätysjäännös, eri mate- riaaleja, tp) ^f 1,5–4,7 (biokaasulaitoksen kuivajae, tp) ^f 1–6,2 (rejektivesi, tp) ^f |

^a Määrittäminen spektrofotometrisesti

^b Kemiluminesenssidetekti

^c Kjeldahl-spektrofotometri

^d Määrittäminen suodatetusta näytteestä (mg/l)

^e Tontti ym. 2012 (Vesilaitosyhdistys 2013 mukaan)

^f Berninger 2018

Fosfori

Fosforipitoisuuksia määritettiin sekä spektrofotometrisesti että ICP-tekniikalla. Kokonaisfosforimääritys molemmilla menetelmillä osoittaa, että rejektivedessä ei esiinny liukoista fosforia, sillä suodatetuissa näytteissä pitoisuudet ovat alle määrittämissärajat. Fosfori on siis sitoutunut rejektiveden kiintoaineeseen. Lietteiden kuivajakeissa esiintyy runsaasti fosforia. Fosforin pitoisuus kasvoi mädätyksen aikana. (Taulukko 3)

Kirjallisuusarvoihin verrattuna mitatut pitoisuudet ovat melko tavanomaisella tasolla. Eri materiaaleista ja lietteenkäsittelymenetelmistä johtuen sekä myös eri analyysimenetelmistä ja yksiköistä johtuen tuloksia ei voida suoraan verrata eri tutkimusten välillä.

Taulukko 3. Fosforin pitoisuudet analysoiduissa lietenäytteissä (ALS Finland) ja kirjallisuudessa. (k.a.: kuiva-aine, tp: tuorepaino)

| Parametri | Jätevesi- lietteen rejektivesi | Jätevesi- lietteen kuivajae | Jätevesi- lietteen mädäte | Kirjallisuus |
|--|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|
| Kokonaispitoisuudet | | | | |
| Fosfaatti | 0,000388 g/l ^a | | | |
| Fosfaattifosfori | 0,000126 g/l ^b | | | |
| Fosfori (P ₂ O ₅) | 0,0637 g/l ^b | 5,34 % k.a. ^a | 7,58 % k.a. ^a | |
| Kokonaisfosfori fosfaattina (PO ₄ ³⁻) | 0,0852 g/l ^b | | | |
| Kokonaisfosfori P | 0,0278 g/l ^a | 2,33 % k.a. ^a | 3,31 % k.a. ^a | |
| Kokonaisfosfori P | 0,0254 g/L ^c | 24,8 g/kg k.a. ^c | 34,1 g/kg k.a. ^c | 32 g/kg k.a. (kuivattu liete) ^h 21 g/kg k.a. (mädätysjäännös) ^h 15–25 g/kg k.a. (puhdistamoliete ennen käsittelyä) ⁱ 0,3–5,6 g/kg tp (mädätysjäännös, eri materiaaleja) ⁱ 3,4–9,7 g/kg tp (biokaasulaitoksen kuivajae) ⁱ 0,01–1,2 g/kg tp (rejektivesi) ⁱ |
| Liukoiset pitoisuudet | | | | |
| Liukoinen fosfori (P ₂ O ₅) | <0,00012 g/l ^{b,e} | | | |
| Liukoinen kokonaisfosfori fosfaattina (PO ₄ ³⁻) | <0,00015 g/l ^{b,e} | | | |
| Liukoinen kokonaisfosfori P | <0,00005 g/l ^{a,e} | | | |
| Liukoinen kokonaisfosfori P | <0,0005 g/l ^{d,e} | 0,0105 g/l ^{d,f} | 0,143 g/l ^{d,g} | 0,0002 g/kg k.a. (mädätysjäännös) ^h 0,19–0,26 g/kg k.a. (puhdistamoliete ennen käsittelyä) ⁱ 0,002–0,4 g/kg tp (mädätysjäännös, eri materiaaleja) ⁱ 0,001–0,5 g/kg tp (biokaasulaitoksen kuivajae) ⁱ 0,006–0,5 g/kg tp (rejektivesi) ⁱ |

^a Määrittäminen spektrofotometrisesti

^b Määrittäminen laskennallisesti

^c Määrittäminen ICP-AES

^d Määrittäminen ICP-MS

^e Määrittäminen suodatetusta näytteestä

^f Määrittäminen uutetusta näytteestä + suodatus

^g Määrittäminen uutetusta näytteestä + typpihappohajotus

^h Tontti ym. 2012 (Vesilaitosyhdistys 2013 mukaan)

ⁱ Berninger 2018 (Kerätty hyvin erilaisten materiaalien tietoja, jotka eivät ole keskenään vertailukelpoisia. Ks. alkuperäiset lähteet Berninger 2018).

Metallit

Rejektivedessä metalleista ja alkuaineista runsaimpana esiintyi rautaa, kalsiumia, natriumia, kaliumia ja magnesiumia (kokonaispitoisuudet yli 10 mg/l) (taulukko 4). Raudasta suurin osa oli kiintoaineksessa, mutta kalsium, natrium, kalium ja magnesium esiintyvät kokonaan tai suurimmaksi osaksi liukoisessa muodossa. Hankkeessa ollaan kiinnostuneita erityisesti raudan ja alumiinin talteenotosta lietteestä. Rautaa ja alumiinia käytetään saostuskemikaaleina fosforin saostuksessa, ja niiden talteenotto ja mahdollinen palauttaminen jätevedenpuhdistusprosessiin vähentäisi kemikaalien tarvetta ja tukisi kiertotaloutta. Alumiinia oli rejektivedessä 0,76 mg/l. Liukoinen pitoisuus oli alle määritysrajan (<0,02 mg/l), eli alumiini on rejektivedessä sitoutuneena kiintoaineeseen.

Lietteen kuivajakeessa runsaimmin esiintyi rautaa (kokonaispitoisuus 38 200 mg/kg k.a.) ja rikkiä (kokonaispitoisuus 9 960 mg/kg k.a.) (taulukko 4). Myös sinkin, mangaanin ja kuparin kokonaispitoisuudet ovat satoja milligrammoja kilogrammassa kuiva-ainetta kohden. Strontiumia, bariumia, kromia, seleeniä ja nikkeliä esiintyy kymmeniä mg/kg k.a. Kuivajakeen kokonaismetallianalyysi ei sisältänyt rejektivedessä runsaana esiintyneitä alkuaineita, kuten kalsiumia, natriumia, kaliumia, magnesiumia eikä myöskään alumiinia. Lietteen kuivajakeesta ei määritetty metallien liukoisia pitoisuuksia muuten kuin alumiinin osalta.

Mädätteessä runsaimpana esiintyivät samat metallit kuin lietteen kuivajakeessa, mutta mädätteessä kokonaispitoisuudet olivat kaikilla metalleilla (bariumia lukuun ottamatta) noin 30–160 prosenttia korkeammat kuin kuivajakeessa (taulukko 4). Mädätteestä analysoitiin myös liukoiset metallit. Liukoisena esiintyy samoja alkuaineita kuin rejektivedessäkin eli kalsiumia, natriumia, kaliumia ja magnesiumia (12–185 mg/l). Useimmilla metalleilla liukoisten metallien pitoisuudet ovat korkeintaan muutamia prosentteja verrattuna kokonaispitoisuuksiin, eli merkittävin osa metalleista on mädätteen kiintoaineessa. Alumiinin liukoinen pitoisuus oli mädätteessä jopa 120 mg/l eli huomattavasti enemmän kuin liukoinen pitoisuus lietteen kuivajakeessa (2,29 mg/l) tai rejektivedessä (kokonaispitoisuus 0,76 ja liukoinen pitoisuus < 0,02 mg/l). Vedenkäsittelyssä käytetty alumiini päätyy jätevesilietteeseen hydroksideina (Lenntech B.V). Alumiinin hydroksidien liukoisuus kasvaa emäksisissä olosuhteissa (Wei ym. 2005). Tämä voi osaltaan selittää mädätteen suuremman liukoisen alumiinin pitoisuuden. Mädätteen pH:ksi oli määritetty 8,8, joka on huomattavasti korkeampi kuin kuivajakeen pH 6,2 (taulukko 1).

Kirjallisuudessa on raportoitu erityisesti haitallisten metallien pitoisuuksia puhdistamolietteessä. Keskimääräisiksi pitoisuuksiksi on raportoitu lyijylle 8,9–221, kadmiumille 0,34–3,4, kuparille 28–565, sinkille 140–2 032, nikkelille 5,5–621, kromille 8–856, elohopealle 0,07–2,3 ja arseenille 2,8–6,0 mg/kg kuiva-ainetta kohden (Bloem ym. 2017, Vieno ym. 2018 mukaan). Raudan ja alumiinin pitoisuuksia on raportoitu harvemmin,

mutta esimerkiksi Sarven ym. (2023) tutkimuksessa raudan pitoisuudeksi mädätetyissä puhdistamolietteisissä on analysoitu 129–164 g/kg TS ja alumiinin pitoisuudeksi 7,32–13,8 g/kg kuiva-ainepitoisuuden ollessa 30 prosenttia. Näihin kirjallisuusarvoihin verrattuna mitatut pitoisuudet ovat haitallisten metallien osalta keskimääräisellä tasolla, painottuen yleensä vaihteluvälin alempiin pitoisuuksiin. Muidenkin metallien kuin alumiinin ja raudan talteenoton mahdollisuuksia jätevesilietteestä on pohdittu kirjallisuudessa. Esimerkiksi Mulchandani ym. (2016) laskelmien mukaan globaalisti lietteistä olisi mahdollista saostaa 18 tonnia kultaa.

Taulukko 4. Metallien kokonaispitoisuudet ja liukoiset pitoisuudet jätevesiliettenäytteissä (ALS Finland).

| | Rejektivesi | | Kuivajae | | Mädäte | |
|----|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| | Kokonaismetallit | Liukoiset metallit | Kokonaismetallit | Liukoiset metallit | Kokonaismetallit | Liukoiset metallit |
| | mg/l | mg/l | mg/kg k.a. | mg/l | mg/kg k.a. | mg/l |
| Ag | <0,001 | <0,01 | 0,82 | | 1,37 | 0,0021 |
| Al | 0,758 | <0,02 | | 2,29 | | 120 |
| As | 0,0024 | <0,002 | 0,82 | | 2,14 | 0,04 |
| B | 0,147 | 0,17 | | | | 0,8 |
| Ba | 0,0112 | <0,002 | 90,2 | | 78,1 | 1,77 |
| Be | 0,00057 | <0,001 | 0,072 | | 0,11 | <0,0004 |
| Ca | 103 | 86,4 | | | | 95 |
| Cd | <0,0002 | <0,0002 | <0,40 | | <0,40 | 0,00566 |
| Co | 0,0104 | 0,0103 | 4,87 | | 6,15 | 0,49 |
| Cr | <0,0050 | <0,002 | 17,6 | | 26,3 | 0,0632 |
| Cu | 0,0105 | <0,01 | 154 | | 247 | 1,08 |
| Fe | 220 | 74,4 | 38 200 | | 58 600 | 163 |
| Hg | 0,000022 | 0,0000276 | <0,20 | | <0,20 | 0,000606 |
| K | 58 | 53,9 | | | | 185 |
| Li | 0,0042 | <0,01 | 1,8 | | 3,7 | 0,0611 |
| Mg | 25,4 | 25,5 | | | | 12 |
| Mn | 1,08 | 1,04 | 159 | | 237 | 0,901 |
| Mo | <0,0010 | <0,01 | 3,28 | | 5,19 | 0,289 |
| Na | 72,1 | 74,6 | | | | 108 |
| Ni | 0,009 | 0,00934 | 12,9 | | 21 | 0,378 |
| Pb | <0,0010 | 0,000587 | 6,9 | | 10,5 | 0,0434 |
| S | | | 9 960 | | 14 200 | |
| Sb | <0,0010 | <0,0005 | <0,50 | | 2,5 | 0,0198 |
| Se | <0,0050 | <0,002 | | | | 0,0155 |
| Sn | <0,0010 | <0,01 | 14 | | 19,3 | 0,0121 |
| Sr | | | 91,4 | | 116 | |
| Ti | 0,0063 | <0,01 | | | | 0,161 |
| Tl | <0,00050 | <0,005 | <0,50 | | <0,50 | 0,00105 |
| U | 0,00013 | <0,001 | | | | 0,0353 |
| V | <0,0050 | <0,001 | 7,88 | | 13 | 0,0368 |
| Zn | 0,0395 | 0,034 | 372 | | 740 | 3,56 |

Johtopäätökset

Jätevesilietteen rejektivedestä, kuivajakeesta sekä kuivajakeen mädätteestä analysoitiin monipuolisesti ravinteiden ja metallien kokonaispitoisuuksia ja liukoisia pitoisuuksia. Tulokset osoittivat, että ravinteet ja metallit jakautuvat pääosin lietteen kiintoaineeseen. Sekä ravinteiden että metallien pitoisuudet kasvoivat jätevesilietteen mädätyksen aikana, minkä perusteella ravinteiden ja metallien talteenotto kannattaa tehdä juuri mädätteestä.

LÄHTEET

Berninger, K. 2018. Puhdistamolieteselvitys. Yhteenvedo toteutettujen hankkeiden tulok-
sista. Tyrsky-Konsultointi Oy 31.10.2018. Ympäristöministeriön tilaama selvitys. Saatavissa:
https://tyrskyconsulting.fi/wp-content/uploads/Puhdistamolieteselvitys_loka3120183.pdf

Lehtoranta, S., Malila, R., Fjäder, P., Laukka, V., Mustajoki, J. & Äystö, L. 2021. Jäte-
vesien ravinteet kiertoön turvallisesti ja tehokkaasti. Suomen ympäristökeskuksen
raportteja 18/2021. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/items/d899fb77-1a51-460e-8ee7-9f45441cea91>

*Lenntech B.V, Aluminum and water: reaction mechanisms, environmental impact and
health effects.* Verkkosivu. Saatavissa: [https://www.lenntech.com/periodic/water/alumi-
nium/aluminum-and-water.htm](https://www.lenntech.com/periodic/water/alumi-
nium/aluminum-and-water.htm) Viitattu 24.11.2023.

Mulchandani, A., Westerhoff, P. 2016. Recovery opportunities for metals and energy
from sewage sludges, *Bioresource Technology* 215, 215–226. [https://doi.org/10.1016/j.
biortech.2016.03.075](https://doi.org/10.1016/j.
biortech.2016.03.075).

Ramboll Finland Oy 2023. Yhdyskuntien jätevesien ravinteiden talteenoton menetelmä-
selvitys raportti. 28.4.2023. Toimeksiantaja Ympäristöministeriö. Saatavissa: [https://ym.fi/
documents/1410903/73050749/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteen-
oton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf/07a08a7f-713b-3160-2534-fa65c-
8d65f6c/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4s-
elvitys_raportti+28.4.2023.pdf?t=1683646440065](https://ym.fi/
documents/1410903/73050749/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteen-
oton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf/07a08a7f-713b-3160-2534-fa65c-
8d65f6c/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4s-
elvitys_raportti+28.4.2023.pdf?t=1683646440065)

Sarvi, M., Kainulainen, A., Malk, V., Kaseva, J. & Rasa, K. 2023. Industrial pilot scale slow
pyrolysis reduces the content of organic contaminant in sewage sludge. *Waste man-
agement* 171: 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.08.018>

Tontti, T., Poutiainen, H. & Heinonen-Tanski, H. 2012. Puhdistamolietetuotteet peltokasvi-
kokeissa. Teoksessa Poutiainen, H. & Heinonen-Tanski, H. (toim.). *Modernit menetelmät
yhdyskuntien jätevedenkäsittelyn tehostamisessa.* Itä-Suomen yliopiston ympäristötie-
teen laitoksen julkaisusarja 1/2012: 57–102.

Vesilaitosyhdistys 2013. Puhdistamolietteen käyttö maataloudessa. ISBN 978-952-6697-
91-8. Saatavissa: [https://www.proagria.fi/uploads/archive/attachment/puhdistamolieteo-
pas_201320032014s.pdf](https://www.proagria.fi/uploads/archive/attachment/puhdistamolieteo-
pas_201320032014s.pdf)

Vesilaitosyhdistys 2021. Yhdyskuntalietteen käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus vuosilta 2019–2020. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 71. Helsinki 2021. Saatavilla: https://www.vvy.fi/site/assets/files/4691/yhdyskuntalietteen_kasittelyn_ja_hyodyntamisen_nykytilannekatsaus_2021.pdf

Vieno, N., Sarvi, M., Salo, T., Rämö, S., Ylivainio, K., Pitkänen, T. & Kusnetsov, J. 2018. Puhdistamolietteiden sisältämien haitta-aineiden aiheuttamat riskit lannoitekäytössä. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 58/2018. Luonnonvarakeskus Luke. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-326-661-2>

Ylivainio, K., Äystö, L., Fjäder, P., Suominen, K., Lehti, A., Perkola, N., Ranta, J., Meriläinen, P., Väilttilä, V. & Turtola, E. 2020. Jätevesilietteen pitkäkestoinen fosforilannoitusvaikutus ja yhteys ympäristö- ja ruokaturvallisuuteen. Jätevesilietteen potentiaali kasvintuotannossa ja vaikutukset ympäristöön ja elintarviketurvallisuuteen (PProduct) -hankkeen loppuraportti. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 55/2020. Luonnonvarakeskus Luke. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-380-018-2>

Wei, X., Viadero, R. & Buzby, K. 2005. Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. Environmental Engineering Science 22, 745–755. <https://doi.org/10.1089/ees.2005.22.745>

FOSFORIN, RAUDAN JA ALUMIININ TALTEENOTTO JÄTEVESILIETTEEN MÄDÄTTEESTÄ

Janne Junninen & Vuokko Malk

Nykyiset jätevedenpuhdistamot on suunniteltu ensisijaisesti poistamaan ravinteita ja kiintoainetta jätevedestä ja estämään näiden aineiden päätyminen vesistöihin. Ravinteiden talteenottoa tehdään toistaiseksi vähän ja esimerkiksi Suomessa ei vielä ole yhtään täyden kaupallisen mittakaavan ravinteiden talteenottoa toteuttavaa laitosta (Ramboll Finland Oy 2023). Ravinteiden talteenottoon on kuitenkin viime aikoina suunnattu yhä enemmän tutkimus- ja kehityspanoksia. Ravinteiden kierrätyksen toimenpideohjelman (2019–2030) mukaan pyrkimyksenä on hyödyntää jätevesilietteiden ravinteet pääosin lannoitteina vuonna 2030 (Ympäristöministeriö 2019). Esimerkiksi fosfori on uusiutumaton luonnonvara ja mineraalifosforin varannot ehtyvät. Kasvien kasvulle ja maanviljelylle se on kriittinen ravinne, ja siksi fosforin kierrättäminen ja talteenottotekniikoiden kehittäminen on tulevaisuudessa yhä tärkeämpää.

Vaikka jätevesilietteistä yli 90 prosenttia hyödynnetään viherrakentamisessa ja maataloudessa (Vesilaitosyhdistys 2021), sitä käytetään lähinnä maanparannusvaikutuksen vuoksi lisäämään maan orgaanisen aineksen määrää. Yleensä lietteen sisältämät ravinteet eivät sellaisenaan ole kasveille helposti hyödynnettävässä muodossa ja lisäksi tarvitaan mineraalilannoitteita. (Lehtoranta ym. 2021) Lietteiden sisältämiä ravinteita ei siis vielä hyödynnetä riittävästi ja ravinteiden talteenottoon tarvitaan tehokkaampia menetelmiä.

Ravinteiden talteenottomenetelmiä on kehitetty eri puolella maailmaa, ja kaupallisia täyden mittakaavan laitoksia löytyy esimerkiksi Saksasta. Maailmalla yleisimpiä fosforin talteenottomenetelmiä ovat muun muassa struviitin saostus sekä lietteen polttaminen ja fosforin talteen ottaminen tuhkasta. Mikään yksittäinen menetelmä ei ole toistaiseksi noussut ylitse muiden, ja menetelmien teknistä läpimurtoa odotetaan edelleen. (Ramboll Finland Oy 2023) Jäteveden erilaisista käsittelymenetelmistä ja ominaisuuksista johtuen ravinteiden talteenottoon tuskin löytyykään yhtä kaikille laitoksille soveltuvaa menetelmää, vaan erilaisilla laitoksilla on järkevä hyödyntää eri menetelmiä.

Xamkin ympäristölaboratoriossa tutkittiin struviitin sekä raudan ja alumiinin saostusta jätevesilietteen mädätteestä. Jätevesiliete oli peräisin jätevedenpuhdistamolta, jossa fosfori poistetaan jätevedestä kemiallisella saostuksella rauta- ja alumiiniyhdisteiden avulla.

Fosforin talteenoton lisäksi haluttiin tutkia raudan ja alumiinin talteenottoa, joka mahdollistaisi näiden kierrättämisen takaisin jätevedenpuhdistusprosessiin.

Fosforin talteenotto struviittina

Struviittisaostus on yleisin fosforin talteenottomenetelmä, ja Euroopassa on käytössä, rakenteilla tai suunnitteilla noin 50 täyden mittakaavan laitosta. Struviitti (magnesiumammoniumfosfaatti, $\text{MgNH}_4\text{PO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) on kiteinen lannoite, jossa on fosfaattia, ammoniumtyyppiä ja magnesiumia. Struviittia voidaan yleensä käyttää sellaisenaan hidasliukoisena lannoitteena, jonka ravinteet (N, P ja Mg) ovat helposti kasvien käytettävissä (Ramboll Finland Oy 2023).

Struviitin muodostuminen edellyttää sopivia ympäristön olosuhteita. Kolme tärkeintä tekijää ovat pH ja lämpötila sekä fosforin, ammoniumtyypin ja magnesiumin moolisuhteet liuoksessa. Struviitin kiteytyminen tapahtuu emäksisissä olosuhteissa. Happamissa olosuhteissa ja pH:n ollessa yli kymmenen se liukenee. (Säälüoto s.a.)

Struviitin puhtaus voi olla jopa 90–98 prosenttia. Korkeaan puhtausasteeseen voidaan päästä kontrolloimalla magnesiumin määrää ja pitämällä pH mahdollisimman alhaisena. Korkeampi typpi- ja magnesiumpitoisuus edistävät puhtaan struviitin muodostusta. Talteen otettu struviitti sisältää useimmiten vähemmän raskasmetalleja kuin kaupalliset lannoitteet. (Lin ym. 2018) Orgaanisista haitta-aineista ja mikromuovien pitoisuuksista talteenotetussa struviitissa on saatavilla vain vähän tietoa, mutta tuloksien mukaan pitoisuudet ovat olleet hyvin alhaisia tai aineita ei ole havaittu ollenkaan. (Egle ym. 2016, Ramboll Finland Oy 2023 mukaan)

Struviitin saostusta käytetään lähinnä jätevedenpuhdistamoilla, joilla on käytössä biologinen fosforin poisto. Tällöin fosforia on liukoisessa muodossa rejektivedessä, josta se voidaan saostaa struviittina (Ramboll Finland Oy 2023). Suomessa fosforin poistossa käytetään yleisimmin kemiallista saostusta, jossa fosfori saostuu rauta- tai alumiinifosfaatiksi ja talteenotto on mutkikkaampaa. Nykyisellään 97 prosenttia puhdistamolle tulevasta fosforista päätyy kuivattuun lietteeseen (Ramboll Finland Oy 2023). Fosforin talteenotto suoraan jätevesilietteestä koetaan haastavaksi. Jätevesiliete on matriisina haastava, sillä sitä on määrällisesti paljon ja sen laatu vaihtelee. Fosforin talteenottoa varten jätevesiliete tai sen tuhka jatkokäsitellään yleensä joko märkäkemiallisella tai termokemiallisella prosessilla. (Larsson 2021)

Märkäkemiallisessa käsittelyssä jätevesiliete tai sen tuhka liuotetaan happoon tai emäkseen. Tällöin struviitin kiteyttämiseksi fosfori pitää ensin muuttaa liukoiseen muotoon. Tämän jälkeen liukenematon jätevesiliete sekä fosforirikas nestefaasi erotetaan toisistaan. Nestefaasi vaatii jatkokäsittelyn kuten esimerkiksi neste-nesteuton, kiteyttämisen, ionin-

vaihdon tai nanosuodatuksen, jotta fosfori saadaan hyödynnettävään muotoon. Tuotteena fosforin märkäkemiallisesta talteenotosta voidaan saada esimerkiksi fosforihappoa, kuten Helsingin seudun ympäristöpalveluiden pilotoimassa RAVITA-prosessissa. Nestefaasia voidaan myös jatkokäsitellä ja esimerkiksi kiteyttää siitä struviittia. (Larsson 2021)

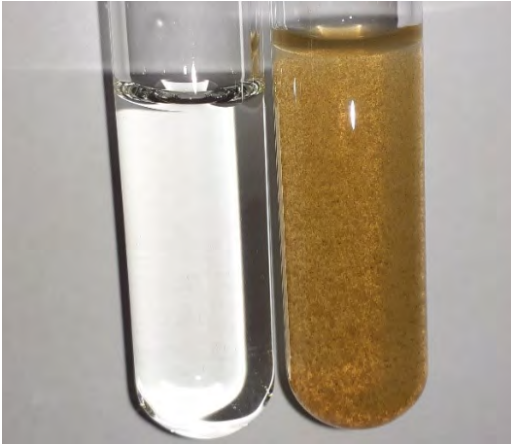
Yleisesti märkäkemiallisen käsittelyn etuina nähdään fosforin korkea talteenotto prosentti, laajat hyödyntämismahdollisuudet, orgaanisten haitta-aineiden vähyys nestefaasissa sekä vähäiset hajuhaitat. Haasteita puolestaan ovat runsas reagenssitarve, liuenneet raskasmetallit, spesifinen välineistö sekä liukenemattoman jäännöksen turvallinen käsittely ja hävitys. (Larsson 2021)

Raudan ja alumiinin talteenotto

Jäteveden kemiallisessa fosforin poistossa fosfori saostetaan jätevedestä saostuskemikaalien avulla, jotka päätyvät lopulta jätevesilietteeseen. Prosessissa jäteveteen lisätään tyypillisesti rauta- ja alumiinisuoloja, joilla on kriittinen merkitys jäteveden puhdistusprosesseissa. Kiertotalouden edistämiseksi ja metallien saatavuuden varmistamiseksi myös näiden komponenttien talteenotto vaatii uusia ja tehokkaita ratkaisuja. Mahdollisuutena on, että sama jätevedenpuhdistamo voi kierrättää lietteestä talteen otetut kemikaalit takaisin puhdistusprosessiinsa. Esimerkiksi Saksassa ja Ruotsissa on pilotoitu laitoksia (TetraPhos- ja Ash2Phos-menetelmät), joissa jätevesilietteen tuhkasta otetaan talteen fosforin lisäksi rauta ja alumiini (Ramboll Finland Oy 2023). Täyden mittakaavan laitoksia on suunnitteilla ja rakenteilla.

Laboratoriokokeet

Laboratoriokokeissa testattiin struviitin kiteyttämistä sekä raudan ja alumiinin saostamista jätevesilietteen eri fraktioista. Jätevesilietteen rejektivedestä, kuivajakeesta sekä mädätteestä analysoitiin ravinteiden ja metallien pitoisuudet ulkopuolisessa akkreditoidussa laboratoriossa (ALS Finland). Rejektiveden (kuva 1) kokonaisfosforipitoisuus oli noin 28 mg/l ja liukoisen fosforin pitoisuus alle määrittämissä rajoissa. Raudan kokonaispitoisuus oli 220 mg/l ja liukoinen pitoisuus 74 mg/l. Alumiinin kokonaispitoisuus oli 0,76 mg/l ja liukoinen pitoisuus alle määrittämissä rajoissa. Kiintoaineksen pitoisuus oli 600 mg/l. Lähes kaikki fosfaatit, rauta ja alumiini olivat sitoutuneena kiintoainekseen. Kuivajakeessa ja mädätteessä sekä fosforia että metalleja oli huomattavasti enemmän: fosforia oli kuivajakeessa 24,8 g/kg k.a. ja mädätteessä 34,1 g/kg k.a. Kuivajake sisälsi rautaa 38,2 g/kg k.a. ja mädätteessä jopa 58,6 g/kg k.a. Lisäksi mädätte sisälsi reilusti enemmän liukoista alumiinia (120 mg/l) verrattuna rejektiveteen ja kuivajakeeseen. Näytteenotto ja ulkopuolisen laboratorion analyysitulokset on esitetty tarkemmin tämän julkaisun artikkelissa Jätevesilietteen ja mädätteen sisältämät ravinteet ja metallit.



Kuva 1. Suodattamaton rejektivesi ja suodos ruiskusuodatuksen jälkeen (kuva Janne Junninen).

Alustavia kokeita suoritettiin rejektivedellä, koska se oli matriisina ylivoimaisesti helpoin työskennellä. Ravinne- ja metallipitoisuudet olivat kuitenkin pieniä verrattuna kuivajakeeseen ja mädätteeseen. Alustavien kokeiden perusteella rejektivesi ei ollut optimaalinen matriisi ravinteiden ja metallien erotukseen. Jatkokokeisiin valittiin mädäte, joka sisälsi suurimmat pitoisuudet haluttuja metalleja sekä fosforia. Saostuskokeiden aikana fosforin, raudan ja alumiinin pitoisuudet analysoitiin spektrofotometrisesti (Hach DR6000 UV-VIS) kyvettitesteillä (Hach® LCK).

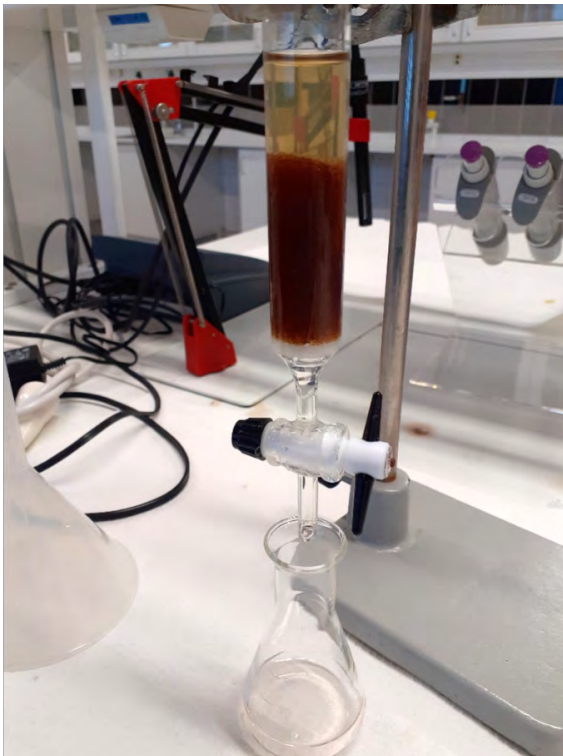
Fosfori ja metallit liukoiseen muotoon

Fosforin, raudan ja alumiinin vapauttamiseksi liukoiseen muotoon mädätteelle tehtiin monivaiheinen esikäsitteilysarja. Esikäsitteilyssä sovellettiin LUTin saavuttamia tuloksia, jotka on esitelty tarkemmin tämän julkaisun artikkelissa Phosphorus recovery from sewage sludge and utilization of sewage sludge residue in energy storage systems. Noin 4 dl mädätettä kuivattiin 105 °C:ssa 12 tuntia. Kuivattu näyte homogenisoitiin jauhamalla se huumareessa tasaiseksi, hienojakoiseksi jauheeksi. 20 g homogenisoitua näytettä uutettiin 400 ml:aan 0,5 M rikkihappoa (H_2SO_4) kahden tunnin ajan rauhallisesti sekoittaen. Uuttoliuos sentrifugoitiin (5 min, 4 000 rpm). Nestefaasi dekantoiitiin ja imusuodatettiin 0,45 μ m:n membraanin läpi. Suodos imusuodatettiin vielä 0,2 μ m:n membraanin läpi, jotta mahdollisimman suuresta osasta kiintoainesta päästiin eroon. (Kuva 2) Aikaisemmissa kokeissa on huomattu, että kiintoainesta häiritsee tehokkaasti struviitin muodostumista. Suodatetusta liuksesta analysoitiin fosfaatti- ja rautapitoisuudet spektrofotometrisesti. Rautapitoisuudeksi määritettiin 2 700 mg/l ja fosfaattipitoisuudeksi > 5 250 mg/l. Uutto oli onnistunut, ja suodokseen saatiin runsaasti metalleja ja fosfaattia liukoiseen muotoon.



Kuva 2. Kuivatulle näytteelle tehtiin rikkihappoutto fosforin ja metallien vapauttamiseksi liukoiseen muotoon. (kuvat Janne Junninen)

Seuraavaksi suodokselle tehtiin kationinvaihto ioninvaihtohartsipylvään (100 ml Amberlite IR120 H) läpi virtaamalla 5 ml/min (kuva 3). Kationinvaihdon tarkoituksena oli eritellä metallit ja fosfori toisistaan. Kationinvaihtopylvään hartsi sitoo itseensä universaalisti kationeja, muun muassa metalleja, ja päästää läpi anionit, muun muassa fosfaatin. Ionivaihdettu liuos otettiin talteen fosfaatin saostusta varten. Rauta ja alumiini vapautettiin hartsista liukoiseen muotoon pesemällä ioninvaihtohartsi kaatamalla pylvääseen 300 ml 1 M H_2SO_4 virtaamalla 5 ml/min. Metalleja sisältävä liuos otettiin talteen raudan ja alumiinin saostusta varten.



Kuva 3. Ioninvaihtopylväs (kuva Janne Junninen)

Raudan ja alumiinin saostus

Raudan ja alumiinin saostamiseen käytettiin kaksivaiheista prosessia, jossa nestejakeen pH:ta nostettiin asteittain. Ensin saostettiin rautahydroksidia pH:ssa 3,5 ja toisessa vaiheessa alumiinihydroksidia pH:ssa 6,5. (Wei ym. 2005)

Raudan ja alumiinin saostus tehtiin ioninvaihtohartsista rikkihapolla vapautetusta liuoksesta. Liuosta mitattiin 300 ml. Liuoksesta analysoitiin raudan ja alumiinin pitoisuudet spektrofotometrisesti. Rautapitoisuudeksi määritettiin 2 175 mg/l rautaa ja alumiinipitoisuudeksi määritettiin 775 mg/l alumiinia. Rauta hapetettiin rauta(II)-muodosta rauta(III)-muotoon lisäämällä liuokseen 10 ml vetyperoksidia ja kuplittamalla liuosta ilmalla neljän tunnin ajan. Rauta täytyy hapettaa rauta(III)-muotoon, koska vain rauta(III) saostuu rautahydroksidina pH:ssa 3,5. (Wei ym. 2005)

Raudan saostamiseksi liuoksen pH nostettiin 3,5:een käyttämällä 6 M NaOH-liuosta. pH:n noustessa liuokseen syntyi punertavanruskean väristä sakkaa. Liuos imusuodatettiin 0,45 µm:n membraanin läpi, jolloin saatiin punaisenruskeaa sakkaa, joka kuivuessaan tummeni ruskeaksi (kuva 4, vasen sarake). Suodoksesta mitattiin raudan ja alumiinin pitoisuudet. Rautaa oli suodoksessa jäljellä 58 mg/l ja alumiinia 406 mg/l. Suodoksen tilavuus oli 375 ml. Rautaa oli poistunut suodoksesta 96,7 prosenttia ja alumiinia 34,5 prosenttia ensimmäisen suodatuksen jälkeen. Sakka siirrettiin taaratulle ja punnitulle kellolasille ja kuivattiin eksikaattorissa, minkä jälkeen punnittiin saostetun raudan saanto. Saantoprosentiksi raudalle laskettiin 94,5 prosenttia.

Alumiinin saostamiseksi pH nostettiin 6,5:een käyttämällä 6 M NaOH-liuosta. pH:ta nostettaessa dekantertiin muodostui vaaleampaa sakkaa kuin raudan tapauksessa, mutta kellertävänruskea väri oli edelleen selvästi havaittavissa (Kuva 4, oikea sarake). Sakan sisältävä liuos imusuodatettiin 0,45 µm:n membraanin läpi, jolloin saatiin kellertävän toffeenvärisen sakkaa. Suodatettu sakka siirrettiin taaratulle ja punnitulle kellolasille ja kuivattiin eksikaattorissa, minkä jälkeen punnittiin saostetun alumiinin saanto. Saantoprosentiksi alumiinille laskettiin 124,4 prosenttia. Sakat lähetettiin XRD- ja alkuaineanalyysiin ulkopuoliseen laboratorioon (Measurlabs).



Kuva 4. Raudan (vasemmalla) ja alumiinin (oikealla) saostus. Ylhäällä kuvat liuoksista, joissa rauta ja alumiini ovat saostuneet pH:n noston vaikutuksesta. Keskellä kuvat imusuodattetuista sakoista ja alhaalla kuivatuista sakoista. (kuvat Janne Junninen)

Struviitin saostus

Struviitin saostukseen käytettiin anionivaihdettua liuosta. Liuoksesta mitattiin fosfaatti-, alumiini- ja rautapitoisuudet. Fosfaattipitoisuudeksi saatiin 3 120 mg/l ja rautapitoisuudeksi 102 mg/l. Alumiinin pitoisuus jäi alle määrittämissä rajat. Fosfori saostuu struviittina ($\text{MgNH}_4\text{PO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pH:ssa 7–10, kun saatavilla on sopivat määrät magnesiumia, ammoniumia ja fosfaattia. Struviitin saostamiseksi fosforia sisältävään ionivaihdettuun näyteliuokseen (300 ml) punnittiin noin 1,2-kertainen mooliylimäärä ammoniumia (NH_4Cl) teoreettiseen struviitin muodostumiseen tarvittavaan määrään verrattuna.

Fosforin kemialliseen saostamiseen struviittina käytettiin magnesiumkloridin heksahydraattia ja magnesiumoksidia. Tätä varten valmistettiin liuokset, jotka sisälsivät noin 1,2-kertaisen mooliylimäärän magnesiumia. Reagenssit punnittiin omiin dekanttereihin ja liuotettiin 50 ml:aan vettä. MgO-liuos happamoitiin pienellä määrällä rikkihappoa liukenemisen varmistamiseksi.

Näyteliuos jaettiin kahteen 150 ml:n osaan. Näyteliuosten ja Mg-liuosten pH nostettiin 9,5:een 6 M ja 1 M NaOH:lla. Magnesiumliuokset ja näyteliuokset yhdistettiin hitaasti sekoittaen puhtaassa dekantterissa, jolloin alkoi muodostua ruskeanharmaata sakkaa. Sakka tummeni hieman, kun saostus eteni. Muodostuneet sakat imusuodatettiin 0,45 μm :n membraanin läpi, pestiin pienellä määrällä vettä ja siirrettiin taaratuille ja punnituille kellolaseille kuivumaan eksikaattoriin (kuva 5).



Kuva 5. Jätevesilietteen rejektivedestä saostettua struviittia. Vasemmalla magnesiumkloridilla saostettu sakka ja oikealla magnesiumoksidilla saostettu sakka. (kuvat Janne Junninen)

Kuivat sakat punnittiin ja niistä laskettiin saantoprosentit. Magnesiumkloridilla saostetun struviitin saantoprosentiksi saatiin 64,8 ja magnesiumoksidilla saostetun struviitin saantoprosentiksi 62,7. Kaikki sakat lähetettiin XRD- ja alkuaineanalyysiin ulkopuoliseen laboratorioon (Measurlabs).

Struviitin saostamisen optimointikokeet

Fosfaatin saostamista struviittina haluttiin optimoida magnesiumreagenssien lisäysmäärien ja reaktioajan suhteen. Optimointia varten toteutettiin koesarja, jossa seurattiin näyteliuoksen fosfaattipitoisuuden muutosta reaktioajan suhteen kahdella eri magnesiumreagenssilla (MgCl_2 ja MgO) ja kolmella eri reagenssimäärällä. Lisätyt Mg-mooliylimäärät olivat 1,2-, 2,5- ja 5-kertaiset teoreettiseen struviitin muodostukseen vaadittavaan määrään verrattuna. Reaktioajat olivat 10 min, 30 min ja 120 min.

Koesarjaa varten lietteen sisältämä fosfori vapautettiin liukoiseen muotoon samalla esikäsittelemällä kuin aiemmin struviitin saostuksessa on kuvattu. Ennen ioninvaihtoa suodatetun liuoksen pH nostettiin 1,45:een, jotta ioninvaihto onnistuisi tehokkaammin. Rikkihapolla uutetun ja ionivaihdetun näyteliuoksen pH nostettiin 9,5:een, jolloin liuokseen muodostui ruskea sakka. Sakan poistamiseksi liuos imusuodatettiin 0,45 μm :n membraanin läpi. pH oli suodatuksen jälkeen 9,36. Liuoksesta mitattiin fosfaattipitoisuus sekä rautapitoisuus ioninvaihdon onnistumisen varmistamiseksi. Fosfaattipitoisuus liuoksessa oli 2 020 mg/l ja rautapitoisuus 13 mg/l. Ioninvaihto onnistui hyvin.

Näytteeseen lisättiin 1,2-kertainen mooliylimäärä ammoniumia (NH_4Cl) ja näyte jaettiin kuuteen osaan (kuva 6). Kukin osa oli 25 ml ja sisälsi 0,532 mmol fosfaattia. Magnesiumin lisäystä varten valmistettiin MgO - ja $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -liuokset, jotka sisälsivät 1,2-, 2,5- ja 5-kertaiset mooliylimäärät magnesiumia. Punnitut MgCl_2 -reagenssit liuotettiin 10 ml:aan vettä. MgO -reagenssit liuotettiin pieneen määrään vettä ja 1 ml:aan 4 M rikkihappoa, minkä jälkeen lisättiin vettä siten, että tilavuudeksi saatiin 10 ml. Magnesiumliuosten pH ja tilavuus säädettiin vedellä, natriumhydroksidilla (6 M ja 0,1 M) ja rikkihapolla (0,1 M) siten, että lopullinen tilavuus oli 25 ml ja pH 9–9,5.

Magnesiumreagenssiliuokset ja näyteliuokset yhdistettiin dekanterissa rauhallisesti sekoittaen. Fosforin talteenoton tehokkuutta eri reagenssimäärillä ja reaktioajoilla seurattiin ottamalla liuoksista näytteet 10 min, 30 min ja 120 min sekoituksen jälkeen. Näytteet suodatettiin ruiskusuodattimen (0,45 μm) läpi ja niistä analysoitiin fosfaattipitoisuudet. Pitoisuuksien perusteella voitiin seurata fosforin poistumista liukoisesta muodosta struviitiksi.



Kuva 6. Struviitin saostuksen optimointikoe (yläkuva). Vasemmalla alhaalla 1,2-kertainen Mg-ylimäärä 2 tunnin reaktioajan jälkeen. Oikealla alhaalla 5,0-kertainen Mg-ylimäärä 2 tunnin reaktioajan jälkeen. (kuvat Janne Junninen)

Tulokset

Struviitin, raudan ja alumiinin talteenotto jätevesilietteen mädätteestä onnistui. Struviitin saostuksessa saantoprosentti magnesiumkloridilla saostettaessa oli 64,8 ja magnesiummoksidilla saostettaessa 62,7 teoreettiseen saantoon verrattuna. Suodoksista analysoitiin fosfaattipitoisuudet. Magnesiumkloridisuodoksesta laskettiin fosfaatin poistoprosentiksi 45 ja magnesiummoksidisuodoksen poistoprosentiksi 46. Suodoksiin oli jäänyt vielä reilusti fosfaattia, joka ei saostunut. Mahdollisesti ioninvaihto ei ollut täysin onnistunut, mistä viitteenä nähtiin ennen saostusta mitattu rautapitoisuus 102 mg/l. Ioninvaihtoa optimoimalla saatettaisiin saavuttaa parempi fosfaatin poisto.

Raudan saantoprosentti oli 94,5 ja alumiinin 124,4. Alumiinin suuri saanto selittyy saostuneina epäpuhtauksina, jotka voidaan huomata kuvan 4 oikean sarakkeen alimmassa kuvassa – alumiinihydroksidi on valkoista sakkaa, ja seassa näkyy selvästi myös ruskeaa sakkaa, joka voi mahdollisesti olla muun muassa ensimmäisessä saostuksessa saostumatta jääneen raudan sakkaa. Metallien saostuksen jälkeen jääneistä suodoksista analysoitiin rauta- ja alumiinipitoisuudet. Ensimmäisen suodatuksen jälkeen suodoksen rautapitoisuus oli laskenut 96,7 prosenttiin. Toisen suodatuksen jälkeen sekä raudan että alumiinin pitoisuudet suodoksessa jäivät alle määritysrajan. pH:n nostolla saatiin tehokkaasti kaikki rauta ja alumiini pois liuksesta.

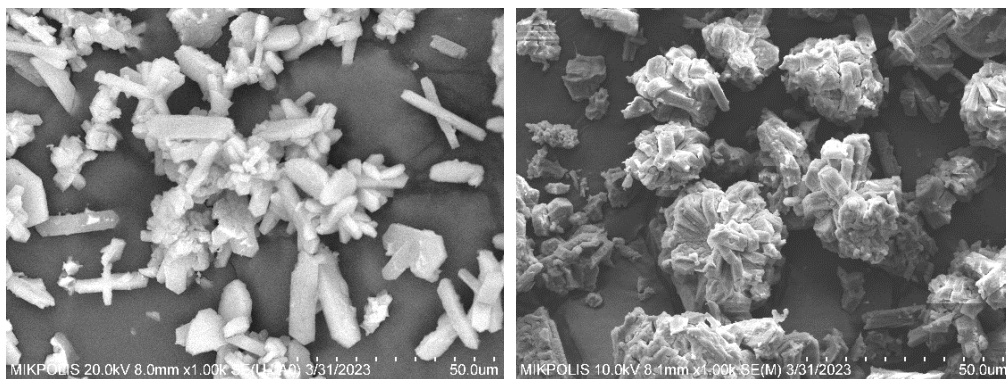
SEM-EDX- ja XRD-analyysit

Sakoista otettiin kuvat pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) (Hitachi S-4800) Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Mikopolisin materiaalitekniikan laboratorioissa. Puhautauden varmistamiseksi struviitin, raudan ja alumiinin sakat lähetettiin lisäksi alkuaine- ja röntgendiffraktioanalyysiin (XRD) ulkopuoliseen laboratorioon (Measurlabs).

Kemiallinen koostumus (alkuaineanalyysi) määritettiin SEM-EDX-analyysillä. Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM) yhdistettynä energiadiispersiiviseen röntgenspektroskopiaan (EDS tai EDX) tuottaa tarkan kuvan näytteen mikroskooppisista pintarakenteista ja antaa täsmällistä tietoa sen alkuainekoostumuksesta. (Measurlabs s.a) Analyysissä käytettiin EDX-spektrometriä INCA (Oxford Instruments) SEM:ssä EVO-50EP (Carl Zeiss SMT).

Röntgendiffraktiota (XRD) käytetään materiaalien rakenteen, koostumuksen ja fysikaalisten ominaisuuksien tutkimiseen niiden kiderakenteita analysoimalla. Röntgendiffraaktion avulla voidaan myös tunnistaa kiteisiä aineita. (Measurlabs s.a.) Analyysi tehtiin käyttäen Smartlab-röntgendiffraktometriä (Rigaku, Japani, 2011, 9 kW:n röntgenlähdeputki, pyörivä Cu-anodin röntgenlähde).

Fosfaatista saostetun sakan SEM-kuvissa nähtiin selkeitä, suorakulmion muotoisia kiteitä (Kuva 7). Magnesiumkloridilla saostetun sakan kiteet olivat hieman irrallaan toisistaan ja vain osittain kiinnittyneet klustereiksi. Magnesiumoksidilla saostetun sakan kiteet näkyivät selkeämmin klustereina.



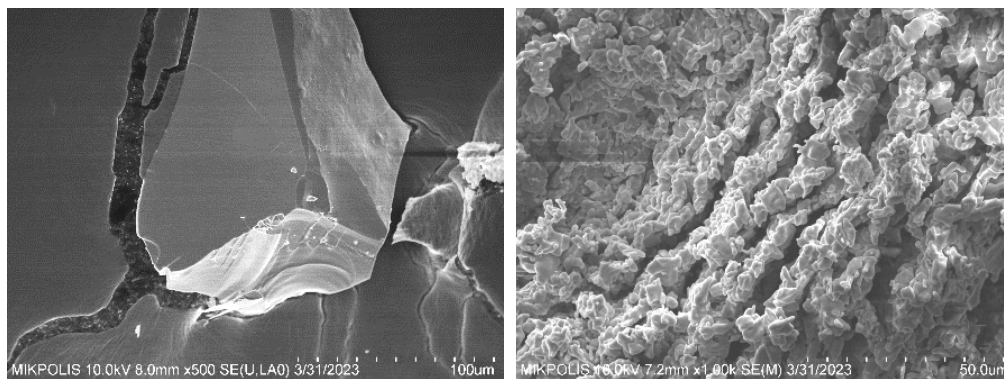
Kuva 7. SEM-kuvat struviittikiteistä. Vasemmalla magnesiumkloridilla saostettu struviitti, oikealla magnesiumoksidilla saostettu struviitti. Tuhatkertainen suurennos. (kuvat Aapo Nylén, Mikpolis Oy)

XRD-analyysin mukaan sekä magnesiumkloridilla että magnesiumoksidilla saostettujen sakkojen kiteinen faasi oli struviittia. Sakoista tehtiin kaksi alkuaineanalyysiä: yksittäisen kiteen alkuaineanalyysi ja homogoidun ja prässätyn näytteen alkuaineanalyysi. Tulokset on esitetty taulukossa 1. Yksittäisen kiteen alkuaineanalyysin mukaan struviittikiteet olivat melko puhtaita. Magnesiumkloridilla saostetun struviitin kiteen massaprosentiksi määritettiin magnesiumille 9,60 ja fosforille 11,29. Magnesiumoksidilla saostetulle sakalle vastaavat luvut olivat magnesiumille 10,93 prosenttia ja fosforille 13,07 prosenttia. Struviitin teoreettiset massaprosentit ovat magnesiumille 9,90 ja fosforille 12,62. Magnesiumkloridilla saostetun struviitin yksittäisen kiteen tulokset olivat hieman lähempänä struviitin teoreettisia arvoja verrattuna magnesiumoksidilla saostettuun struviittiin. Homogoidun ja prässätyn näytteen tulosten perusteella sakat sisälsivät amorfisia epäpuhtauksia. Tätä tukee myös sakkojen ruskea väri. Struviittisakkojen puhtautta voitaisiin halutessa nostaa esimerkiksi uudelleenkiteytyksellä.

Taulukko 1. Struviittisakkojen alkuaineanalyysin tulokset

| Alkuaine | MgCl-reagenssilla saostettu struviitti | | | MgO-reagenssilla saostettu struviitti | | |
|-----------|--|--------------|------------------|---------------------------------------|--------------|------------------|
| | Yks.kide (m-%) | Homog. (m-%) | Struviitti (m-%) | Yks.kide (m-%) | Homog. (m-%) | Struviitti (m-%) |
| C | 24,10 | | | 16,88 | | |
| N | 03,67 | | 05,71 | 03,48 | | 05,71 |
| O | 44,80 | 50,81 | 65,20 | 45,75 | 54,59 | 65,20 |
| Na | 01,08 | | | 00,98 | | |
| Mg | 09,60 | 15,03 | 09,90 | 10,93 | 15,72 | 09,90 |
| Al | 00,29 | | | 00,19 | | |
| Si | 00,28 | | | 00,28 | | |
| P | 11,29 | 27,16 | 12,62 | 13,07 | 24,69 | 12,62 |
| S | 00,11 | | | 00,10 | | |
| Cr | 02,32 | | | 06,30 | | |
| Fe | 02,46 | 06,65 | | 02,04 | 04,68 | |
| Cl | | 00,35 | | | 00,32 | |

Rauta- ja alumiinisakkoille suoritettiin samat analyysit kuin struviitille. Molempien metallisakkojen kiteinen faasi koostui XRD-analyysin mukaan natriumsulfaatista (Na_2SO_4). Esikäsitelyssä ja saostuksessa joudutaan käyttämään runsaasti rikkihappoa ja natriumkloridia, joten natriumsulfaatin saostuminen jossain määrin oli odotettua. SEM-kuvissa (kuva 8) nähdään myös sakkojen amorfinen rakenne, erityisen selkeästi rautasakan kuvissa.



Kuva 8. SEM-kuvat metallisakkojen kiteistä. Vasemmalla rauta (500-kertainen suurennus) ja alhaalla oikealla alumiini (tuhatkertainen suurennus). (kuvat Aapo Nylén, Mikpolis Oy)

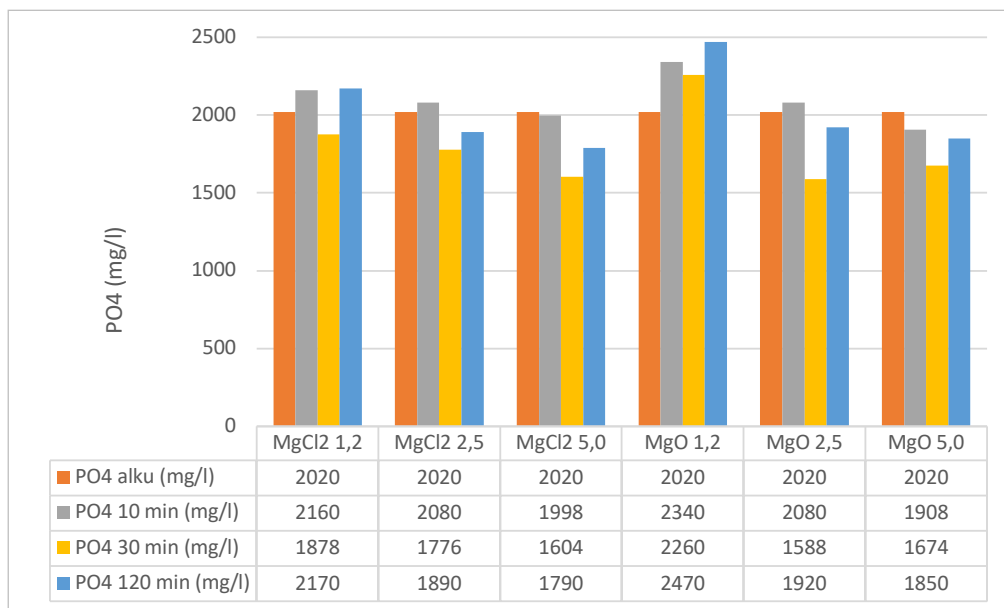
SEM-EDX-analyysin mukaan molemmissa sakoissa metallit olivat keskittyneet suuremmalta osin amorfiseen faasiin. pH:ssa 3,5 saostettu raudan sakka sisälsi homogenoidun ja prässätyn näytteen mukaan 27,61 prosenttia rautaa ja 0,71 prosenttia alumiinia. pH:ssa 6,5 saostettu alumiinin sakka sisälsi vastaavasti 1,87 prosenttia rautaa ja 8,71 prosenttia alumiinia. Erityisesti rauta esiintyi pääosin amorfisessa faasissa (taulukko 2). Lopputuotteiden puhtautta voitaisiin parantaa esimerkiksi uudelleenkityksellä.

Taulukko 2. Metallien sakkujen alkuaineanalyysin tulokset

| Alkuaine | Raudan sakka | | Alumiinin sakka | |
|-----------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| | yks. kide (m-%) | Homog. (m-%) | yks. kide (m-%) | Homog. (m-%) |
| C | 36,74 | | 03,68 | |
| N | 02,59 | | 01,79 | |
| O | 44,15 | 46,64 | 50,92 | 54,19 |
| Na | 04,65 | 10,33 | 17,98 | 18,38 |
| Al | 00,35 | 00,71 | 06,99 | 08,71 |
| P | 00,59 | 03,07 | | |
| S | 02,88 | 11,64 | 12,30 | 16,85 |
| Cr | 01,82 | | 05,28 | |
| Fe | 06,23 | 27,61 | 01,06 | 01,87 |

Optimointikokeen tulokset

Optimointikokeessa paras fosfaatin poisto saavutettiin puolen tunnin reaktioajalla. Kymmenessä minuutissa ei havaittu suurta muutosta, ja kahden tunnin aikana pitoisuudet olivat suuremmat kuin puolen tunnin kohdalla. Suurempi määrä magnesiumreagenssia tehosti fosfaatin poistoa. Magnesiumkloridilla saavutettiin paras poistotehokkuus viisinkertaisella Mg-mooliylimäärällä. Magnesiumoksidilla saatiin hieman tehokkaampi fosfaatin poisto 2,5-kertaisella ylimäärällä verrattuna viisinkertaiseen ylimäärään. (Kuva 9)



Kuva 9. Optimointikokeen tulokset. Suodokseen jäänyt fosfaattipitoisuus liuksissa, joista fosfori on saostettu struviittina magnesiumkloridilla tai magnesiumoksidilla. Muuttujina magnesiumin mooliylimäärä ja reaktioaika.

Johtopäätökset

Laboratoriokokeissa tutkittiin struviitin, raudan ja alumiinin saostusta jätevesilietteen mädätteestä. Talteenotto onnistui, mutta vaati monivaiheisen esikäsittelyn, jossa fosfori ja metallit vapautettiin lietteen kiintoaineksesta liukoiseen muotoon. Esikäsittely sisälsi kuivauksen, homogoinnin, uuton, fuugauksen ja dekantoinnin. Lisäksi uutetusta liuksesta piti poistaa kiintoaine suodatuksella ja häiritsevät kationit ioninvaihdon avulla struviitin saostumisen onnistumiseksi. Kuivaus on kannattavaa tehdä, jotta halutut aineet saadaan konsentroitua riittävän pieneen tilavuuteen. Suurempi konsentraatio auttaa lopputuotteiden saostamisessa. Ioninvaihdolla on kaksi positiivista vaikutusta: saadaan struviitin saostumista häiritsevät metallit pois fosfaattiliuoksesta ja toisaalta saadaan halutut metallit talteen jatkokäsittelyä varten. Struviitin saostusta on aiemmin kokeiltu myös käsittelemättömästä ja eri tavoilla käsitellyistä näytteistä, mutta tulokset eivät ole olleet yhtä hyviä (Junninen & Pekurinen 2023).

Struviitin saantoprosentit olivat noin 63–65. Magnesiumkloridilla ja magnesiumoksidilla oli vain vähän eroa saantoprosenteissa. Sekä struviitin, raudan että alumiinin saostetut kiteet sisälsivät amorfisia epäpuhtauksia. Lopputuotteiden puhtautta voitaisiin parantaa esimerkiksi uudelleenkiteytyksellä.

Testatussa menetelmässä lietteestä oli mahdollista ottaa talteen sekä fosfori, rauta ja alumiini. Menetelmän haasteita ovat useat käsittelyvaiheet ja reagenssien tarve, jotka aiheuttavat kustannuksia täyden mittakaavan prosessille. Ioninvaihdossa menetettiin jätevesilietteen sisältämä ammonium, minkä seurauksena struviitin saostusvaiheessa jouduttiin tekemään ammoniumlisäys. Tässä hankkeessa ei tutkittu typen talteenottoa, mutta myös typen talteenottoon on kehitetty tekniikoita, joiden yhdistämistä prosessiin voisi tutkia lisää. Lisäksi adsorptiotestien tulosten perusteella voisi olla kiinnostavaa tutkia lietepohjaisen aktiivihieksen soveltumista häiritsevien kationien poistoon liuoksesta. Adsorptiotestien tuloksia on käsitelty tarkemmin tämän julkaisun artikkelissa Lietepohjaisen aktiivihieksen adsorptiokyky vedenpuhdistuksessa.

Kaiken kaikkiaan erilaisista talteenottomenetelmistä tarvitaan vielä lisää tutkimusta ja kokemusta. Kokonaisuudessaan haasteena on, että talteenotto ei toistaiseksi ole kannattavaa. Tulevaisuudessa erilaisilla ohjauseinoilla voidaan mahdollisesti lisätä talteenottotekniikoiden käyttöä.

LÄHTEET

Junninen, J. & Pekurinen, L. 2023. Fosforin talteenotto mädätteen nestejakeesta elektrokemiallisella menetelmällä. Teoksessa Soinen, H. & Malk, V. (toim.) CityLoops – kiertotaloutta edistämässä kansainvälisesti. Xamk kehittää 221. Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Mikkeli. Saatavilla: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-344-541-3>

Larsson, S. 2021. Raudan talteenotto FePO₄-jätevesilietteestä neste-nesteuutolla. Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Uusiutuviin luonnonvarojen ja elinympäristön kemian osasto. Saatavilla: <https://jyx.jyu.fi/handle/123456789/77246>

Lin, X., Han, Z., Yu, H., Ye, Z., Zhu, S. & Zhu, J. 2018. Struvite precipitation from biogas digestion slurry using a two-chamber electrolysis cell with a magnesium anode. Journal of Cleaner Production 174, 1598–1607. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.224>

Lehtoranta, S., Malila, R., Fjäder, P., Laukka, V., Mustajoki, J. & Äystö, L. 2021. Jätevesien ravinteet kiertoön turvallisesti ja tehokkaasti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 18/2021. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/items/d899fb77-1a51-460e-8ee7-9f45441cea91>

Measurlabsin verkkosivu, lainattu 29.11.2023. Luettavissa: <https://measurlabs.com/fi/menetelmat/pyyhkaisyelektronimikroskopia-rontgenspektroskopia-sem-edx/> ja <https://measurlabs.com/fi/menetelmat/rontgendiffraktio-xrd/>

Ramboll Finland Oy 2023. Yhdyskuntien jätevesien ravinteiden talteenoton menetelmäselvitys raportti. 28.4.2023. Toimeksiantaja Ympäristöministeriö. Saatavilla: https://ym.fi/documents/1410903/73050749/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf/07a08a7f-713b-3160-2534-fa65c8d65f6c/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf?t=1683646440065

Sääluoto, K. s.a. Struviitin valmistus. Euroopan aluekehitysrahasto, Vipuvoimaa EU:lta 2015. Saatavilla: <https://www.hamk.fi/wp-content/uploads/2018/07/Struviitin-valmistus.pdf>

Vesilaitosyhdistys 2021. Yhdyskuntalietteen käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus vuosilta 2019–2020. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 71. Helsinki 2021. Saatavilla: https://www.vvy.fi/site/assets/files/4691/yhdyskuntalietteen_kasittelyn_ja_hyodyntamisen_nykytilannekatsaus_2021.pdf

Wei, Xinchao & Viadero, Roger & Buzby, Karen 2005. Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. Environmental Engineering Science - ENVIRON ENG SCI. 22. 745–755. 10.1089/ees.2005.22.745.

Ympäristöministeriö. 2019. Ravinteiden kierrätyksen toimenpideohjelma 2019–2030. ”Kokeiluista tuloksiin – ravinteiden kierrätyksestä arkea”. Ravinteiden kierrätyksen seurantaryhmä, Helsinki. Saatavilla: [https://ym.fi/documents/1410903/38439968/Ravinteiden-kierrätyksen-toimenpideohjelma-2019-2030-allekirjoitettu-D7F9043A_0090_4785_B029_9C119B566BDD-146284.pdf/3896ea79-abd4-8d86-7b1f-6e615e6fe054/Ravinteiden-kierrätyksen-toimenpideohjelma-2019-2030-allekir](https://ym.fi/documents/1410903/38439968/Ravinteiden-kierrätyksen-toimenpideohjelma-2019-2030-allekirjoitettu-D7F9043A_0090_4785_B029_9C119B566BDD-146284.pdf/3896ea79-abd4-8d86-7b1f-6e615e6fe054/Ravinteiden-kierrätyksen-toimenpideohjelma-2019-2030-allekirjoitettu-D7F9043A_0090_4785_B029_9C119B566BDD-146284.pdf/3896ea79-abd4-8d86-7b1f-6e615e6fe054/)

LIETEPOHJAISEN AKTIIVIHIILEN ADSORPTIOKYKY VEDENPUHDISTUKSESSA

Vuokko Malk & Janne Junninen & Olga Pastushok
& Sayedjalal Razavizadeh & Ekaterina Laakso & Eveliina Repo

Vesien puhdistusteknologioita kehitetään jatkuvasti ympäri maailmaa. Puhdistustekniikoi- ta tarvitaan niin talousveden, jätevesien, hulevesien kuin erilaisten teollisuusprosessien vesien käsittelyssä. Adsorptio on laajasti käytetty menetelmä erilaisissa vedenpuhdistus- sovelluksissa, kuten talousveden aktiivihiiisuodattimissa. Adsorptiota voidaan hyödyntää myös esimerkiksi hulevesien puhdistuksessa ja jätevedenpuhdistamoilla.

Adsorptioon perustuvissa vedenpuhdistusmenetelmissä poistettavat aineet siirtyvät nes- teestä kiinni kiinteään aineeseen. Aktiivihiihi on tehokas adsorbentti suuren ominaispin- ta-alan ja huokoisuuden sekä funktionaalisten ryhmien ansiosta. Perinteisen aktiivihiihen tuottaminen esimerkiksi jäte- tai hulevesien käsittelyyn on kuitenkin suhteellisen kallista ja energiaintensiivistä, minkä vuoksi tilalle on etsitty korvaavia, esimerkiksi jäteperäisiä materiaaleja.

Jätevesilietteen käsittelyyn, hyödyntämiseen tai hävittämiseen liittyy haasteita muun muassa jätevesilietteen sisältämien haitta-ainejäämien vuoksi, ja maailmalla tehtyjen tutkimusten mukaan lietteen hävittäminen aiheuttaa 25–65 prosenttia puhdistamoiden kustannuksista (Mohamed ym. 2023). Pyrolyysi on yksi vaihtoehto lietteenkäsittelylle. Pyrolyysin avulla liete voidaan muuttaa lietehiileksi, jota voidaan hyödyntää esimer- kiksi maanparannusaineena, mutta aktivoinnin avulla lietehiilestä voidaan tuottaa vie- lä korkeamman jalostusasteen tuotteita. Lietepohjaista aktiivihiihtä voidaan esimerkiksi hyödyntää adsorbenttina perinteisen aktiivihiihen tapaan tai siitä voidaan jalostaa hiili- materiaaleja akkuihin ja 3D-tulostukseen. Näin jätevesiliete toimiiikin arvokkaana raa- ka-aineena kiertotaloudessa.

LUT-yliopiston valmistaman jätevesilietepohjaisen aktiivihiihen kykyä poistaa vedestä ravinteita ja lääkeaineita tutkittiin laboratoriotutkimuksilla. Xamk tutki hiilen adsorptiokykyä ravinteille ja LUT-yliopisto lääkeaineille.

Adsorptio jäte- ja hulevesien käsittelyssä

Suomessa yhdyskuntien jätevesien käsittely on tehostunut huomattavasti viimeisten vuosikymmenten aikana, ja poistoteho esimerkiksi orgaaniselle aineelle ja fosforille on jo pitkään ollut yli 95 prosenttia. Tyypestä puhdistamot poistavat keskimäärin vajaa kaksi kolmasosaa. Erilaisia haitta-aineita, kuten lääke- ja puhdistusaineita, kosmetiikan kemikaaleja, mikromuoveja, liuotteita ja metalleja, nykyiset puhdistusprosessit poistavat vaihtelevasti. Jätevedenpuhdistusta onkin edelleen tarve kehittää. (Suomen ympäristökeskus 2022)

Aktiivihiihiadsorption avulla voidaan parantaa haitta-aineiden poistotehokkuutta jätevesistä. Jätevedenpuhdistuksessa voidaan käyttää jauhemaista ja rakeista aktiivihiihtä. Jauhemaista aktiivihiihtä käytettäessä aktiivihiihi yleensä lisätään erillisessä kontaktialtaassa. Adsorption jälkeen hiili erotetaan jätevedestä esimerkiksi selkeytyksellä tai suodattamalla. Aktiivihiihikäsittely voidaan tehdä myös suodattimilla käyttäen rakeista aktiivihiihtä. Haasteena on, että adsorptiokapasiteetti heikkenee suodatuksen aikana, kun aktiivihiihi alkaa saturoitua. (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016)

Adsorbenttimateriaaleja voidaan regeneroida eli poistaa niistä sitoutuneet haitta-aineet ja käyttää uudelleen. Regenerointi voidaan tehdä olosuhteita, kuten lämpötilaa tai pH:ta, muuttamalla tai regenerointiliuoksen avulla. Adsorptio-desorptiovaiheita voidaan toistaa useita kertoja materiaalista riippuen, mutta kaikkia adsorbenttimateriaaleja ei voida regeneroida. (Lassi ym. 2021)

Adsorptiota hyödyntäviä jätevedenpuhdistamoita on esimerkiksi Sveitsissä ja Saksassa (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016). Suomessa jauhemaista aktiivihiihtä on kokeiltu haitta-aineiden poistoon ainakin Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla (Kiinteistöposti 2018).

Jätevesien lisäksi vesistöjen kuormitusta tapahtuu myös esimerkiksi hulevesien kautta. Teollisuus- tai kaupunkialueen valumavedet sisältävät tyypillisesti liuenneita metallisuoloja, aromaatteja, kuten PAH-yhdisteitä, suspendoitunutta kiinteää ainesta ja muoviperäisiä hiukkasia (Siipola ym. 2019), jotka voivat aiheuttaa rehevöitymistä ja toksisuusvaikutuksia vesistöissä. Hulevesien puhdistuksessa käytetään muun muassa erilaisista maakerrokista ja kasvillisuudesta koostuvia biosuodattimia. Adsorboivan materiaalin, kuten aktiivihiihen tai biohiilen, avulla voidaan tehostaa ravinteiden ja haitta-aineiden poistumista hulevedestä (esim. Yue ym. 2018).

Adsorption ja jäteperäisen aktiivihiihen tai biohiilen hyödyntäminen vesienkäsittelyssä ei rajoitu pelkästään jäte- ja hulevesiin. Esimerkiksi biohiilen luontaisen ioninvaihtokapasiteetin hyödyntäminen metalli-ionien immobilisointiin on nähty potentiaalisesti mahdollisuudeksi kaivosteollisuuden jäte- ja valumavesien puhdistuksessa (Siipola ym. 2019).

Adsorptiotekniikoita ja hiilimateriaaleja voidaan hyödyntää kiertotaloudessa myös fosforin talteenotossa, jolloin voidaan yhdistää hyödyt veden käsittelystä ja ravinteiden talteenotosta (Huang ym. 2017, Li ym. 2017, Hu ym. 2023 mukaan). Biokaasulaitoksella adsorptiota biohiileen voidaan käyttää hillitsemään haitallisen rikkivedyn määrää biokaasussa ja sitomaan ammoniumtyyppiä (Ikonen 2023, Saario ym. 2023, Viaene ym. 2023).

Kirjallisuuskatsaus erilaisten hiilimateriaalien kykyyn adsorboida vedestä ravinteita ja lääkkeitä

Aktiivihiihi on tehokas ei-spesifinen adsorbentti. Sekä raaka-aine että aktiivointimenetelmä vaikuttavat aktiivihiihen pintaominaisuuksiin ja huokosrakenteeseen. Pintakemia vaikuttaa hiilen kykyyn adsorboida eri haitta-aineiden funktionaalisia ryhmiä, ja poistuma voi vaihdella huomattavasti eri haitta-aineiden välillä. Eri materiaaleista valmistettujen hiilimateriaalien, kuten aktiivihiihen ja biohiilien, adsorptio-ominaisuuksia on tutkittu niin ravinteilla, raskasmetalleilla kuin orgaanisilla haitta-aineilla.

Taulukkoon 1 on koottu kirjallisuudesta tutkimustuloksia eri hiilimateriaalien adsorptiokapasiteeteista ravinteille. Näissä tutkimuksissa adsorptiokapasiteetit fosforille ovat vaihdelleet 0,34–202 mg/g, ammoniumille 0–30 mg/g ja nitraatille 0,28–193 mg/g.

Taulukko 1. Eri hiilimateriaalien adsorptiokapasiteetteja ravinteille.

| Hiilimateriaali | Adsorptiokapasiteetti | Lähde |
|--|--|-----------------|
| Kuusi olkipohjaista biohiiltä, Mg-modifiointi | 24,04 mg/g (NH ₄ -N) 31,15 mg/g (TP) | Jiang ym. 2019 |
| Biohiili, Mg-modifiointi | 100 mg/g (PO ₄ -P) 30 mg/g (NH ₄ -N) | Gong ym. 2017 |
| Biohiili Biohiili, Ca-modifiointi Biohiili, Mg-modifiointi Biohiili, Fe-modifiointi | 0,34 mg/g (P) 25,60 mg/g (P) 23,58 mg/g (P) 5,99 mg/g (P) | Hu ym. 2023 |
| Biohiili, Fe-modifiointi | 26,14 mg/g (PO ₄ -P) 11,68 mg/g (NH ₄ -N) | Li ym. 2021 |
| Biohiili Biohiili, Ca-modifiointi | 2,958 mg/g (PO ₄) 101–109,7 mg/g (PO ₄) | Cao ym. 2020 |
| Aktiivihiihi, Fe-modifiointi | 2,874 mg/g (PO ₄) | Braun ym. 2019 |
| Jauhemainen aktiivihiihi, La-modifiointi Rakeinen aktiivihiihi, La-modifiointi | 202,43 mg/g (P) 181,82 mg/g (P) | Du ym. 2022 |
| 54 biohiiltä | 0–1,54 mg/g (NH ₄ -N) | Viaene ym. 2023 |
| Jauhemainen aktiivihiihi, Ca- ja kitosaani-modifiointi | 16,73 mg/g (P) | Li ym. 2023 |
| Polypyrrroli-aktiivihiihi komposiitti | 13,36 mg/g (NO ₃ -N) | Zhao ym. 2023 |
| 73 aktiivihiihtä; raakahiiliä, modifioituja ja komposiitteja | 0,28–192,92 mg/g (NO ₃) | Ahmed ym. 2023 |

Ominaispinta-ala ja huokoisuus ovat oleellisia tekijöitä hiilimateriaalien adsorptiokyvyssä. Yleensä aktiivihiihen ominaispinta-ala eli BET-luku on 500–1 500 m²/g. Aineet kiinnittyvät aktiivihiihen pinnalle sekä kemiallisin että fysikaalisin mekanismein. (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016) Biohiilen huokoskoko vaihtelee runsaasti, ja sen ominaispinta-ala on tyypillisesti 10–100 m²/g. Kemiallisilla tai fysikaalisilla aktivointitekniikoilla biohiilestä voidaan valmistaa jopa täysin aktiivihiieltä vastaava tuote. (Siipola ym. 2019)

Ominaispinta-alan ja huokoisuuden lisäksi hiilimateriaalien adsorptiokykyyn vaikuttaa moni muukin tekijä. Monissa tapauksissa hiilten kykyä adsorboida ravinteita on parannettu metallimodifioinnin avulla. Aktiivihiihen pinta on elektronegatiivinen karboksyyli- ja fenoliryhmien suuresta määrästä johtuen, ja tämä rajoittaa adsorptiokapasiteettia esimerkiksi fosfaatile. Näin ollen aktiivihiihen ominaisuuksia on muokattava negatiivisen varauksen ja fosfaatin elektrostaattisen hylkimisen estämiseksi. Metallimodifiointi on yksi tehokkaimmista menetelmistä, sillä materiaalin pinnalle muodostuu hydroksyyliiryhmiä (M-OH), joilla on positiivinen varaus. (Du ym. 2022)

Esimerkiksi lantaanilla muokatulla aktiivihiihellä saavutettiin erinomainen (jopa yli 200 mg/g) adsorptiokapasiteetti fosforille. Tärkeimmäksi adsorptiomekanismiksi todettiin synergia lisääntyneiden adsorptiopaikkojen sekä lantaanin edistämän ligandin vaihdon ja elektrostaattisen adsorption välillä (Du ym. 2022). Jiangin ym. (2019) tutkimuksessa adsorptio olki- ja kuoripohjaisilla biohiilillä korreloi voimakkaasti Mg-lisäyksen kanssa, kun taas huokostilavuudella ja ominaispinta-alalla oli vain heikko tai kohtalainen korrelaatio adsorption kanssa. Adsorptio johtui pääasiallisesti magnesiumfosfaatin saostumisreaktiosta, kompleksien muodostumisesta hiilen pinnalle funktionaalisten hydroksyyliiryhmien kanssa sekä sähköstaattisesta vetovoimasta.

Nitraatin adsorptiossa on käytetty sekä perinteistä aktiivihiieltä että modifioituja ja komposiittiaktiivihiihiä. Modifioiduilla tai komposiittihiilillä on pystytty parantamaan nitraatin adsorptiokapasiteettia hiileen (Ahmed ym. 2023). Ammonium sitoutuu biohiileen pääosin pinnan negatiivisesti varautuneiden, happea sisältävien toiminnallisten ryhmien ja elektrostaattisten voimien ansiosta. Lisäksi adsorptiota tapahtuu kationin vaihdon ja pinnan kompleksaation vaikutuksesta. (Viaene ym. 2023)

Jätevesilietepohjaista aktiivihiieltä on tutkittu ravinteiden poistoon hulevesistä. Sinkillä aktivoitu lietehiili poisti 41 prosenttia fosfaattifosforista (PO₄-P) puhtaasta vesiliuoksesta, kun lähtöpitoisuus oli 1 mg/l. Nitraattityyppiä (NO₃-N) puolestaan poistui 72 prosenttia lähtöpitoisuuden ollessa 2 mg/l. Hiilen annostus oli 1 g/l. Nitraatin suuremman poistotehokkuuden fosfaattiin verrattuna arvioitiin johtuvan anionikoosta, sillä H₂PO₄:n suurempi anionikoko voi estää sen pääsyn hiilen aktiivisiin kohtiin. Adsorptio väheni pH:n kasvaessa. Oikeassa hulevedessä poistotehokkuus laskee jonkin verran johtuen todennäköisesti huleveden sisältämistä kilpailevista ioneista, minkä seurauksena hiilen määrää piti nostaa kolminkertaiseksi saman poistotehokkuuden saavuttamiseksi. (Yue ym. 2018)

Aktiivihieillä, erityisesti jäteperäisestä biomassasta, kuten jätevesilietteestä, valmistetulla aktiivihieillä, on havaittu olevan poikkeuksellinen adsorptiokyky farmaseuttisille yhdisteille, kuten tetrasykliinille (TC), diklofenaakille (DCF) ja karbamatsepiinille (CBZ). Aktiivihieiden huokoinen rakenne tarjoaa suuren pinta-alan, mikä parantaa sen kykyä adsorboida ja poistaa lääkkeitä vesiliuoksista. Kuten taulukosta 2 voidaan nähdä, aktiivihieiden adsorptiokapasiteetti voi olla 400 mg/g diklofenaakille (Cuccarese ym. 2021), noin 83 mg/g karbamatsepiinille (Baghdadi ym. 2016) ja 74–308 mg/g tetrasykliinille (Ngoc ym. 2023 ja Marzbali ym. 2016).

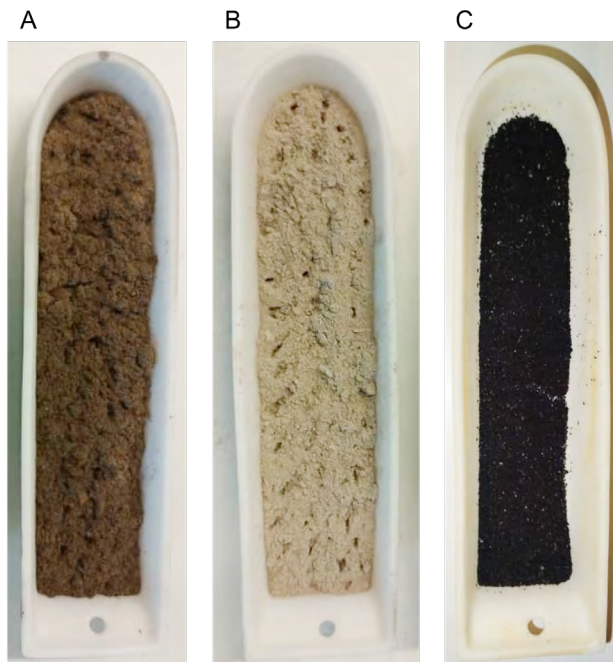
Taulukko 2. Eri hiilimateriaalien adsorptiokapasiteetteja lääkkeitä (TC = tetrasykliini, DCF = diklofenaakki, CBZ = karbamatsepiini).

| Hiilimateriaali | Lääkeaine | Adsorptiokapasiteetti | Lähde |
|---|-----------|-----------------------|--------------------|
| Termoplasma-paisutettu grafiitti (kaupallinen tuote) | DCF | 400 mg/g | Cuccarese ym. 2021 |
| Plataanipuun siemenpaloista valmistettu aktiivihie | DCF | 179 mg/g | Avcu ym. 2021 |
| Aprikoosin kivistä valmistettu H ₃ PO ₄ -aktiivihie | TC | 308 mg/g | Marzbali ym. 2016 |
| Järviruostosta ja vesilaitoksen lietteestä valmistettu aktiivihie | TC | 156 mg/g | Zhao ym. 2020 |
| Märkähiilipohjaiset aktiivihieet | TC | 74–257 mg/g | Ngoc ym. 2023 |
| Palmuytimen kuorijätteestä valmistettu aktiivihie | CBZ | 0,72 mM/g | To ym. 2017 |
| Aktiivihieiden magneettinen nanokomposiitti | CBZ | 182,9 mg/g | Baghdadi ym. 2016 |

Lietepohjainen aktiivihie on osoittautunut tehokkaaksi adsorbentiksi poistamaan myös raskasmetalleja ja orgaanisia haitta-aineita, kuten PFAS- ja PAH-yhdisteitä pitoisuustasolla ppb–ppm verrattuna tavanomaiseen biohiileen ja rakeiseen aktiivihieeseen. Lisäksi lietepohjaisella aktiivihieellä on saavutettu ibuprofeenin, 2-hydroksi-ibuprofeenin, naprokseenin ja bisfenoli A:n poistotehokkuudeksi jätevedestä 91,6–99,8 prosenttia hieksen annostuksen ollessa 1 g/l. Antimikrobiset yhdisteet triklosaani ja triklokarbaani poistuivat kokonaan. (Montoya-Bautista ym. 2022)

Lietepohjaisen aktiivihiilen valmistus ja karakterisointi

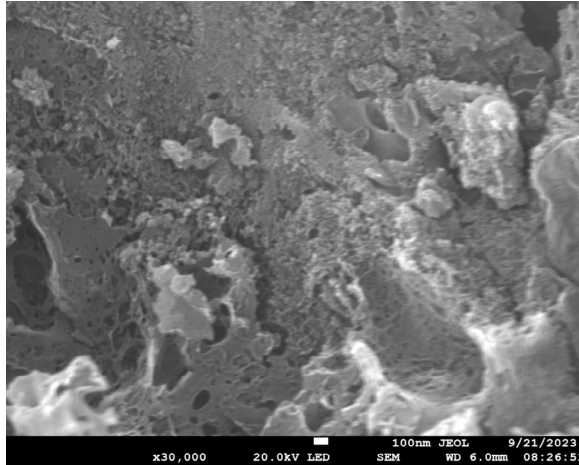
Laboratoriokokeilla tutkittiin LUT-yliopiston valmistaman jätevesilietepohjaisen aktiivihiilen adsorptiokykyä ravinteille ja lääkeaineille. Kuivattu jätevesiliete (kuva 1A) sekoitettiin aktivointikemikaalina toimivan kaliumvetyoksalaatin (KHC_2O_4) kanssa suhteessa 1:1 (kuva 1B) ja pyrolysoitiin typpi-atmosfäärissä kuusi tuntia. Tuotettu aktiivihiili (SS-AC) (kuva 1C) pestiin ensin typpihapolla suolan ja alkalijäämien poistamiseksi ja sen jälkeen ultrapuh- taalla vedellä. Tämän jälkeen aktiivihiili kuivattiin 105 °C:ssa yön yli. Kuivattu aktiivihiili jauhettiin hienoksi huumareessa.



Kuva 1. A) Kuivattua ja jauhettua jätevesilietettä. B) Jätevesilietteen ja aktivointikemikaalin seos. C) Lietteestä valmistettua aktiivihiiltä. (kuvat Sayedjalal Razavizadeh)

Aktiivihiilen BET-ominaispinta-ala määritettiin Micromeritics TriStar II plus -analysointilaitteella (USA), joka oli varustettu kaasunpoistoyksiköllä Vac Prep 061. Ennen BET-analyysin suorittamista aktiivihiilinäytteelle tehtiin kaasunpoistoprosessi 105 °C:ssa yön yli. Aktiivihiilen BET-pinta-ala mitattiin 1 239 m² g⁻¹.

Aktiivihiilen rakenteellisia ominaisuuksia tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM, Jeol JSM-7900F, Japani) käyttämällä 20 kV:n kiihdytysjännitettä. Lietteestä valmistetulla aktiivihiilellä havaittiin sienimäinen rakenne, jossa oli paljon halkaisijaltaan 100–400 nm:n kokoisia huokosia (kuva 2).



Kuva 2. SEM-kuva jätevesilietteestä valmistetusta aktiivihielestä, 30 000-kertainen suurenos. (kuva Sayedjalal Razavizadeh)

Adsorptio määrittäminen

Adsorptiokokeiden avulla voidaan määrittää materiaalin tehokkuus sitoa itseensä erilaisia yhdisteitä. Adsorptiokapasiteetti q_{exp} (mg/g) lasketaan kaavalla 1:

$$q_{exp} = \frac{C_i - C_e}{m} V. \quad 1$$

Kaavassa C_i on yhdisteen lähtöpitoisuus liuoksessa (mg/l), C_e yhdisteen pitoisuus tasapainotilassa (kontakiajan jälkeen, mg/l), m adsorbenttin (hiilen) massa grammoina ja V liuoksen tilavuus litroina.

Poistotehokkuus q (%) eli yhdisteiden poistuminen liuoksesta adsorptioprosessin aikana määritetään kaavalla 2:

$$q = \frac{C_i - C_e}{C_i} 100 \%. \quad 2$$

Ravinteiden adsorptiokokeet

Ravinteiden adsorptiota lietepohjaiseen aktiivihieleen tutkittiin Xamkin ympäristölaboratoriossa. Adsorptiokyvyn määrittämiseksi toteutettiin viisivaiheinen koesarja, jossa testattiin fosfaattifosforin, ammoniumin ja nitraatin adsorptiota lietepohjaiseen aktiivihieleen eri hiilimäärillä (0,25–6,5 g/l), ravinteiden pitoisuuksilla ($\text{PO}_4\text{-P}$, NH_4 ja NO_3 10–200 mg/l), kontakiajoilla (5 min – 16 h) ja pH-olosuhteissa (pH 2–9). Lisäksi tutkittiin kilpailevien ionien vaikutusta adsorptioon. (Kuva 3)

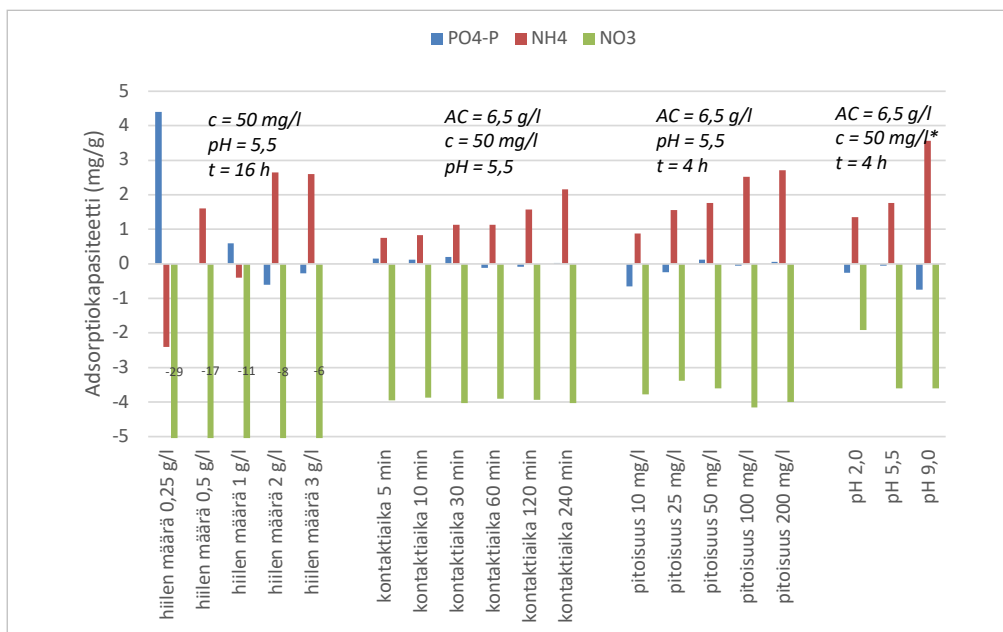
Ravinneliokset valmistettiin ultrapuhtaaseen veteen käyttämällä kaliumdivetyfosfaattia (KH_2PO_4), ammoniumkloridia (NH_4Cl) ja kaliumnitraattia (KNO_3). Kilpailevien ionien koetta varten valmistettiin lisäksi rautaliuos käyttäen rautakloridin heksahydraattia ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Kilpailevien ionien kokeessa ravinneliokset sisälsivät eri ionien yhdistelmiä. Kontaktiajan jälkeen ravinteiden ja raudan pitoisuudet analysoitiin spektrofotometrisesti kyvettitesteillä (Hach® LCK). Ennen analyysiä näytteet suodatettiin ruiskusuodattimilla $0,45 \mu\text{m}$:n membraanin läpi.



Kuva 3. Adsorptiokoe toteutettiin punnitsemalla dekanttereihin tunnettu määrä lietepohjaista aktiivihiiltä ja lisäämällä ravinneliuos. Seoksia sekoitettiin kontaktiajan ajan magneettisekoittajalla, minkä jälkeen määritettiin ravinnepitoisuuden muutos. (kuva Vuokko Malk)

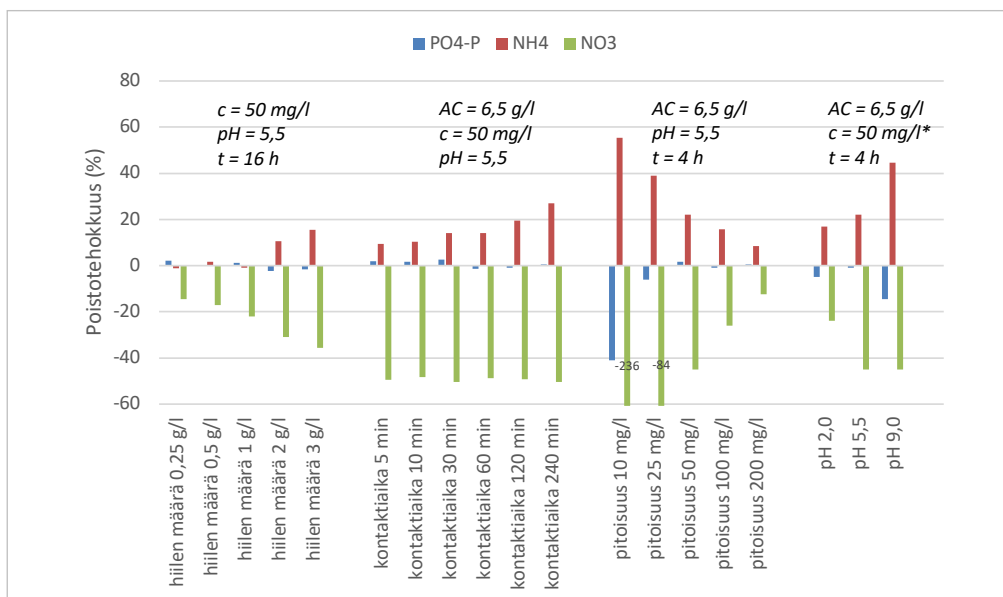
Tulosten perusteella tutkittu jätevesilietepohjainen aktiivihiili adsorboi vesiliuoksesta ammoniumia, mutta ei fosfaattia eikä nitraattia. Erityisesti nitraatin mitatut pitoisuudet nousivat selvästi kokeen aikana.

Ammoniumilla adsorptiokapasiteetti vaihteli $2,4\text{--}3,6 \text{ mg/g}$ (kuva 4). Korkein adsorptiokapasiteetti saavutettiin emäksisissä olosuhteissa (pH 9). pH:ssa 5,5 maksimiadsorptiokapasiteetti oli $2,7 \text{ mg/g}$. Tämä saavutettiin NH_4 -pitoisuudella 50 mg/l hiilimäärän ollessa 2 g/l tai NH_4 -pitoisuudella 200 mg/l hiilimäärän ollessa $6,5 \text{ g/l}$. Sekä hiilimäärän, kontaktiajan että liuoksen ammoniumpitoisuuden kasvattaminen lisäsivät adsorptiokapasiteettia. pH:ssa 9 on mahdollista, että ammoniumia menetetään ammoniakkikaasuna, mikä vääristää tulosta.



Kuva 4. Fosfaattifosforin, ammoniumin ja nitraatin adsorptiokapasiteetit jätevesilietepohjaiseen aktiivihiileen. (AC = aktiivihiilen määrä, c = ravinnepitoisuus liuoksessa, t = kontaktiaika) *PO₄-P-pitoisuus 32,6 mg/l.

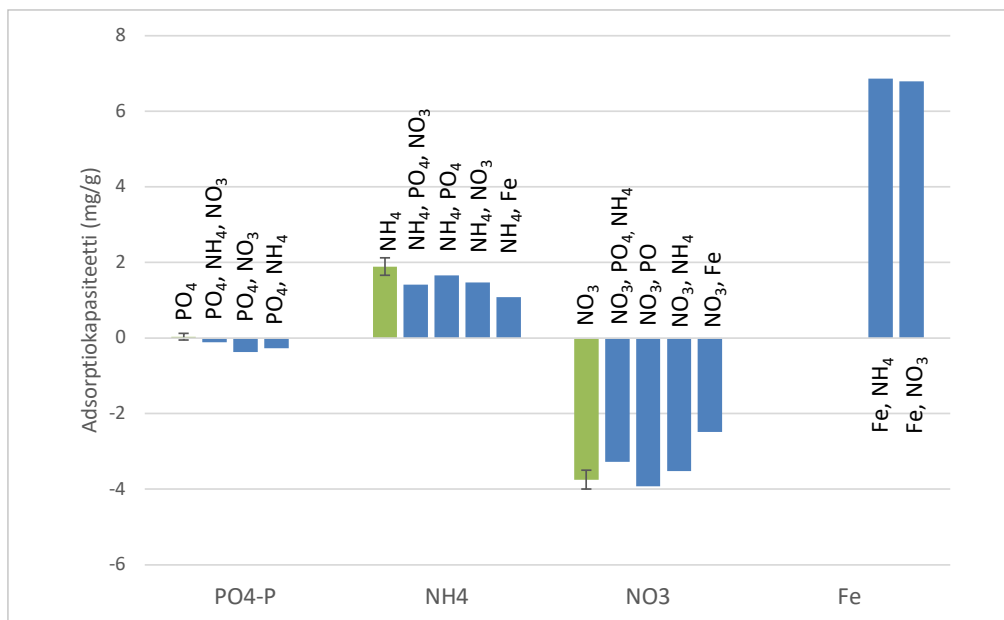
Ammoniumin poistotehokkuus vaihteli -1,2–55,3 prosenttiin (kuva 5). Suurin poistotehokkuus saavutettiin pienimmällä ammoniumpitoisuudella 10 mg/l. Suuremmissa pitoisuuksissa ammoniumia oli liuoksessa liian suuri ylimäärä adsorptiokapasiteettiin verrattuna, minkä vuoksi poistotehokkuus jäi alhaisemmaksi.



Kuva 5. Fosfaattifosforin, ammoniumin ja nitraatin poistuminen (%) vesiliuoksesta lietepohjaiseen aktiivihiileen. (AC = aktiivihiilen määrä, c = ravinnepitoisuus liuoksessa, t = kontaktiaika) *PO₄-P-pitoisuus 32,6 mg/l.

Kilpailevat ionit, etenkin rauta, heikensivät ammoniumin adsorptiokapasiteettia verrattuna liuokseen, jossa oli pelkkää ammoniumia (kuva 6). Nitraatin ja fosfaatin adsorptioon kilpailevilla ioneilla ei ollut vaikutusta. Fosfori ja rauta muodostivat sakan, joten tällä yhdistelmällä adsorptiokapasiteettia ei voitu määrittää.

Kilpailevien ionien kokeessa havaittiin, että rautaa poistui liuoksesta sekä ammoniumin että nitraatin kanssa noin 85 prosenttia adsorptiokapasiteetin ollessa 6,9 mg/g. Tutkittu hiilmateriaali toimii siis selvästi paremmin raudan kuin ravinteiden poistossa.



Kuva 6. Fosfaattifosforin, ammoniumin, nitraatin ja raudan adsorptiokapasiteetit jätevesilietepohjaiseen aktiivihiiileen, kun liuoksessa kilpailevia ioneja. Hiilen määrä 6,5 g/l, ravinnepitoisuus 50 mg/l, pH 5,5 ja kontaktiaika 4 tuntia.

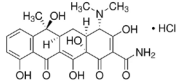
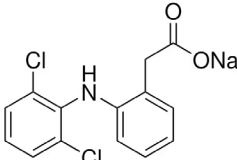
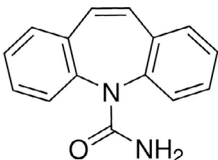
Kirjallisuuteen verrattuna tässä kokeessa määritetyt adsorptiokapasiteetit ammoniumille ovat samalla tasolla tai hieman korkeampia kuin Viaenen ym. (2023) raportoimat adsorptiokapasiteetit biohiilillä (0–1,54 mg/g NH₄-N), mutta selvästi alhaisempia kuin metallimodifioituilla biohiilillä (24 mg/g NH₄-N – 30 mg/g NH₄) (Jiang ym. 2019, Gong ym. 2017). Samoin fosfaattifosforilla määritetyt adsorptiokapasiteetit ovat samalla tasolla kuin Hun ym. (2023) biohiilellä määrittämä adsorptiokapasiteetti 0,34 mg/g (P), mutta selvästi alhaisempia kuin metallimodifioituilla bio- ja aktiivihiiilillä raportoidut arvot (6–202 mg/g, Jiang ym. 2019, Cao ym. 2020, Li ym. 2021, Hu ym. 2023, Du ym. 2022). (Taulukko 1)

Lääkeaineiden adsorptiokokeet

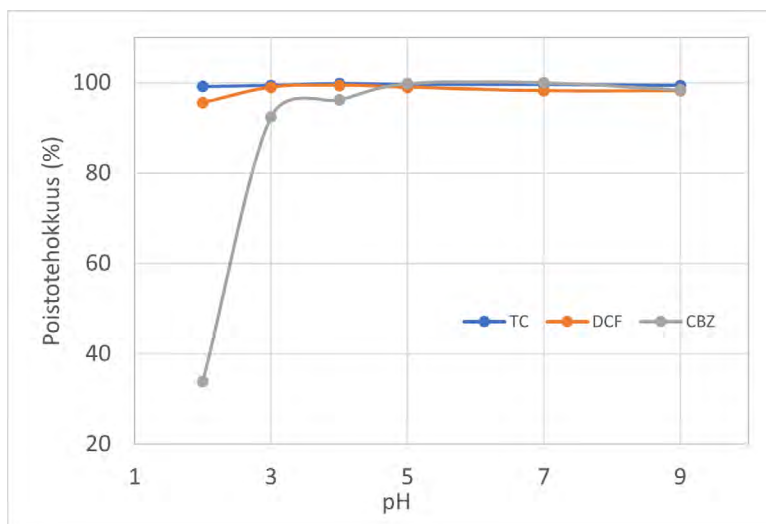
Lääkeaineiden adsorptiota lietepohjaiseen aktiivihiileen tutkittiin LUT-yliopiston laboratoriossa. Adsorptiokoe toteutettiin 50 ml:n sentrifugiputkissa. Lääkeaineiden (taulukko 3) työliuokset valmistettiin liuottamalla haluttu määrä reagensseja (tetrasykliinihydrokloridi, 2-[(2,6-dikloorifenyyli)amino]bentseenietikkahapon natriumsuola, 10,11-dihydrokarbamatsepiini) ultrapuhtaaseen veteen. Lääkeaineiden pitoisuudet mitattiin kaksisäteisellä UV VIS -spektrofotometrillä (Agilent, Yhdysvallat) aallonpituuksilla 357 nm (TC), 275 nm (DCF) ja 270 nm (CBZ).

Tutkituista lääkeaineista tetrasykliini on antibiootti, diklofenaakki on yleinen tulehduskipulääke ja karbamatsepiini on epilepsia- ja mielialalääke (Drugbank Online).

Taulukko 3. Adsorptiokokeessa tutkitut lääkeaineet (Sigma Aldrich).

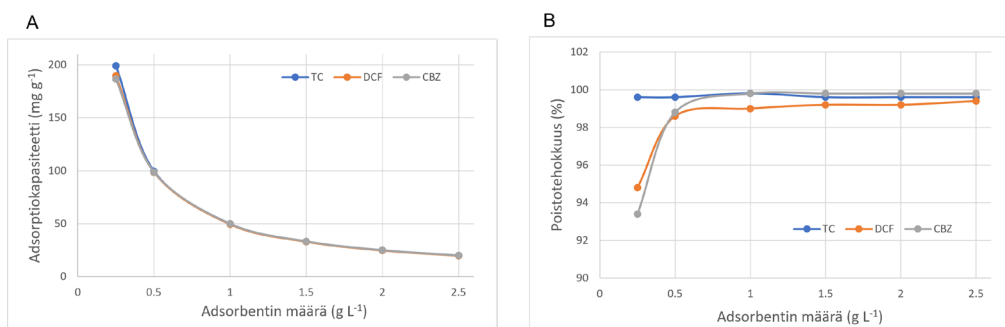
| Yhdiste | Tetrasykliini (TC) | Diklofenaakki (DCF) | Karbamatsepiini (CBZ) |
|---------|---|---|--|
| Rakenne |  |  |  |

Ensimmäisessä vaiheessa etsittiin sopiva pH-alue lääkeaineiden adsorptiolle (kuva 7). Lääkeaineiden lähtöpitoisuus oli 50 mg/l ja hiilen määrä 1 g/l. Kontaktiaika oli 12 tuntia. Tutkittava pH-alue oli 2–9. Tetrasykliinin adsorptio oli tehokasta kaikissa pH-olosuhteissa. Diklofenaakin adsorptio oli hieman heikompaa pH:ssa 2, mutta pH-alueella 3–9 adsorptio oli tehokasta. Karbamatsepiinin adsorptio happamassa liuoksessa oli erittäin vähäistä, mutta lievästi happamassa ja emäksisessä ympäristössä adsorptio lietepohjaiseen aktiivihiileen oli tehokasta.



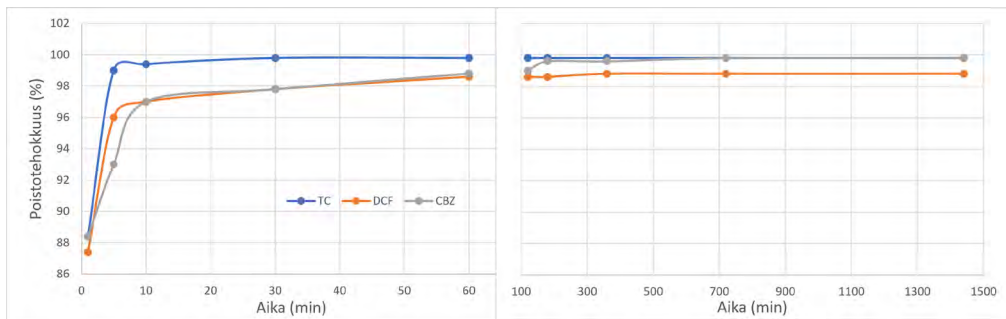
Kuva 7. Lääkeaineiden adsorptio lietepohjaiseen aktiivihilleen eri pH-olosuhteissa.

Adsorbenttina toimivan hiilen annostusta optimoitiin tutkimalla hiilen määrän vaikutusta adsorptiokapasiteettiin ja poistotehokkuuteen (kuva 8). Pienimmällä annostuksella 0,25 g/l saavutettiin adsorptiokapasiteetti 200 mg/g eri lääkeaineille (kuva 8A), mutta tällä annostuksella ei kuitenkaan pystytty saavuttamaan maksimaalista poistotehokkuutta (kuva 8B). Optimaalisimmaksi hiilen määräksi todettiin 0,5 g/l. Tällä annostuksella pystyttiin poistamaan lähes kaikki lääkeaineet vesiliuoksesta.



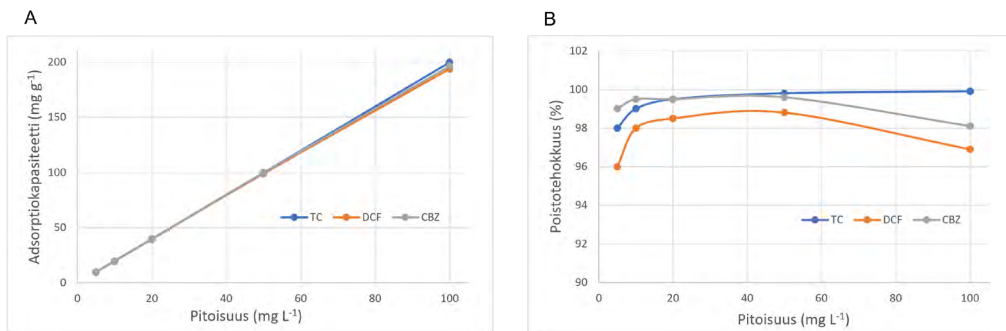
Kuva 8. Adsorbentin (lietepohjaisen aktiivihillen) annostuksen vaikutus lääkeaineiden A) adsorptiokapasiteettiin ja B) poistotehokkuuteen.

Kontaktiajan vaikutusta lääkeaineiden adsorptioon tutkittiin optimaalisissa pH-olosuhteissa (pH 5) ja hiilen annostuksella (0,5 g/l). Lääkeaineiden lähtöpitoisuus oli 50 mg/l. Kokeessa huomattiin, että adsorptio oli nopeaa ensimmäisten kymmenen minuutin aikana (kuva 9). Adsorption tasapainotila saavutettiin 60 minuutissa.



Kuva 9. Kontaktiajan vaikutus lääkeaineiden adsorptioon lietepohjaiseen aktiivihiileen.

Kuvassa 10 on esitetty lääkeaineiden pitoisuuden vaikutus adsorptiotehokkuuteen. Adsorptiokapasiteetti kasvoi lääkeaineiden pitoisuuden kasvaessa. Maksimiadsorptiokapasiteetti 200 mg/g saavutettiin, kun lääkeaineiden pitoisuudet liuoksessa olivat 100 mg/l. Tällä pitoisuudella poistotehokkuus diklofenaakille ja karbamatsepiinille kuitenkin laski hieman 98 prosenttiin (DCF) ja 97 prosenttiin (CBZ). Tetrasykliinin poistotehokkuus pysyi 100 prosentissa.



Kuva 10. Pitoisuuden vaikutus lietepohjaisen aktiivihiilen A) adsorptiokapasiteettiin ja B) poistotehokkuuteen lääkeaineille (hiilen määrä 0,5 g/l, pH 5 ja kontaktiaika 2 h).

Johtopäätökset

Jätevesipohjaisen aktiivihiilen kyky adsorboida ravinteita oli erityisesti fosfaatilla ja nitraatilla alhainen, ja hiili jopa lisäsi erityisesti mitattua nitraatin määrää liuoksessa. Kirjallisuuden perusteella anionien (PO_4^{3-} ja NO_3^-) heikko adsorptio johtuu todennäköisesti hiilen pinnan negatiivisesta varauksesta, ja adsorptiota ja poistotehokkuutta voisi parantaa metallimodifioinnilla. Ammoniumilla poistotehokkuus oli parhaimmillaan noin 55 prosenttia ja maksimiadsorptiokapasiteetti 2,7–3,6 mg/g. Myös ammoniumin adsorptio- tehokkuutta on kirjallisuudessa tehostettu metallimodifioinnilla.

Tutkittaessa kilpailevien ionien vaikutusta ravinteiden poistoon huomattiin, että hiili adsorboi tehokkaasti rautaa. Poistotehokkuus raudalla oli 85 prosenttia ja adsorptiokapasiteetti 6,9 mg/g. Hiiltä voitaisiinkin mahdollisesti hyödyntää metallien poistossa. Esimerkiksi fosforin talteenotossa struviittina rauta ja muut häiritsevät kationit täytyy poistaa liuoksesta ennen struviitin saostusta siten, että fosfaatti- ja ammoniumionit jäävät liuokseen. Struviitin saostuskokeissa kationinpoisto tehtiin ioninvaihtohartsilla, joka poisti tehokkaasti myös ammoniumin. Tutkittu hiilituote voisi mahdollisesti soveltua esimerkiksi tämänkaltaiseen käyttöön jättäen ammoniumia käytettäväksi struviitin saostukseen.

Tutkittu hiili poisti lääkaineita vesiliuoksesta tehokkaasti. 100 prosentin, 98 prosentin ja 99 prosentin poistotehokkuus tetrasykliinille, diklofenaakille ja karbamatsepiinille saavutettiin pH:ssa 5 yhden tunnin kontaktiajalla.

Adsorptiokokeet osoittivat, että tutkitulla jätevesilietteestä valmistetulla aktiivihiilellä voi olla monenlaisia lupaavia sovelluskohteita vesien puhdistuksessa erityisesti lääkaineiden ja metallien poistossa.

LÄHTEET

Ahmed, M.J., Hameed, B.H. & Khan, M.A. 2023. Recent advances on activated carbon-based materials for nitrate adsorption: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 169, 105856. <https://doi-org.ezproxy.xamk.fi/10.1016/j.jaap.2022.105856>

Avcu, T., Üner, O. & Geçgel, Ü. 2021. Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution onto sycamore ball activated carbon – isotherms, kinetics, and thermodynamic study. *Surfaces and Interfaces* 24, 101097. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101097>

Baghdadi, M., Ghaffari, E. & Aminzadeh, B. 2016. Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: Adsorption and sedimentation kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (3), 3309–3321. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.034>

Braun, J.C.A., Borba, C.E., Godinho, M., Perondi, D., Schontag, J-M. & Wenzel, B.M. 2019. Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description. *Chemical Engineering Journal* 361: 751–763. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.073>

Cao, H., Wu, X., Syed-Hassan, S.S.A., Zhang, S., Mood, S.H., Milan, Y.J. & Garcia-Perez, M. 2020. Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell. *J. Bioresour. Technol. Commun.* 318, 124063. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124063>.

Cuccarese, M., Brutti, S., De Bonis, A., Teghil, R., Mancini, I. M., Masi, S. & Caniani, D. 2021. Removal of diclofenac from aqueous solutions by adsorption on thermo-plasma expanded graphite. *Scientific Reports* 11, 3427. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83117-z>

Drugbank Online, lääkeaineiden datapankki. Verkkosivu, viitattu 12.12.2023. Saatavissa: <https://go.drugbank.com/drugs/DB00759> <https://go.drugbank.com/drugs/DB00586> <https://go.drugbank.com/drugs/DB00564>

Du, M., Zhang, Y, Wang, Z., Lv, M., Xu, Q., Chen, Z., Wen, Q. & Li, A. 2022. La-doped activated carbon as high-efficiency phosphorus adsorbent: DFT exploration of the adsorption mechanism. *Separation and Purification Technology* 298, 121585. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121585>

Gong, Y.P., Ni, Z.Y., Xiong, Z.Z., Cheng, L.H. & Xu, X.H. 2017. Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (9), 8326–8335.

Hu, Z., Wu, R., Panga, X., Yu, C. & Jian, X. 2023. Adsorption of phosphorus in water by metal-modified large-size biochar: Realizing the recovery and recycling of phosphorus. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 36. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101279>

Ikonen, P. 2023. Ravita-menetelmä hyödyntää tehokkaasti jäteveden fosforin ja hiilen. *Uusiouutiset* 5.1.2023. Saatavilla: <https://www.uusiouutiset.fi/ravita-menetelma-hyodyntaa-tehokkaasti-jateveden-fosforin-ja-hiilen/>

Jiang, Y.H., Li, A-Y., Deng, H., Ye, C-H., Wu, Y-Q, Linmu, Y-D. & Hang, H-L. 2019. Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks. *Bioresource Technology* 276: 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.079>

Kiinteistöposti 2018. Saatavissa: <https://www.kiinteistoposti.fi/hsy-testaa-haitta-aineita-ke-raavan-aktiivihiilen-poistoa-jatevedesta/>

Lassi, U., Laukkanen, J., Lempiäinen, H., Pesonen, J., Runtti, H., Samarina, T. & Tuomikoski, S. 2021. New processes of the circular economy in water and wastewater treatment – WaterPro project publication. University of Jyväskylä, Kokkola University Consortium Chydenius. Kokkola 2021. Saatavissa: <https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/79209/978-951-39-8979-8.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Li, B., Jing, F., Hu, Z., Liu, Y., Xiao, B. & Guo, D. 2021. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by Fe-modified biochar. *Journal of Saudi Chemical Society* 25 (4) 101213. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101213>.

Li, L., Zhu, Z., Ni, J. & Zuo, X. 2023. Sustainable phosphorus adsorption and recovery from aqueous solution by a novel recyclable Ca-PAC-CTS. *Science of The Total Environment* 897, 165444. <https://doi-org.ezproxy.xamk.fi/10.1016/j.scitotenv.2023.165444>

Marzbali, M. H., Esmaili, M., Abolghasemi, H. & Marzbali, M. H. 2016. Tetracycline adsorption by H₃PO₄-activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study. *Process Safety and Environmental Protection* 102, 700–709. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.025>

Mohamed, B.A., Huang, C., Mok, N., Swei, O., Johnston, C. & Li, L.Y. 2023. A comparative life-cycle assessment and cost analysis of biofilters amended with sludge-based activated carbon and commercial activated carbon for stormwater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 445, 130632. <https://doi-org.ezproxy.xamk.fi/10.1016/j.jhazmat.2022.130632>

Montoya-Bautista, C., Mohamed, B.A. & Loretta, Y.L. 2022. Sludge-based activated carbon from two municipal sewage sludge precursors for improved secondary wastewater-treatment discharge-effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (6), 108704. <https://doi-org.ezproxy.xamk.fi/10.1016/j.jece.2022.108704>

Ngoc, D. M., Hieu, N. C., Trung, N. H., Chien, H. H., Thi, N. Q., Hai, N. D. & Chao, H-P. 2023. Tetracycline Removal from Water by Adsorption on Hydrochar and Hydrochar-Derived Activated Carbon: Performance, Mechanism, and Cost Calculation. *Sustainability* 15 (5), 4412. <https://doi.org/10.3390/su15054412>

Ramboll Finland Oy 2023. Yhdyskuntien jätevesien ravinteiden talteenoton menetelmäselvitys raportti. 28.4.2023. Toimeksiantaja Ympäristöministeriö. Saatavilla: https://ym.fi/documents/1410903/73050749/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf/07a08a7f-713b-3160-2534-fa65c-8d65f6c/Yhdyskuntien+j%C3%A4tevesien+ravinteiden+talteenoton+menetelm%C3%A4selvitys_raportti+28.4.2023.pdf?t=1683646440065

Saario, T., Malk, V., Soininen, H. & Jafari, S. 2023. Biojätteen laadun ja käsittelyn vaikutus biokaasulaitoksen optimoinnissa. Teoksessa Soininen, H. & Malk, V. (toim.) *CityLoops – kiertotaloutta edistämässä kansainvälisesti*. Xamk kehittää 221. Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Mikkeli. Saatavilla: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-344-541-3>

Sigma Aldrich. Rakennekaavat tetrasykliini, diklofenaakki, karbamatsepiini. Saatavilla www.sigmaaldrich.com

Siipola, V., Källi, A., Wendling, L., Karlsson, M., Björnström, M. & Koukkari, P. 2019. Biohien valmistus ja käyttö vedenpuhdistukseen – metsäteollisuuden sivuvirtojen jatkojalostus ja hyödyntäminen ei-energiakäyttöön. Co-Carbon-loppuraportti. VTT Tutkimusraportti VTT-R-05608-18. Saatavissa: https://mmm.fi/documents/1410837/12500944/Siipola+VT-T_R_05608_18_CoCarbon.pdf/d91543c8-1c96-c0b4-0b0c-9b8579800c1f/Siipola+VT-T_R_05608_18_CoCarbon.pdf

Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016. Teknis-taloudellinen tarkastelu jätevesien käsittelyn tehostamisesta Suomessa. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 42. Helsinki 2016. Saatavissa: https://www.vvy.fi/site/assets/files/1666/jatevedenkasittelyn_teknis-taloudellinen_selvitys_21042016.pdf

Suomen ympäristökeskus 2022. Yhdyskuntajätevesien aiheuttama vesistökuormitus. WWW-dokumentti. Julkaistu: 9.5.2022. Saatavissa: <https://www.vesi.fi/vesitieto/yhdyskuntajatevesien-aiheuttama-vesistokuormitus/>

To, M-H., Hadi, P., Hui, C-W., Lin, C. S. K. & McKay, G. 2017. Mechanistic study of atenolol, acebutolol and carbamazepine adsorption on waste biomass derived activated carbon. Journal of Molecular Liquids 241, 386–398. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.037>

Viaene, J., Peiren, N., Vandamme, D., Lataf, A., Cuypers, A., Jozefczak, M., Amery, F. & Vandecasteele, B. 2023. Screening tests for N sorption allow to select and engineer biochars for N mitigation during biomass processing. Waste Management 155: 230–239. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.10.037>

Yue, C., Loretta, Y. L. & Johnston, C. 2018. Exploratory study on modification of sludge-based activated carbon for nutrient removal from stormwater runoff. Journal of Environmental Management 226: 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.089>

Zhao, C., Yin, W., Xu, J., Zhang, Y., Shang, D., Guo, Z., Wang, Q., Wang, J. & Kong, Q. 2020. Removal of Tetracycline from Water Using Activated Carbon Derived from the Mixture of Phragmites australis and Waterworks Sludge. ACS Omega 5, 26, 16045-16052. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01524>

Zhao, Y., Jia, J., Li, C., Feng, C., Yao, Z. & Chen, N. 2023. Nitrate removal for drinking water by FeCl₃-oxidated polypyrrole- grafted activated carbon: Adsorption property and mechanism. Composites Part C: Open Access 12, 100403. <https://doi-org.ezproxy.xamk.fi/10.1016/j.jcomc.2023.100403>

LISÄÄVÄLLÄ VALMISTUSTEKNIKALLA VALMISTETUT SUODATTIMET VEDENPUHDISTUKSESSA

Janne Junninen & Vuokko Malk

Materiaalia lisäävä valmistustekniikka (additive manufacturing, AM) eli 3D-tulostus on tuonut uusia mahdollisuuksia hyvin monenlaisiin sovelluksiin ja erilaisten komponenttien valmistamiseen. AM-valmistustekniikkaa on hyödynnetty muun muassa rakentamisessa, ilmailussa, lääketieteellisessä tutkimuksessa ja elintarviketeollisuudessa (Khan ym. 2022). Tulostustekniikoita on monenlaisia, ja nykyteknologia mahdollistaa hyvin erilaisten materiaalien tulostuksen monessa mittakaavassa. AM-teknikkaa on alettu hyödyntämään myös vesiteknologiassa, sillä se mahdollistaa monimutkaisten huokoisten rakenteiden tulostamisen suodatinratkaisuihin. Lisäksi AM-teknikalla voidaan vähentää jätteen määrää ja esimerkiksi liuottimien ja kemikaalien käyttöä verrattuna perinteisiin valmistustekniikoihin. Suodatusominaisuuksia voidaan muokata eri tarkoituksiin sopiviksi käyttämällä eri materiaaleja ja tulostustekniikoita sekä hyödyntämällä erilaisia pinnoituksia.

Xamkin ympäristölaboratoriossa 3D-tulostettiin erilaisia suodatinrakenteita PLA- ja ABS-muoveista ja pinnoitettiin niitä adsorboivilla hiilimateriaaleilla, muun muassa LUT-yliopiston jätevesilietepohjaisella aktiivihiehellä. Tulostuskokeita tehtiin myös LUT-yliopiston valmistamalla hiilifilamentilla. Suodatinkappaleiden soveltuvuutta vedenpuhdistukseen tutkittiin suodatuskokeilla, joissa seurattiin ravinteiden ja metallien poistumista hulevesistä.

Tutkimuksia ja kokemuksia 3D-tulostetuista vedenkäsittelyratkaisuista

Kirjallisuudesta löytyy jo varsin paljon tutkimuksia lisäävällä valmistustekniikalla valmistettujen suodattimien ja kalvorakenteiden hyödyntämisestä vesiteknologiassa. AM-valmistustekniikalla valmistettuja suodattimia on tutkittu muun muassa juomaveden suodatuksessa, suolan poistossa vedestä, jätevesien käsittelyssä, öljyn ja veden erotuksessa sekä teollisuuden vesien käsittelyssä. AM-valmistustekniikalla voidaan parantaa veden puhdistuksen nopeutta ja resoluutiota sekä säästää suodatinrakenteisiin käytetävän materiaalin määrää. (Khan ym. 2022)

Merkittävimpänä hyötynä AM-valmistustekniikassa on mahdollisuus valmistaa monimutkaisia geometrioita sekä hyvin ohuita, säännönmukaisia, vahvoja ja räätälöityjä huokoisia rakenteita, jotka ovat perinteisillä valmistusmenetelmillä erittäin vaikeita tai jopa mahdotomia valmistaa. AM-valmistustekniikka on edullinen ja nopea tapa valmistaa erilaisia osia ja erityisesti uusien osien prototyyppejä. Lisäksi syntyvän jätteen sekä tarvittavien kemikaalien määrä on pieni, mikä lisää menetelmän ympäristöystävällisyyttä. (Khan ym. 2022)

AM-valmistettuja suodatinrakenteita on valmistettu monilla eri tulostustekniikoilla. AM-valmistustekniikat voidaan ryhmitellä neste-, jauhe- ja kiinteäpohjaisiin menetelmiin (Khan ym. 2022). FDM (Fused deposition modeling), SLS (selective laser sintering), SLA (Stereolithography) ja polyjet ovat yleisimmin käytettyjä AM-valmistusmenetelmiä vedenkäsittelysovelluksissa (Tijing ym. 2020). FDM on muutenkin yleisin AM-teknologia, johon sen helppokäyttöisyydestä ja mahdollisuudesta sijoittaa laite toimistotiloihin. FDM käyttää kiinteää muovilankaa eli filamenttia kappaleen tulostamiseen. SLA käyttää tulostusmateriaalina nestemäistä resiiniä ja SLS puolestaan jauhetta. (Lohilahti 2018) Polyjet-tulostusprosessi ruiskuttaa nestemäistä fotopolymeerimateriaalia ja kovettaa sen kerros kerrokselta UV-valolla (Xometry s.a.).

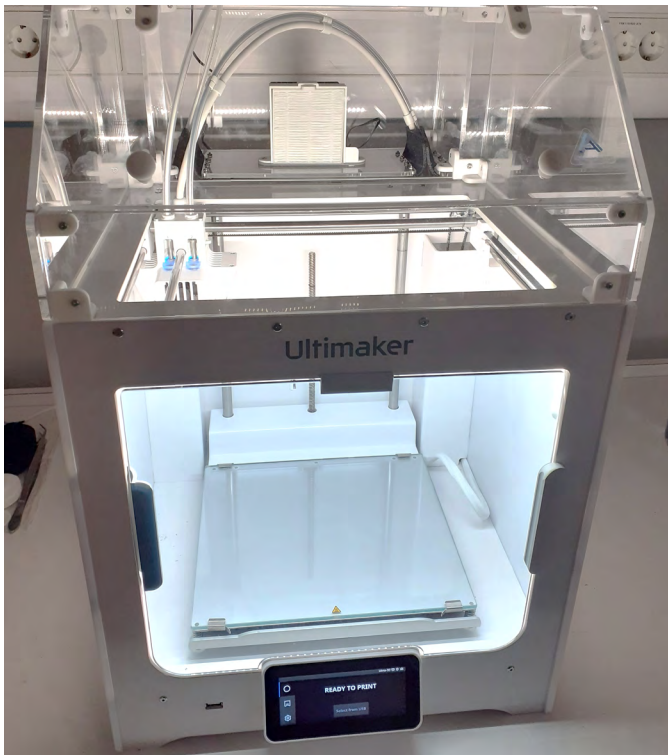
AM-menetelmällä valmistettuja suodatinkalvoja voidaan valmistaa useista materiaaleista, kuten polymeereistä, komposiiteista ja keraamisista materiaaleista. Esimerkiksi muovimateriaalit eivät yleensä sellaisenaan toimi vedenpuhdistuksessa, vaan 3D-suodattimien toiminnallisuutta on lisättävä, jotta niitä voidaan käyttää vedenkäsittelyyn (Park ym. 2023). AM-menetelmällä valmistettuihin rakenteisiin voidaan lisätä esimerkiksi adsorbentteja materiaaleja, kuten organometallisia häkkirakenteita (MOF), zeoliittia, hiilimateriaalia, hydrogeeliä tai nanopartikkeleita. Lisäys voidaan tehdä esimerkiksi sekoittamalla adsorbenttia tulostettavaan materiaaliin tai kyllästämällä tulostetun rakenteen pinta adsorbentilla. Sekoittaessa adsorbentti tulostettavaan materiaaliin, kuten filamenttiin, adsorbenttien aktiivinen pinta voi peittyä polymeerillä ja heikentää adsorptiotehokkuutta. Siksi pinnan kyllästäminen adsorbentilla on toiminut paremmin sillä se lisää rakenteen adsorptio-ominaisuuksia. (Yu ym. 2023) AM-valmistustekniikalla valmistetuista suodatinrakenteista on tehty myös biosuodattimia, joissa 3D-rakenteen sisään kasvava biofilmi toimii veden biologisessa puhdistuksessa poistamalla vedestä esimerkiksi orgaanista ainesta ja tyyppiä (esim. Elliott ym. 2017).

AM-valmistustekniikan vedenkäsittelyratkaisuja on jo kaupallisesti saatavilla. Esimerkiksi Suomessa jyväskyläläinen Weefiner-yritys on kehittänyt lupaavan 3D-tulostettuihin suodattimiin perustuvan 4D Sieppari-teknologian, joka mahdollistaa metallien ja ravinteiden selektiivisen talteen ottamisen prosessi- ja jätevesistä ioninvaihdon avulla. Talteen otetut metalli- ja ravinnekonentraatit voidaan monissa tapauksissa käyttää uudelleen ilman jatkokäsittelyä tai jalostusta. Menetelmä pohjautuu Jyväskylän yliopistossa tehtyyn tutkimustyöhön. (Weefiner s.a., Hellsten 2021) Metallien ja ravinteiden lisäksi Jyväsky-

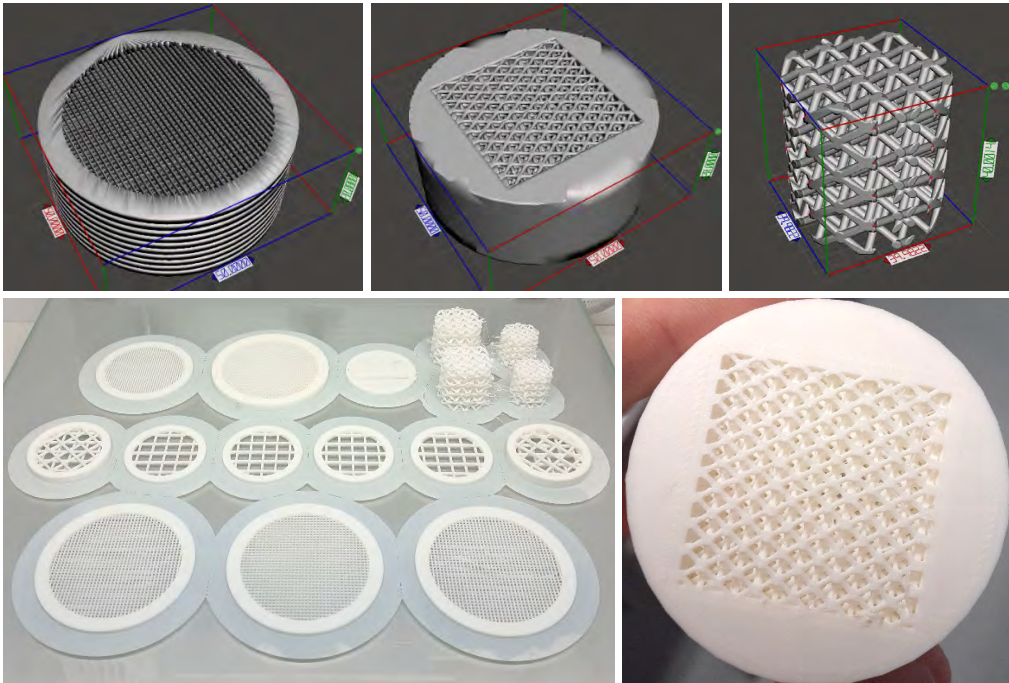
län yliopiston kemian laitoksella on onnistuttu poistamaan vedestä 17 β -estradiolia SLS (selective laser sintering) -tulostustekniikalla tulostettujen polyamidi-12-pohjaisten suodattimien avulla. Suodattimen kemiallisesti aktiivisessa pinnassa on vuorovaikutuspaikkoja, joihin orgaaniset aineet sitoutuvat esimerkiksi vetysidoksin. (Frimodig ym. 2023, Hellsten 2022)

Suodatinrakenteiden 3D-tulostuskokeet

Xamkin ympäristölaboratoriossa toteutettiin 3D-tulostuskokeita, joissa mallinnettiin ja tulostettiin erilaisia suodatinrakenteita PLA- ja ABS-muoveista (Ultimaker) ja pinnoitettiin niitä hiilimateriaaleilla. Tulostuskokeet tehtiin Ultimaker 3S -filamenttitulostimella (kuva 1). Ensimmäisiä pinnoitustestejä varten tulostettiin yksinkertaisia verkkorakenteita. Myöhemmin tulostettiin erilaisia rakenteeltaan monimutkaisempia sylinterin muotoisia suodatinrakenteita (kuva 2). Valmiita 3D-malleja suodattimiin saatiin myös LUT-yliopistolta. 3D-mallien luomiseen ja muokkaamiseen käytettiin verkosta löytyvää ilmaista Meshmixer-ohjelmaa. 3D-mallit (.obj tai .stl) muunnettiin tulostimelle sopivaan muotoon (g-koodi) Ultimaker Cura -ohjelmistolla. Tulostuskokeissa käytettiin AA 0,4- ja AA 0,8 -tulostuspäitä ja lasilevyä. Tulostusasetukset vaihtelivat tulostettavista paloista riippuen.



Kuva 1. Xamkin 3D-tulostuskokeet tehtiin Ultimaker 3S -filamenttitulostimella (kuva Janne Junninen).



Kuva 2. Suodatinkappaleiden 3D-malleja. (kuvat Janne Junninen)

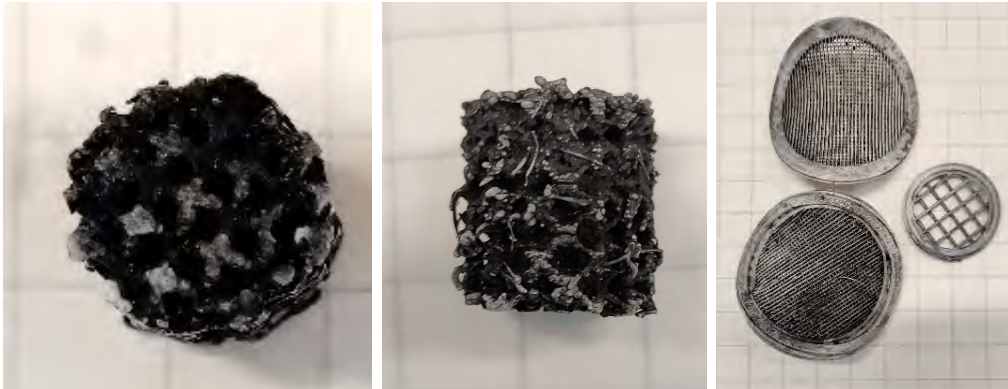
Tulostuskokeita tehtiin eri muotoisilla ja rakenteeltaan eroavilla paloilla. Alustavia pinnoituskokeita varten päädyttiin käyttämään kuvassa 2 oikeassa yläreunassa esitettyä sylinterimäistä häkkirakennetta. Palat olivat riittävän pieniä, nopeita tulostaa ja helppoja käsitellä, eivätkä ne menettäneet muotoaan liuotinkäsittelyssä samalla tavalla kuin kiekkomaisemmat palat.

Pinnoitus hiilimateriaalilla

3D-tulostettujen suodatinkappaleiden adsorptio-ominaisuuksien parantamiseksi kokeiltiin PLA- ja ABS-muoveista tulostettujen kappaleiden pinnoittamista hiilimateriaalilla. Pinnoituskokeita tehtiin sekä koivupohjaisella biohiilellä (BET ominaispinta-ala $42,32 \text{ m}^2/\text{g}$), kaupallisella aktiivihieillä (Merck charcoal activated pure, $800\text{--}1500 \text{ m}^2/\text{g}$, $2,31 \text{ g}/\text{cm}^3$) että LUT-yliopiston valmistamalla jätevesilietepohjaisella aktiivihieillä, jonka valmistus ja ominaisuudet on kuvattu tarkemmin tämän julkaisun artikkelissa Lietepohjaisen aktiivihieiden adsorptiokyky vedenpuhdistuksessa.

Pinnoituksessa kokeiltiin erilaisia tekniikoita ja reagenseja. Erilaisilla liuottimilla pyrittiin käsittelemään muovin pintaa siten, että hiili tarttuisi suodattimen pintaan. Eri liuottimien lisäksi kokeiltiin eri esikäsitteilyaikoja ja -tekniikoita, kuten ultraäänikäsitteilyn vaikutusta

pinnoitukseen. Alustavissa testeissä mukailtiin Parkin ym. (2023) kuvaamaa pinnoitus-tekniikkaa. Kiekon- ja sylinterinmallisia suodatinkappaleita esikäsiteltiin upottamalla kappaleet ensin asetoni-vesiseokseen ja esikäsitteilyn jälkeen hiili-vesisuspensioon. Kokeet osoittivat, että muovin altistaminen asetonille mahdollisti hiilen kiinnittymisen suodatinkappaleen pintaan (kuva 3).



Kuva 3. Testipaloja alustavien esikäsitteily- ja pinnoituskokeiden jälkeen (kuvat Vuokko Malk)

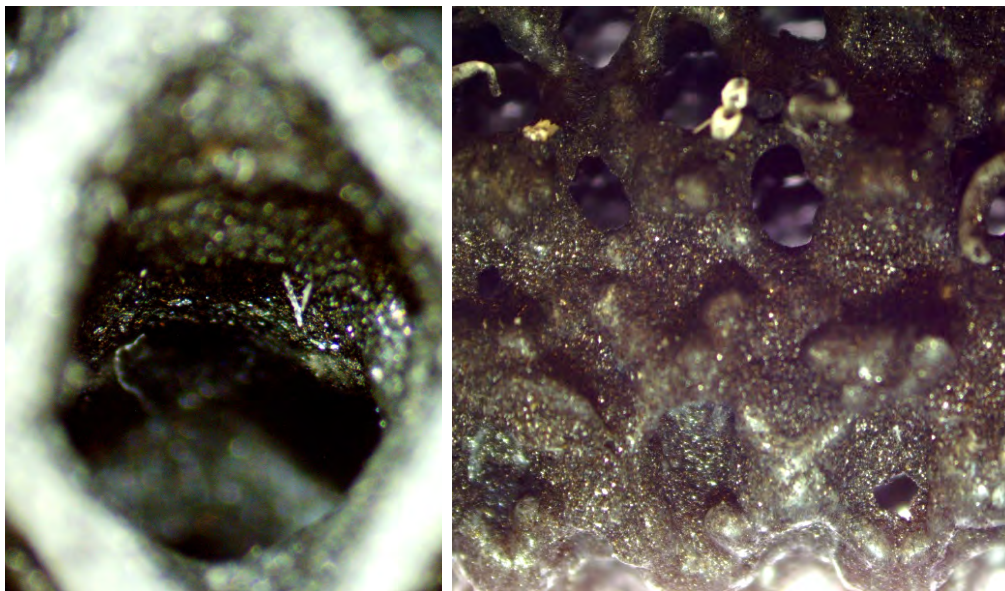
Asetonin lisäksi liuottimena pinnoituksessa kokeiltiin 99,8-prosenttista dimetyyliasetamidia (DMAc, $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$) ja sidoskemikaalina polyvinyylidieeni fluoridia (PVDF, $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$). Pinnoitus toteutettiin mukailien LUT-yliopiston elektrodikappaleiden pinnoituksessa käyttämää menetelmää. DMAc-käsittelyssä ABS-muovipalat menettivät jäykkyyden muuttuen pehmeiksi ja joustaviksi, kun taas PLA-palat muuttuivat hauriksi ja murenivat herkästi (kuva 4). DMAc-käsiteltyihin PLA-paloihin ei myöskään tarttunut hiili yhtä hyvin kuin asetonilla käsiteltyihin paloihin.



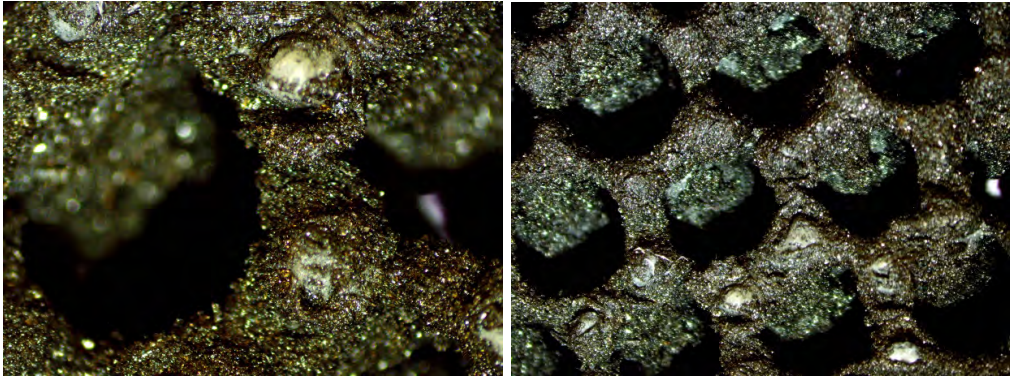
Kuva 4. Eri liuotinten ja muovien testausta. Osa koepaloista menetti muotonsa. (kuvat Janne Junninen)

Hiilen lisäämiseksi kokeiltiin niin sanottua kuiva- ja märkäpinnoitustekniikkaa. Tutkittavia parametrejä olivat altistusajat, muovilaatu, liuottimen koostumus, jälkikäsitely (ultraäänihaude, kuivaus) ja esikäsitely. Märkäpinnoitustekniikassa liuottimella esikäsitelty suodattinkappale upotettiin 10 m-% hiiltä sisältävään suspensioon. Osa kokeiden suspensioista sisälsi pelkkää liuotinta, osa sisälsi myös vettä (95/5 v-% liuotin/vesisuhde). Osa märkäpinnoituskokeista tehtiin ilman esikäsitelyä, eli koepalat laskettiin suoraan hiiltä sisältävään suspensioon. Parhaiten pinnoituneita paloja tutkittiin tarkemmin. Mikroskoopilla tarkasteltaessa huomattiin, että märkätekniikalla pinnoitetuissa kappaleissa muovi oli sulanut ja jähmettynyt osittain hiilen päälle ja suuri osa hiilestä oli muovikerroksen alla (kuva 5). Tämän seurauksena pinnoitetun kappaleen adsorptiokapasiteetti fosfaatille ja ammoniumille jäi heikommaksi kuin pelkällä aktiivihieillä.

Kuivapinnoitustekniikassa liuottimella esikäsitellyn suodattimen päälle annosteltiin kuivaa hiilijauhetta, jolloin hiili tarttui suodattimen pintaan. Kuivatekniikalla pinnoitetuissa kappaleissa hiilen huokoinen ja adsorboiva pinta jäi toivotusti muovin pinnalle (kuva 6). ABS-muoville kuivapinnoitus onnistui erinomaisesti, ja huuhtelun ja ultraäänihauteen jälkeenkin muoviin jäi kestävä, kattava hiilipinta. PLA-muoville kuivahiilipinnoitus ei onnistunut, sillä hiili ei tarttunut PLA-muovin pintaan kunnolla (kuva 7).



Kuva 5. Märkäpinnoitettuja suodatinpaloja. Pinta on kiiltävä ja sileä, ja pintaan tarttunut hiili näyttäisi olevan sulanut muovin sisään. Hiilen aktiivista pinta-alaa näyttäisi olevan hyvin rajatusti saatavilla. (kuvat Janne Junninen)



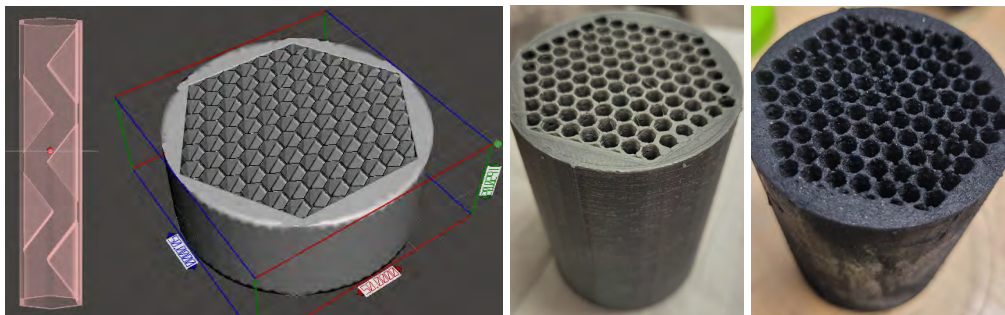
Kuva 6. Kuivapinnoitettuja testipaloja. Pinta on rosainen, ja tarttunut hiili on muovin pinnassa. Hiili on paremmin saatavilla. (kuvat Janne Junninen)



Kuva 7. ABS-muovinen kuivapinnoitettu testipala on kauttaaltaan musta. PLA-muoviseen testipalaan hiili ei ole tarttunut kunnolla. (kuvat Janne Junninen)

Esitestausten perusteella toimivimmaksi pinnoitusmenetelmäksi havaittiin ABS-muovin esikäsitteily asetoni-vesiseoksella (95/5 v-%), 60 sekunnin liuotinalistus ja kuivapinnoitus. Läpivirtaussuodatuskokeita varten tulostettiin kuvan 8 mukaiset suodatinkappaleet, joiden korkeus oli 80 mm ja halkaisija 50 mm. Suodatinpaloja altistettiin asetoni/vesiseokselle 60 sekunnin ajan, minkä jälkeen palat siirrettiin dekantertiin. Dekanterissa suodatinpalojen sisään annosteltiin aktiivihiihtä ja paloja koputeltiin ja heiluteltiin siten, että hiiltä tuli ulos suodattimen alaosasta. Tämä toistettiin useaan kertaan molemmilta puolilta suodatinta, jotta suodattimen sisään saatiin mahdollisimman kattava pinnoitus. Suodatinpalat nostettiin ylös ja koputeltiin ylimääräinen hiili irti ja palat siirrettiin uuniin 60 asteeseen kuivumaan yön yli. Uunikuivauksen jälkeen paloja koputeltiin uudelleen irtoshiilen irrottamiseksi. Kuivatut palat laitettiin veteen ultraäänihauteeseen 20 minuutiksi. Ultraäänihauteen jälkeen palat huuhdeltiin vedellä ja kuivattiin lämpökaapissa 70 asteessa kuivaksi.

Hiilen määrä suodatinkappaleissa arvioitiin mittaamalla suodattimen massa ennen ja jälkeen hiililisyksen. Asetonialtistus liuottaa suodattimesta muovia, ja tästä johtuva massan menetys otettiin huomioon punnitsemalla tyhjä dekantteri, jossa liuotinaltistus tehtiin, ennen liuottimen lisäystä ja suodattimen käsittelyä. Käsittelyn jälkeen dekantterin annettiin haihtua kuivaksi ja punnittiin dekantteriin jääneen suodattimesta irronneen muovin määrä. Lisäksi punnittiin suodatinkappaleen massa ennen ja jälkeen pinnoituksen. Tällä menetelmällä arvioituna hiilen määrä suodatinkappaleessa oli noin 3,5 g.



Kuva 8. Läpivirtauskoetta varten 3D-tulostettu suodatinkappale. Vasemmalla suodatin-kappaleen 3D-malli, keskellä ABS-muovista tulostettu suodatin ja oikealla aktiivihieillä pinnoitettu suodatin. (kuvat Janne Junninen)

Suodatuskokeet

Hiilellä pinnoitettujen 3D-tulostettujen suodatinkappaleiden kykyä poistaa vedestä ravinteita ja metalleja tutkittiin läpivirtauskokeella. Kokeessa kierrätettiin Mikkelin alueelta haettua hulevettä pumpun avulla suodatinkappaleen läpi. Koejärjestelyä varten suodatin-kappaleelle oli valmistettu 3D-tulostamalla kotelo, jonka päihin voitiin liittää letkut veden kierrättämiseksi (kuva 9). Pumpun kierrosnopeus kokeessa oli 140 rpm, virtausnopeus noin 8 ml/s ja kokeen kesto kaksi tuntia. Suodattimen tilavuudeksi mitattiin noin 22 ml. Luku saatiin vähentämällä lieriön tilavuudesta (157 ml) suodattimen syrjäyttämän veden tilavuus (135 ml). Veden viipymäksi kapselin sisällä arvioitiin noin kolme sekuntia. Arvio saatiin jakamalla suodattimen tilavuus virtausnopeudella.



Kuva 9. Vasemmalla 3D-tulostetulle suodattimelle suunniteltu kotelo, jonka päihin voidaan liittää letkut. Oikealla kuva läpivirtauskokeen koejärjestelystä, jossa hulevettä pumpattiin suodatinkapselin läpi. (kuvat Janne Junninen)

Kokeita tehtiin sekä kaupallisella aktiivihieillä että LUT-yliopiston valmistamalla liete-pohjaisella aktiivihieillä pinnoitetuilla suodatinkappaleilla. Kokeessa käytetty hulevesi oli rakennustyömaan hulevettä, joka sisälsi kohonneita pitoisuuksia sekä ravinteita että useita metalleja. Kaupallisella aktiivihieillä pinnoitetulla suodattimella koe tehtiin lisäksi puhtaammalla hulevedellä, jossa lähtöpitoisuudet olivat alhaisempia, sekä synteettisellä, itse valmistetulla hulevedellä. Kaupallisella aktiivihieillä tehtyjä kokeita analysoitiin Xamkin laboratoriossa. Ammoniumin, fosfaatin ja raudan pitoisuudet analysoitiin spektrofotometrisesti (viivakoodikyvetit, Hach Lange). Puhtaammasta hulevedestä kokonaisfosforipitoisuus analysoitiin standardin SFS 3026 mukaisesti spektrofotometrisesti, mikä mahdollisti alhaisemman määrittäysrajan. Tulokset kaupallisella aktiivihieillä suodatettujen vesien analyseistä on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Xamkin ympäristölaboratoriossa analysoitujen, kaupallisella aktiivihieillä suodatettujen vesien analyysitulokset.

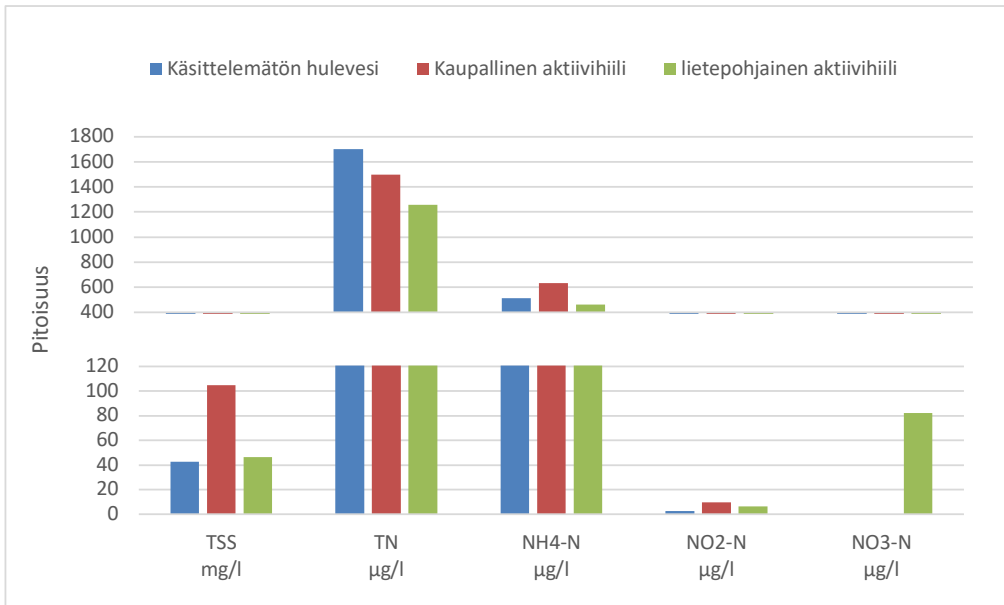
| | Urpola, rakennus- työmaan hulevesi | | Urpolanjoki, luontokeskus silta vesi | | Synteettinen hulevesi | |
|-------------------------|---------------------------------------|---------|--|---------|--------------------------|---------|
| | 0 min | 120 min | 0 min | 120 min | 0 min | 120 min |
| kok.P (mg/l) | 0,111 | 0,137 | 0,012 | 0,106 | 0,088 | 0,147 |
| NH ₄ (mg/l) | 0,619 | 0,736 | - | - | 0,083 | 0,09 |
| Fe (mg/l) | 0,105 | <0,01 | 0,029 | <0,01 | - | - |
| pH | 7,04 | 8,05 | 7,32 | 8,65 | 3,95 | 7,06 |
| sähkönjohtokyky (µS/cm) | 245 | 261 | 85,9 | 102,6 | 30,3 | 20,1 |

Spektrofotometrinen analyysi osoitti, että ravinteiden sitoutumista suodattimiin ei tapahtunut, mutta raudan pitoisuus laski. Laajempia analysejä varten näytteet lähetettiin ulkopuoliseen laboratorioon (ALS Finland Oy). Analyysit tehtiin sekä kaupallisella hieillä

pinnoitettujen että LUT-yliopiston lietepohjaisella aktiivihieillä pinnoitettujen suodatinten läpivirtauskokeiden hulevesinäytteistä. Näytteistä analysoitiin kiintoaineen, ravinteiden ja metallien pitoisuudet ennen ja jälkeen suodatuskokeiden.

Spektrofotometrisen analyysin tuloksia voitiin verrata ALS Finland Oy:n analysoimiin pitoisuuksiin kaupallisella hieillä pinnoitetulla suodattimella suodatetun rakennustyömaan huleveden osalta. Kuten omissa analyyseissä, myös ALS:n analyyseissä liukoisen raudan pitoisuus laski, kun taas fosforin ja ammoniumin pitoisuudet hieman nousivat. ALS:n tulosten perusteella raudan kokonaispitoisuus kuitenkin nousi hieman. Liukoisen raudan pitoisuus vastaa paremmin Xamkin laboratoriossa tehtyä spektrofotometristä analyysiä, sillä molemmissa näyte suodatettiin ennen analyysiä.

ALS Finland Oy:n tulosten perusteella rakennustyömaan huleveden kokonaistyyppipitoisuus laski kaupallisella aktiivihieillä pinnoitetulla suodattimella 11,8 prosenttia ja LUT:n lietepohjaisella aktiivihieillä pinnoitetulla suodattimella 23,5 prosenttia. LUT:n hieillä myös ammoniumia poistui 9,4 prosenttia (kuva 10). Sen sijaan nitraatin ja nitriitin pitoisuudet kasvoivat. Tulos on yhdenmukainen LUT:n lietepohjaisella aktiivihieillä toteutettujen adsorptiotestien tulosten kanssa, ja ne esitetty tämän julkaisun artikkelissa Lietepohjaisen aktiivihieiden adsorptiokyky vedenpuhdistuksessa. Ravinteista fosforin pitoisuus oli jo käsittelemättömässä hulevedessä alle määrittäysrajan (< 50 µg/l). Kaupallisen aktiivihieiden kiintoainepitoisuus kasvoi kokeen aikana, mikä johtui todennäköisesti ylimääräisen aktiivihieiden irtoamisesta suodattimesta.



Kuva 10. Kiintoaineen (TSS, mg/l), kokonaistypen (TN, µg/l), ammoniumtypen (NH₄-N, µg/l), nitriittityypen (NO₂-N, µg/l) ja nitraattityypen (NO₃-N, µg/l) pitoisuudet käsittelemättömässä rakennustyömaan hulevedessä sekä kaupallisella ja lietepohjaisella aktiivihieillä pinnoiteilla suodattimilla suodatetuissa vesissä. Kuvassa katkaistu asteikko.

Vaikka spektrofotometrinen analyysi osoitti raudan pitoisuuden laskevan kaupallisella hiilellä pinnoitetulla suodattimella, ALS Finland Oy:n toteuttamissa analyyseissä ei havaittu yhtä voimakasta raudan pitoisuuden alenemista ja lisäksi useiden metallien pitoisuudet kasvoivat suodatuksen aikana.

Taulukossa 2 on esitetty alkuaineiden ja metallien kokonaispitoisuudet rakennustyömaan hulevedessä ennen ja jälkeen suodatuksen. Taulukossa on esitetty niiden metallien pitoisuudet, joiden kokonaispitoisuudet käsittelemättömässä rakennustyömaan hulevedessä ylittivät määräysrajan. Kaupallisella aktiivihielellä pinnoitetulla suodattimella hulevedestä poistui kobolttia, sinkkiä ja nikkeliä ja lietepohjaisella aktiivihielellä lisäksi bariumia, uraania, arseenia ja hieman rautaa. Näistä raudan lähtöpitoisuus on selvästi korkeampi kuin muiden mainittujen metallien pitoisuudet, eli poistuma mikrogrammoissa on selvästi suurempi kuin muilla metalleilla. Poistuma on silti analyysien virhemarginaalien sisällä raudan suuren määrän takia.

TAULUKKO 2. Alkuaineiden kokonaispitoisuudet (µg/l) ja poistoprosentit käsittelemättömässä ja kaupallisella sekä lietepohjaisella aktiivihielellä suodatetussa rakennustyömaan hulevedessä.

| | Käsittelemätön hulevesi | Suodatettu (kaupallinen aktiivihieili) | Poisto-% | Suodatettu (lietepohjainen aktiivihieili) | Poisto-% |
|----|-------------------------|--|---------------------------|---|---------------------------|
| Co | 1,16 | 0,8 | 31,0 | 0,82 | 29,3 |
| Zn | 8,5 | 6 | 29,4 | 7 | 17,6 |
| Ni | 3,62 | <3,0 | <i>Pitoisuus laskenut</i> | <3,0 | <i>Pitoisuus laskenut</i> |
| Fe | 4 650 | 4 930 | -6,0 | 4 460 | 4,1 |
| U | 1,02 | 1,1 | -7,8 | 0,72 | 29,4 |
| As | 1,38 | 1,5 | -8,7 | 1,2 | 13,0 |
| Ca | 35 700 | 43 600 | -22,1 | 36 500 | -2,2 |
| Ba | 36,1 | 46,3 | -28,3 | 24,2 | 33,0 |
| Na | 2 210 | 3 220 | -45,7 | 2 880 | -30,3 |
| Mn | 218 | 319 | -46,3 | 232 | -6,4 |
| Mg | 3 030 | 4 900 | -61,7 | 3 850 | -27,1 |
| K | 5 200 | 9 120 | -75,4 | 7 420 | -42,7 |
| Cu | 2,4 | 5,5 | -129,2 | 5,5 | -129,2 |
| Al | 193 | 470 | -143,5 | 413 | -114,0 |
| Ti | 13,4 | 43,1 | -221,6 | 31,2 | -132,8 |
| Cr | 1,18 | <5,0 | | <5,0 | |
| Sb | 0,11 | <1,0 | | <1,0 | |

Liukoisten metallien pitoisuudet rakennustyömaan hulevedessä ennen ja jälkeen suodatuksen on esitetty taulukossa 3. Kaupallisella aktiivihieillä pinnoitetulla suodattimella hulevedestä poistui liukoista rautaa, uraania, nikkeliä, kobolttia, kuparia ja sinkkiä. Lietepohjaisella hieillä pinnoitetulla suodattimella liukoisen raudan pitoisuus kasvoi huomattavasti, mikä on poikkeava tulos muihin näytteisiin verrattuna.

TAULUKKO 3. Alkuaineiden liukoiset pitoisuudet (µg/l) sekä poistoprosentit käsittelemättömässä rakennustyömaan hulevedessä sekä kaupallisella ja LUT:n lietepohjaisella aktiivihieillä pinnoitetuilla suodattimilla tehdyn suodatuksen jälkeen.

| | Käsittelemätön hulevesi | Suodatettu (kaupallinen aktiivihie) | Poisto-% | Suodatettu (lietepohjainen aktiivihie) | Poisto-% |
|----|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------|--|---------------------------|
| Fe | 33,6 | 15,7 | 53,3 | 217 | -545,8 |
| U | 0,83 | 0,72 | 13,3 | 0,66 | 20,5 |
| Ni | 2,69 | <2,00 | <i>pitoisuus laskenut</i> | <2,00 | <i>pitoisuus laskenut</i> |
| Co | 0,89 | <0,50 | <i>pitoisuus laskenut</i> | <0,50 | <i>pitoisuus laskenut</i> |
| Cu | 1 | <1,0 | <i>pitoisuus laskenut</i> | <2,0 | |
| Zn | 2 | <2,0 | <i>pitoisuus laskenut</i> | <4,0 | |
| Ca | 33 200 | 33 600 | -1,2 | 33 500 | -0,9 |
| Ba | 28 | 29,5 | -5,4 | 15,9 | 43,2 |
| Mn | 167 | 216 | -29,3 | 204 | -22,2 |
| Sb | 0,103 | 0,14 | -35,9 | 0,153 | -48,5 |
| Na | 2 100 | 3 080 | -46,7 | 2 650 | -26,2 |
| Mg | 3 070 | 4 520 | -47,2 | 3 500 | -14,0 |
| K | 5 000 | 9 280 | -85,6 | 6 930 | -38,6 |

Puhtaammasta luontokeskuksen hulevedestä analysoitiin ainoastaan alkuaineiden kokonaispitoisuudet, sillä huleveden kiintoainepitoisuus oli alle määritysrajan. Kiintoainepitoisuus oli kuitenkin kasvanut kokeen aikana, mikä johtui ylimääräisen aktiivihieen irtoamisesta suodattimesta. Kaupallisella aktiivihieillä pinnoitetulla suodattimella hulevedestä poistui hieman rautaa, bariumia ja antimonia (taulukko 4).

TAULUKKO 4. Alkuaineiden kokonaispitoisuudet ($\mu\text{g/l}$) ja poistoprosentit käsittelemättömässä ja kaupallisella aktiivihieillä suodatetussa luontokeskuksen hulevedessä.

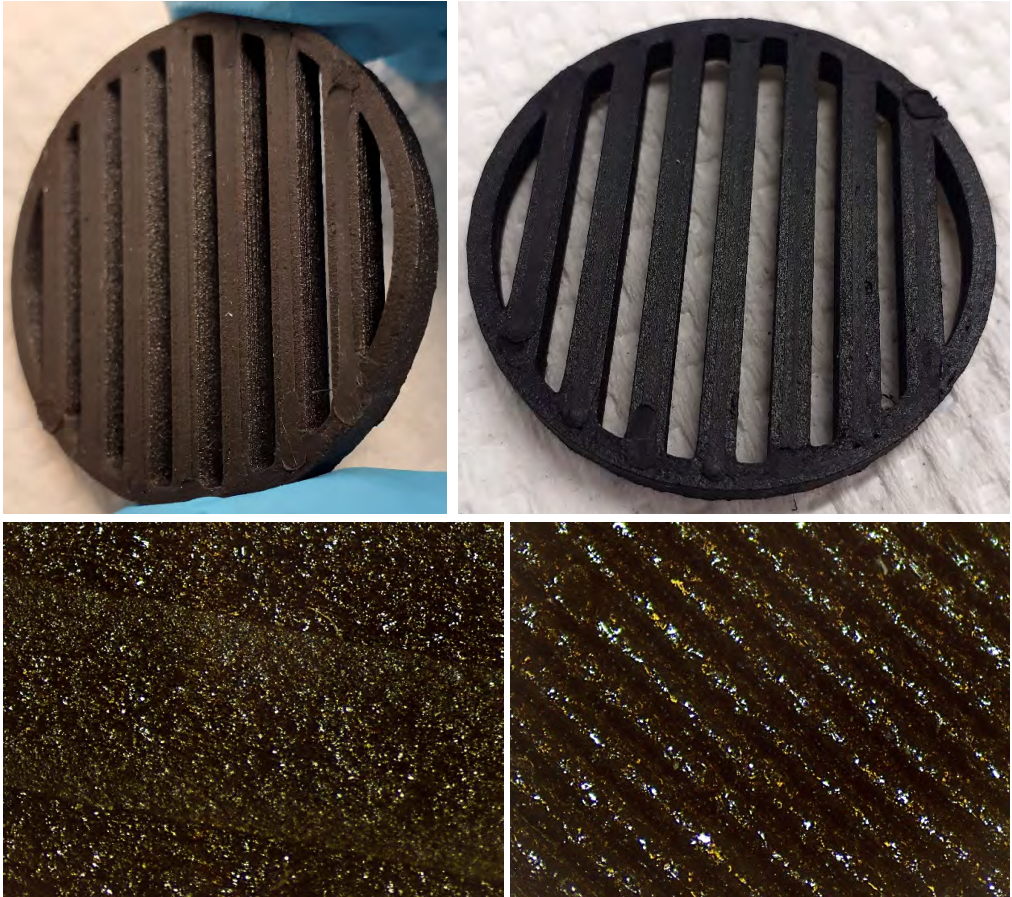
| | Käsittelemätön hulevesi | Suodatettu (kaupallinen aktiivihieili) | Poisto-% |
|----|-------------------------|--|---------------------------|
| Fe | 45,6 | 43,6 | 4,4 |
| Ba | 13,1 | 12,8 | 2,3 |
| Sb | 0,261 | <1,0 | <i>Pitoisuus laskenut</i> |
| Na | 5 450 | 5 890 | -8,1 |
| Ca | 6 020 | 7 900 | -31,2 |
| Mg | 1 790 | 2 680 | -49,7 |
| K | 1 680 | 3 820 | -127,4 |
| Al | 6,8 | 24,8 | -264,7 |
| Mn | 2,97 | 34,3 | -1054,9 |

Lietepohjainen aktiivihieili valmistetaan runsaasti metalleja ja ravinteita sisältävästä matriisista. Hankkeessa pyrolyysillä valmistettu aktiivihieili pestiin typpihapolla ennen huuhtelua. Vaikka typpihappopesu on tehokas keino poistaa metalleja ja ravinteita, on mahdollista, että kaikkea metallia ei saada pois aktiivihieilestä pesun aikana. Aktiivihieileen jääneet epäpuhtaudet voivat osaltaan selittää kokeiden aikana kohonneita metallipitoisuuksia. Lisäksi selkeästi kohonneet nitraattipitoisuudet johtuvat todennäköisesti aktiivihieilen käsittelemisestä typpihapolla. Happopesun jälkeisen huuhtelun jälkeenkin on todennäköistä, että aktiivihieileen on jäänyt nitraattia, mikä vaikuttaa kokeiden tuloksiin. Aktiivihieileen valmistuksessa jääneillä epäpuhtauksilla voi mahdollisesti olla myös positiivinen vaikutus aktiivihieilen käyttötarkoituksesta riippuen: aktiivihieilen adsorptio-ominaisuudet riippuvat monista tekijöistä, ja aktiivihieilen pinnan varausta muuttavat ionit saattavat auttaa joidenkin molekyylien adsorptiossa.

Tulostuskokeet hiilifilamentilla

Tulostuskokeita tehtiin myös LUT-yliopiston valmistamalla aktiivihieilifilamentilla. Tarkoituksena oli tutkia, voiko aktiivihieilifilamentista tulostettua suodatinkappaletta käyttää vedenpuhdistuksessa. Hiilifilamentin valmistuksessa käytettiin kaupallisesti saatavilla olevaa aktiivihieiltä (Riedel, Sigma-Aldrich) ja PLA-filamenttia (Real PLA filament, 3D-CAD solution). PLA-filamentti kryohiottiin jauheeksi roottorimyllyssä ja PLA-jauhe sekoitettiin aktiivihieilen kanssa suhteella 10 massaprosenttia aktiivihieiltä ja 90 massaprosenttia PLA-jauhetta. Seos sulatettiin ja muodostettiin filamentiksi filamenttikstruderissa 180 °C:ssa.

Hiilifilamentin tulostus onnistui Ultimaker 3S -tulostimella suhteellisen hyvin, vaikka filamentti oli ohuempaa kuin tulostimessa tyypillisesti käytettävä filamentti. Tulostus onnistui, kun käytettiin AA 0,8 tulostuspäätä 0,2 mm:n kerroskorkeudella, nostettiin tulostuspään lämpö 215 °C:seen ja käytettiin 265-prosenttista filamentin syöttönopeutta. Hiilifilamentista tulostettiin yksinkertainen suodatinkappale (kuva 11).



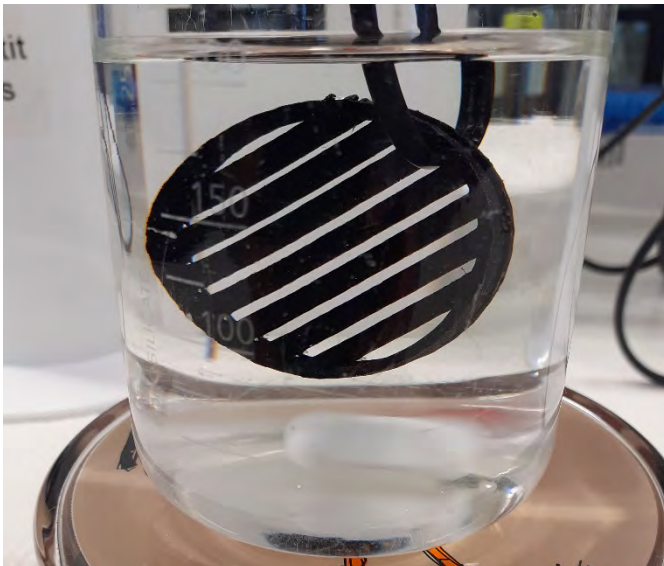
Kuva 11. LUT-yliopiston valmistamasta aktiivihilifilamentista tulostettu koepala. Alakuvissa mikroskooppikuvat kappaleen pinnalta. (kuvat Janne Junninen)

Mikroskoopilla tarkasteltaessa havaittiin, että kappaleen pinta oli rosoista kiiltävää muovia. Verrattuna pinnoitettuihin suodatinkappaleisiin pinta muistutti enemmän märkä- kuin kuivapinnoitettua koepalaa (vrt. kuva 5 ja 6).

Suodatinkappaleen kykyä adsorboida metalleja testattiin dekanterikokeella. Koetta varten valmistettiin liuos, joka sisälsi tunnetun pitoisuuden rautaa ja alumiinia. Tässä kokeessa ei tutkittu ravinteiden adsorptiota, sillä aikaisempien kokeiden tulosten perusteella lie-

tepojainen aktiivihiili ei adsorboinut merkittävästi ravinteita (ks. artikkeli Lietepohjaisen aktiivihiilen adsorptiokyky vedenpuhdistuksessa). Tulostetut suodatinpalat ripustettiin dekantteriin ja lisättiin noin 200 ml koeliuosta (kuva 12). Liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla rauhalliseen tahtiin neljän tunnin ajan. Raudan ja alumiinin pitoisuudet liuoksessa mitattiin ennen ja jälkeen kokeen.

Raudan pitoisuus liuoksessa oli kokeen alussa 44 µg/l ja kokeen lopussa 12 µg/l, eli rautaa poistui liuoksesta 72,7 prosenttia. Alumiinin pitoisuus liuoksessa oli kokeen alussa 88 µg/l ja kokeen lopussa 59 µg/l, eli alumiinia poistui 33,0 prosenttia. Hiilifilamentista tulostettu suodatinmateriaali poisti laskennallisesti 1,42 µg rautaa ja 1,29 µg alumiinia yhtä grammaa tulostettua filamenttia kohden. Tulostetun materiaalin pinta-ala korreloi suoraan adsorptiotehokkuuden kanssa. Suuremman pinta-alan eli monimutkaisemman rakenteen omaavilla koepaloilla saavutettaisiin parempi adsorptiopinta-ala ja näin ollen parempi poistotehokkuus yhtä grammaa tulostettua filamenttia kohden.



Kuva 12. Hiilifilamentista tulostettujen koepalojen adsorptiokoe dekantterissa.

Johtopäätökset

Materiaalia lisäävällä valmistustekniikalla valmistettujen suodatinkappaleiden pinnoitus aktiivihilimateriaalilla oli mahdollista käyttäen yksinkertaista ja vähän kemikaaleja vaativaa menetelmää. Erilaisten suodatinmallien tulostus oli helppoa tulostusmenetelmän luonteesta johtuen, mikä mahdollisti erilaisten rakenteiden kokeilun hankkeen aikana. Asetonikäsittely sulatti ABS-muovin pintaa riittävästi, jotta aktiivihili tarttui muovin pintaan. Kiinnittynyt aktiivihilipinnoite oli kestävä, pysyi suodatinpalassa huuhtelun ja ultraäänikäsittelyn jälkeenkin erittäin hyvin. Kuivapinnoitusmenetelmällä kiinnittynyt aktiivihili poisti jossain määrin metalleja ja ammoniumia sekä kokonaistyypeä liuoksesta, mutta usean metallin pitoisuudet myös nousivat suodatuksen aikana.

Aktiivihiltä sisältävää PLA-filamenttia (10 m-% aktiivihili, 90 m-% PLA) pystyttiin tulostamaan yksinkertaisen suodattimen muotoon. Aktiivihilifilamentista tulostettu suodatin oli kestävä, melko jäykän tuntuinen pala, josta ei lohjennut eikä irronnut osia normaalissa käsittelyssä. Tulostetun palan pinta oli melko sileä, ja tulostusjälki oli hyvä. Filamentti ei ollut halkaisijaltaan optimaalinen käytetylle tulostimelle, mutta siitä huolimatta saatiin sopivilla tulostimen asetuksilla tulostettua halutun muotoisia kappaleita. Tulostetut kappaleet poistivat rautaa ja alumiinia koeliuoksesta neljän tunnin aikana.

AM-valmistustekniikka ja siihen yhdistetty aktiivihileen perustuva adsorptio on lupaava konsepti, jota on syytä tutkia lisää. Hankkeessa onnistuttiin hyödyntämään 3D-tulostustekniikkaa ja lietepohjaista aktiivihiltä vedenkäsittelyssä. Tulosten perusteella lietepohjaista aktiivihiltä voitaisiin mahdollisesti soveltaa joidenkin metallien poistoon vesistä. Tämän tutkimuksen perusteella suodattimesta myös irtosi joitain metalleja veteen, mikä tällä hetkellä luo haasteita suodatinten käyttöön sellaisenaan.

Aktiivihilen luontaisia adsorptio-ominaisuuksia voidaan muokata ja kustomoida tarpeen mukaan, mikä avaa uusia mahdollisuuksia myös aktiivihiltä sisältävien suodattimien kehitykseen. Tulevaisuudessa voitaisiinkin tutkia erityyppisten hilipinnoitteiden käyttömahdollisuuksia sekä hyödyntää ja jatkojalostaa jo tehtyä tutkimusta aiheen ympärillä.

LÄHTEET

Elliott, O., Gray, S., McClay, M., Nassief, B., Nunnolley, A., Vogt, E., Ekong, J., Kardel, K., Khoshkhoo, A., Proaño, G., Blersch, D., M. & Carrano, A. L. 2017. Design and Manufacturing of High Surface Area 3D-Printed Media for Moving Bed Bioreactors for Wastewater Treatment. Universities Council on Water Resources Journal of Contemporary Water Research & Education 160, 144–156.

Frimodig, J., Autio, A., Lahtinen, E. & Haukka, M. 2023. Recovery of 17 β -Estradiol Using 3D Printed Polyamide-12 Scavengers. 3D Printing and Additive Manufacturing 10 (5) 1122–1129. <http://doi.org/10.1089/3dp.2021.0063>

Hellsten, M. 2021. Suomalaisyritys sieppaa jätevesien metallit talteen uusin keinoin. Kemiaimedia. Uutiset 2.9.2021. Saatavissa: <https://www.kemiaimedia.fi/suomalaisyritys-sieppaa-jatevesien-metallit-talteen-uusin-keinoin/> (Viitattu 17.11.2023)

Hellsten, M. 2022. 3d-tulostettu suodatin nappaa hormonit pois jätevedestä. Kemiaimedia. Uutiset 10.3.2022. Saatavissa: <https://www.kemiaimedia.fi/3d-tulostettu-suodatin-nappaa-hormonit-pois-jatevedesta/> (viitattu 17.11.2023)

Khan, S. B., Irfan, S., Lam, S. S., Sun, X. & Chen, S. 2022. 3D printed nanofiltration membrane technology for waste water distillation. Journal of Water Process Engineering 49, 102958. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102958>

Park, S-S., Lee, Y-S., Lee, S-W., Repo, E., Kim, T-H., Park, Y. & Hwang, Y. 2023. Facile Surface Treatment of 3D-Printed PLA Filter for Enhanced Graphene Oxide Doping and Effective Removal of Cationic Dyes. Polymers 15, 269. <https://doi.org/10.3390/polym15020269>

Tijing, L. D., Dizon, J. R. C., Ibrahim, I., Nisay, A. R. N., Shon, H., K. & Advincula, R. C. 2020. 3D printing for membrane separation, desalination and water treatment. Applied Materials Today 18, 100486. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>

Weeefiner Oy s.a. Yrityksen www-sivusto. Saatavissa: <https://www.weeefiner.fi/> (Viitattu 17.11.2023)

Yu, J., Zhu, J., Cen, L., Chao, Y., Zhu, W. & Liu, Z. 2023. A review of adsorption materials and their application of 3D printing technology in the separation process. Chemical Engineering Journal 475, 146247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146247>



XAMK
KEHITTÄÄ