Tampereen yliopisto

Marikki Heiskanen

BIOKAASULAITOKSEN AMMONIUMVEDEN OMINAISUUDET JA RAVINNEKÄYTTÖ JÄTEVEDENPUHDISTUKSESSA

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Marja Palmroth
Tarkastaja: Jukka Rintala
Lokakuu 2022

TIIVISTELMÄ

Marikki Heiskanen: Biokaasulaitoksen ammoniumveden ominaisuudet ja ravinnekäyttö jätevedenpuhdistuksessa
Properties of ammonia water from biogas plant and its utilization in wastewater treatment
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, ympäristö- ja energiatekniikka
Lokakuu 2022

Biokaasuprosessissa on karkeasti esitettynä kolme vaihetta: raaka-aineen vastaanotto ja esikäsittely, anaerobinen mädätys, eli biokaasureaktorissa tapahtuva orgaanisen aineksen hajottaminen biokaasuksi, sekä lopputuotteiden, eli biokaasun ja mädätysjäännöksen jatkokäsittely. Mädätysjäännös on se aines, joka ei anaerobisessa mädätyksessä hajoa biokaasuksi. Mädätysjäännös sisältää runsaasti typpi- ja fosforiyhdisteitä, ja mädätysjäännöksen sisältämiä ravinteita on pitkään hyötykäytetty lannoitteena. Kun mädätysjäännös lingotaan, saadaan erilleen kuivajae ja nestejae, eli rejektivesi.

Teollisuudessa on kohteita, joissa jätevesiprosessiin tarvitsee lisätä typpi- ja fosforiyhdisteitä, koska jäteveden puhdistuksessa käytettävän aktiivilietteen mikrobit tarvitsevat ravinteita hajottaakseen jäteveden sisältämää orgaanista ainesta. Tällaisesta teollisuuskohteesta hyvä esimerkki on metsäteollisuus, jonka jätevedet sisältävät usein paljon orgaanista ainesta, mutta hyvin vähän ravinteita. Metsäteollisuuden jäteveteen lisätäänkin usein typpiravinteita, esimerkiksi ureaa.

Tämä työ on kirjallisuustutkimus, jonka tavoitteena on arvioida mahdollisuutta hyödyntää rejektiveden sisältämää ammoniumtyppeä metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksessa. Rejektivesi käsitellään ammoniumstrippauksella, jolloin rejektivedestä saadaan erotettua sen sisältämä ammoniumtyppi (NH_4^+). Strippaus perustuu nesteeseen liuenneen ammoniumin haihduttamiseen ammoniakiksi (NH_3) nostamalla lämpötilaa ja nesteen pH:ta. Ilmafaasiin erotettu ammoniakki pestään, jolloin ammoniakki saadaan taas liukenemaan veteen. Lopputuotteena syntyvää liuosta kutsutaan ammoniumvedeksi.

Rejektiveden strippausta on tutkittu melko vähän, mutta viime vuosilta on olemassa joitakin tutkimuksia, joissa pyritään optimoimaan strippauksen lämpötila, pH ja ilmavirran määrä ammoniumin erottumisen maksimoimiseksi. Näiden tutkimusten perusteella voidaan päätellä, että nostamatta käyttökustannuksia kohtuuttomasti on mahdollista päästä noin 90 % erotusprosenttiin.

Kirjallisuusarvojen pohjalta työssä lasketaan esimerkinomaisesti ammoniumin teoreettinen saanto. Esimerkkinä käytetyltä Topinojan biokaasulaitokselta on mahdollista erottaa vuodessa 5 670 tonnia ammoniumia strippaamalla rejektivettä. Tätä typpimäärää verrataan kahden suomalaisen metsäteollisuuden laitoksen jätevedenpuhdistamoiden typen kulutukseen. Nämä kaksi laitosta kuluttavat yhteensä noin 800 tonnia ureaa vuodessa. Jätevesiprosessissa urea hydrolysoituu ammoniumiksi, eli nämä laitokset kuluttavat nämä laitokset yhdessä 480 tonnia ureasta peräisin olevaa ammoniumia vuodessa. Topinojalta saatavalla ammoniumvedellä olisi siis mahdollista korvata usean metsäteollisuuden jätevedenpuhdistamon urean kulutus.

Rejektiveden sisältämän ammoniumin erottamisessa on paljon potentiaalia, sillä ammoniumia on rejektivedessä paljon. Strippauksen käyttöä tarvitsee tutkia enemmän, jotta saadaan lisää tietoa strippauksessa ammoniumveteen mahdollisesti päätyvistä ei-toivotuista yhdisteistä, sekä siitä, kuinka korkeisiin erotusprosentteihin on mahdollista päästä, kun strippausta käytetään jatkuvassa prosessissa ammoniumveden valmistukseen.

Avainsanat: biokaasu, rejektivesi, ammoniumstrippaus, aktiivilieteprosessi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO 1
2. BIOKAASULAITOKSEN TOIMINTA 3
2.1 Erilaiset biokaasulaitokset 3
2.2 Biokaasuprosessi 4
2.3 Rejektivesi 7
3. AMMONIUMVESI 10
3.1 Ammoniakin erotus strippaamalla 10
3.2 Ammoniumin saanto 12
4. TYPPI METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVEDEN KÄSITTELYSSÄ 14
4.1 Metsäteollisuuden jätevesien ominaisuuksia 14
4.2 Jätevesiprosessi 16
4.3 Ravinnetasapaino aktiivilieteprosessissa 19
4.4 Ammoniumvesi metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksessa 19
5. JOHTOPÄÄTÖKSET 24
LÄHTEET 25

1. JOHDANTO

Viimeisen 20 vuoden aikana biokaasun tuotanto on kasvanut maailmanlaajuisesti. Vuonna 2017 biokaasua tuotettiin 61 miljardia kuutiota, mikä tarkoittaa sitä, että vuoteen 2017 mennessä biokaasun tuotanto maailmassa oli kasvanut yli 4,5 kertaiseksi vuoden 2000 tasosta (Brémond *et al.* 2021). Tuotannon lisääntyessä myös biokaasuprosessin sivutuotteiden hyödyntämiseen liittyvä tutkimus on lisääntynyt.

Biokaasuprosessissa syntyy biokaasun lisäksi mädätysjäännöstä, joka sisältää runsaasti ravinteita. Riippuen siitä, käytetäänkö biokaasun valmistukseen kuiva- vai märkäprosessia, syötteestä ja siten myös mädätysjäännöksestä 50-98% on vettä. Mädätysjäännöstä voidaan käyttää sellaisenaan esimerkiksi lannoitteena, mutta usein sitä jatkokäsitellään. Separoimalla mädätysjäännös voidaan erottaa kuivajakeeksi ja nestejakeeksi, jota kutsutaan myös rejektivedeksi. (Latvala 2009)

Ravinteiden talteenotto teollisista prosesseista sekä niiden jatkojalostus ja uusiokäyttö kiinnostavat entistä enemmän. Erityisesti maapallon fosforivarantojen hupeneminen on ollut kiihdyttimenä ravinnekierrätyksen kehittymisessä. Vaikka typpiravinteista ei ole vielä pulaa, on typen kierrättämisen tutkiminen ja kehittäminen järkevää, sillä kierrätetyillä typpiravinteilla on mahdollista vähentää teollisesti valmistettujen lannoitteiden käyttöä, mikä voi pienentää ravinteita käyttävän kohteen hiilijalanjälkeä. Suomessa kierrätysravinteiden kehittelyllä pyritään myös lisäämään Suomen ravinneomavaraisuutta. (Ympäristöministeriö 2022)

Biokaasulaitoksen mädätysjäännöksestä erotettua rejektivettä voidaan edelleen jatkokäsitellä. Tämän tutkimuksen aiheena on ammoniumveden valmistus rejektivedestä ammoniumstrippauksen avulla. Tutkimuksen tavoitteena on arvioida rejektivedestä valmistetun ammoniumveden potentiaalia lisäravinteena teollisuuden jätevedenpuhdistuksessa.

Jäteveden mikrobit tarvitsevat ravinteita hajottaakseen jäteveden sisältämää orgaanista ainesta. Tietyillä teollisuudenaloilla jäteveteen joudutaan lisäämään ravinteita, useimmiten typpi- ja fosforiyhdisteitä, koska jätevesi itsessään ei sisällä tarpeeksi ravinteita suhteessa orgaaniseen ainekseen. Tässä tutkimuksessa teollisuudenalaksi, jonka jätevedenpuhdistukseen ammoniumveden soveltuvuutta arvioidaan, valikoitui metsäteollisuus,

joka on Suomessa suuri teollisuuden ala ja joka hyvin usein tarvitsee jätevesien käsittelyssä lisättyjä typpiyhdisteitä, koska jätevesi itsessään on vähätyppistä.

Tutkimuksen tavoitteena on siis selvittää, millaisia ominaisuuksia biokaasulaitoksen rejektivedestä valmistetulla ammoniumvedellä on, millaisia määriä ammoniumia on mahdollista erottaa rejektivedestä, ja miten tämä määrä suhteutuu metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksen tarvitsemaan typpimäärään. Näiden tutkimuskysymyksien pohjustukseksi luvussa kaksi käsitellään biokaasuprosessin periaatteet, rejektiveden erottaminen mädätysjäännöksestä ja rejektiveden ominaisuuksia. Seuraavaksi työn kolmannessa luvussa käsitellään ammoniumveden erottaminen rejektivedestä ammoniumstrippauksella. Luvussa esitellään ammoniumstrippauksen teoria, ammoniumveden ominaisuuksia sekä se, kuinka korkea saanto ammoniumstrippauksessa on mahdollista saavuttaa.

Tämän jälkeen käsitellään metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksen ominaispiirteitä syventyen erityisesti typen rooliin aktiivilieteprosessissa. Luvussa 4.1 tarkastellaan metsäteollisuuden jäteveden ominaisuuksia ja typen roolia jätevesiprosessissa. Luvussa 4.2 käydään läpi jätevesiprosessin vaiheet, ja erityisesti mitä typelle tapahtuu prosessin eri vaiheissa. Luvussa 4.3 käsitellään aktiivilieteprosessin ravinnetasapainoa, eli sitä, miten paljon aktiivilieteprosessin mikrobit tarvitsevat typpi- ja fosforiyhdisteitä suhteessa orgaanisiin yhdisteisiin.

Luvussa 4.4 arvioidaan esimerkin kautta sitä, kuinka paljon biokaasulaitoksen rejektivedestä on mahdollista ottaa talteen ammoniumia. Luvussa lasketaan erään biokaasulaitoksen vuotuisen rejektiveden tuotannon perusteella, kuinka paljon ammoniumia olisi mahdollista erottaa strippaamalla ammoniumvedeksi. Tätä ammoniumin teoreettista saantoa verrataan kahden suomalaisen metsäteollisuuden tehtaan jätevedenpuhdistuksen typen kulutukseen. Luvussa viisi kootaan yhteen kirjallisuustutkimuksen havainnot ja johtopäätökset.

2. BIOKAASULAITOKSEN TOIMINTA

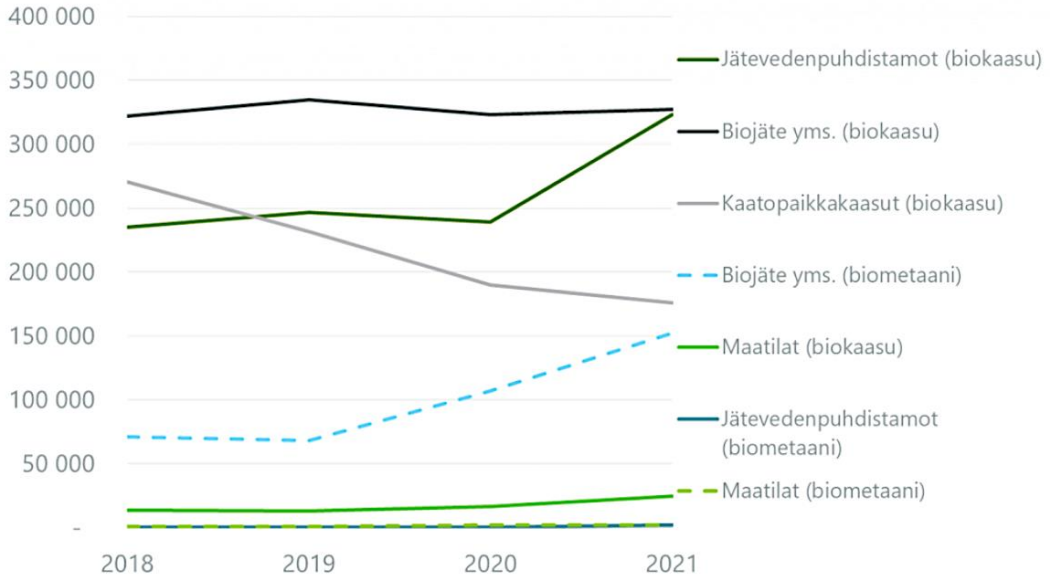
Biokaasu on seos, joka sisältää pääasiassa metaania ja hiilidioksidia, sekä pieniä määriä esimerkiksi happea ja typpiyhdisteitä. Biokaasua hyödynnetään joko energiantuotantoon tai polttoaineena. Anaerobinen hajoaminen, jolla biokaasua valmistetaan, on historiassa käsitetty nimenomaan eläinten lannan käsittelymuodoksi. 1970-luvulla niin yrityksien jätevirroista kuin yhdyskuntajätteestä erotettua orgaanista jätettä alettiin käyttää biokaasuprosessin raaka-aineena. Kasvien käyttämistä biokaasuprosessin raaka-aineena alettiin kehittää käytäntöön 1990-luvulla, vaikka eri kasvien metaanipotentiaalia oltiin tutkittu jo 1930-luvulla. (Wellinger et al. 2013, s.20)

2.1 Erilaiset biokaasulaitokset

Biokaasuprosessin raaka-aineita voidaan luokitella usealla eri tavalla. Raaka-aineet voidaan jakaa eläinperäisiin ja kasviperäisiin, tai tuotantomuodon mukaan maatalousperäisiin ja teollisuusperäisiin raaka-aineisiin. Jätevedenpuhdistamon liete, joka on Suomessa biojätteen lisäksi toinen eniten käytetyistä biokaasun raaka-aineista (Suomen biokierto & biokaasu ry 2022), luokitellaan teollisuusperäiseksi raaka-aineeksi. (Wellinger et al. 2013)

Yleisimpiä biokaasulaitoksen sovelluksia ovat maatalouden biokaasulaitokset, jätevedenpuhdistamoiden biokaasulaitokset, yhdyskuntajätettä käyttävät biokaasulaitokset (eng. municipal solid waste (MSW) treatment plant), teollinen biokaasulaitos ja kaatopaikkakaasun talteenottolaitos. Maatalouden biokaasulaitokset voidaan jakaa edelleen laitoksen kokoluokan perusteella kotitalouksien ja maatilojen biokaasulaitoksiin sekä yhteiskäyttölaitoksiin. (Al Seadi et al. 2008, s. 30-40) Suomessa ovat 2000-luvulla yleistyneet myös yhteiskäsittelylaitokset, joissa käsitellään biojätettä ja lietteitä yhdessä. Vuonna 2008 yhteiskäsittelylaitoksia oli Suomessa 6 (Latvala 2009), kun vuonna 2021 niitä oli 26 (Suomen biokierto & biokaasu ry 2022).

Suomessa suurin osa biokaasusta tuotetaan jätevedenpuhdistamoiden lietteestä ja biojätteestä. Kuva 1 havainnollistaa biokaasun tuotantoa eri laitostyypeissä suhteessa biokaasusta saatuun energiaan. Maatilojen biokaasulaitoksia on lukumääräisesti paljon, mutta niiden osuus biokaasun tuotannosta on pieni: vuonna 2021 Suomessa oli 25 maatalouden biokaasulaitosta, mikä on melkein yhtä monta kuin biojätteenkäsittelylaitoksia (26) ja enemmän kuin jätevesilietteen käsittelylaitoksia (19) (Virolainen-Hynnä 2022). Kuten kuvasta 1 nähdään, maatilojen osuus tuotetusta biokaasusta on kuitenkin pieni.

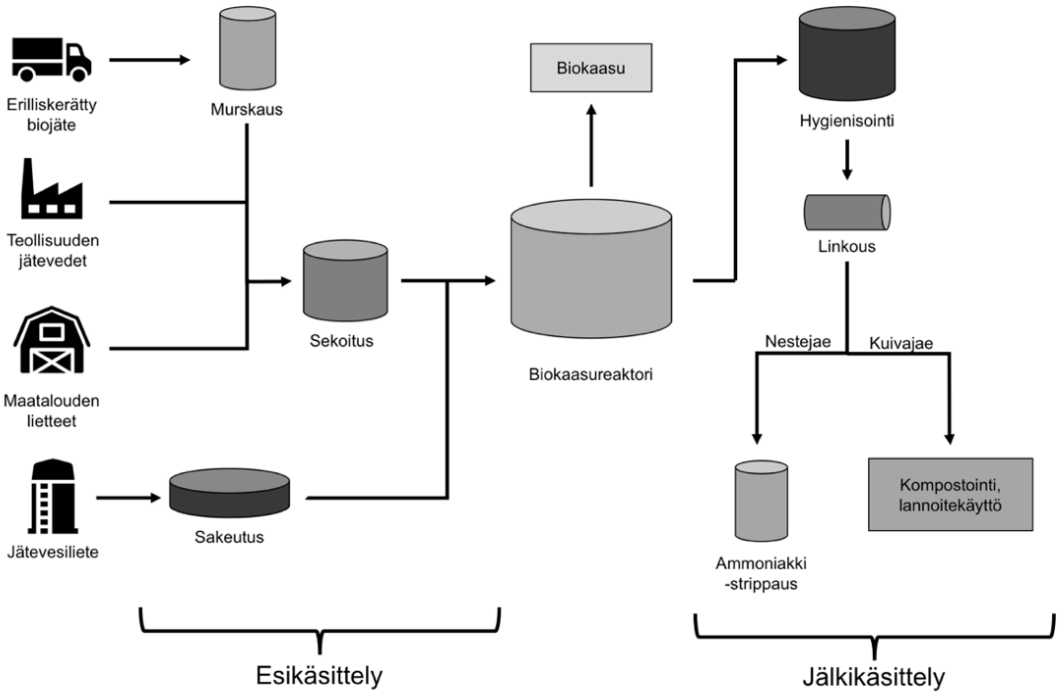


Kuva 1. *Biokaasun tuotanto eri laitostyypeissä (MWh). (Suomen biokierto & biokaasu ry, 2022)*

Riippuen biokaasun käyttökohteesta se vaatii erilaista käsittelyä. Lämmön ja sähkön tuotantoon voidaan usein käyttää raakaa biokaasua ilman välikäsittelyä. Biokaasu tuotetaan energiaksi usein käyttämällä yhdistettyä lämmön ja sähkön tuotantoa (eng. combined heat and power (CHP) generation). (Al Seadi et al. 2008, s. 42) Polttoainekäyttö vaatii yleensä biokaasun käsittelyä. Jotta biokaasua voidaan käyttää liikennepolttoainetta, se jalostetaan biometaaniksi, joka on noin 98 % metaania (Wellinger et al. 2013, s. 2).

2.2 Biokaasuprosessi

Yleisesti ottaen, biokaasuprosessi etenee seuraavasti: ensimmäinen vaihe on raaka-aineen vastaanotto ja varastointi. Tämän jälkeen on esikäsittely, jossa raaka-ainetta tarvittaessa muokataan prosessiin sopivaksi. Sen jälkeen seuraa biokaasureaktori, jossa tapahtuu anaerobinen käsittely. Biokaasureaktorin tuotteet, biokaasu ja mädätysjäännös, käsitellään erikseen. Biokaasua voidaan jatkokäsitellä ja jalostaa ennen sen hyötykäyttöä. (Al Seadi et al. 2008) Kuvassa 2 on esitetty esimerkkinä yhteiskäsittelylaitoksen prosessikaavio.



Kuva 2. *Yhteiskäsittelybiokaasulaitoksen prosessi (Muokattu Latvala 2009, s.28; Jyväskylän yliopisto & Ympäristöntutkimuskeskus 2011, s.25)*

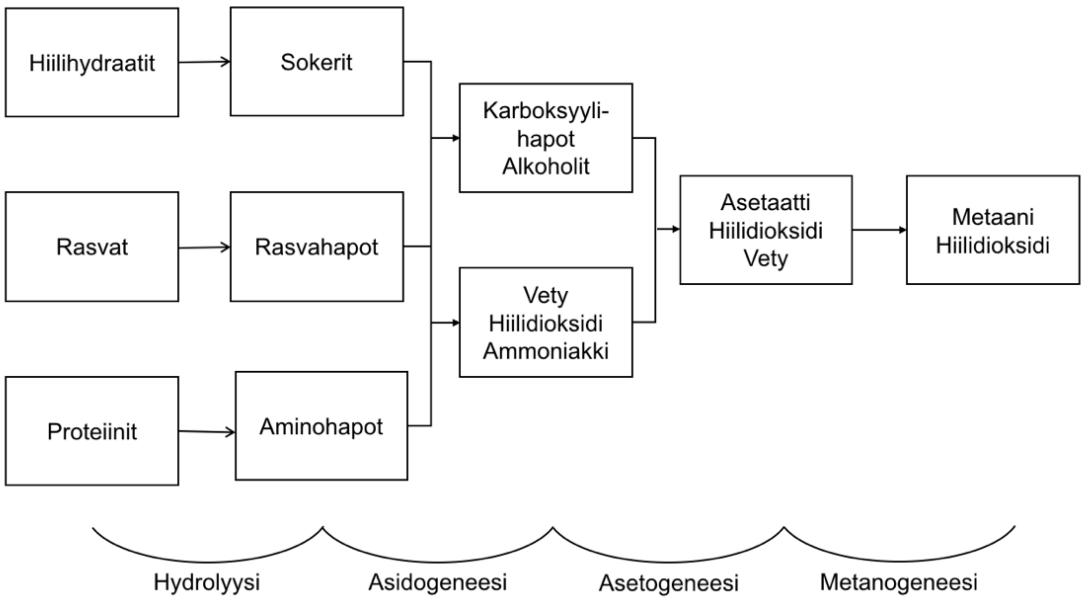
Yhteiskäyttölaitos on hyvä esimerkki esikäsittelyn prosesseista, sillä laitos, joka käyttää useita erilaisia materiaaleja syötteenä, vaatii useita esikäsittelyjä. Kuvassa 2 nähdään, miten yhteiskäsittelylaitoksella käsitellään erilaisia syötteitä eri tavoin. Esimerkiksi biojäte vaatii esimerkkimme tapauksessa murskausta, kun taas teollisuuden jätevedet ja maatalouden lietteet voidaan sekoittaa muihin jakeisiin ilman erityistä esikäsittelyä. Jätevesilietettä sakeutetaan, eli siitä poistetaan ylimääräistä vettä.

Esikäsittelyn vaiheina voisi olla myös syötteen liettäminen, eli veden lisääminen lietteeseen, mikäli syötteenä olisi esimerkiksi pelkästään biojätettä, tai muuta materiaalia, jonka kuiva-ainepitoisuus on korkea. Syötteen kuiva-ainepitoisuus voi olla vain noin 5-15%. Kuiva-ainepitoisuutta rajaavat laitoksen pumppujen ja sekoittimien rakenteellinen kestävyys. (Latvala 2009)

Kuvassa 2 nähdään jälkikäsittelyn vaiheena hygienisointi, mutta se voitaisiin tehdä myös esikäsittelyvaiheessa. Hygienisointi tarkoittaa biomassan joukossa olevien taudinaiheuttajien eliminointia. Hygienisointi toteutetaan usein nostamalla biomassan lämpötila vähintään tunniksi yli 70 asteeseen. Hygienisointi täytyy tehdä, jos biokaasuprosessin raaka-aineet sisältävät ihmis- tai eläinperäisiä lietteitä, ja mädätysjäännöstä halutaan hyödyntää tavoilla, joista voisi aiheutua kontaminaatioriski ihmisille, eläimille tai ympäristölle. (Al Seadi et al. 2008, s. 66; Jyväskylän yliopisto & Ympäristöntutkimuskeskus 2011)

Esikäsittelyn eri vaiheiden jälkeen seuraa anaerobinen käsittely, eli syöte johdetaan biokaasureaktoriin. Reaktori on hapeton ja sen lämpötila riippuu siitä, minkälaisia mikrobeja prosessissa käytetään. Lämpötila on joko 35-37 °C (mesofiilinen prosessi) tai 50-55°C (termofiilinen prosessi). Yhden syöte-erän käsittelyaika reaktorissa on noin 12-30 vuorokautta. Käsittelyaikaan vaikuttaa jätteen koostumus, sekoitus ja se, käytetäänkö mesofiilista vai termofiilista prosessia. Termofiilisen prosessin käsittelyaika on lyhyempi, mutta Suomessa suurin osa biokaasulaitoksista käyttää mesofiilista prosessia, koska se on vähemmän herkkä pH:n ja lämpötilan vaihteluille, ja kuluttaa vähemmän energiaa syötteen esilämmityksessä kuin termofiilinen prosessi. (Latvala 2009)

Prosessiin syötettävä orgaaninen aines sisältää proteiineja, hiilihydraatteja ja rasvayhdisteitä eli lipidejä. Biokaasureaktorissa tapahtuvassa anaerobisessa hajoamisessa nämä yhdisteet hajoavat prosessin mikrobien erittämien entsyymien vaikutuksesta monen vaiheen kautta, kuvan 3 mukaisesti. Ensin tapahtuu hydrolyysivaihe, jossa proteiinit, hiilihydraatit ja lipidit pilkkoutuvat aminohapoiksi, sokereiksi ja rasvahapoiksi. Nämä hajoavat edelleen asidogeneesivaiheessa propionaatiksi ja butyraatiksi, jotka ovat lyhytketjuisia rasvahappoja. Asetogeneesivaiheessa nämä reagoivat vedyksi ja asetaatiksi, joka on etikkahapon suola. Metanogeneesivaiheessa prosessissa läsnä olevat mikrobit tuottavat asetaatista ja vedystä metaania. (Latvala 2009; Luostarinen 2009)



Kuva 3. *Anaerobisen hajoamisen päävaiheet (Mukailtu Al Seadi et al. 2008, s.21).*

Anaerobisen käsittelyn jälkeen prosessissa on jäljellä lopputuotteiden käsittely. Lopputuotteet ovat biokaasu ja mädätysjäännös, jota kutsutaan myös käsittelyjäännökseksi. Myös biokaasua usein jatkokäsitellään, mutta tässä tutkimuksessa keskitytään erityisesti

mädätysjäännöksen jatkokäsittelyyn. Jatkokäsittelyä varten mädätysjäännös voidaan erottaa nestejakeeksi ja kuivajakeeksi esimerkiksi linkoamalla tai ruuvipuristimella. Tällöin kuivajaetta ja nestejaetta voidaan jatkokäsitellä ja hyötykäyttää erikseen. Mädätysjäännöksen nestejaetta voidaan kutsua rejektivedeksi.

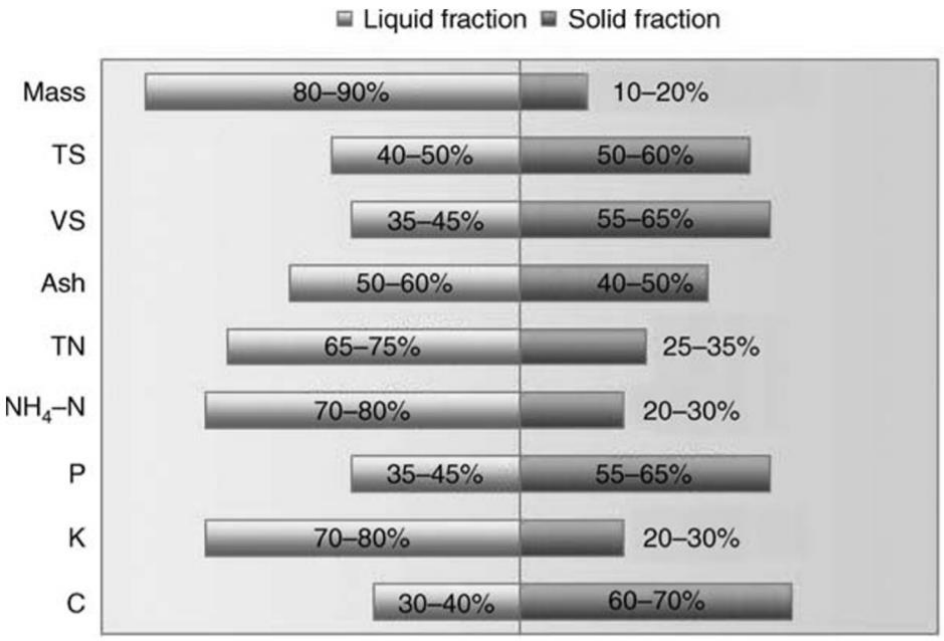
2.3 Rejektivesi

Anaerobisessa hajoamisessa syötteen sisältämät hiilihydraatit, rasvayhdisteet ja proteiinit hajoavat biokaasuksi, joten mädätysjäännöksessä näitä hiiliyhdisteitä on huomattavasti vähemmän kuin biokaasureaktoriin menevässä syötteessä. Maatalouden biokaasulaitoksen mädätystehokkuus (eng. digestion efficiency) on tyypillisesti 50-60 %, eli mädätysjäännös sisältää 40-50 % alkuperäisestä kiintoaineesta (DM, dry matter) (Al Seadi et al. 2008).

Reaktorissa hajoamatta jääneen kiintoaineen lisäksi mädätysjäännökseen jää muita yhdisteitä, jotka biokaasureaktiossa eivät hajoa, kuten typpiyhdisteitä ja fosforia. Mädätysjäännös voidaan hyötykäyttää sellaisenaan esimerkiksi lannoitteena pelloilla, mutta sitä voidaan myös jatkokäsitellä.

Linkoamalla mädätysjäännös saadaan erotettua kuivajakeeksi ja nestejakeeksi, eli rejektivedeksi. Kuivajae voidaan hyödyntää pelloilla sellaisenaan, tai sitä voidaan jatkokäsitellä esimerkiksi kompostoimalla. (Kymäläinen & Pakarinen 2015)

Mädätysjäännöksen sisältämistä ravinteista, eli typpi- fosfori- ja kaliumyhdisteistä, erityisesti typpi- ja kaliumyhdisteet ovat liuenneena veteen. Liukoisen muotonsa takia suurin osa mädätysjäännöksen sisältämistä typpiyhdisteistä päätyy nestejakeeseen. Mädätysjäännöksen sisältämien parametrien jakautumista kuiva- ja nestejakeeseen on havainnollistettu kuvassa 4.



Kuva 4. *Olennaisten summaparametrien jakautuminen neste- ja kuivajakeen erottamisen jälkeen. (Wellinger et al. 2013, s. 284)*
Mass = massa, TS (total solids) = kiintoaine, VS (volatile solids) = orgaaninen aines, Ash = tuhka, TN (total nitrogen) = kokonaistyppi,
NH4-N = ammoniumtyppi

Kuvan 4 perusteella voidaan hahmottaa hyvin sitä, mistä parametreista valtaosa päätyy kuivajakeeseen, ja mitkä puolestaan suurelta osalta päätyvät nestejakeeseen. Kuva ei kuitenkaan kerro parametrien määriä jakeissa, jos etukäteen ei ole tiedossa parametrien määriä mädätysjäännöksessä. Taulukossa 1 on esitetty esimerkki parametrien jakautumisesta eri jakeisiin sekä parametrien pitoisuuksista mädätysjäännöksessä, kuivajakeessa ja nestejakeessa, eli rejektivedessä. Esimerkissä mädätysjäännöksestä 14 % massasta erottuu kuivajakeeseen ja 86 % nestejakeeseen. Kunkin jakeen kohdalla ylempi luku kertoo kyseisen parametrin prosentuaalisen jakautumisen kuiva- ja nestejakeen välillä, eli kuvaa samaa prosenttiosuutta kuin kuvan 4 palkit. Jakeiden riveillä alempi prosenttiluku kertoo parametrin pitoisuuden jakeessa. Taulukossa DM (dry matter) on rinnastettavissa kuvan 4 kiintoaineeseen (TS).

Taulukko 1. *Mädätysjäännöksen sekä dekantterilinkoamalla erotetun kuivajakeen ja nestejakeen ominaisuuksia (Muokattu Al Seadi et al. 2008, s. 56). DM (dry matter) = kiintoaine*

	Osuus (m-%)	DM (%)	N (%)	NH4-N (%)	P (%)	K (%)
Mädätysjäännös	100	100	100	100	100	100
		6,4 %	5,7 %	4,2 %	1,6 %	2,6 %
Kuivajae	14	65	25	15	75	17
		30 %	10,1 %	4,5 %	8,7 %	3,1 %
Nestejae	86	35	75	65	25	83
		2,6 %	4,9 %	4,2 %	0,5 %	2,5 %

Taulukossa 1 esitettyjen tietojen lisäksi rejektiveden pH on tärkeä tekijä, kun rejektivettä halutaan jatkokäsitellä ammoniumstrippauksella. Kymäläisen ja Pakarisen (2015) mukaan biokaasulaitoksen mädätysjäännöksestä erotetun nestejakeen pH on tyypillisesti 7,5–8,0.

3. AMMONIUMVESI

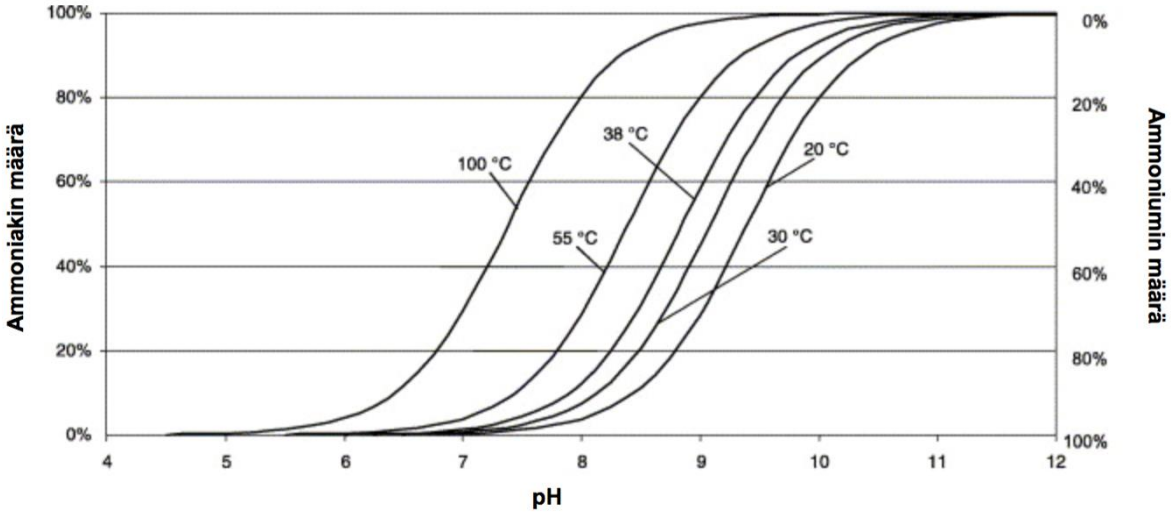
Rejektiveden sisältämä ammoniakki saadaan erotettua strippaamalla. Strippausmenetelmällä voidaan valmistaa myös ammoniumsuoloja, mutta tässä työssä keskitytään nimenomaan ammoniumveden valmistukseen.

3.1 Ammoniakin erotus strippaamalla

Ammoniakin erottaminen rejektivedestä perustuu ammoniakin ja ammoniumionien tasapainoon vesiliuoksessa (Luostarinen et al. 2011, s. 46):

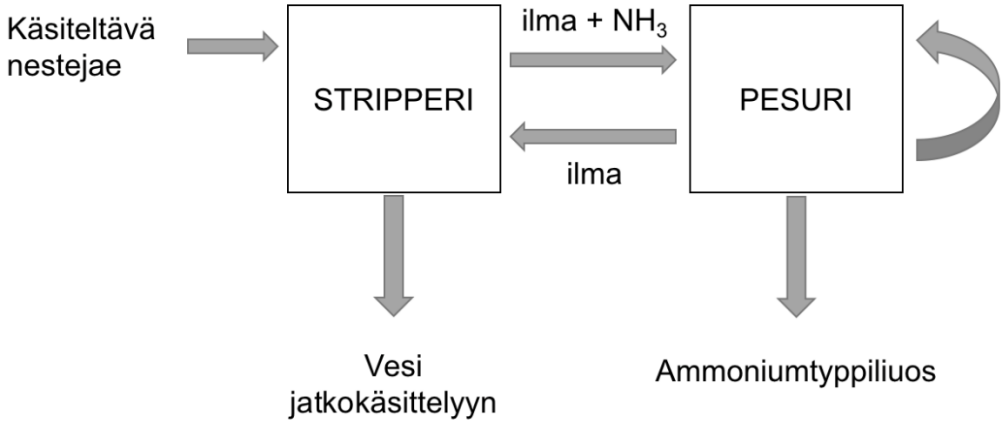
$$NH_4^+ (aq) + OH^- (aq) \leftrightarrow NH_3 (g) + H_2O (l) \quad (1)$$

Tasapainoon voidaan vaikuttaa muuttamalla pH:ta tai nostamalla lämpötilaa. Usein näitä käytetään yhtäaikaisesti erottumisen tehostamiseksi, koska pelkkä pH:n nostaminen on kallista. (Gasum Biovakka Oy 2016) Kuvassa 5 havainnollistetaan pH:n ja lämpötilan vaikutusta ammoniumin tasapainoon.



Kuva 5. *Lämpötilan ja pH:n vaikutus ammoniakin ja ammoniumin väliseen tasapainoon (Mukailtu Fricke et al. 2007)*

Strippauslaitteisto koostuu strippauskolonnista eli stripperistä ja pesurista. Strippausprosessin periaate on havainnollistettu kuvassa 6. Ennen nesteen syöttämistä strippauslaitteistoon sen ominaisuuksia, kuten lämpötilaa ja pH:ta, voidaan muokata halutuiksi. Yleensä pH nostetaan arvoon 11 ja syöttölämpötila on noin 70 °C. (Luostarinen et al. 2011)



Kuva 6. *Strippausprosessin periaate (Mukailtu Luostarinen et al. 2011)*

Käsiteltävä neste syötetään strippauskolonniin ylhäältä ja se poistuu kolonnista alhaalta. Kolonnissa virtaa ilma alhaalta ylöspäin. Prosessista saatetaan käyttää nimeä vastavirtastrippaus (eng. counter current stripping) viitaten neste- ja ilmafaasien päinvastaisiin virtaussuuntiin (Liehr et al. 2006). Ammoniakki erottuu nesteestä kolonnissa virtaavaan ilmaan, ja nesteen pH:n ja lämpötilan nostaminen tehostaa erottumista, kuten kuvassa 5 on havainnollistettu. (Kymäläinen & Pakarinen 2015; Luostarinen et al. 2011)

Ammoniakin erottumistehokkuuteen vaikuttaa siis lämpötila ja pH, mutta lisäksi erottumista voidaan tehostaa ilmavirralla. Kun ilmavirtaa kasvatetaan, ilmaan erottuneen ammoniakin konsentraatio pienenee, ja reaktioyhtälön tasapaino siirtyy kohti lopputuotteita. Toisaalta ilmavirta voi jäähdyttää prosessia, mikä haittaa erottumista. Useimmiten sekä stripperissä että pesurissa käytetään täytekappaleita, jotka lisäävät kontaktipinta-alaa nesteen ja ilman välillä, ja tehostavat näin erottumista. (Kymäläinen & Pakarinen 2015)

Ammoniakki otetaan talteen pesurilla, joka toimii kuin strippauskolonni käänteisesti. Strippauksesta saatava ammoniakkipitoinen ilma puhalletaan pesuriin alhaalta, ja pesuliuos syötetään pesuriin ylhäältä. Pesuliuoksena voidaan käyttää vettä tai happoliuosta, kuten suolahapon tai rikkihapon liuosta (Ervasti et al. 2018). Pesurissa ammoniakki siirtyy kaasufaasista pesuliuokseen, jonka jälkeen ammoniakista puhdistettu ilma voidaan kierrättää uudelleen strippauskolonniin. Tuotteena pesurista saadaan talteen ammoniakkipitoinen liuos, jonka ominaisuudet riippuvat käytetystä pesuliuoksesta. Biokaasulaitoksen rejektivettä stripattaessa ammoniakki on mahdollista saada erotettua 80–95 % tehokkuudella. (Kymäläinen & Pakarinen 2015; Luostarinen et al. 2011)

3.2 Ammoniumin saanto

Edellisessä luvussa esiteltiin ammoniumin erotustehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä. Eräässä tutkimuksessa (Lei et al. 2007) stripattiin biokaasulaitoksen mädätysjäännöstä erilaisilla ilmavirtauksilla. Kokeessa stripattiin 15 °C mädätysjäännöstä 12 tunnin ajan. Taulukkoon 2 on koottu tutkimuksessa saadut erotusprosentit eri ilmavirtauksilla.

Taulukko 2. *Ammoniumin erotusprosentti stripattaessa mädätysjäännöstä eri ilmavirtauksilla. Ilmavirta on ilmoitettu yhtä litraa mädätysjäännöstä kohti. (Koottu Lei et al. 2007)*

Ilmavirtaus (L/min)	Ammoniumin erotusprosentti (%)
10	95,3
5	89,9
3	72,1

Kuten Lei et al. (2007) kertovat tutkimuksessaan, kasvatettaessa ilmavirtaa 5 litrasta minuutissa 10 litraan minuutissa käyttökustannukset nousevat merkittävästi, eikä kustannusten kasvattaminen ole järkevää noin 5 prosenttiyksikköä suuremman erotusprosentin saavuttamiseksi. Lei et al. (2007) tulevat siis siihen tulokseen, että järkevää olisi käyttää 5 L/min ilmavirtausta, mutta lämpötilaa nostamalla erotusprosenttia voitaisiin luultavasti kasvattaa yli nyt saavutetun 89,9 prosentin. Tutkimuksessa stripattiin mädätysjäännöstä sellaisenaan, siitä ei siis ensin erotettu kuivajaetta. Voidaan kuitenkin olettaa, että ammoniumin erotusprosentti on samaa luokkaa myös rejektivettä stripatessa.

Strippauksessa lopputuotteeseen voi siirtyä haluttujen yhdisteiden lisäksi epäpuhtauksia ja muita ei-toivottuja yhdisteitä, jos niiden haihtumispiste on alempi kuin ammoniakin. Gasum Biovakka Oy:n (2016) tekemän selvityksen mukaan rejektiveden sisältämät orgaaniset haitta-aineet ja lääkeaineet eivät pääosin siirry stripattuun ammoniumveteen. Poikkeuksen tähän tekevät helposti haihtuvat polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH-yhdisteet), mutta niidenkin pitoisuudet jäävät ammoniumvedessä erittäin pieniksi, 29 µg/l. Huomattavaa kuitenkin on, että Gasum Biovakka Oy:n (2016) strippaamassa rejektivedessä PAH-yhdisteiden pitoisuus oli 13,9 µg/l, eli strippauksessa PAH-yhdisteiden konsentraatio kasvaa.

Suomalaisilla biokaasulaitoksilla on viime vuosina tehty joitakin koeajoja, joissa on stripattu rejektivettä jatkuvalla prosessilla. Näissä koeajoissa ei olla päästy yhtä korkeisiin erotusprosentteihin kuin Lei et al. (2007) tutkimuksessa, jossa strippaus tehtiin panosluontoisesti. Esimerkiksi Gasum Biovakka Oy:n (2016) KiertoTyppi -hankkeessa Gasum Oy:n Turun biokaasulaitoksen rejektivettä ammoniumstripattiin. Hankkeen koeajoissa

saatiin vain noin 30 % rejektiveden typestä talteen strippauksessa. Kuten hankkeen loppuraportissa todetaan, käytetty laitteisto oli Turun biokaasulaitoksen rejektivesivirtaamaan nähden liian pieni. Aiemmin samaa laitteistoa oltiin koetettu Gasum Oy:n Vehmaan biokaasulaitoksella, missä oltiin saavutettu 50 % erotusprosentti strippauksessa.

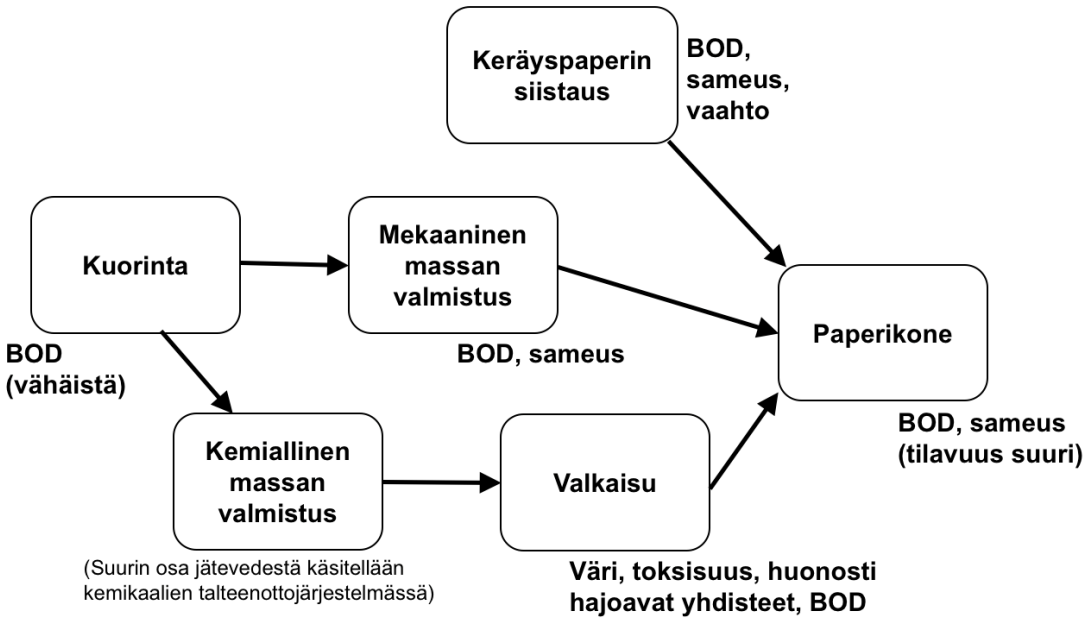
Käytettäessä ammoniumstrippausta jatkuvassa prosessissa erotusprosentti voi siis jäädä alemmalle tasolle kuin Lei et al. (2007) tutkimuksessa. Vaikka strippausprosessi on periaatteeltaan yksinkertainen, pH:n, lämpötilan, ilmavirran ja laitteiston mitoituksen tarvitsee kaikkien olla optimoitu, jotta mahdollisimman korkeaan erotusprosenttiin päästään. Tällaisia pitkäkestoisia koeajoja, joissa kaikki edellä mainitut parametrit ja laitteiston mitoitus olisi optimoitu käyttökohteelle sopivaksi, ei nykyisten kirjallisuuslähteiden perusteella ole vielä tehty. Sen vuoksi tässä tutkimuksessa tehdään laskut ammoniumin saannosta Lei et al. (2007) tutkimuksen perusteella 90 % erotusprosentilla, vaikka nykyisellä tekniikalla niin korkeaan erotusprosenttiin ei olla vielä päästy jatkuvan prosessin koeajoissa.

4. TYPPI METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVEDEN KÄSITTELYSSÄ

Yksi mahdollinen käyttökohde biokaasulaitoksen sivutuotteena valmistetulle ammoniumvedelle on metsäteollisuuden jäteveden käsittely, jossa typpiyhdisteitä lisätään prosessiin, koska jätevesi ei sellaisenaan sisällä riittävästi ravinteita aktiivilieteprosessin mikrobeille. Seuraavaksi käsitellään metsäteollisuudessa syntyvien jätevesien ominaisuuksia, jätevedenpuhdistuksen periaatteet sekä syvennytään typen rooliin jätevedenpuhdistusprosessissa. Luvussa 4.4 lasketaan esimerkki siitä, miten paljon biokaasulaitoksen ammoniumvedellä olisi mahdollista korvata nykyisin metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksessa käytettyjä typpiyhdisteitä.

4.1 Metsäteollisuuden jätevesien ominaisuuksia

Metsäteollisuuden prosessien vedenkulutus on usein suurta. Prosessista riippuen jäteveden laatu voi vaihdella paljon, mutta usein se sisältää paljon kiintoaineita ja kemikaalijäämiä, ja on vähäravinteista. Kuvassa 7 on kuvattu paperi- ja selluteollisuuden jätevesien yleisimmät käsittelyä vaativat laatuparametrit.



Kuva 7. *Sellu- ja paperiteollisuuden pääprosesseja ja niissä syntyvän jäteveden ominaisuuksia ja ympäristövaikutuksia. BOD (biological oxygen demand) tarkoittaa biologista hapenkulutusta. (Mukailtu Hubbe et al. 2016)*

Mekaaninen massanvalmistus (eng. mechanical pulping) on prosessi, jossa puun sisältämät kuidut erotetaan toisistaan mekaanisella rasituksella. Lämpö, jota syntyy mekaanisen työn aiheuttamasta kitkasta, ja jota saatetaan lisätä myös lämmittämällä prosessia (TMP, thermomechanical pulping), yhdessä veden ja mekaanisen rasituksen kanssa pehmittää puukuituja yhteen sitovan ligniinin. Mekaanisen massanvalmistuksen sovelluksia ovat hionta, hierto, ja niiden variaatiot. (Hubbe et al. 2016; KnowPap 2022)

Kemiallisessa massanvalmistuksessa puun kuidut erotetaan kemikaalien ja lämmön avulla. Sellunkeittokemikaalit ovat sellaisia, että liuottavat mahdollisimman paljon ligniiniä ja mahdollisimman vähän selluloosaa. Sulfaattisellu, joka on yksi yleinen kemiallisen massanvalmistuksen tuote, keitetään käyttäen keittokemikaalina valkolipeää, joka on natriumhydroksidin (NaOH) ja natriumsulfidin (Na_2S) seos. (KnowPulp 2022a) Kemiallista ja mekaanista massanvalmistusta voidaan myös yhdistää. Näin valmistettuja massoja kutsutaan kemihierteiksi, ja ne ovat ominaisuuksiltaan kemiallisesti valmistettujen sellujen ja mekaanisten massojen välimaastossa (KnowPulp 2022b).

Siistaus (eng. de-inking) on monivaiheinen prosessi, jolla keräyspaperi käsitellään, jotta paperista voidaan valmistaa erilaisia kierrätyskuitutuotteita. Siistauksessa keräyspaperista tehdystä massasta erottuu painomuste, täyteaineita ja muita lisäaineita. Siistaukseen kuuluu useimmiten flotaatiovaihe, jossa kevyet painomustepartikkelit ja muita kolloidimaisia yhdisteitä saadaan erotettua. Flotaatiossa prosessiin puhalletaan ilmaa, jolloin nämä kolloidit kiinnittyvät ilmakupliin ja nousevat pintaan. Tämän takia kuvassa 7 nähdään siistauksesta syntyvänä jäteveden ominaisuutena vaahto. Siistauksesta syntyvässä jätevedessä on BOD:n ja suspendoituneen kiintoaineen lisäksi toksisia yhdisteitä. (Woodard 2006, s.434-440)

Koska jätevedessä on lukemattomia orgaanisia yhdisteitä, useimmiten niiden määrää mitataan yhdessä. Vakiintunut tapa on mitata näitä yhdisteitä niiden kuluttaman hapen määrän kautta. Kuvassa 7 BOD, biologinen hapen tarve (eng. biological oxygen demand), ilmaisee sitä, kuinka paljon jätevedessä oleva biohajoava aines kuluttaa happea. Jos tämä biohajoava aines pääsee jäteveden mukana vesistöihin, on sen suuri hapentarve vahingollista vesistöjen eliöille, ja siksi BOD:ta on tarpeen pienentää. (Hubbe et al. 2016)

Jäteveden sisältämiä happea kuluttavia yhdisteitä saatetaan mitata myös kemiallisen hapenkulutuksen (COD, chemical oxygen demand) kautta. Jätevedessä on enemmän kemiallisesti hapettuvia kuin biologisesti hapettuvia yhdisteitä, ja siksi COD on aina suurempi kuin BOD. (Davis 2010, luku 18)

Väri jäteveden parametrina tarkoittaa veden kykyä absorboida näkyvää valoa. Metsäteollisuuden jätevedessä väri yleensä aiheutuu veden sisältämästä ligniinistä. Sameus puolestaan aiheutuu veden sisältämästä suspentoituneesta aineksesta. Sameuden sijaan parametrina voi olla myös TSS (eng. total suspended solids). Sameutta aiheuttava kiintoaines on haitallista, koska se voi vesistöissä heikentää organismien valon saantia. (Hubbe et al. 2016)

Kuvassa 7 mainitut huonosti hajoavat yhdisteet ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka eivät hajoa biologisesti tai biohajoavat huonosti. Niiden poistaminen jätevedestä on haastavaa, sillä ne eivät välttämättä poistu aktiivilieteprosessissa. Yksi tapa tällaisten yhdisteiden erottamiseen on niin sanottu kehittynyt hapetusprosessi (eng. advanced oxidation process, AOP). (Hubbe et al. 2016)

Toksisia yhdisteitä voi päätyä jäteveteen erityisesti sellun keitossa. Kuvassa 7 tällaisia yhdisteitä merkitään parametrilla toksisuus. Sellun keitossa syntyy pitkäketjuisia rasvahappoja, joista syntyy suurin osa jäteveteen päätyvistä toksisista yhdisteistä. Aiemmin sellun valkaisuun on käytetty kloorikaasua, mistä on myös syntynyt toksisia yhdisteitä, mutta nykyään kloorikaasu on pitkälti korvattu muilla kemikaaleilla, jotka eivät aiheuta niin paljon toksisia päästöjä jäteveteen. Toksiset yhdisteet ovat haitallisia ympäristölle, mutta sen lisäksi ne voivat haitata aktiivilieteprosessia. (Hubbe et al. 2016)

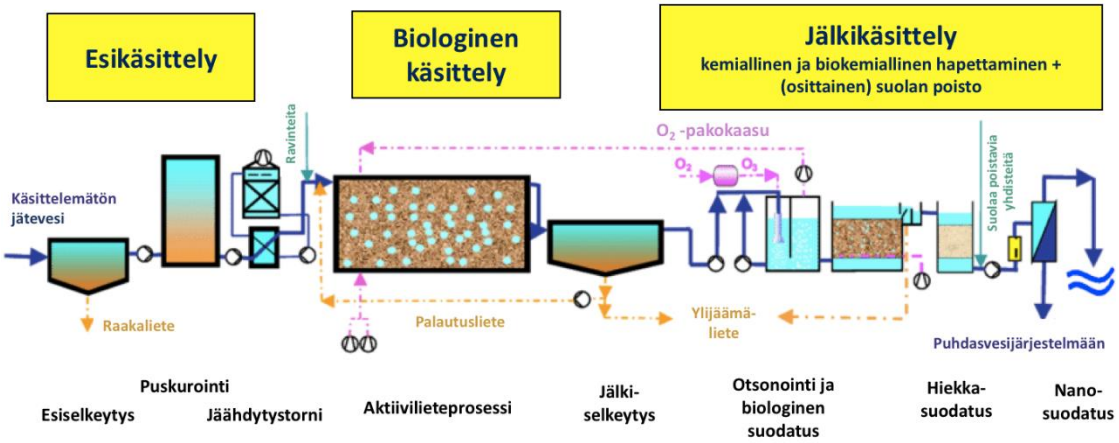
Kemiallista massanvalmistusta käytettäessä sellutehtaalla on mahdollisimman suljettu kemikaalikierto, jossa suurin osa keitossa syntyvistä kemikaaleista pyritään ottamaan talteen jo ennen jätevesien käsittelyä (KnowPulp 2022c). Myös kuvassa 7 on kemiallisen massanvalmistuksen kohdalla mainittu, että suurin osa jätevedestä käsitellään kemikaalien talteenottojärjestelmässä.

4.2 Jätevesiprosessi

Jäteveden käsittelylle voidaan asettaa kolme merkittävintä vaadetta: prosessin täytyy poistaa suspendoituneita partikkeleita ja liukoistuneita epäpuhtauksia sekä eliminoida toksisuutta (Hubbe et al. 2016). Yleisimmin käytetty jätevedenpuhdistusprosessi selluja paperiteollisuudessa on aerobinen aktiivilieteprosessi (eng. aerated activated sludge process) (Farooq & Ahmad 2017, luku 7).

Jätevesiprosessi yleensä jaetaan kahteen osaan: esikäsittelyyn (eng. primary treatment) ja jatkokäsittelyyn (eng. secondary treatment). Esikäsittelyssä vettä selkeytetään usein painovoimaisella selkeytyksellä tai flotaatiolla. Jatkokäsittely tarkoittaa biologista jäteveden käsittelyä, eli aktiivilietekäsittelyä. (Hubbe et al. 2016)

Kuvassa 8 on havainnollistettu jätevesiprosessin vaiheita esimerkillä paperitehtaan jätevedenpuhdistuksesta. Kuvan esimerkissä on myös jälkikäsittelyvaihe (eng. tertiary treatment), jossa vettä puhdistetaan aktiivilieteprosessin jälkeen vielä otsonisoinnilla ja hiekkasuodatuksella. Prosessiin valittavat vaiheet riippuvat paljon siitä, mistä metsäteollisuuden prosessista vesi tulee ja mitä käsittelyä vaativia ominaisuuksia sillä on, sekä siitä, johdetaanko vesi käsittelyn jälkeen vesistöön vai yhdyskuntajätevesiin.



Kuva 8. *Esimerkki paperitehtaan jätevedenpuhdistuksen vaiheista (Mukailtu Möbius & Helble 2004)*

Tutkimuksen aiheena oleva ammoniumveden hyötykäyttö metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksen lisäravinteena tapahtuu biologisessa jätevedenkäsittelyssä, joten syvennytään tarkemmin tähän prosessin vaiheeseen. Myös kuvassa 8 tapahtuu ravinnelisäys ennen biologista käsittelyä.

Biologinen käsittely saattaa sisältää useampia yksikköprosesseja, joilla poistetaan jätevedestä eri parametreja, mutta kaikkia prosesseja yhdistää se, että läsnä on aktiivilietettä, jonka mikrobit poistavat vedestä haluttuja parametreja. Prosessien luokittelu tapahtuu yleensä hapen läsnäolon perusteella. Aerobisessa käsittelyssä halutun reaktion aikaansaavat mikrobit ovat sellaisia, että vaativat happea hapetus- ja pelkistysreaktioihin. Anaerobisessa prosessissa mikrobit ovat sellaisia, että eivät selviä hapen läsnä ollessa. Anoksisissa olosuhteissa mikrobit käyttävät nitriitti- (NO_2^-) ja nitraatti- (NO_3^-) ioneja hapen sijaan. Yleensä biologinen käsittely sisältää vähintään aerobisen prosessivaiheen tai lisäksi anoksisen ja/tai anaerobisen vaiheen. (Davis 2010, luku 22) Taulukossa 3 on esitetty yleisimpiä biologisen prosessin yksikköprosesseja ja niiden vaikutuksia jäteveden parametreihin.

Taulukko 3. *Biologisen käsittelyn yksikköprosesseja (Koottu Davis 2010)*

Yksikköprosessi	Vaikutus	Käsittely
Aerobinen hapettaminen (aerobic oxidation)	BOD:n poistaminen	Aerobinen käsittely (ilmastus)
Nitrifikaatio	Ammoniakin hapettaminen nitraatiksi	Aerobinen käsittely (ilmastus)
Denitrifikaatio	Nitraatin pelkistäminen typpioksidiksi, dityppioksidiksi ja typpikaasuksi	Vaatii sekä anoksisen että aerobisen käsittelyn
Fosforin poisto	Fosforin liittäminen biomassaan, joka myöhemmin poistetaan prosessista	Vaatii anaerobisen ja aerobisen käsittelyn

Biologisessa nitrifikaatiossa tapahtuu seuraavat kaksi vaihetta (Tchobanoglous et al. 2014, s. 622):

$$2\ NH_4^+ + 3\ O_2 \rightarrow 2\ NO_2^- + 4\ H^+ + 2\ H_2O \quad (2)$$

$$2\ NO_2^- + O_2 \rightarrow 2\ NO_3^- \quad (3)$$

Kokonaisreaktio (Tchobanoglous et al. 2014, s. 622):

$$NH_4^+ + 2\ O_2 \rightarrow NO_3^- + 2\ H^+ + H_2O \quad (4)$$

Denitrifikaatiossa nitraatti-ionin lisäksi reagoi orgaaninen yhdiste, ja denitrifikaatiolle on olemassa useita mahdollisia reaktioyhtälöitä riippuen reagoivasta orgaanisesta aineesta (Tchobanoglous et al. 2014, s. 634), esimerkiksi:

Metanoli (Tchobanoglous et al. 2014, s. 634):

$$5\ CH_3OH + 6\ NO_3^- \rightarrow 3\ N_2 + 5\ CO_2 + 7\ H_2O + 6\ OH^- \quad (5)$$

Jätevesi (Tchobanoglous et al. 2014, s. 634):

$$C_{10}H_{19}O_3N + 10\ NO_3^- \rightarrow 5\ N_2 + 10\ CO_2 + 3\ H_2O + NH_3 + 10\ OH^- \quad (6)$$

Edellä yhtälössä nähtävä yhdiste $C_{10}H_{19}O_3N$ on kaava, jota usein käytetään esittämään jäteveden sisältämää orgaanista ainesta (Tchobanoglous et al. 2014, s. 634).

Biologiseen käsittelyyn kuuluu myös jälkiselkeytys. Jälkiselkeytyksessä vedestä erotetaan aktiiviliete ja se materiaali, joka on sitoutettu aerobisessa ja mahdollisissa anoksisessa ja anaerobisessa käsittelyssä aktiivilietteen biomassaan. Jälkiselkeytys tapahtuu

usein laskeuttamalla, eli aktiiviliete painuu painovoiman vaikutuksesta jälkiselkeytysaltaan pohjaan ja käsitelty vesi erottuu altaasta ylivuotona. (Davis 2010, luku 25-2)

4.3 Ravinnetasapaino aktiivilieteprosessissa

Aktiivilieteprosessissa on läsnä erilaisia mikrobeja, kuten bakteereja, sienikasvustoja, leviä, alkueläimiä ja rataseläimiä. Nämä mikrobit käyttävät prosessin orgaanisia yhdisteitä solujensa rakennusaineina ja saavat energiaa orgaanisten yhdisteiden hapetusreaktioista. Mikrobit tarvitsevat myös ravinteita, eli typpi- ja fosforiyhdisteitä, joita kutsutaan makroravinteiksi. Mikrobit käyttävät orgaanisten yhdisteiden lisäksi typpeä solujen rakennukseen. Fosforia ne tarvitsevat aineenvaihdunnassa energiaa kuljettavaa ATP-molekyyliä varten. Makroravinteiden lisäksi mikrobit tarvitsevat hivenaineita, kuten kuparia, rautaa ja mangaania, sekä oikeanlaiset olosuhteet kosteuden, lämpötilan, pH:n ja valon osalta. (Davis 2010, luku 22-4)

Aktiivilieteprosessin mikrobitoiminta tarvitsee siis tietynlaiset olosuhteet toimiakseen. Yksi mittari olosuhteille on ravinnetasapaino, joka kertoo orgaanisen aineksen, typen ja fosforin suhteesta jätevedessä (C:N:P -suhde tai BOD:N:P-suhde). Davisin (2010, luku 22-4) mukaan tarvittava N:BOD-suhde on noin 1:32 ja P:BOD-suhde 1:150. Laventamalla tai supistamalla saamme esitettyä nämä kaksi suhdetta yhtenä BOD:N:P-suhteena 150:4,7:1 tai 100:3,1:0,7.

Farooq & Ahmad (2017, luku 7) mukaan metsäteollisuuden jätevesissä BOD:N:P-suhde on yleensä 100:(1-2):(0,15-0,3). Jotta ravinnetasapaino saadaan lähemmäs ideaalia tasoa, vaatii prosessi useimmiten lisäravinteita, eli lisättyä typpeä ja fosforia. Usein prosessiin lisätään ureaa ($CO(NH_2)_2$) (Metsäteollisuus ry 2021, s. 12). Mikrobit, joilla on ureaa pilkkova entsyymi ureaasi, hyödyntävät ureaa ammoniumina. Mikrobit pystyvät hyödyntämään ureaa myös sellaisenaan. (Puustinen 1993, s. 37).

4.4 Ammoniumvesi metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksessa

Tässä luvussa tarkastellaan esimerkinomaisesti sitä, kuinka paljon biokaasulaitoksen rejektivedestä stripatulla ammoniumvedellä olisi mahdollista korvata metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksessa käytettyjä typpikemikaaleja. Esimerkkiin on valittu ammoniumvettä kuvitteellisesti tuottavaksi biokaasulaitokseksi Gasum Oy:n Topinojan biokaasulaitos Turussa. Ammoniumvettä käyttäviksi metsäteollisuuden kohteiksi on valittu kaksi suomalaista tehdasta, jotka molemmat käyttävät jätevedenpuhdistuksen lisäravinteina ureaa ja fosforihappoa.

Topinojan biokaasulaitos tuottaa vuodessa noin 150 000 tonnia rejektivettä (Gasum Oy 2018). Luvussa 2.3 esitellyn Taulukko 1:n mukaan rejektivesi sisältää 4,9 % typpiyhdisteitä ja 4,2 % ammoniumtyppeä. Luvun 3.2 Taulukossa 2 esitellään erotusprosentteja ja tullaan siihen päätelmään, että 10 L/min ilmavirta on käyttökustannuksiltaan turhan kallis suhteessa saavutettavaan nousuun erotusprosentissa, ja sen sijaan järkevämpää on käyttää 5 L/min ilmavirtaa, jolloin saavutetaan noin 90 % erotusprosentti. Valitaan täten laskuja varten ammoniumin erotusprosentiksi strippausprosessissa 90. Nyt voidaan laskea, kuinka paljon Topinojan rejektivedestä on teoreettisesti mahdollista ottaa talteen ammoniumia.

Kun tiedetään kohteena olevan biokaasulaitoksen tuottaman rejektiveden määrä tonneissa sekä se, kuinka paljon rejektivesi prosentuaalisesti sisältää typpiyhdisteitä (Kok-N) sekä ammoniumtyppeä (NH_4-N), voidaan näitä prosenttilukuja käyttäen laskea, kuinka paljon laitoksen rejektivesi sisältää typpiyhdisteitä tonneissa. Strippauksessa ammoniumin erotusprosentiksi valittiin 90, joten 90 % rejektiveden sisältämästä ammoniumista siirtyy stripattuun ammoniumveteen. Muut typpiyhdisteet eivät erotu samalla erotusprosentilla, ja siksi vain ammoniumveteen siirtyvän ammoniumtypen määrä lasketaan. Taulukkoon 4 on koottu näin laskettujen rejektiveden sisältämien typpiyhdisteiden määrä ja valitun 90 % erotusprosentin pohjalta teoreettinen typen saanto, kun Topinojan biokaasulaitoksen rejektivesi käsitellään ammoniumstrippauksella.

Taulukko 4. *Typen teoreettinen saanto Topinojan biokaasulaitoksella*

Rejektiveden määrä	150 000 t/a
Kok-N pitoisuus	4,9 %
Kok-N määrä rejektivedessä	7 350 t/a
NH_4-N pitoisuus	4,2 %
NH_4-N määrä rejektivedessä	6 300 t/a
Erotusprosentti	90 %
NH_4-N määrä ammoniumvedessä	5 670 t/a

Tämän tutkimuksen tavoitteena on arvioida mahdollisuutta käyttää biokaasulaitoksen rejektivedestä valmistettua ammoniumvettä metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksen lisäravinteena. Useimmat laitokset käyttävät aktiivilieteprosessin typpilähteenä ureaa ja fosforin lähteenä fosforihappoa (Metsäteollisuus ry 2021). Verrataan yllä laskettua ammoniumin saantoa kahden suomalaisen metsäteollisuuden tehtaan lisäravinteiden tarpeeseen. Tehtaiden tiedot on koottu Taulukkoon 5.

Taulukko 5. *Tietoja kahdesta metsäteollisuuden laitoksesta ja niiden lisäravinteiden käytöstä. Laitosten tiedot on kerätty niiden ympäristöluvista (Pohjois-Suomen aluehallintovirasto 2020; Itä-Suomen ympäristölupavirasto 2005)*

	Laitos 1	Laitos 2
Tehtaan tuotanto	Sellu-, CTMP[1]- ja kartonkitehdas	Sellu- ja paperitehdas
Sellun tuotantokapasiteetti	530 000 t/a	800 000 t/a
Jätevesilupaehdot	COD 20 t/d Kiintoaine 2,5 t/d Fosfori 35 kg/d Typpi 500 kg/d	COD 65 t/d BOD 5 t/d Fosfori 35 kg/d Typpi 600 kg/d
Urea kulutusarvio	200 t/a	600 t/a
Fosforihappo kulutusarvio	30 t (80 %[2])	4 t

[1]CTMP (chemi-thermomechanical pulp) = kemikuumahierre
[2]Ympäristöluvassa ilmoitettu fosforihapon kulutusarvio on annettu 80 % vahvalle fosforihapolle

Urean ($CO(NH_2)_2$) moolimassa on 60,06 g/mol. Yksinkertaistuksen vuoksi oletetaan, että kaikki mikrobit käyttävät ureaa ammoniumiksi hydrolysoituneessa muodossa. Urea hajoaa vedessä seuraavasti (Gargurevich 2016):

$$CO(NH_2)_2\ (aq) + H_2O\ (l) \rightarrow 2\ NH_3\ (g) + CO_2\ (g) \qquad (7)$$

Riippuen pH:sta ja lämpötilasta, ureasta vapautunut ammoniakkikaasu voi vapautua ilmaan tai liueta veteen ammoniummuodossa, mikä vastaa käänteisesti reaktioyhtälöä (1), johon ammoniumin strippaus ammoniakiksi perustui:

$$NH_3\ (g) + H_2O\ (l) \leftrightarrow NH_4^+\ (aq) + OH^-\ (aq) \qquad (8).$$

Kokonaisreaktio on siis

$$CO(NH_2)_2\ (aq) + 3\ H_2O\ (l) \rightarrow 2\ NH_4^+\ (aq) + 2\ OH^-\ (aq) + CO_2\ (g) \qquad (9).$$

Lasketaan seuraavaksi, kuinka paljon laitosten 1 ja 2 vuosittainen ureankulutus on mooleissa. Ainemäärä on laskettu kaavalla

$$n = \frac{m}{M} \qquad (10),$$

jossa n = ainemäärä, m = massa ja M = moolimassa.

Tämän jälkeen lasketaan, kuinka paljon ureasta saadaan typpeä mikrobien käytöön. Oletetaan, että kaikki prosessiin syötetty urea hydrolysoituu ammoniumiksi ja on mikrobien käytettävissä. Kuten reaktioyhtälöstä (9) nähdään, ammoniumin ainemäärä on kaksinkertainen urean ainemäärään. Jotta urean kulutusta voidaan verrata biokaasulaitoksen ammoniumveteen, kerrotaan ammoniumin ainemäärä ammoniumin moolimassalla 18,04 g/mol. Näiden laskujen tulokset on koottu Taulukkoon 6.

Taulukko 6. *Urean ja siitä hydrolysoituvan ammoniumin ainemäärät. Ainemäärät on ilmoitettu kymmenien tarkkuudella.*

	Laitos 1	Laitos 2
Urean kulutusarvio (t/a)	200	600
Urean kulutusarvio (kmol/a)	3 330	9 990
Ammoniumin ainemäärä kulutusarvion mukaisessa määrässä ureaa (kmol/a)	6 660	19 980
Ammoniumin massa kulutusarvion mukaisessa määrässä ureaa (t/a)	120	360

Taulukossa 4 laskettiin Topinojan rejektivedestä saatavan vuodessa 5 670 tonnia ammoniumia, jos ammoniumtyppi saadaan talteen 90 % erotusprosentilla. Esimerkkinä käytetyt laitokset 1 ja 2 tarvitsevat yhteensä noin 480 tonnia vuodessa ammoniummuodossa olevaa typpeä. Topinojan biokaasulaitoksen rejektivedestä valmistetulla ammoniumvedellä olisi siis mahdollista korvata yli kymmenkertaisesti esimerkkinä käytettyjen metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksessa käyttämä urea.

Lisätutkimuksia kuitenkin vaaditaan ammoniumveden soveltumisesta aktiivilieteprosessien mikrobien typpilähteeksi. Kirjallisuudesta löytyy tällä hetkellä hyvin vähän tietoa siitä, siirtyykö rejektivettä stripattaessa ammoniumveteen ylimääräisiä, ei-toivottuja yhdisteitä. Jos tällaisia siirtyy ammoniumveteen, saattaa niistä yksi tai useampi olla aktiivilieteprosessin mikrobitoimintaa haittaavia.

Kun jätevesiprosessiin lisätään ylimääräistä typpeä mikrobien ravinnon lähteeksi – oli lisättävä typpi sitten ammoniumvettä, ureaa tai muuta typpiyhdistettä – on otettava huomioon, että annostelu kannattaa sovittaa tarkasti mikrobien typen tarpeeseen. Jos typpeä annostellaan ylimäärin, se ei hajoa prosessissa, vaan päätyy puhdistetun jäteveden mukana vesistöön, millä on rehevöittävä vaikutus. (Puustinen 1993, s. 35) Jos ureaa

päädyttäisiin korvaamaan ammoniumvedellä, olisi fosforihappoa edelleen tarpeen käyttää samalla lailla kuin ureaakin käytettäessä.

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Lasketun esimerkin perusteella biokaasulaitoksen ammoniumvedestä riittäisi monen metsäteollisuuden laitoksen jätevedenkäsittelyn typpiravinteeksi. Esimerkissä käytetyt kaksi metsäteollisuuden laitosta kuluttaisivat yhdessä vain noin 8,5 % Topinojalta saatavasta ammoniumvedestä, eli siitä riittäisi typpeä noin 20:lle saman kokoluokan metsäteollisuuden kohteelle.

Kuten luvussa 3.2 todetaan, ammoniumin saantoon vaikuttaa moni asia, ja vaikka panosluontoisissa kokeissa ollaan päästy yli 90 % ammoniumin erotusprosentteihin, jatkuvassa prosessissa yhtä korkeisiin erotusprosentteihin ei olla päästy. Suomessa tehdyissä koeajoissa, joissa strippausta on tehty pitkäkestoisemmin, on päästy korkeimmillaan noin 50 % erotusprosenttiin. Vaikka erotusprosentti olisikin vain 50, on lopputuotteena saatavan ammoniumin määrä silti huomattava. Lisätutkimusta kuitenkin tarvitaan, sillä erotusprosenttia on varmasti mahdollista nostaa jatkuvassakin prosessissa korkeammalle, kuin mihin nykyisissä koeajoissa ollaan päästy.

Nykyisissä kirjallisuuslähteissä ollaan tutkittu melko vähän strippauksessa haihtuvia ja ammoniumveteen päätyviä ei-toivottuja yhdisteitä. Gasum Biovakka Oy:n (2016) tekemän selvityksen perusteella orgaanisista haitta-aineista ammoniumveteen siirtyi ainoastaan polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä (PAH-yhdisteitä), jotka ovat helposti haihtuvia. Gasum Biovakka Oy:n (2016) raportin mukaan PAH-yhdisteiden pitoisuus ammoniumvedessä oli kuitenkin erittäin pieni. Jotta ammoniumvettä voitaisiin oikeasti käyttää metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksessa typpilähteenä, tarvitaan lisää tutkimusta ammoniumveden koostumuksesta ja sen sisältämistä pienistäkin pitoisuuksista muita yhdisteitä. On mahdollista, että ammoniumveteen siirtyy strippauksessa jotain aktiivilietteen mikrobeille haitallista, ja tämä yhdiste saattaisi inhiboida mikrobien toimintaa.

Kaiken kaikkiaan tämän tutkimuksen pohjalta voidaan todeta, että biokaasulaitosten rejektiveden sisältämän typen kierrättämisessä on paljon potentiaalia, ja ammoniumstrippaus vaikuttaa hyvältä menetelmältä typen erottamiseen, koska rejektiveden sisältämästä typestä suuri osa on juuri ammoniumtyppimuodossa. Teollisuuden sivuvirroista saatavien kierrätysravinteiden kehittäminen on tärkeää, jos haluamme siirtyä entistä vahvemmin kiertotalouteen ja vähentää ravinteiden valmistukseen tarvittavaa energiajalanjälkeä.

LÄHTEET

Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. (2008) Biogas handbook. University of Southern Denmark Esbjerg. 126 p.

Brémond, U., Bertrandias, A., Steyer, J., Bernet, N. and Carrere, H., (2021). A vision of European biogas sector development towards 2030: Trends and challenges. Journal of Cleaner Production 287.

Davis, M. (2010). Water and Wastewater Engineering. New York: McGraw-Hill.

Ervasti, S. & Winquist, E., Rasi, S. (2018). Typen erotus ja talteenotto lantaperäisestä nesteestä – tekninen toteutettavuus ja prosessin kannattavuusarvio. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 4/2018. Luonnonvarakeskus, Helsinki. 31 s.

Farooq, R., Ahmad, Z. (2017). Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery, IntechOpen, London. 256 p.

Fricke, K., Santen, H., Wallman, R., Hüttner, A. & Dichtll, N., (2007). Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW. Waste Management (Elmsford) 27(1), pp. 30-43.

Gargurevich, I. (2016). Aqueous Urea Decomposition Reactor: Reaction Modeling and Scale Up. Journal of chemical engineering & process technology 7 (2). 4 p.

Gasum Biovakka Oy (2016). Jätevesitypen talteenotto ja hyödyntäminen kierrätysravinteena. KiertoTyppi -hanke, Loppuraportti. Ympäristöministeriön RAKI-ohjelma. 11 s.

Gasum Oy (2018). Turun Topinojan biokaasulaitoksen kierrätysravinteet hyötykäyttöön teollisuuteen. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 10.10.2022): https://www.gasum.com/gasum-yrityksena/medialle/uutiset/2018/turun-topinojan-biokaasulaitoksen-kierratysravinteet-hyotykayttoon-teollisuuteen/

Hubbe, M., Metts, J., Hermosilla, D., Blanco, M., Yerushalmi, L., Haghighat, F., Lindholm-Lehto, P., Khodaparast, Z., Kamali, M., Elliott, A. (2016). Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper Industry Practices and Opportunities. BioResources 11 (3), pp. 7953-8091.

Itä-Suomen ympäristölupavirasto (2005). Päätös 125/05/2. 84 s.

Jyväskylän yliopisto & Ympäristöntutkimuskeskus (2011). Biohajoavan materiaalin käsittelyn laajennus- ja kehittämishanke Forssan Kiimassuolla, Ympäristövaikutusten arviointiselostus. Envor Biotech Oy. 164 s.

KnowPap v. 23.0 (2022). Mekaanisen massan valmistus – tiivistelmä. AEL & Prowledge Oy. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 16.10.2022): http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/mechanical_pulping/1_general/frame.htm

KnowPulp v. 20.0 (2022a). Sellun keiton periaate. AEL & Prowledge Oy. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 16.10.2022): http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/general/2_cooking/frame.htm

KnowPulp v. 20.0 (2022b). BCTMP – yleistä. AEL & Prowledge Oy. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 16.10.2022): http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/mechanical_pulping/4_chemimechanical_pulps/1_general/frame.htm

KnowPulp v. 20.0 (2022c). Kemikaalitaseet. AEL & Prowledge Oy. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 16.10.2022): http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/balances/3_chemical_balances/frame.htm?zoom_highlightsub=kemikaalikierto

Kymäläinen, M., Pakarinen, O. (2015) Biokaasuteknologia – Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Hämeen ammattikorkeakoulu, Hämeenlinna. 203 s.

Latvala, M. (2009). Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä. Suomen ympäristökeskus. 114 s.

Lei, X., Sugiura, N., Feng, C., Maekawa, T. (2007) Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. Journal of Hazardous Materials 145 (3), pp. 391-397.

Liehr, S., Classen, J., & Humenik, F., Baird, C., Rice, J. (2006). Ammonia Recovery from Swine Belt Separated Liquid. 11 p.

Luostarinen, S. (2009). Biokaasun tuotantoprosessi ja -teknologiat. Maa- ja elintarviketeollisuuden tutkimuskeskus.

Luostarinen, S., Paavola, T., Ervasti, S. Sipilä, I. Rintala, J. (2011). Lannan ja muun eloperäisen materiaalin käsittelyteknologiat. HYÖTYLANTA -tutkimusohjelman kirjallisuuskatsaus. MTT Jokioinen. 64 s.

Metsäteollisuus ry (2021). Metsäteollisuuden tehdasprosessien ravinnetase- ja kädenjälkiselvitys. 68s.

Möbius, C.H. ja Helble, A., (2004). Combined ozonation and biofilm treatment for reuse of papermill wastewaters. Water science and technology 49 (4). s. 319-323.

Pohjois-Suomen aluehallintovirasto (2020). Lupapäätös 30/2020. 406 s.

Puustinen, J. (1993). Ravinteiden käytön optimointi metsäteollisuuden aktiivilietelaitoksissa. Vesi- ja ympäristöhallitus, Helsinki. 43 s.

Suomen biokierto & biokaasu ry (2022). Tilastot – Biokaasun ja biometaanin tuotanto. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 29.9.2022): https://biokierto.fi/tilastot/

Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G., Pfang, W. (2014) Wastewater engineering: treatment and resource recovery. 5. ed. New York, NY: McGraw-Hill Education. 2018 pp.

Virolainen-Hynnä, A. (2022) Biokaasun tuotanto vuonna 2030. Suomen Biokierto & Biokaasu ry.

Wellinger, A., Murphy, J.D., Baxter, D. & Braun, R., (2013). The Biogas Handbook: Science, Production and Applications. Cambridge: Elsevier Science & Technology. 476 p.

Woodard, F. (2006) Industrial waste treatment handbook. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann. 518 p.

Ympäristöministeriö (2022). Ravinteiden kierrätyksen edistämistä ja Saaristomeren tilan parantamista koskeva ohjelma. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 16.10.2022): https://ym.fi/ravinteidenkierratys