

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO LUT  
LUT School of Energy Systems  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma  
Kandidaatintyö

**RAVINTEIDEN TALTEENOTTAMINEN NESTEMÄISISTÄ  
VIRROISTA ADSORBENTEILLÄ**  
**Nutrient retake from liquid flows by adsorbents**

Työn tarkastaja: Professori, TkT Mika Horttanainen

Työn ohjaaja: Tutkijaopettaja, TkT Jouni Havukainen

Lappeenrannassa 28.5.2021

Milla Toivanen

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT  
LUT School of Energy Systems  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

Milla Toivanen

### **Ravinteiden talteenottaminen nestemäisistä virroista adsorbenteilla**

Kandidaatintyö

2021

47 sivua, 4 taulukkoa ja 1 kuva.

Työn tarkastaja: Professori Mika Horttanainen

Työn ohjaaja: Tutkijaopettaja, TkT Jouni Havukainen

Hakusanat: kandidaatin työ, liete, adsorptio, ravinteiden talteenotto, vedenpuhdistus  
Keywords: bachelor's thesis, sludge, adsorption, nutrient retake, water treatment

Työn tarkoituksena on selvittää kierrätettävien ravinteiden saatavuus lietteissä ja adsorptiomateriaalit, joilla ravinteita voitaisiin talteenottaa lietteistä. Hyödynnettävissä olevien ravinteiden kartoittamisen lisäksi työssä perehdyttiin adsorption teoriaan ja adsorptiomateriaalien kehitykseen. Adsorptiota käytetään vedenpuhdistuksessa pääsääntöisesti epäpuhtauksien ja ravinteiden poistamiseen niiden hyötykäytön sijasta. Työssä käsiteltiin yhteiskunnan toiminnasta, teollisuudesta ja maataloudesta peräisin olevien nestemäisten jätevirtojen ravinnepitoisuuksia. Jätevesilietteet ja niiden kiintoaineet ovat huomattavan ravinnepitoisia. Maataloudessa vuosittain käytettävä ravinnetarve voitaisiin kattaa osittain talteenottamalla ravinteita teollisuuden, maatalouden ja yhdyskuntien nestemäisistä sivuvirroista. Kirjallisuusselvityksen perusteella voidaan myös todeta kestävän kehityksen ja kiertotalouden yleistymisen näkyvän myös uusien adsorptiotekniikoiden tutkimus- ja suunnittelutyössä. Tutkimustyö painottuu aiempaa enemmän materiaalien ja raaka-aineiden kierrättämiseen sekä energiatehokkaiseen prosesseihin. Tulevaisuudessa yleistymiä adsorptiomateriaaleja ovat nanoadsorbentit, aktivoidut zeoliitit ja sivuvirroista valmistetut biohiilet sekä niiden sovellukset. Tutkijat arvioivat adsorption merkityksen kasvavan jätevedenpuhdistuksessa.

## SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO .....	4
1 JOHDANTO .....	5
2 ADSORPTIO .....	7
2.1 Adsorptioisotermit.....	8
2.2 Adsorptioon vaikuttavat tekijät .....	9
2.3 Adsorbentit.....	10
2.3.1 Teollisuudessa vakiintuneet adsorbentit.....	11
3 TYPPI JA FOSFORI RAVINTEINA.....	13
3.1 Typpi ravinteena.....	14
3.2 Fosfori ravinteena.....	16
4 JÄTEVEDEN PUHDISTUS JA LIETTEEN KÄSITTELY .....	17
4.1 Jäteveden käsittely ja puhdistusprosessi .....	17
4.2 Lietteiden käsittely .....	18
4.3 Fosforin talteenotto .....	19
5 RAVINTEET JÄTEVESISSÄ JA LIETTEISSÄ.....	22
5.1 Teollisuuden ja maatalouden lietteiden ravinteet.....	22
5.1.1 Maatalousliete .....	22
5.1.2 Elintarviketeollisuuden prosessien jätevesilietteet.....	24
5.1.3 Metsäteollisuuden prosessien jätevesilietteet .....	24
5.2 Yhdyskuntajätevesilietteiden ja rejektin ravinteet .....	25
5.2.1 Ravinteet rejektivedessä .....	26
5.3 Nestemäisten virtauksien ravinteet yhteensä .....	26
6 ADSORPTION MAHDOLLISUUDET .....	28
6.1 Uudet adsorptiomateriaalit .....	28
6.2 Adsorption soveltaminen osaksi jätevedenpuhdistusta.....	30
6.3 Biohiili.....	32
7 JOHTOPÄÄTÖKSET .....	34
8 YHTEENVETO.....	36
LÄHTEET .....	38

## SYMBOLILUETTELO

$C_e$	konsentraatio tasapainossa	[mmol/l]
$q_e$	adsorptiokapasiteetti tasapainossa	[mmol/g]
$q_m$	maksimi adsorptiokapasiteetti	[mmol/g]
$K_f$	Freundlich tasapainovakio	[mmol <sup>1-1/n</sup> / g <sup>1/n</sup> ]
$K_L$	Langmuirin vakio	[l/mmol]
$T$	lämpötila	[°C]

### Lyhenteet

$Ca_3(PO_4)_2$	kalsiumfosfaatti
$Ca(OH)_2$	kalsiumhydroksidi
$CO_3^{2-}$	karbonaatti-ioni
$CO_2$	hiilidioksidi
$CH_4$	metaani
$C_{16}H_{18}N_3SCl$	metyleenin sininen
EW	eukalyptus wandoo
KOH	kaliumhydroksidi
$N_2$	typpi
NaOH	natriumhydroksidi
$NH_3$	ammoniakki
$NH_4^+$	ammoniumioni
$NO_x$	typen oksidit
NO	typpioksidi
$NO_3^-$	nitraatti-ioni
$N_2O$	typpioksiduuli
$NO_2$	typpidioksidi
$NO_2^-$	nitriitti-ioni
$P_2O_5$	fosforipentoksidi
$PO_4^{3-}$	fosfaatti-ioni

# 1 JOHDANTO

Jätevedet sisältävät huomattavia määriä ravinteita, kuten typpeä sekä fosforia. Nykyisiä yhdyskuntajätevesien käsittelyprosesseja ei ole suunniteltu ravinteiden kierrättämistä ja talteenottoa varten. Prosessit on kehitetty jäteveden puhdistamiseksi ja vesistöjen kuormituksen pienentämiseksi. Käsittelyprosessissa fosfori sitoutuu niukkaliukoisessa muodossa lietteeseen. Suurin osa jätevedessä olevasta typestä vapautetaan molekyylylityppenä ilmaan, mutta typpeä sitoutuu myös lietteeseen ja purkuveteen. Purkuvesi johdetaan vesistöihin, jolloin sen sisältämä typpi päättyy luontoon. Oikeilla menetelmillä jätevesien sisältämät ravinteet olisivat mahdollista talteenottaa ja hyödyntää esimerkiksi maataloudessa maanparannusaineina ja lannoitteina. (Lehtoranta et al. 2021.) Ravinteiden talteenotto yleisesti painotuu fosforin kierrättämiseen, mutta myös typen kierrättämisellä on globaali vaikutus (Gasum 2016).

Reaktiivisen typen määrä kasvaa luonnossa, mikä aiheuttaa vesistöjen rehevöitymistä, otsonikatoa ja valtamerien happamoitumista. Typen päätyminen vesistöihin lisää typen määrää ravinteiden kierrossa, jolloin myös liiallisesta ravinnekuormituksesta aiheutuvat seuraukset, kuten rehevöityminen, yleistyvät. (Kaljunen 2018.) Myös liiallinen määrä fosforia vesistöissä aiheuttaa rehevöitymistä. Tällöin leväbiomassan määrä kasvaa lajimäärän laskiessa. Ravinteita päättyy vesistöihin lannoitteiden käytön ja maatalouden päästöjen seurauksena. (Hellsten 2020.) Ravinteita voidaan ottaa talteen adsorptioprosesseilla.

Adsorptio on aineensiirtoprosessi, jossa nestemäiset tai kaasumaiset komponentit erotetaan toisistaan. Komponenttien erottaminen tapahtuu hyödyntämällä kiinteiden aineiden pintoja. Prosessi perustuu komponenttien eli adsorbaattien kiinnittymiseen kiinteiden aineiden eli adsorbenttien pinnalle. Adsorptioprosessia käytetään usein, kun adsorboitavan aineen pitoisuus nestemäisessä tai kaasumaisessa virtauksessa on pieni. (Pihkala 2007, 108.) Jäteveden puhdistuksessa adsorbenttina on käytetty muun muassa aktiivihieletä ja polymeerejä. Käytettyjä menetelmiä ovat veden suodatus adsorbenttin läpi ja adsorbenttin lisääminen prosessiin. Jäteveden käsittelyssä adsorptiota on käytetty erityisesti jälkikäsittelymenetelmänä haitallisten aineiden poistamiseksi. (Laitinen et al. 2014, 67.)

Työn tavoitteena on selvittää nestemäisten virtauksien pääravinnepitoisuudet ja millaisilla adsorbenteilla niitä voitaisiin talteenottaa. Työssä käydään läpi keskeiset jätevirrat, joissa on hyödynnettävissä olevaa typpeä sekä fosforia. Tarkasteltavat teollisuuden sivuvirrat ovat esimerkiksi jätevedenpuhdistamoiden jätevesilietteet ja jätevesilietemädätyksen rejektivesi sekä maatalouden ja teollisuuden erilaiset lietteet. Adsorptiolla on pääsääntöisesti poistettu ravinteita ja epäpuhtauksia muun muassa jätevedestä, mutta rehevöitymisen ja ravinteiden kierron ongelmien lisääntyessä tarve ravinteiden talteenottamisella ja kierrättämiselle kasvaa. Työssä pyritään myös kartoittamaan ravinteita adsorboivien materiaalien kehityksen suuntaa sekä kuinka kestävä kehitys vaatimukset ja kiertotalouden yleistyminen vaikuttavat uusien adsorbenttien valmistuksessa käytettäviin materiaaleihin. Työstä on rajattu adsorbenttien regeneroiminen ja desorptio.

## 2 ADSORPTIO

Adsorptio on aineensiirtoprosessi, jossa neste- tai kaasumaisesta seoksesta erotetaan komponentteja imeyttämällä ne huokosiin kiintoainepartikkeleihin eli adsorbentteihin. Adsorbenttien pinnalle imeytyviä komponentteja kutsutaan adsorbaateiksi. Adsorptioprosessi suoritetaan usein niin, että neste tai kaasu virtaa adsorbentin läpi, kunnes kiintoaine on kyllästynyt adsorbaateista. (Laari 2020.) Adsorptioprosessi voidaan myös toteuttaa siten, että adsorboivat kiintoainepartikkelit kulkevat virtauksessa prosessin läpi (Pihkala 2007, 110). Jätevedenpuhdistuksessa adsorptiotekniikat on kehitetty sovellettavaksi yksittäin tai osana jätevedenpuhdistusprosessia (Shinde et al. 2020). Adsorptiota kuvataan adsorptioisotermeillä, jotka kertovat adsorbentin adsorptiokapasiteetista nesteen tai kaasun ja adsorboitavan aineen pitoisuuden funktiona tasapainossa ja vakio-lämpötilassa (Pihkala 2007, 109).

Adsorptio on fysikaalinen tai kemiallinen reaktio. Fysikaalisessa adsorptiossa (fysisorptio) adsorbentin pintaan kiinnittyy komponentteja koheesivoimien vaikutuksesta. Fysikaalisessa adsorptiossa adsorboivan aineen pinnalle voi myös muodostua useampia kerroksia kiinnittyvää komponenttia. Kemiallisessa adsorptiossa (kemisorptio) molekyylit sitoutuvat adsorbentin huokosiin kemiallisesti ja vaikuttavat sidokset ovat voimakkaampia kuin fysikaalisessa adsorptiossa vaikuttavat van der Waalsin voimat. Kemisorptiossa adsorboivan aineen pintaan muodostuu vain yksi kerros kiinnittyvää komponenttia. Kemiallinen ja fysikaalinen adsorptio vapauttavat molemmat lämpöä. (Pihkala 2007, 109.)

Materiaalit, jotka toimivat adsorbentteinä, ovat erittäin huokoisia. Adsorboitava materiaali kiinnittyy adsorbentin sisälle tai huokosten seinämille. Materiaalipartikkeleiden adsorboiva pinta-ala on 500–1000 m<sup>2</sup>/g. (Laari 2020.) Aineiden välisissä reaktioissa adsorption, ionin vaihdon ja jopa saostuksen erottaminen toisistaan on vaikeaa reaktioiden samanaikaisuuden vuoksi ja adsorbentit voivat toimia ionin vaihtajina tietyissä olosuhteissa. Tämän vuoksi kirjallisuudessa on yleistynyt käsite sorptiosta, jolla tarkoitetaan adsorptiota, absorptiota ja ioninvaihtoa. (Jernström 2020.)

## 2.1 Adsorptioisotermit

Tasapainoisotermit osoittavat adsorptio kapasiteetin ( $q_e$ ) eli määrän adsorboitavaa ainetta, joka voidaan adsorboida adsorbentilla suhteessa adsorbenttin tasapainokonsentraatioon nestefaasissa ( $C_e$ ). Nämä parametrit ovat keskeisiä adsorptiojärjestelmän suunnittelussa ja tasapainokäyrän muoto hahmottaa adsorbaatin ja adsorbenttin vuorovaikutuksen välisiä ilmiöitä. (Piccin et al. 2017.) Tunnetuimpia ja yksinkertaisimpia adsorptioisotermejä ovat Langmuir ja Freundlichin isotermit. Langmuirin isotermi perustuu oletukseen, että adsorbenttin pinta on tasainen, adsorbenttin pinnalle muodostuu vain yksi kerros adsorboitavaa ainetta eivätkä ne ole vuorovaikutuksissa toistensa kanssa (Piccin et al. 2017; Barnet & Gentle 2011, 211.)

Adsorption käänteinen reaktio on desorptio. Langmuirin vakio ( $K_L$ ) on adsorption reaktionopeus jaettuna desorption reaktionopeudella. Kun huomioidaan molekyylien vaihto adsorbenttin ja nestefaasin välillä, molekyyilleillä peittyneitä aluetta voidaan pitää tasapainon adsorptiokapasiteetin ( $q_e$ ) ja maksimaalisen adsorptiokapasiteetin ( $q_m$ ) välisenä suhteena, kun adsorbenttin kaikki yksikerroksiset adsorptio paikat ovat käytössä. (Piccin et al. 2017.)

Langmuirin adsorptioisotermit nestefaasissa (Piccin et al. 2017):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$q_e$  = adsorptiokapasiteetti tasapainossa [mmol/g]

$q_m$  =maksimi adsorptiokapasiteetti [mmol/g]

$C_e$  = konsentraatio tasapainossa [mmol/l]

$K_L$  = Langmuirin tasapainovakio [l/mmol]

Langmuirin isotermit voidaan myös esittää lineaarisessa muodossa:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$



Freundlichin isotermi soveltuu fysisorptioon ja adsorptiosovelluksiin, joissa on adsorbaatteja adsorboituu useammalle kerrokselle. Oletuksena on, että adsorptiomäärä kasvaa adsorbaattien pitoisuuden kasvaessa ja adsorptio tapahtuu heterogeenisellä pinnalla. (Jernström 2020.)

Freundlich adsorptioisotermi nestefaasissa (Piccin et al. 2017):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (3)$$

$q_e$  = adsorptio kapasiteetti tasapainossa [mmol/g]

$K_f$  = Freundlich tasapainovakio [mmol<sup>1-1/n</sup> / g l<sup>1/n</sup>]

$C_e$  = konsentraatio tasapainossa [mmol/l]

$n$  = vakio

Adsorptio isotermeillä voidaan arvioida adsorptiota reaktiona ja reaktion kulkua. Adsorptiokinetiikan avulla voidaan määrittää nopeus, jolla adsorbaatti adsorboituu adsorbenttiin pintaan. Kineettinen malli on muun muassa pseudo-first-order malli. Adsorptioprosessien suunnittelussa adsorptio isotermit ja kinetiikka ovat keskeisessä osassa. (Dotto et al. 2017.)

## 2.2 Adsorptioon vaikuttavat tekijät

Adsorbenttien erotuskykyyn vaikuttavat aineiden väliset aineensiirtonopeudet ja tasapainotilat (Laari 2020). Yhdisteiden tasapainoon puolestaan vaikuttavat erilaiset voimat, kuten dipoli-dipoli-vuorovaikutus, ionivuorovaikutukset sekä liukoisuus nestemäiseen stationääri-faasiin (Jaarinen ja Niiranen 2005, 140).

Adsorbenttien kykyyn kiinnittää pinnalleen komponentteja vaikuttaa muun muassa hiukkaskoko, kiteisyys ja pinta-ala. Moolimassan vaikutus adsorptiokapasiteettiin on todettu olevan vähäinen. (Weibplogf et al. 2020.) Muun muassa aktiivihiilen fysikaalisilla ominaisuuksilla

on huomattava merkitys adsorboituneen metaanin ja typen määrään. Adsorbenttien mikrohuokostilavuus, BET-pinta-ala ja huokosjakauma ovat merkittävimmät aktiivihiilen adsorptio-kykyyn vaikuttavat ominaisuudet. (Wang et al. 2013.)

### 2.3 Adsorbentit

Adsorbentit voidaan jakaa niiden alkuperän perusteella synteettisiin, puolisynteettisiin tai luonnollisiin adsorbentteihin. Jako voidaan myös tehdä niiden ominaisuuksien perusteella, esimerkiksi metallioksidi- ja sulfidipohjaiset nanopartikkelit, kerrostetut ja polymeeripohjaiset nanomateriaalit, geelit, polymeeri- ja hiilipohjaiset sekä perinteiset nanomateriaalit eroavat ominaisuuksiltaan toisistaan huomattavasti. (Sinha et al. 2020, 68–69.)

Metallioksidi ja metallisulfidipohjaisia nanomateriaaleja on tutkittu osana erilaisia sovelluksia, kuten katalyyssien toiminta, energian varastointi sekä ympäristön ja vedenpuhdistus. Siirtymämetallien oksidit ja sulfidit ovat edullisia ja niitä on runsaasti saatavilla. Siirtymämetallipohjaisia adsorbentteja ovat esimerkiksi CuO, MoS<sub>2</sub>, ZnO ja K<sub>2</sub>SnSb<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Esimerkiksi ZnO adsorbenttina adsorboi naftaleenia 500 mg/g. (Sinha et al. 2020, 69–70.)

Biopolymeeripohjaiset nanoadsorbentit ovat lähiaikoina osoittaneet huomattavan potentiaalilin vedessä olevien epäpuhtauksien poistamiseksi. Biopolymeeripohjaiset nanoadsorbentit ovat suuren pinta-alan, huokoisuuden, regenerointikyvyn ja kierrätettävyyden takia tehokkaita vaihtoehtoja perinteisille adsorbenteille. Biopolymeeripohjaisia nanoadsorbentteja ovat kitosaani, tärkkelys, selluloosa ja dekstraani. Niitä on tutkittu erityisesti jäteveden sisältämien orgaanisten ja epäorgaanisten epäpuhtauksien käsittelyssä. (Sinha et al. 2020, 74–75.)

Aktiivihiilen käyttö on yleistynyt 2000-luvulla sen erinomaisen adsorptio-kyvyn takia. Aktiivihiilen hyvin huokoinen rakenne sekä sen pinnan funktionaaliset ryhmät tekevät siitä ideaalisen adsorbenttien. Aktiivihiilen pääraaka-aine on hiili, joka on kallista ja uusiutumaton. Lisäksi aktiivihiilen synteesi on energiaintensiivistä ja vaatii korkeaa lämpötilaa. Tulevai-

suudessa korkea hiilipitoisilla selluloosamateriaaleilla, jotka sisältävät selluloosaa, hemiseluloosaa ja ligniiniä, voidaan kuitenkin laskea aktiivihiilen kustannuksia. (Marrakchi et al. 2017, 233.)

Biohiili on uusimpia kehitettyjä adsorbentteja, ja sen on osoitettu sopivan kiintoaineeksi jäteveden puhdistukseen. Biohiili on hiilen kaltainen materiaali, jota tuotetaan kuumentamalla biomassaa korkeassa lämpötilassa (300–1000 °C) ja matalassa happipitoisuudessa. Biohiilen mikrohuokoisen rakenteen ja kationivaihtokyvyn takia sitä voidaan käyttää adsorbenttinä muun muassa typpiyhdisteiden poistamiseksi. (Alam et Amwar 2020, 132.)

### **2.3.1 Teollisuudessa vakiintuneet adsorbentit**

Perinteiset adsorbentit jaetaan kolmeen luokkaan, joita ovat kaupallinen aktiivihiili, epäorgaaniset materiaalit ja ioninvaihtohartsit. Perusominaisuuksiltaan perinteiset adsorbentit ovat erittäin huokoisia ja pinta-alaltaan suuria (taulukko 1). Epäorgaanisia adsorbenttimateriaaleja ovat zeoliitit, silikageelit, aktivoitunut alumiinioksidit ja molekyylliseulat. (Sinha et al. 2020, 83.)

Adsorboivan aineen valinta on ensimmäinen ja olennainen osa adsorptioprosessin suunnittelua. Valinta määräytyy aineen alhaisen hinnan, saatavuuden, tehokkuuden, mekaanisen, kemiallisen ja termisen stabiiliuden sekä tehokkuuden perusteella, jotka ovat adsorbenteilta toivottuja ominaisuuksia. Tämän takia aktiivihiili on käytetyin adsorbentti. (Bonilla-Petriciolet et al. 2017, 21.) Valintaan vaikuttavat myös aineen puhtaus, adsorptiokerroksen paksuus ja reagoitimenetelmä. Teollisuuden yleisempiä adsorbentteja ovat aktivoitu alumiinioksidi, silikageelit, aktiivihiili ja zeoliitit. (Pulkinen 2010.)

**Taulukko 1.** Perinteisten adsorbenttien ominaisuudet (Pulkkinen, 2010).

Adsorbentti	Raekoko [mm]	Huokoisuus [%]	Ominaispinta-ala $\times 10^5$ [m <sup>2</sup> /kg]
aktiivihiili	1-4	52-75	6-10
silikageeli	2-8	50-65	3-6
alumiinioksidi	2-8	50-60	0,35-0,9

Myös piimaa, molekyylliseulat, aktivoituneet savet sekä bauksiitti ovat perinteisiä adsorboivia aineita. Molekyylliseulat ovat huokoisia materiaaleja, jotka valmistetaan tyypillisesti zeolittistä. Molekyylliseulan huokokset ovat adsorboitavia molekyyliä isompia. (Pihkala 2007, 109.) Kitosaanin käyttö adsorbenttina on yleistynyt viime vuosina. Kitosaani on kitiinistä natriumhydroksilla tai entsyymeiden avulla johdettu biohajoava polysakkaridi. Kitosaani sopii erityisesti raskasmetalli kationeiden adsorptioon sen sisältämien primääristen aminoryhmien takia. (Weibplog et al. 2020.)

Luonnolliset zeoliitit koostuvat alumiinisilikaattitetraedrisistä kolmiulotteisista molekyyleistä, joissa alumiini- ja piiatomit ovat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla. Jokainen alumiini-ioni ( $\text{Al}^{3+}$ ) substituoi pii-ioneita ( $\text{Si}^{4+}$ ) muodostaen yhden negatiivisen varauksen zeoliittimolekyyliin. Mitä suurempi alumiinin atomisubstituutio on, sitä suurempi negatiivinen varaus zeoliitille syntyy. Positiivisesti varautuneet kationit  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  zeoliitin ulkopuolella tasapainottavat huokosten negatiivisia varauksia. Kationit muodostavat heikkoja sidoksia alumiinisilikakarbonaattien rakenteeseen, minkä takia adsorbenteilla on kyky vaihtaa kationeita liuoksissa. Zeoliittien erityisen rakenteen takia niillä on suuri adsorptiokyky. (Widiastuti et al. 2011.) Kationeita, joita adsorbentit kuten zeoliitit voivat adsorboida, ovat esimerkiksi ammonium-ioni ( $\text{NH}_4^+$ ).

### 3 TYPPI JA FOSFORI RAVINTEINA

Kasvit tarvitsevat 16 eri ravinnetta yhteyttämiseen. Ravinteet jaetaan pää-, sivu- ja hivenravinteisiin (Alakukku et al. 2009, 6–9). Typpi, fosfori ja kalium ovat pääravinteita (Kasvi ja Laine 2008, 232). Ne ovat kaikille eliöille välttämättömiä ravinteita. Typen, fosforin ja kaliumin liuenneet epäorgaaniset yhdisteet ovat kasveille suoraan käyttökelpoisessa muodossa. Ravinteet kiertävät luonnossa luontaisen ravinnekierron mukaan, mutta ihmisen toiminta vaikuttaa ravinteiden kiertoon. Ihmisen toiminnan myötä ravinteita päätyy niille epätavallisiin paikkoihin ja ravinnekierron luonnollinen kulku häiriintyy. Tällöin ravinteita poistuu kierrosta aiheuttaen maaperän köyhtymistä. Ravinteita on mahdollista palauttaa osaksi luonnollista kiertoa kierrättämällä ravinnepitoisia lietteitä ja ruokaketjun jätteitä. (Aho et al. 2015, 4.)

Maailmassa louhitaan vuositasolla arviolta 22 000 000 tonnia fosforia fossiilisista fosfaattivarastoista, mikä lisätään vuosittain osaksi maapallon ravinnekiertoa (Reijnders 2014). Tämä vaikuttaa huomattavasti ravinteiden luontaiseen kiertoon johtaen ongelmiin ilman- ja vedenlaadussa sekä ekosysteemien tasapainossa. Fosforin talteenottamiseksi veden puhdistuksessa on käytettävissä useita tekniikoita, mutta typen kierrättämiseen keskittyvät tekniikat eivät ole läheskään yhtä kehittyneitä ja laajasti käytettyjä. Tämä johtuu siitä, että typpi on hyvin saatavissa oleva ravinne ja alkuaine toisin kuin fosfori. (You et al. 2018.)

Ilman typestä on mahdollista tuottaa lannoitteiden lähtöainetta ammoniakkia ( $\text{NH}_3$ ) Haber-Bosch-prosessilla. Haber-Bosch-synteesissä ammoniakkia valmistetaan typen ( $\text{N}_2$ ) ja maakaasusta peräisin oleva metaani ( $\text{CH}_4$ ) avulla. Ammoniakista valmistetaan nitraattityppeä ( $\text{NO}_3^-$ ). (Kyriakou et al. 2020, 2.) Kyseinen prosessi tuottaa vuodessa yli 450 miljoonaa tonnia hiilidioksidia ( $\text{CO}_2$ ), mikä vastaa noin 1 %:a kaikista ihmisen aiheuttamista kasvihuonekaasuista (Service 2019). Kyky kierrättää typpeä tehokkaasti ratkaisisi tulevien vuosikymmenien haasteet liittyen ravinteiden kiertoon ja rehevöitymiseen.

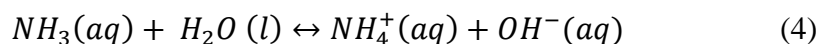
Luonnonvarakeskus arvioi biomassojen Suomessa sisältävän vuodessa 26 000 tonnia kierrätettävissä olevaa fosforia ja 95 000 tonnia typpeä. Biomassoilla tarkoitetaan kotieläinten

lantoja, ylijäämänurmia, asutuksen ja teollisuuden puhdistamoliettteitä ja elintarviketeollisuuden sivuvirtoja. Tarkasteluissa biomassissa liukoisen typen määrä on suurin elintarviketeollisuuden sivutuotteissa ja lannoissa. Kasvit pystyvät hyödyntämään liukoista typpeä parhaiten, sillä se on kasvien kannalta käyttökelpoisessa muodossa. (Marttinen et al. 2017.)

Puhdistamolietteessä typpi ja fosfori ovat liukoisessa muodossa ja sitoutuneena orgaaniseen ainekseen. Myös kalium sitoutuu orgaaniseen ainekseen pääasiallisesti liukoisessa muodossa. Jätevedessä oleva fosfori voidaan sitoa puhdistamolietteeseen, kun taas suurin osa tyypestä vapautetaan ilmakehään, jolloin typpeä ei pystytä enää talteenottamaan. Typpeä jää puhdistamolietteeseen ja puhdistettuun veteen. (Laitinen et al. 2014, 12.) Ravinteiden kiertäminen ja uudelleenkäyttö teollisuuden ja yhteiskunnan sivuvirroista vaatii huomattavaa muutosta jäteveden käsittelyprosessissa. Adsorptio on esimerkki menetelmästä, jolla on ravinteita, kuten typpeä ja fosforia, on mahdollista poistaa tai talteenottaa nestemäisistä virroista. Ravinteiden talteenotto vähentää vesistöjen rehevöitymistä ja tarvetta valmistaa ravinteita neitseellisistä raaka-aineista. (Hossain et al. 2020.)

### 3.1 Typpi ravinteena

Ilmakehässä olevan  $N_2$  -kaasu muodostaa 99,8 % maapallon typpivaroista. Typpikaasu on typen epäreaktiivinen muoto, jota kasvit eivät kyseisessä muodossa pysty hyödyntämään. Luonnossa typensitojakasvit sitovat muun muassa *Rhizobium*-bakteerien avulla ilmakehän epäreaktiivista  $N_2$ -kaasua orgaanisiksi yhdisteiksi maaperään, mitä kasvit pystyvät hyödyntämään. (Erisman et al. 2018; Paasonen-Kivekäs et al. 2016, 191.) Vesiliuoksissa epäorgaanista ammoniakkityppeä esiintyy ionisoitumattomana ammoniakkina ( $NH_3$ ) ja ionisoituneena ammonium-ionina ( $NH_4^+$ ) (kaavat 10 ja 11) (Chen et al. 2007, 4045).



Kasvit pystyvät hyödyntämään ammonium-muotoista ( $\text{NH}_4^+$ ) typpeä. Ilmakehän lisäksi typpeä esiintyy vesistöissä ja maaperässä epäorgaanisena eli mineraalisena typpenä ja orgaanisina yhdisteinä. Epäorgaaninen typpi huuhtoutuu orgaanista typpeä helpommin pinta- ja pohjavesiin. Typen reaktiivisia ja epäorgaanisia muotoja ovat ammoniakki ( $\text{NH}_3$ ) ja typpioksidit ( $\text{NO}_x$ ) (Erisman et al. 2018; Paasonen-Kivekäs et al. 2016, 191.) Typen oksideita ovat muun muassa typpioksiduuli ( $\text{N}_2\text{O}$ ), typpioksidi ( $\text{NO}$ ) ja typpidioksidi ( $\text{NO}_2$ ) (Lahti et al. 2006, 202).

Suurin osa maahan sitoutuneesta tyypestä esiintyy orgaanisessa muodossa esimerkiksi humuksessa ja eliöistä peräisin olevissa typpiyhdisteissä. Kasvit eivät suoraan voi hyödyntää orgaanista typpeä. Ureassa ja proteiineissa typpi on orgaanisessa muodossa. Typen epäorgaanisia muotoja nitraattia ( $\text{NO}_3^-$ ), nitriittiä ( $\text{NO}_2^-$ ) ja ammoniumia ( $\text{NH}_4^+$ ) kasvien on mahdollista käyttää suoraan kasvien metaboliassa. Ammonium- ja nitraattityppi muotoja kutsutaan mineraalitypeksi. Tyvellä on erityinen merkitys maanviljelyssä ja kasvintuotannossa. Typen puute aiheuttaa sadon laadun heikkenemistä ja saannon vähenemistä. Typpi on veden jälkeen sadon saantoon eniten vaikuttava kasvutekijä. (Paasonen-Kivekäs et al. 2016, 192; Alakukku et al. 2009, 14.)

Jäteveden puhdistamoilla mikrobien avulla orgaaninen aine sitoutuu lietteeseen jäteveden puhdistuksen biologisessa osassa, jolloin muun muassa typpeä voidaan poistaa nitrifikaation ja denitrifikaation avulla. Lietteen sisältämää orgaanista ainesta hyödynnetään lietteen mädätyksessä, jossa bakteerit pilkkovat orgaanista ainesta hapettomissa olosuhteissa. Jätelietteissä liukoisen, eli ammoniumtypen, nitraatti ja orgaanisiin typpiyhdisteisiin sitoutuneen, typen määrään vaikuttaa huomattavasti materiaalin hajoamisaste sekä orgaanisen aineen käsittelytapa. Typen vapautumista kasveille lannoituskäytössä hidastaa typen imeytyminen orgaaniseen ainekseen. Helposti imeytyvät typpiyhdisteet saattavat vapautua mädätyksessä ammoniumtypen muodossa tai haihtua termisen kuivauksen yhteydessä, mikä laskee kannattavuutta käyttää puhdistamolietteitä typpilannoitteina. Mädätetty liete jatkokäsitellään esimerkiksi kompostoimalla. (Laitinen et al. 2014, 9–12.)

### 3.2 Fosfori ravinteena

Suurin osa maapallon fosforista on sitoutunut maaperään vaikealiukoisessa muodossa, joka on peräisin apatiitista eli huonosti liukenevasta ja rapautumista kestävästä fosforimineraalista. Fosforireservit jaetaan luokkiin niiden biosaatavuuden eli käytettävyyden mukaan. Fosforin biologiseen käyttökelpoisuuteen vaikuttaa orgaanisten yhdisteiden liukoisuus ja hajomisherkkyys. Apatiitti on biologisesti käytännössä käyttökelvotonta. Fosforin epäorgaaninen muoto, fosfaatti, on kasveille käyttökelpoista. (Paasonen-Kivekäs et al. 2016, 183.)

Fosforin luonnollinen kierto eroaa typen kierrosta huomattavasti. Luonnollisessa kierrossa fosfori vapautuu rapautumalla. Kasvit käyttävät rapautunutta fosforia ja hajottajat vapauttavat fosforin uudelleen maaperään. Fosforia kuitenkin huuhtoutuu maaperästä vesistöihin kasvien käyttöön tai fosfori sedimentoituu vesistön pohjaan. Vesistöissä fosfori aiheuttaa vesikasvillisuuden lisääntymistä, laajentuneita leväkukintoja ja hapettomia alueita. (Berninger 2018, 9–11.)

Fosforin tuotanto on keskittynyt muutamaamaan maahan, joiden alueella esiintyy myös suurimmat fosforivarannot. Muun muassa Euroopan Unioni on riippuvainen fosforin tuonnista. (Lintinen 2015, 1.) Maailman fosforivaroista 70 % on keskittynyt Marokkoon. Myös Kiinaan sijoittuu huomattavat fosforivarat, mutta tuotettu fosfori myydään Kiinan kansallisilla markkinoilla. Mineraalifosforivarat ovat uusiutumattomia ja niiden on arvioitu riittävän noin 60–130 vuoden ajaksi. (Berninger 2018, 11.) Louhitusta fosfaattikivestä 75 % käytetään fosforihapon valmistuksessa, joka on fosforilannoitteiden pääainesosa (Lintinen 2015, 4).



## 4 JÄTEVEDEN PUHDISTUS JA LIETTEEN KÄSITTELY

Jäteveden puhdistusprosessin tarkoituksena on poistaa siihen kuulumaton materiaali, kiintoaines, kemialliset yhdisteet, hiekka ja rasva. Prosessin lopputuote on vesi, josta on poistettu typpeä, fosforia ja happea kuluttava orgaaninen aines. Sivutuotteena syntyy erilaisia lietteitä. (Filippenkov 2012.) Kappaleessa käsitellään jäteveden käsittelyä yleisellä tasolla. Kappale erittelee myös prosessissa syntyvien sivuvirtojen ominaisuuksia, kuten niiden kiintoainespitoisuutta. Jäteveden puhdistusprosessin ja sivuvirtojen ominaisuuksien tarkastelu on työn kannalta tärkeää, jotta adsorptio osana veden puhdistusprosessia voidaan ymmärtää. Ravinteiden pitoisuus on usein korkeampaa kiintoaineessa, jonka takia Suomessa syntyvän kiintoaineen määrän selvittäminen on keskeistä. Ravinteiden pitoisuus vaihtelee sen mukaan, onko kyseessä kuivauksen jälkeinen rejektivesi vai kuiva-aines.

### 4.1 Jäteveden käsittely ja puhdistusprosessi

Jäteveden puhdistus koostuu fysikaalisesta, biologisesta ja kemiallisista puhdistusprosesseista. Fysikaalisia prosessimenetelmiä ovat myös sekoitus, välppäys, laskeutus ja suodatus. (Karttunen 2004, 17–18.) Jäteveden käsittely jaetaan päävaiheisiin. Kolme päävaihetta ovat esikäsittely, biologinen ja kemiallinen käsittely sekä täydentävät menetelmät. Kyseiset päävaiheet sisältävät erilaisia osaprosesseja. (Filippenkov 2012.) Jäteveden käsittely alkaa esikäsittelyllä. Esikäsittelyllä jätevedenpuhdistamolle saapuvasta jätevedestä poistetaan ensimmäisenä hiekka ja kiinteät materiaalit, kuten roskat fysikaalisesti seuloilla ja erottimilla. (Säylä 2015, 20.) Esi-ilmastuksessa jätevetteen lisätään liuenneen hapen määrää. Esikäsitteilyn viimeinen vaihe on esiselkeytys, jolloin jätevedestä erotetaan raakaliete. Esikäsitteilyssä syntynyt raakaliete eli primääriliete koostuu pääsääntöisesti hajoavasta orgaanisesta aineksesta. Raaka-liete ohjataan lietteen käsittelyyn, joka on jäteveden puhdistuksen osaprosessi. (Filippenkov 2012.) Lietteen mädätys- ja kuivausvaiheista syntyvä rejektivesi palautetaan tavallisesti veden puhdistusprosessin alkupäähän (Karttunen 2004, 555).

Esikäsitteilyn jälkeen vesi ilmastetaan, jolloin jätevesi kulkee hapettomien ja ilmastettujen lohkojen läpi. Lohkoissa erilaiset bakteerit poistavat jäteveden sisältämää orgaanista ainesta

ja orgaaninen jätemateriaali sitoutuu altaiden biolietteeseen. Ilmastus on osa biologista jäteveden puhdistusta. Ilmastettu jätevesi siirtyy jälkiselkeytykseen, jossa sivuvirtana laskeuttamalla syntynyt aktiiviliete poistetaan. (Filippenkov 2012.)

Vedenpuhdistamoiden keskeisin pääprosessi on biologiskemiallinen vedenpuhdistusprosessi. Suomessa toimivat jätevedenpuhdistamot ovat toimintaperiaatteiltaan hyvin samanlaisia. (Säylä 2015). Yleinen puhdistusmenetelmä on rinnakkaissaostus, jossa fosfori poistetaan saostuskemikaaleilla kemiallisesti ja eloperäiset epäpuhtaudet biologisesti. Biologinen veden puhdistus ja saostaminen tapahtuu samanaikaisesti samassa allasyksikössä. Saostus voidaan myös suorittaa esi- tai jälkisaostuksena eli poistamalla fosfori ennen tai jälkeen biologista vedenpuhdistusta. (Säylä ja Vilpas 2012, 9.) Vedenpuhdistuksessa käytetyt saostuskemikaalit, kuten rauta- ja alumiiniyhdisteet sitovat virtauksen sisältämän fosforin kasveille käyttökelvottomaan muotoon. Saostuskemikaaleja käytetään erityisesti ravinteiden ja epäpuhtauksien poistamisessa jätevedestä. (Luostarinen et al. 2011.)

## 4.2 Lietteen käsittely

Lietettä syntyy vedenpuhdistusprosessin tuloksena (Säylä ja Vilpas 2012, 9). Jätevesiliete muodostaa määrällisesti isoimman osan jätevedenpuhdistusprosessista poistuvista aineista ja lietteen käsittely on yksi vaikeimpia jäteveden käsittelyn osa-alueita. (Karttunen 2004, 555; Säylä 2015, 20.) Jätevesilietteen käsittelymenetelmän valinta riippuu lietteen käsittelyn jälkeisestä sijoituspaikasta. Esimerkiksi maanparannusaineena käytettävän lietteen käsittely eroaa kaatopaikalle sijoitettavan lietteen käsittelystä, koska loppusijoituspaikka määrittää raja-arvot lietteen sisältämille haitta-aineille, orgaanisen aineen pitoisuudelle ja muille yhdisteille. (Karttunen 2004, 555.) Valtioneuvoston antaman kaatopaikka-asetuksen (331/2013) mukaan kaatopaikalle sijoitettavan jätteen, esimerkiksi lietteen, orgaanisen aineksen pitoisuus saa olla enintään 10 % (Korhonen et al. 2018). Pääosa lietteistä ja niiden sisältämistä ravinteista käytetään maisemointiin ja viherrakentamiseen (Säylä 2015, 20).

Lietteen käsittely alkaa tiivistyksestä, jolla poistetaan lietteessä oleva ylimääräinen neste. Tiivistys vaikuttaa huomattavasti käyttö- ja kuljetuskustannuksien pienenemiseen. Lietteen

tiivistämisen jälkeen kiintoainespitoisuus on noin 5–9 %. Tiivistyksen jälkeen liete stabiloidaan esimerkiksi lahotuksella, mädätyksellä tai kompostoinnilla. Lietteessä oleva orgaaninen aines hajotetaan biologisesti aerobisesti tai anaerobisesti. Kummankin prosessin lopputuotteena syntyy multamaista tuotetta. Mädättäminen tarkoittaa lietteen käsittelyä mesofiilisesti tai termofiilisesti, jolloin metaanibakteerit muuttavat lietteen sisältämät orgaaniset yhdisteet hiilidioksidiksi, metaaniksi, mineraalisuoloiksi ja vedeksi. Mädätyksen tavoitteena on, että lietteen orgaanisesta aineesta 10 % poistuu rejektiveden mukana ja 40 % hajoaa kaasuksi. Tällöin 50 % lietteen orgaanisesta aineesta jää lietteeseen. (Säylä ja Vilpas 2021; Filippenkov 2012.)

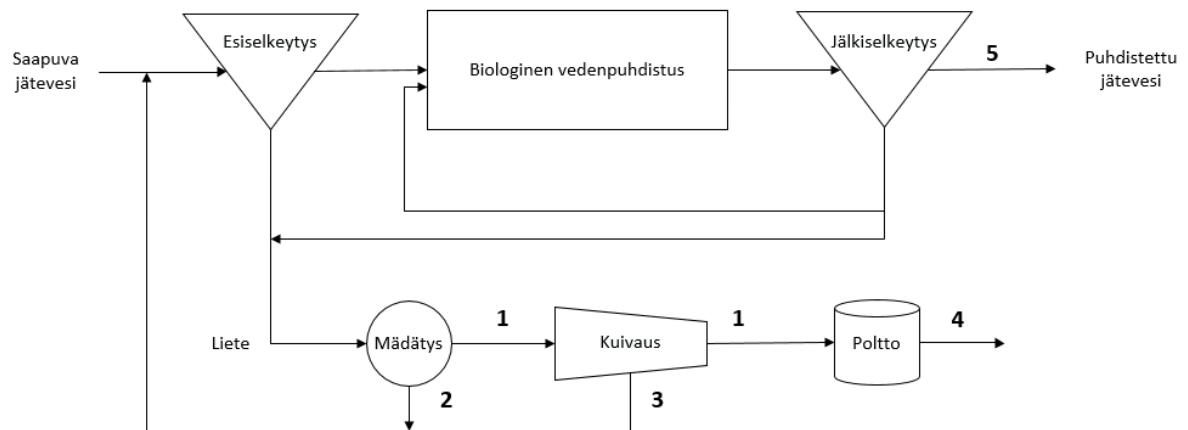
Lietteen stabilisoinnin jälkeen liete kunnostetaan eli veden poistumista lietteestä parannetaan kemiallisella tai fysikaalisella kunnostuksella. Kun liete on kunnostettu, se kuivataan linkoamalla, imusuodatuksella tai soutuapuristimella. Kuivausmenetelmien tehokkuutta parannetaan sekoittamalla lietteeseen sakeuttavia kemikaaleja. (Filippenkov 2012.) Koneellinen kuivaus lietelingolla tai suotonauhapuristimen käyttö ovat sakeutetun lietteen yleisimpiä käsittelymenetelmiä (Säylä ja Vilpas 2012, 22). Imusuodatuksella suoritettua kuivauksen kuivausteho on 25–30 kg kiinteää ainesta suodattimen neliometriä kohti. Suotonauhapuristimella lietteestä muodostuu kuivaa materiaalia, jonka kiintoainepitoisuus on 20–40 %. (Filippenkov 2012.)

Lietteet voidaan jakaa erottelutavan mukaan mekaaniseen, kemialliseen, biologiseen, yhdistettyyn ja mädätettyyn lietteeseen (Karttunen 2004, 557). Lietteiden kuiva-ainepitoisuudet vaihtelevat 1–10 % välillä (Karttunen 2004, 558). Eri jätevesilietteiden kuiva-ainepitoisuuksien keskiarvoksi voidaan laskea 5,94 % (Filippenkov 2012).

### **4.3 Fosforin talteenotto**

Mädätys vaikuttaa rejektiveden ravinnepitoisuuteen. Mädätyksen seurauksena rejektiveden vesiliukoisen fosforin ja typen pitoisuudet saattavat kasvaa. Vedenpuhdistuslaitosten ilmastuksen energiakulutukseen vaikuttaa rejektiveden typpipitoisuus. Laitoksen sisäinen typpi-kuormitus voi kasvaa jopa 40 %, jos rejektiveden typpipitoisuus on korkea. Rejektivesien

erilliskäsittelyllä pystytään vaikuttamaan energiankulutukseen ja laitoksen N-kuormitukseen. (Motiva 2018.) Jäteveden sisältämän fosforin osuus yhteiskunnan ravinnetaseesta ei ole suuri. Fosforin kierrättäminen on kuitenkin hyödyllistä, sillä se konsentroituu jäteveden puhdistuksessa muodostuviin jakeisiin. (Kangas 2019.)



**Kuva 1.** Fosforin talteenotto ja poistaminen vedenpuhdistusprosessissa (mukailleen: Berninger et al. 2017, 39).

Jäteveden puhdistamoilla fosforia poistetaan saostuksella, joka on osa kemiallista vedenpuhdistusta. Saostuksella tarkoitetaan saostavien yhdisteiden kuten alumiini- tai rautasuolojen lisäämistä veteen. Jos fosfori halutaan ottaa talteen, esi- ja rinnakkaissaostusta ei suoriteta. Puhdistamolietteestä fosfori voidaan ottaa talteen tai poistaa kohdissa 1 lietteen mädätyksen jälkeen Airpex-menetelmällä tai lietteen kuivauksen jälkeen pyrolyysillä valmistuen biohiiltä. Airpex-menetelmässä poistetaan fosforia. Lietteeseen lisätty magnesium muodostaa fosforin ja ammoniumin kanssa struviittia. Menetelmä on maailmalla käytössä muutamalla täysimittaisella vedenpuhdistuslaitoksella. (Berninger et al. 2017, 39–40)

Fosforia voidaan myös talteenottaa mädätyksestä ja linkouksesta syntyneestä rejektivedestä. Tällöin talteenottaminen tapahtuisi kuvan 1 kohdissa 2 ja 3. Menetelmiä fosforin talteenottamiseksi rejektistä ovat muun muassa fosforin ja ammoniumin kiteyttäminen magnesiumin lisäyksellä struviitiksi. Fosfori on myös mahdollista kiteyttää kohdassa 3 kalsiumfosfaatiksi  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  lisäämällä veteen kalsiumhydroksia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), kun karbonaatit ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) on poistettu vedestä. (Berninger et al. 2017, 38.)

Poltetusta lietteestä on mahdollista talteenottaa fosforia kohdassa 4. Tällöin liete poltetaan esimerkiksi 850 °C:ssa ohjaten lietteen sisältämät raskasmetallit omaan tuhkakakeeseen. Tuhkassa fosfori on kasvien käyttöön hitaasti vapautuvassa muodossa. Lähtevästä vedestä fosfori voidaan poistaa kohdassa 5 saostamalla. Saostus suoritetaan pääsääntöisesti vedenpuhdistusprosessin alkupäässä. (Berninger et al. 2017, 39.) Suomessa jätevesilietteen polttamisesta syntyisi noin tuhkaa noin 46–76 kilotonnia vuodessa. (Havukainen et al. 2016, 223.)

Uusea jätevedenkäsittelylaitos toimittaa lietetuotteet hyötykäytön sijasta jatkojalostukseen. Jätevedenpuhdistamoiden biokaasulaitoksissa mädätysjännös käsitellään pääsääntöisesti kompostoimalla, jonka jälkeen kompostoitu aines käytetään esimerkiksi viherrakentamiseen. (Vilpanen et al. 2017.) Adsorptio tekniikoita ja materiaaleja voitaisiin soveltaa kuvan 1 kohtaan 2 ja 3, jossa mädätyksen ja kuivauksen seurauksena muodostuu rejektivettä.

## 5 RAVINTEET JÄTEVESISSÄ JA LIETTEISSÄ

Keskitetty vesihuolto mahdollistaa jätteiden keräämisen, kokoamisen, käsittelyn ja kierrättämisen. Tehokas jätevedenpuhdistus siirtää ravinteet lietteeseen. Lietteen käsittelyn lopputuotteita voidaan käyttää kasvualustoissa, maanparannusaineena ja lannoitusvalmisteina. Lietteeseen sitoutuneiden ravinteiden kierrättäminen ja hyödyntämistavat ovat kuitenkin kiisteltäviä, sillä jätevesiin päätyy haitallisia aineita, jotka ovat vaikeuttavat lietteen kierrättämistä. (Kangas 2019.)

### 5.1 Teollisuuden ja maatalouden lietteiden ravinteet

Elintarviketeollisuus ja maatalous tuottavat ravinnepitoisia jätteitä, jotka mahdollistavat fosforin kierrätyksen. Näillä teollisuuden aloilla muodostuvien jätteiden ja lietteiden ravinteita on mahdollista käyttää maataloudessa. Elintarvike- ja rehuteollisuuden rejektivesien fosforipitoisuudet ovat suhteellisen korkeita, jonka takia fosforia pystytään talteenottamaan eri tekniikoiden avulla kannattavasti. (Reijnders 2014.)

Perinteisesti metsäteollisuudessa aiheutuvat lietteet on käsitelty mekaanisella veden erotuksella tehtaiden omissa polttokattiloissa ja osa lietteistä päätyy kaatopaikoille. (Lohiniva et al. 2001, 6.) Tällöin metsäteollisuuden lietteiden ja sivuvirtojen ravinteet jäävät hyötykäyttämättä. Metsäteollisuus tuottaa myös huomattavan määrän jätevettä sekä lietteitä Suomessa.

#### 5.1.1 Maatalousliete

Maatalous tuottaa suurimman osan vuosittaisesta lietemäärästä Suomessa. Naudat ja siat tuottavat 95 % lantamäärästä. (Pöyry Environment Oy 2017, 4.) Maatilojen lietteiden käsittelylaitoksien toiminnasta syntyvä rejektivesi soveltuu pääsääntöisesti lannoitevalmisteeksi (Latvala 2009, 55). Vuonna 2011 laaditun raportin perusteella karjalanta sisältää Suomessa vuosittain fosforia keskimäärin noin 17 700 tonnia (Vanhanen et al. 2011). Vuonna 2017 karjalantojen on arvioitu sisältävän fosforia vain 10 300 tonnia (taulukko 1) (Marttinen et al. 2017, 11). Lannan kierrätyksessä keskeistä on lannan sisältämien patogeenien, metallien ja

mikrobeiden hygienisointi (Reijnders 2014). Lantaa on arvioitu syntyvän Suomessa 13 miljoonaa tonnia vuodessa, josta kiintoaineen osuus on noin 1 800–2 800 kilotonnia vuodessa (Havukainen et al. 2016, 223).

Tutkijoiden arviot lantojen määristä ja niiden sisältämien ravinteiden pitoisuuksista vaihtelevat, mutta voidaan olettaa, että esimerkiksi lantaa syntyy vuosittain noin 15 000 000 tonnia. Taulukossa 1 esitetään, että naudatilojen lietalannat sisältäisivät vuosittain fosforia 10 300 tonnia ja typpeä 53 600 tonnia, josta liukoista typpeä on noin 43,7 %. Taulukossa on arvioitu, että koko maatalouden lietteet ja lannat yhteensä sisältävät fosforia 15 560 tonnia ja typpeä 72 820 tonnia, josta noin 44 % on liukoista typpeä. Taulukossa on esitetty arvio lantojen yhteismäärän, eli kuivan- ja lietalannan sekä virtsan, sisältämästä fosfori- ja typpi-pitoisuudesta. Tämän vuoksi pelkän lietalannan voidaan arvioida sisältävän noin 60%: ravinteiden yhteismäärästä fosforia vuosittain noin 10 000 tonnia, typpeä 40 000 tonnia ja liukoista typpeä 20 000 tonnia. Arviot ovat suuntaa antavia.

**Taulukko 2.** Tuotantoeläinperäisen varastoidun lietalannan määrä ja sen sisältämät ravinteet vuosina 2014–2016 (Marttinen et al. 2017, 11).

	Lietelanta	Lannat yhteensä <sup>1</sup>	Fosfori	Typpi	Liukoinen typpi
	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]
Naudat	6 770 000	12 500 00	10 300	53 600	23 400
Siat	3 320 000	3 610 000	2 680	11 100	6 770
Siipikarja	18 000	257 000	2 390	5 400	1 110
Lampaat, vuohet	0	82 000	190	720	170
<b>Yhteensä</b>	<b>10 108 000</b>	<b>16 449 000</b>	<b>15 560</b>	<b>70 820</b>	<b>31 450</b>

<sup>1</sup>Lantojen yhteismäärä sisältää kuivan- ja lietalannan sekä virtsan.

Suomessa maatalouden lannoitukseen tarvitaan vuosittain noin 30 000 tonnia kokonaisfosforia, josta 50 % on kierrätettyä fosforia. Lannat sisältävät vuosittain kokonaistyppeä noin 15 500 tonnia. Tämän perusteella lähes kaikki maatalouden lantojen sisältämä fosfori kierrätetään lannoitekäyttöön. Kokonaistyppeä tarvitaan maatalouden lannoitteena noin 230 000 tonnia vuosittain ja siitä 35 % on kierrätettyä typpeä. Lannat sisältävät vuosittain kokonaistyppeä noin 70 000 tonnia. Maatalouden kierrätyslannoitteiden raaka-aineina käytettäviä

kierrätysmateriaaleja ovat pääsääntöisesti lannat ja puhdistamolietteet. (Marttinen et al. 2017; Vanhanen et al. 2011.) Maanviljelyn sivuvirtojen on arvioitu sisältävän maailmanlaajuisesti vuosittain tyypeä 6 400 000 tonnia, kun puolestaan karjatalous tuottaa 5 000 000 tonnia fosforia vuodessa (Reijnders 2014).

### **5.1.2 Elintarviketeollisuuden prosessien jätevesilietteet**

Elintarviketeollisuus tuottaa vuosittain noin 67 600 tonnia lietettä. Elintarviketeollisuuden jätevesiä voidaan johtaa jätevesiviemäriin. Tällöin teollisuudesta muodostunut jätevesi ja liete käsitellään yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilla. Elintarviketeollisuuslaitokset saattavat myös käyttää omia jäteveden puhdistamoja tai jäteveden esikäsittelyprosesseja. Elintarviketeollisuuden lietteitä, esimerkiksi rasvakaivolietettä, käytetään mädätyksen raaka-aineina, sillä ne sisältävät helposti hajoavia orgaanisia aineita. (Pöyry Environment 2017.) Teollisuuden sivuvirrat ja jätteet sisältävät useita tonneja fosforia. Esimerkiksi rehu- ja elintarviketeollisuuden biojätteet ja sivutuotteet sisältävät vuosittain noin 3 300 tonnia fosforia ja 17 400 tonnia tyypeä. (Vanhanen et al. 2011.)

### **5.1.3 Metsäteollisuuden prosessien jätevesilietteet**

Vuonna 2016 Suomessa tuotettiin 17 600 000 tonnia paperia, kartonkia ja sellua. Metsäteollisuuden aiheuttamat päästöt ilmaan typenoksideina oli noin 18 000 tonnia. Vesistöihin kohdistuivat noin 2 000 tonnin typpipäästöt. Metsäteollisuus tuottaa vuosittain jätevettä noin 30 miljoonaa kuutiometriä. (Metsäteollisuus ry 2017.)

Metsäteollisuuden jäteveden puhdistuksessa syntyy bio- ja primäärilietettä. Bioliete on jäteveden puhdistuksessa laskeuttamalla erotettua lietettä. Lisäksi tehtaiden prosesseissa syntyy eri määriä muun muassa kemiallista, kuitu-, kuori- ja siistauslietettä. Metsäteollisuuden primääriliete syntyy mekaanisesta veden vedenpuhdistuksesta ja se sisältää kuori-, täyte-, kuitu- ja lisäaineita. (Lohiniva et al. 2001, 6.) Vuonna 2016 massa- ja paperiteollisuuden tuotannosta syntyi kaatopaikalle sijoitettavaa kuitu- ja pastalietettä kuiva-aineena 300 tonnia



ja jätevedenpuhdistamojen lietettä kuiva-aineena 1 100 tonnia. Yhteensä kuitu-, puhdistamo-, siistaus- ja pasta lietteitä muodostuu metsäteollisuudessa vuosittain noin 600 000 tonnia, joka sisältää noin 230 tonnia fosforia ja 2 000 tonnia typpeä. (Marttinen et al. 2017; Metsäteollisuus ry 2017.) Metsäteollisuuden lietteiden pääsäännölliset käsittelymenetelmät ovat poltto sekä kompostointi. Metsäteollisuuden lietteistä osa päättyy lannoitevalmisteiksi. (Kinnunen ja Pirkkamaa 2020.) Metsäteollisuuden lietteiden ravinnepitoisuudet ovat alhaisemmat kuin yhdyskuntien jätevesilietteessä.

## 5.2 Yhdyskuntajätevesilietteen ja rejektin ravinteet

Suomessa vuosittain syntyvän yhdyskuntajätevesilietteen määrä on noin 800 000 tonnia, josta kuiva-ainesta on 160 000 tonnia. Nämä ovat lietteen kuivauksen jälkeisiä pää- ja sivuvirtoja. (Havukainen et al. 2016, 223.) 160 000 tonnia kuiva-ainetta voidaan laskea kertomalla vuosittain syntyvät yhdyskuntajätevesilietteen määrä edellä lietteen kiintoainepitoisuudella (20 %), joka saadaan aikaan, kun kuivaus toteutetaan suotonauhapuristimella.

Vuosittain syntyvästä jätevesilietteen kuiva-aine määrästä voidaan arvioida kuivausta edeltävän jätevesilietteen määrä raakana. Tällöin jätevesilietteen määrä raakana lasketaan jakamalla jätevesilietteen kuiva-ainemäärä (160 000 t/a) jätevesilietteiden kuiva-ainepitoisuudella (5,94 %). Tällöin kuivausta edeltävän jätevesilietteen määrä raakana on noin 2 600 000–2 700 000 t/a riippuen kuiva-ainepitoisuudesta. Mädätetyn lietteen kuiva-ainemäärä on noin 10 %. (Karttunen 2004, 558.)

Vuonna 2010 puhdistamolietteessä oli keskimäärin 1,9 % kokonaisfosforia ja 3,2 % kokonaistyppeä (Säylä ja Vilpas, 2012). Suomen jäteveden puhdistamoiden fosforikuorma on noin 4 000–4500 t/a, josta poistuu puhdistusprosessin seurauksena 3 800 t/a (Vanhanen et al. 2011). Mädätetty liete sisältää fosforia noin 2,5 % ja typpeä 3 % kuiva-aineesta. Käsittelemättömän raakalietteen kuiva-ainemäärä on noin 5 %. Käsittelemätön raakaliete sisältää noin 1,6 % fosforia ( $P_2O_5$ ) ja 2,5 % typpeä (N) kuiva-aineesta. (Karttunen 2004, 558.) Ravinteiden määrä yhteiskuntajätevesilietteessä voidaan arvioida jätevesilietteen kuiva-ainemäärästä edellä mainittujen ravinnepitoisuuksien perusteella. Tällöin yhteiskuntajätevesiliete sisältää vuosittain noin 4 000 tonnia fosforia ja 5 000 typpeä.

### 5.2.1 Ravinteet rejektivedessä

Rejektivesi on lietettä, joka syntyy jätevedenpuhdistuksessa lietteen linkouksen ja puristuksen tai mädätyksen mekaanisen kuivauksen seurauksena. Rejektivettä syntyy myös biokaasulaitoksilla, joissa käsitellään yhdyskuntalietteitä ja erilaisia biohajoavia jätteitä. (Hyvärinen 2017.) Biokaasulaitoksilla käsittelyjäännöksen esikäsittelyn ja kuivauksen sivuvirtana muodostuu väkeviä rejektivesiä. Kuivauksessa syntyvän rejektiveden orgaanisen aineen ja typen pitoisuudet ovat erityisen suuria. Mekaanisessa kuivauksessa rejektivettä muodostuu noin 75–90 % lietteen määrästä. Termisessä kuivauksessa rejektivettä muodostuu 70 % kuivatavan lietteen määrästä jokaista kuivausyksikköä kohti. (Latvala 2009, 55.)

Yhteiskäsittelylaitosten käsittelemätön rejektivesi sisältää noin 600–700 mg/l ammoniumtyyppiä ja 1 000 mg/l kokonaistyyppiä. Kokonaisfosforia yhteiskäsittelylaitosten rejektivedet sisältävät noin 80 mg/l. Yhteiskäsittelylaitosten käsitelty rejektivesi saattaa sisältää kokonaistyyppiä jopa 4 000 mg/l ja ammoniumtyyppiä 3 500 mg/l. Jätevedenpuhdistamon biokaasulaitosten käsittelemätön rejektivesi sisältää kokonaistyyppiä noin 1 000 mg/l ja 1,5 mg/l kokonaisfosforia. (Latvala 2009, 55–58.) Rejektivedet sisältävät huomattavasti enemmän tyyppiä kuin fosforia.

### 5.3 Nestemäisten virtauksien ravinteet yhteensä

Vuosittain Suomessa muodostuva kokonaislietemäärä on 22 508 000 tonnia. Kokonaislietemäärä sisältää maataloudesta, yhdyskunnista, haja-asutuksesta, elintarvike- ja pienteollisuudesta aiheutuvat lietteet. (Pöyry Environment Oy 2007.) Lietemäärien ja -tilastojen tarkastelu on haasteellista, sillä sama liete voidaan käsitellä usealla menetelmällä. Lietteiden käsittelyn ketjutus aiheuttaa saman lietemäärän tilastoimisen useampaan kertaan. (Vilpanen et al. 2017.)

Maataloudessa epäorgaanisina lannoitteita käytetään vuosittain noin 152 000 tonnia tyyppiä ja 11 000 tonnia fosforia. Metsätaloudessa epäorgaanista tyyppiä käytetään lannoitteena vuosittain noin 3 560 tonnia ja fosforia 113 tonnia. (Marttinen et al. 2017, 10.) Taulukossa 2 on koottu kirjallisuuden perusteella arvioitujen lietteiden ja niiden sisältämien ravinteiden

määrä. Tämän perusteella maa- ja metsätaloudessa käytettävät epäorgaanisen typpi- ja fosforilannoitteet olisi osittain mahdollista tuottaa lietteiden sisältämistä ravinteista. Lietteet sisältävät enemmän fosforia kuin mitä maa- ja metsätalouden fosforin tarve on vuosittain. Epäorgaanisten typpilannoitteiden tarpeesta lietteiden sisältämä typpi kattaa alle 50 %, joten lietteiden sisältämällä typpellä ei voida kattaa maa- ja metsätaloudessa lannoituskäyttöön tarvittavaa typpeä. Huomioitavaa on myös, että käytettävän talteenottomenetelmän tehokkuus vaikuttaa ravinteiden talteenoton saantoon.

**Taulukko 3.** Arvio lietteiden ja niiden sisältämien ravinteiden määrästä.

Virtaus	Määrä [t/a]	Fosfori [t/a]	Typpi [t/a]	Liukoinen typpi [t/a]
Lietelanta (maatalouden lietteet)	10 108 000	10 000	40 000	20 000
Elintarviketeollisuuden lietteet <sup>1</sup>	68 000	3 300	17 000	-
Metsäteollisuuden lietteet	600 000	230	2 000	-
Yhdyskuntajätevesiliete	800 000	4 000	5 000	-
Yhteensä	11 576 000	17 530	64 000	20 000

<sup>1</sup>Arvio elintarviketeollisuuden lietteiden ravinnepitoisuudesta sisältää biojätteiden, sivuvirtojen ja lietteiden ravinteet

## 6 ADSORPTION MAHDOLLISUUDET

Mineraalilannoitteiden korvaaminen kierrätysravinteilla tehostaa vähenevien ravinnevarojen käyttöä. Ravinnekierron sulkeminen vaikuttaa myös ravinteiden hukkaamisesta ja kertymisestä johtuvien valumiin aiheuttamiin ympäristöhaittoihin, esimerkiksi vesistöjen rehevöitymiseen. (Aho et al. 2015, 4.) Fosforin talteenottamista jätevedenpuhdistuksessa erilaisien adsorptiomateriaalien ja nanosuodattamien avulla on kokeiltu, mutta kumpaakaan tekniikoista ei ole otettu käyttöön suuressa mittakaavassa (Berninger et al. 2017.) Typen adsorptiota nesteliuoksista on tutkittu muun muassa  $Mg^{2+}$ -ioneilla aktivoituilla ja luonnollisilla zeoliiteilla sekä jätteistä valmistetulla biohiilellä. (An et al. 2016; Hsu et al. 2019.) Laajassa mittakaavassa toteutetuista typen adsorptioprosesseista osana jäteveden puhdistusprosessia ei ole saatavissa tutkimuksia.

### 6.1 Uudet adsorptiomateriaalit

Ympäristöystävällisillä ja helposti saatavilla olevilla materiaaleilla on tutkittu nitraatin, fluoridin ja TDS:n (total dissolved solids) poistamista jätevedestä. Tutkimuksessa perunasta tehdyllä geelillä pystyttiin poistamaan suuria pitoisuuksia nitraattia, fluoridia ja TDS:ää huleveistä. Tutkimuksessa käytettiin yhdeksää luonnonmateriaalia yhdisteiden poistamiseksi jätevedestä, mutta ainoastaan perunoista ja aloe verasta valmistetut geelit soveltuivat epäpuhauksien poistamiseen. (Gupta ja Singn 2019.) Menetelmällä pyrittiin vain poistamaan ravinteita, eikä tutkimuksessa käsitelty ravinteiden uusiokäyttöä tai kierrätystä.

Tulevaisuudessa nanotekniikalla kehitetyt nanoadsorbentit saattavat kasvattaa suosiotaan vedenpuhdistuksessa niiden suuren huokospinta-alan takia (Sinha et al. 2020). Myös polymeeriadsorbentit ja erilaiset zeoliitit ovat osoittautuneet tehokkaiksi vaihtoehdoiksi ravinteiden talteenottamiseksi. Polymeeriadsorbenttien ja suolalla aktivoitujen zeoliittien, kuten Ze-Ca, Ze-Mg1 ja FO36, avulla toteutettu ravinteiden talteenoton kapasiteetti vaihtelee typen osalta 13,2–95,5 mg/g välillä (taulukko 4). Fosforia pystyttiin ottamaan talteen 7,8–52,9 mg/g. Tutkimuksissa synteettisen zeoliittin Ze-Ca on havaittu olevan tehokas adsorbentti ravinteiden talteenottoon jätevedestä adsorptiokapasiteetin ja nopeuden takia. Kyseisellä

synteettisellä zeoliitillä on mahdollista samanaikaisesti talteenottaa typpeä ja fosforia. Tutkimuksessa esitetään, että Ze-Ca zeoliittia voitaisiin käyttää lannoitteena. (You et al. 2018.) Kyseinen adsorbentti ja sen tekniikka keskittyy ravinteiden talteenottamiseen eikä vain niiden poistamiseen jätevedestä.

**Taulukko 4.** Suolalla aktivoitujen zeoliittien ammoniumin ja fosfaatin adsorptiokapasiteetti (You et al. 2018).

Adsorbentti	Ammonium adsorptiokapasiteetti	Fosfaatti adsorptiokapasiteetti	Vaadittu aika 90 %:n maksimi adsorptio kapasiteetin saavuttamiseksi	Lähde
	$q_N$	$q_P$	$t_{90\%}$	
	[mg N/g adsorbenttiä]	[mg P/g adsorbenttiä]	[min]	
Ze-Ca	95,7	38,8	30	You et al. 2018
Ze-Mg1	42,9	10,5	20	You et al. 2018

Ze-Ca zeoliitin ammonium adsorptiokapasiteetin ja yhteiskäsittelylaitoksen käsittelemättömän rejektiveden ammonium-pitoisuuden (noin  $650 \text{ mg/dm}^3$ ) avulla voidaan arvioida, kuinka paljon adsorbenttiä tarvittaisiin, jotta esimerkiksi  $1\ 000 \text{ m}^3$  rejektiveden sisältämästä ammoniumista saataisiin adsorboitua.  $1\ 000 \text{ m}^3$  käsittelemätöntä rejektivettä sisältää noin  $650\ 000 \text{ g}$  ammoniumtyppeä. Tällöin rejektiveden ammoniumtypen adsorboimiseen rejektivedestä tarvittaisiin noin  $6\ 800 \text{ kg}$  zeoliittia.

$\text{Mg}^{2+}$ -ioneilla aktivoituilla zeoliiteilla on tutkittu myös ammonium-ioneiden ja bakteerien adsorboimista samaan aikaan. Tutkimuksessa verrattiin aktivoitun ja luonnollisen zeoliitin adsorptiotehokkuutta. Aktivoitulla zeoliitillä liuoksesta saatiin adsorboitua ammonium-ioneita noin  $7,76 \text{ mg/g}$  adsorbenttiä. Aktivoitun zeoliitin suurempi adsorptiotehokkuus johtuu aktivoitun zeoliitin erityisestä pintarakenteesta. Tutkimuksen mukaan  $\text{Mg}^{2+}$ -ioneilla aktivoitu zeoliitti on tehokas adsorptiomateriaali poistamaan ammonium-ioneita ja bakteereita saman ainesesti. (An et al. 2016.) Tutkimuksessa keskityttiin ravinteen ja bakteerin poistamiseen.

Kiertotalous-ajattelu näkyy adsorbenttien materiaalivalinnassa. Jättemateriaaleista on mahdollista valmistaa biohiiliadsorbenttien lisäksi silikageelejä. Tutkijat ovat valmistaneet silikageeliä metsä- ja maatalouden sivuvirtoina muodostuvasta kuorihakkeesta. Poltetun kuorihakkeen tuhka soveltuu silikageelin valmistukseen sen korkean piipitoisuuden takia. Silikageeli valmistetaan polttamalla kuorihake, jonka jälkeen siitä valmistetaan geeliä kemiallisella käsittelyllä. Silikageelin on kuitenkin havaittu olevan tehokas menetelmä erityisesti raskasmetallien poistamiseksi jätevesistä. (Hossain et al. 2020.)

Panimoiden jätteistä valmistetun biohiilen adsorptiotehokkuutta on parannettu kemiallisen aktivoinnin avulla. Biohiilellä adsorboitiin ammoniumtyyppiä nestemäisestä liuoksesta. Tutkimuksessa biohiiltä aktivoitiin natriumhydroksilla (NaOH) ja kaliumhydroksilla (KOH). Natriumhydroksidilla aktivoitujen biohiilen adsorptio tehokkuus oli melkein kolminkertainen käsittelemättömään biohiileen verrattuna ja kaliumhydroksidilla käsitellyn biohiilen adsorptiokapasiteetti oli lähes viisinkertainen. NaOH:lla aktivoitujen biohiilen pinta-ala oli tutkimuksessa KOH:lla aktivoitua biohiiltä suurempi, mutta KOH:lla aktivoitujen biohiilen adsorptiokapasiteetti oli tutkimuksessa parempi adsorbentin pinnan funktionaalisten ryhmien takia. Tutkimus osoitti, että biohiilen aktivoinnilla voidaan parantaa sen ominaisuuksia. (Hsu et al. 2019.)

Jäteveden puhdistusprosessissa käytetyt adsorbentit yleensä sijoitetaan kaatopaikalle. Tämä on kuitenkin ympäristön kannalta haitallista adsorbenttien sisältämien epäorgaanisten yhdisteiden takia. Ympäristön turvallisuuden varmistamiseksi tutkijat pyrkivät löytämään uusia tapoja ja ratkaisuja, joilla adsorbentteja voidaan regeneroida ja hyötykäyttää. Aihetta on tutkittu vähän, mutta mahdollisia hyötykäyttötapoja ovat esimerkiksi adsorbenttien käyttö maanparannusaineina, materiaalina sementtivalmisteissa sekä biopolttoaineissa. (Hossain et al. 2020.) Tällöin adsorbenttien ravinteet jäisivät kuitenkin käyttämättä esimerkiksi maatalouden lannoitteina.

## **6.2 Adsorption soveltaminen osaksi jätevedenpuhdistusta**

Aktiivihiili on vesihuollossa yleisimmin käytetty adsorbentti. Jauhemaista aktiivihiiltä lisätään ilmastusaltaaseen. Ilmastusaltaasta aktiivihiili poistuu hiekkasuodattimessa. (Karttunen

2004, 120.) Biohiiltä voidaan tulevaisuudessa hyödyntää aktiivihiilen tavoin lisäämällä sitä ilmastusaltaaseen. Epäselvää on, olisiko biohiiltä mahdollista käyttää kuvan 1 kohdassa 2 eli rejektivesien ravinteiden talteenotossa.

Adsorption käyttö vedenpuhdistuksessa on ongelmallista, sillä edullisten ja ympäristöystävällisten adsorbenttien saatavuus on heikkoa. Uusien tehokkaiden adsorbenttien kaupallistumista hidastavat pääosin vain taloudelliset tekijät. Edullisten vedenpuhdistus tekniikoiden tarve tulee kasvamaan huomattavasti lähitulevaisuudessa useiden tekijöiden takia. On oletettavaa, että adsorption rooli veden saastumisen ehkäisyssä tulee kasvamaan lähivuosina kiristävän lainsäädännön takia. (Bonilla-Petriciolet et al. 2019.)

Resurssikontti-hankkeessa tutkittiin vedenpuhdistusta ja ravinteiden talteenottamisen mahdollisuuksia erilaisilla menetelmillä. Hanketta testattiin laboratorio olosuhteissa ja käytännössä yhtenä kokonaisuutena. Hankkeessa testattiin adsorptiota käyttäen kaupallista Aquaminalssin typpiadsorbenttia ja aktiivihiiliadsorptiota. Muita hankkeessa käytettyjä erotusmenetelmiä olivat saostus, kalvosuodatus ja haihdutus. Laboratoriossa suoritetuissa kokeissa Aquaminalssin typpiadsorbentilla pystyttiin adsorboimaan 98 % mallijäteveden ammoniumtypestä, jonka pitoisuus jätevedessä oli noin 45 mg/l. Adsorptio kuitenkin hidastui laboratorio olosuhteissa, kun ammoniumtypeä oli adsorboitu noin 10 mg NH<sub>4</sub>/g adsorbenttia. (Kyllönen et al. 2017.)

Käytännön koeajossa 50 % vesijakeen tyypestä saatiin talteen, kun vesijae mikro-suodatettiin ja sen jälkeen johdettiin typen adsorptioon. Saannon tulos oli laboratoriossa suoritettua koetta selvästi alhaisempi. Eron tuloksien välillä uskotaan johtuvan adsorbentin erilaisesta rakenteesta laboratoriossa ja pilottikoeajossa. Natriumtyyppellä eluoidun ammoniumtypen konsentraatio oli kuitenkin liian pieni käytettäväksi lannoitustuotteiden raaka-aineena. Kokeessa huomioitavaa oli myös kalsiumin vaikutus heikentävästi adsorptiotehokkuuteen, jonka takia vesijakeen saostus kalsiumfosfaatilla suoritettiin typen adsorption jälkeen. Hankkeessa käytettiin aktiivihiiltä käsittelyprosessin yksikköoperaatioketjun viimeisenä erotusmenetelmänä. Nanosuodatus ja aktiivihiili soveltuivat prosessiin lukuun ottamatta typen talteenottamista. Typen talteenottaminen oli molemmilla menetelmillä heikkoa. Kalvosuodatuksella tyypeä saatiin talteenotettua hieman aktiivihiiltä tehokkaammin. (Kyllönen et al. 2017.)

### 6.3 Biohiili

Tutkijat ovat havainneet eukalyptus wandoosta (EW) valmistetun biohiilen adsorboivan ravinteita tehokkaasti hulevesistä. Australiassa eukalyptus wandoo-puuta käytetään rakentamisessa. Sen kaupallisen tuotannon kasvun takia puujätettä syntyy huomattavasti enemmän hakkeen ja puupellettien muodossa. Tutkimuksissa biohiiltä on lisätty vedenpuhdistuksessa käytettyyn alunalietteeseen, jolloin hankalasti kierrätettävän alunalietteen määrää on voitu vähentää. Kyseisellä biohiilellä pystytään adsorboimaan ammonium- ja nitriitti-ioneita, mutta ei fosfaatti- tai nitraatti-ioneita. Tutkijoiden teettämässä kokeessa ensimmäisen tunnin aikana biohiili adsorboi 79 % synteettisesti tuotetun liuoksen ammoniumista ja 91 % liuoksessa olevasta nitriitistä. Ammonium- ja nitriitti-ioneiden adsorptiossa saavutettiin 100 %:n adsorptiokyky 12 tunnin kuluttua kokeen aloittamisesta. (Alam et Amwar 2020, 132–137.)

Samassa tutkimuksessa biohiiltä sekoitettiin alunalietteeseen ja sen ravinteiden poistokykyä tarkasteltiin 12 tunnin ajanjakson aikana. Tutkimuksessa todettiin 8 g:2 g (biohiili:alumna) suhteessa sekoitetun kombinaation tuottaneen parhaan tuloksen, jolla oli mahdollista poistaa 0,5 mg/l pitoisuudesta 99,8 % fosfaatista, 99,4 % nitriitistä ja 98,2 % ammoniumista. (Alam et Amwar 2020.) Huomioitavaa on kuitenkin, että tutkimuksessa biohiilen ja alunalietteen sekoituksella pyrittiin talteenoton sijasta ravinteiden poistamiseen.

Biohiilen valmistusmenetelmien vaikutusta adsorptiokapasiteettiin  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{NO}_3^-$ -,  $\text{PO}_4^{3-}$ -ioneiden osalta on tutkittu. Tutkimuksissa biohiiltä on valmistettu eri lämpötiloissa ja hiiltemistä tehostavien kaasujen (vesihöyry ja  $\text{CO}_2$ ) sekä inertin ( $\text{N}_2$ ) kaasun avulla. Tutkimuksessa saatiin selville, että mikrohuokokset, joiden huokokset ovat halkaisijaltaan 0,6–2 nanometriä adsorboivat tehokkaimmin ravinteita. Alle 0,6 nanometriä halkaisijaltaan olevat huokokset eivät adsorboi hydratoituneiden ravinteiden ioneita. Biohiili, joka valmistettiin 600 °C:ssa ja  $\text{CO}_2$ -kaasun avulla osoitti omaavansa parhaan adsorptiokapasiteetin. (Huabo et al. 2019.) Hydratoitumisella tarkoitetaan kiteestä irronneiden ioneiden muuttumista vesimolekyylien ympäröimiksi. Vesimolekyylien ympäröimiä ioneita kutsutaan akvaioneiksi eli hydraateiksi. (Kaila et al. 2011.) Biohiilien adsorptiokapasiteettiin vaikuttaa myös liuoksen pH, sillä se vaikuttaa biohiiliadsorbentin pinnanvaraukseen, ionisaatioon ja kykyyn adsorboida



ioneita. Biohiilen pinnalla olevien funktionaalisten karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmien ominaisuudet muuttuvat liuoksen pH:n muuttuessa, jolloin funktionaaliset ryhmät protonoituvat ja voivat positiivisesti varautua alhaisemmassa pH:ssa. (Alam et Amwar 2020.)

Biohiilen valmistaminen 600 °C:ssa vaikutti kokeessa mikrohuokosten muodostumiseen. Mikrohuokokset olivat halkaisijaltaan noin 1–3 nanometriä eli hiukan suurempia kuin hydratoituneet ravinneionit, joten biohiili sopi parhaiten ravinteiden talteenottoon. Puolestaan 800 °C:ssa valmistetun biohiilen huokoskoko on alle 0,6 nanometriä, joten mikrohuokokset ovat liian pieniä ioneiden kiinnittymiseksi huokosiin. Hydratoituneet ionit ovat 2–3 kertaa niiden alkuperäisiä ioneita suurempia. Kyseiset ionit pystyvät kiinnittymään mikrohuokosiin, mutta ioneiden kiinnittyminen heikkenee, sillä pienet huokokset tukkeutuvat ja ioneiden adsorptio biohiilen sisällä oleviin huokosiin estyy. Tällöin  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{NO}_3^-$  - ja  $\text{PO}_4^{3-}$  -ioneita saadaan talteen otettua vähemmän. (Huabo et al. 2019.)

Paikallisesti saatavilla olevien materiaalien tarkastelu adsorbenttien valmistamiseksi vesi- ja jätevedenpuhdistuksessa käytettäväksi on yleistynyt. Aktiivihiilen korvaamiseksi maatalouden jätteitä, kuten puuvillan varsia, erilaisia siementen kuoria ja kiviä sekä tähteitä, on tarkasteltu paikallisina raaka-aineina. Esimerkiksi siemenistä valmistetun biohiilen on havaittu adsorboivan tehokkaasti teollisuudesta jätevesiin päätyvää tekstiiliväriä metyleenisinistä ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ ). (Olasehinde ja Abegunde 2019.)

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tarkasteltiin lietteiden ravinnepitoisuutta ja niiden hyödyntämistä adsorbenteilla. Lietteiden sisältämän ravinnemäärän kartoittaminen oli oleellinen osa työtä, jotta adsorption tehokkuutta ja tarpeellisuutta ravinteiden talteenottamisen mahdollistavana menetelmänä voidaan arvioida. Työ käsitteli jo käytössä olevia adsorbentteja sekä uusia tutkimuksia jätemateriaaleista valmistettuihin adsorbentteihin. Adsorption teorian lisäksi työssä perehdyttiin adsorbenttien kehityksen suuntaan 2021-luvulla kestävän kehityksen ja kiertotalouden periaatteiden yleistyessä. Adsorptioon liittyvän kirjallisuuskatsauksen pääpaino adsorbenttien kehityksen tarkastelussa pyrittiin pitämään mahdollisimman uudessa aineistossa.

Ravinnemäärien tarkastelu lietteissä osoitti, että vedenpuhdistuksen ja teollisuuden lietteiden sekä rejektivesien ravinnepitoisuudet ovat korkeita. Kirjallisuusselvityksen perusteella voidaan todeta, että Suomessa tarvittava lannoite määrä olisi osittain tuotettavissa vedenpuhdistuksen sivuvirroista. Työ osoittaa, että yhdyskuntien, teollisuuden ja maatalouden jätevirtojen kokonaisravinnepitoisuuden myötä, lannoitteissa vuosittain tarvittava fosfori määrä voitaisiin kattaa hyödyntämällä jätevirtojen ravinteita neitseellisten raaka-aineiden sijasta. Tämä kuitenkin vaatii tehokkaiden talteenotto menetelmien kehittämistä ja mittavaa tutkimustyötä, jotta ravinteiden talteenottaminen adsorbenteilla olisi hyödyllistä. Ravinnemäärän kartoitus osoitti myös, etteivät lietteet sisällä tarpeeksi tyyppiä kattamaan Suomen maa- ja metsätalouden typpilannoite tarvetta.

Kiertotalouden integroituminen osaksi yhteiskunnan teknisiä ratkaisuja näky lisääntyvässä tarpeessa kehittää tehokkaampia menetelmiä ravinteiden talteenottamiseksi. Kirjallisuuden perusteella voidaan todeta, että lähivuosina on kehitetty entistä tehokkaampia adsorbentteja, jotka mahdollistavat ravinteiden talteenottamisen. Adsorbenttien käytön yleistymisen vaatii kuitenkin huomattavaa parannusta niiden tehokkuudessa ja käytettävyydessä. Adsorbenttien hyödyntäminen osana jätevedenpuhdistusta ei ole täysin ongelmaton. Tutkijat ovat 2000-luvun alkupuolella pyrkineet kehittämään materiaaleja, joilla on mahdollista poistaa erilaisia epäpuhtauksia neste- ja kaasumaisista virtauksista. 2020-luvulla tutkimuksen pääpaino on kääntynyt talteenoton ja kierrätyksen mahdollistavien materiaalien kehittämiseen. Merkittävää on myös tutkijoiden ja eri tahojen pyrkimys käyttää paikallisia materiaaleja, jotka ovat

peräisin esimerkiksi teollisuuden sivuvirroista. Huomioitavaa on kuitenkin adsorptiota koskevien tutkimusten vähäinen määrä verrattuna muita talteenotto menetelmiä käsittelevien tutkimuksien määrään. Adsorbentteja on kirjallisuuden perusteella tutkittu ja testattu lähinnä laboratorio-olosuhteissa, eikä niitä ole laajamittaisesti otettu käyttöön ravinteiden talteenottamiseksi jätevedenpuhdistamoilla.

Kirjallisuuden perusteella biohiili ja sen sovellukset, kuten aktivointi kaliumhydroksidilla, vaikuttavat vakuuttavimmalta materiaalilta ravinteiden talteenottamiseksi tulevaisuudessa. Biohiilen rakenne on erityisen huokoinen ja tulevaisuudessa aktiivihiiilen käyttö voitaisiin korvata biohiilellä. Biohiilen etu on mahdollisuus valmistaa sitä paikallisista ja kierrätysmateriaaleista. Työssä käsitellyssä tutkimuksessa biohiiltä sekoitettiin toiseen adsorbenttiin, jolla ravinteet pystyttiin poistamaan lähes täydellisesti. Tämän perusteella voitaisiin tutkia biohiileen toimintaa sekoittamalla sitä muihin adsorbentteihin tai korvaamalla biohiilellä osa epäekologista adsorbenteista. Mielenkiintoista olisi selvittää mahdollisuutta sekoittaa eri biohiiliadsorbentteja. Kirjallisuuden perusteella biohiilen materiaalina voidaan hyödyntää muun muassa puujätettä. Biohiilen osalta on kuitenkin epäselvää, millaisessa muodossa se hyödynnetään adsorptioprosessin jälkeen ja onko sitä sellaisenaan mahdollista käyttää esimerkiksi maanparannusaineena tai lannoitteena. Myös uudet zeoliitit, polymeeri- ja nanoadsorbentit vaikuttavat tulevaisuudessa yleistyviltä materiaaleilta niiden adsorptiokapasiteetin ansiosta. Näiden osalta on kuitenkin epäselvää, miten adsorbenttien sisältämiä ravinteita voitaisiin hyödyntää.

Koska osaa työssä tarkastelluista adsorbenteista on kuitenkin tutkittu vain laboratorio-olosuhteissa, työhön liittyvä jatkotutkimus tulisi toteuttaa painottuen adsorbenttimateriaalien tehokkuuteen niiden ollessa osa todellista vedenpuhdistusprosessia. Jatkotutkimuksissa olisi myös oleellista perehtyä desorptioon, ravinteiden poistamiseen adsorboivasta kiintoaineesta ja kiintoaineen sisältämän ravinteen jatkokäsittelyyn. Työ ei sisältänyt myöskään adsorbenttien käyttökustannuksien tai hintojen vertailua. Kirjallisuuden perusteella uusimpien ja tehokkaimpien adsorbenttien käytön yleistymistä hidastavat taloudelliset syyt. Voidaan todeta, että kustannusten laskiessa uusien adsorption tekniikoiden ja materiaalien käyttö osana ravinteiden talteenottoa ja vedenpuhdistusta tulee yleistymään.

## 8 YHTEENVETO

Ravinteiden jättäminen kierrättämättä lisää ravinteiden määrää ravinnekierrossa. Muutokset luonnollisessa ravinnekierrossa aiheuttavat ilman- ja vedenlaadun heikkenemistä sekä vaikeuttavat ekosysteemien pysymistä tasapainossa. Ravinteiden kierrättämättömyyden lisäksi lannoitteiden tuottaminen neitseellistä raaka-aineista tuottaa huomattavia päästöjä, jotka myös vaikuttavat ekosysteemeihin negatiivisesti ja lämmittävät ilmastoa. Ravinteista ja lannoitetuotannosta peräisin olevia päästöjä ja ympäristövaikutuksia voitaisiin vähentää kierrättämällä yhdyskuntien toiminnasta syntyvien jätteiden sisältämät ravinteet. Suomessa jätevesilietteistä poistetaan fosforia tehokkaasti, mutta fosforin kierrättäminen ja uudelleenkäyttö on edelleen haasteellista. Typpeä kierrätetään vähemmän kuin fosforia, mutta typen talteenottamisella ja uusiokäytöllä olisi ilmastomuutosta hidastava vaikutus.

Työssä laskettiin lietteiden määrää ja niiden ravinnepitoisuutta Suomessa. Työssä käsiteltiin metsä- ja elintarviketeollisuuden, maatalouden ja yhteiskuntajätevedenpuhdistamoiden lietteitä. Yhdyskuntajätevesilietettä muodostuu vuosittain noin 800 000 tonnia ja se sisältää noin 4 000–5 000 tonnia fosforia ja typpeä. Maatalous tuottaa suurimman osan lietteistä Suomessa, ja maatalouden lietteet ovat myös muita lietteitä ravinnepitoisempia. Lietelantaa muodostuu noin 10 108 000 tonnia vuodessa, josta noin 10 000 tonnia on fosforia ja 40 000 tonnia typpeä. Metsäteollisuuden lietteitä muodostuu vuosittain noin 600 000 tonnia vuodessa. Metsäteollisuuden lietteet sisältävät noin 230 tonnia fosforia ja 2 000 typpeä. Elintarviketeollisuuden vuosittainen jäte ja lietemäärä on noin 68 000, joka sisältää 230 tonnia fosforia ja 2 000 typpeä. Kirjallisuuden ja laskennan perusteella Suomessa syntyvien lietteiden sisältämällä ravinteilla voitaisiin kattaa osittain lannoitetuotannon ravinteiden tarve. Tämä vaatisi tehokasta ravinteiden talteenottamista nestemäisistä virtauksista. Tulevaisuudessa uusien adsorptiomateriaalien kehittymisen ja yleistymisen sekä käyttökustannuksien laskeamisen myötä kyseisillä kiintoaineilla on mahdollista talteenottaa ravinteita tehokkaasti.

Tässä työssä tarkasteltiin ravinteiden talteenottamista adsorbenteilla. Työssä perehdyttiin adsorptiomateriaaleihin ja uusiin kiintoaineisiin, jotka mahdollistavat ravinteiden poiston sijasta niiden talteenottamisen. Kirjallisuuden perusteella on havaittavissa, että tutkijoiden ja yksityisten tahojen tavoitteena on tulevaisuudessa talteenottaa ja kierrättää ravinteita entistä

laajemmassa mittakaavassa. Adsorption merkityksen osana jätevedenpuhdistusta uskotaan kasvavan. Tutkijat pyrkivät käyttämään adsorboivien materiaalien kehittämisessä raaka-aineena erilaisia sivuvirtoja ja jätteitä. Muun muassa biohiiltä voidaan valmistaa puujätteestä. Tulevaisuudessa yleistyviä adsorboivia kiintoaineita ovat biohiili ja nanomateriaalit sekä niiden sovellukset.

## LÄHTEET

Aho Maija, Pursula Tiina, Miller Tea, Kumpulainen Anna, Päällysaho Minna, Kontiokari Venla Kontiokari, Autio Miika, Hillgren Anna, Descombes Laura, Gaia Consulting. 2015. Ravinteiden kierron taloudellinen arvo ja mahdollisuudet suomelle. Helsinki: Sitra. 50 s. Sitran selvityksiä 99. ISBN 978-951-563-937-0.

Alakukku Laura, Jaakkola Antti, Kari Maarit, Kleemola Jouko, Mäntylahti Väinö, Partanen Esa, Peltonen Jari, Puustinen Markku, Savela Pertti, Sipiläinen Timo, Tauriainen Susanna, Yli-Halla Markku. 2009. Ravinteet kasvintuotannossa. Helsinki: ProAgria Keskusten liiton julkaisuja: Tieto tuottamaan 27. 95 s. ISSN 0789-9661

Alam Md Zahangir ja Anwar A.H.M Faisal. 2020. Nutrients Adsorption onto Biochar and Alum Sludge for Treating Stormwater. Journal of Water and Environment Technology, 2020 vol: 18, No.2. Sivunumero julkaisussa 132–146. Saatavissa: doi: 10.2965/jwet.19-077

An Sang-Woo, Jeong Young-Cheol, Cho Hyun-Hee, Park Jae-Woo. 2016. Adsorption of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and E. coli onto Mg<sup>2+</sup>-modified zeolites. Environmental Earth Sciences. 75. Saatavissa: DOI: [10.1007/s12665-016-5476-x](https://doi.org/10.1007/s12665-016-5476-x)

Barnes Geoffrey, Gentle Ian. 2010. Interfacial Science: an introduction. 2. painos. Julkaisupaikka: Yhdysvallat, Oxford University Press Inc., New York. 325 s. ISBN 978-0-19-957118-5.

Berninger Kati. 2018. Ravinteiden kierrätys Suomessa – Koskeeko asia minua?. [verkkojulkaisu]. [viitattu: 2.3.2021]. Saatavissa: [https://www.tyrskyconsulting.fi/wp-content/uploads/2018\\_ravinteiden\\_kierratys\\_suomessa.pdf](https://www.tyrskyconsulting.fi/wp-content/uploads/2018_ravinteiden_kierratys_suomessa.pdf)

Berninger Kati, Pihl Tanja, Kasanen Pirkko, Mikola Anna, Tynkkynen Oras, Vahala Riku. 2017. Jätevesien fosfori hyötykäyttöön –teknologioita ja ohjauskeinoja. Valtioneuvoston kanslia: Sivuja julkaisussa: 70. Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja

62/2017. [verkkojulkaisu]. [viitattu 2.3.2021]. Saatavissa: [https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/80670/62\\_Jatevesienfosforihyotykayttoon\\_30082017.pdf](https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/80670/62_Jatevesienfosforihyotykayttoon_30082017.pdf)

Bonilla-Petriciolet Adrian, Mendoza-Castillo Didilia, Dotto Guilherme, Durán-Valle Carlos. 2019. Adsorption in Water Treatment. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14390-2>

Chen Ye, Cheng Jay J., Creamer Kurt S.. 2007. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 2008 vol: 99. Sivunumero julkaisussa 4044–4064. ISSN 0960-8524. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>.

Dotto Guilherme Luiz, Gonçalves Salau Nina Paula, Piccin Jeferson Steffanello, Sant'Anna Cadaval Jr. Tito Roberto, Almeida de Pinto Luiz Antonio. (2017) Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D., Reynel-Ávila H. (eds) *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer, Cham. Saatavissa: [https://doi.org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1007/978-3-319-58136-1\\_3](https://doi.org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1007/978-3-319-58136-1_3)

Erisman J.W., ID, Allison Leach, Albert Bleeker, ID, Brooke Atwell, Lia Cattaneo and James Galloway. 2018. An Integrated Approach to a Nitrogen Use Efficiency (NUE) Indicator for the Food Production–Consumption Chain. [artikkeli]. [viitattu: 11.2.2021]. Saatavissa: doi: [10.3390/su10040925](https://doi.org/10.3390/su10040925)

Gong Huabo, Tan Zhongxin, Zhang Limei, Huang Qiaoyun. 2019. Preparation of biochar with high absorbability and its nutrient adsorption–desorption behaviour. [tieteellinen artikkeli]. *Science of The Total Environment*, 2019 vol: 694. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133728>

Hanna Kyllönen, Juha Heikkinen, Lotta Sorsamäki, HanneWikberg, Tommi Kaartinen, Antti Grönroos ja Mona Arnold. 2017. Resurssikontti: tuotteita jätevedestä. Tutkimusraportti VTT-R06478-17. [viitattu: 12.5.2021]. Saatavissa:

[https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahU-KEwi11tgogsT-wAhWR\\_ioKHURkD1sQFjAAegQIBhAD&url=https%3A%2F%2Fwww.ym.fi%2Fdownload%2Fname%2F%257B9BFA60F5-DAE1-4894-A11A-439816D36AAB%257D%2F134474&usg=AOvVaw2r9VeMitg2HWXLIUK9lMHz](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahU-KEwi11tgogsT-wAhWR_ioKHURkD1sQFjAAegQIBhAD&url=https%3A%2F%2Fwww.ym.fi%2Fdownload%2Fname%2F%257B9BFA60F5-DAE1-4894-A11A-439816D36AAB%257D%2F134474&usg=AOvVaw2r9VeMitg2HWXLIUK9lMHz)

Helsingin Seudun Ympäristöpalvelu. 2021. Lietehiilihanke. [verkkosivu]. [viitattu: 3.3.2021]. Saatavissa: <https://www.hsy.fi/lieteihiilihanke/>

Hellsten Hanna Kaisa. 2020. Sedimentin fosfori rehevöittää kauan. Natura nro 2/2020. [verkkodokumentti]. [viitattu: 29.3.2020]. Saatavissa: <http://www.naturalehti.fi/2020/05/08/sedimentin-fosfori-rehevoittaa-kauan/>

Hyvärinen Pauli. 2017. Miten rejektivedet kannattaa käsitellä?. [artikkeli]. Helsinki: Veolia Water Technologies. [viitattu: 1.10.2020]. Saatavissa: <https://vesiteknologia.com/2017/03/09/miten-rejektivedet-kannattaa-kasitella/>

Hossain Nazia, Bhuiyan Muhammed, Pramanik Biplob, Sabzoi Nizamuddin, Griffin Greg. 2020. Waste Materials for Wastewater Treatment and Waste Adsorbents for Biofuel and Cement Supplement Applications: A Critical Review. Journal of Cleaner Production. 255(1):120261. Saatavissa: doi: [10.1016/j.jclepro.2020.120261](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120261)

Hsu Derlin, Lu Changyi, Pang Tairan, Wang Yuanpeng, Wang Guanhua. 2019. Adsorption of Ammonium Nitrogen from Aqueous Solution on Chemically Activated Biochar Prepared from Sorghum Distillers Grain. Applied Sciences. 9. 5249. 10.3390/app9235249. Saatavissa: doi: [10.3390/app9235249](https://doi.org/10.3390/app9235249)

Jaarinen Soili, Niiranen Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. painos. Helsinki: Edita Publishing Oy. 223 s. ISBN 951-37-44450.

Kaila Leena, Meriläinen Pekka, Ojala Päivi, Pihko Petri. 2011. Reaktio 5 reaktiot ja tasapaino. 1–2. painos. Sanoma Pro Oy. 184 s. ISBN 978-951-26-5468-0.



Kangas Ari. 2019. Jäteveden ravinteet puhtaasti kiertoon. BioTalous. [verkkajulkaisu]. [viitattu: 8.4.2021]. Saatavissa: <https://www.biotalous.fi/jateveden-ravinteet-puhtaasti-kiertoon/>

Karttunen Erkki. 2004. RIL 124-2 Vesihuolto II. Helsinki: Suomen Rakennusinsinörien Liitto RIL ry. 684 s. ISBN 951-758-438-5.

Kaljunen Juho. 2018. NPHarvest – Typen talteenotto rektivedestä – uusi energiatehokas teknologia. [verkkajulkaisu]. Espoo: Aalto University School of Engineering. [viitattu: 1.10.2020]. Saatavissa: [https://www.aalto.fi/sites/g/files/flghsv161/files/2018-10/vesihuoltopaivat\\_2017.pdf](https://www.aalto.fi/sites/g/files/flghsv161/files/2018-10/vesihuoltopaivat_2017.pdf)

Kasvi Arno, Laine Simo. 2008. Arnon keittiökasvit. Helsinki: kustannusosakeyhtiö Tammi. 247 s. ISBN 978-951-31-4256-6.

Kinnunen Riikka ja Pirkkamaa Juha. 2020. Lainsäädäntö ja rahoitusorganisaatioiden jätteen, lietteiden ja sivutuotteiden peltoikäytön hyödyntämisessä-selvitys. Winto Better World Oy. [verkkodokumentti]. [viitattu: 21.5.2020.] Saatavissa: [https://biokierto.fi/wp-content/uploads/2020/10/Raportti-2.10.2020\\_FINAL.pdf](https://biokierto.fi/wp-content/uploads/2020/10/Raportti-2.10.2020_FINAL.pdf)

Korhonen Marja-Riitta, Pitkänen Kati, Niemistö Johanna. 2018. Selvitys orgaanisen jätteen kaatopaikkakiellon vaikutuksista. Ympäristöministeriö: Suomen ympäristö 3/2018. 108 s. ISBN 978-952-11-4800-2.

Kyriakou Vasileios, Garagounis Ioannis, Vourros Anastasios, Velileiou Eirini, Stoukides Michael. 2020. An Electrochemical Haber-Bosch Process. [tieteellinen artikkeli]. Joule 4 (1). Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.10.006>

Laari Arto. 2020. Yksikköoperaatioiden mitoitus. Luentomoniste 1. osa. Moodle: Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT. 150 s.

Lahti Kimmo ja Rönkä Antti. 2006. *Biologia. Ympäristöekologia*. Helsinki: WSOY oppimateriaalit. 159 s. ISBN: 951-26-2742-6.

Laitinen Jyrki, Nieminen Jenni, Saarinen Risto, Toivikko Saijariina. 2014. *Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot*. [verkkodokumentti] Julkaisupaikka: Helsinki, Ympäristöministeriö/ [viitattu: 30.9.2020]. Saatavissa: [https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/43199/SY\\_3\\_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/43199/SY_3_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Laitinen Jyrki, Alhola Katariina, Manninen Kaisa, Säylä Jonne. 2014. *Puhdistamolietteen ja biojätteen käsittely ravinteita kierrättäen*. [verkkodokumentti]. Helsinki: Suomen ympäristökeskus SYKE. 80 s. [viitattu: 2.10.2020]. Saatavissa: <https://www.syke.fi/download/none/%7B75C943EE-6205-42AA-B130-1105133D5FFF%7D/105713>

Latvala Markus. 2009. *Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT): Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä*. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. 114 s. Suomen ympäristö 24/2009. ISBN 978-952-11-3498-2.

Lehtoranta Suvi, Malila Riikka, Fjäder Päivi, Laukka Vuokko, Mustajoki Jyri, Äystö Lauri. 2021. *Jätevesien ravinteet kiertoon turvallisesti ja tehokkaasti*. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. 88 s. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 18/2021. ISBN: 978-952-11-5390-7.

Lintinen Panu. 2015. *Selvitys Suomen fosforipotentialista*. Geologian tutkimuskeskus. GTK arkistoraportti. Sivuja julkaisussa: 49 s. [tutkimusraportti]. Saatavissa: [https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/17\\_2015.pdf](https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/17_2015.pdf)

Lohiniva Elina, Mäkinen Tuula ja Sipilä Kai. 2001. *Lietteiden käsittely. Uudet ja käytössä olevat tekniikat*. Espoo: Otamedia Oy. VTT:n tiedotteita 2081. 160 s. ISBN 951-38-5795-6.

Luostarinen Sari, Logrén Johanna, Grönroos Juha, Lehtonen Heikki, Paavola Teija, Rankinen Katri, Rintala Jukka, Salo Tapio, Ylivainio Kari, Järvenpää Markku. 2011. *Lannan kestävä hyödyntäminen: HYÖTYLANTA-tutkimusohjelman loppuraportti*. Jokioinen: Maa- ja

elintarviketeollisuuden tutkimuskeskus. Saatavissa: [www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti21.pdf](http://www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti21.pdf)

Marttinen Sanna, Venelampi Olli, Iho Antti, Koikkalainen Kauko, Lehtonen Eeva, Luostarinen Sari, Rasa Kimmo, Sarvi Minna, Tampio Elina, Turtola Eila, Ylivainio Kari, Grönroos Juha, Kauppila Jussi, Koskiaho Jari, Valve Helena, Laine-Ylijoki Jutta, Lantto Raija, Oasmaa Anja, zu Castell-Rüdenhausen Malin. 2017. Kohti ravinteiden kierrätyksen läpimurtoa. Helsinki: Luonnonvarakeskus. Saatavissa: [https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/540214/luke-luobio\\_45\\_2017.pdf?sequence=12&isAllowed=y](https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/540214/luke-luobio_45_2017.pdf?sequence=12&isAllowed=y)

Marrakchi F., Ahmed M.J., Khanday W.A., Asif M., Hameed B.H. 2017. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. [tieteellinen artikkeli]. International Journal of Biological Macromolecules. 2017 vol: 98. Sivunumero julkaisussa 233–239. ISSN 0141-8130. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.119>

Metsäteollisuus ry. 2017. Metsäteollisuuden ympäristötilastot vuodelta 2016. [verkkodokumentti]. [viitattu: 23.2.2021]. Saatavissa: [https://global-uploads.webflow.com/5f44f62ce4d302179b465b3a/5faeafca31cb563eff347028\\_Mt.Ymp\\_til\\_2016.pdf](https://global-uploads.webflow.com/5f44f62ce4d302179b465b3a/5faeafca31cb563eff347028_Mt.Ymp_til_2016.pdf)

Motiva. 2018. Energiatehokas lietteen kuivaus. [verkkodokumentti]. [viitattu: 1.10.2020]. Saatavissa: [https://www.motiva.fi/files/13594/ENERGIATEHOKAS\\_LIETTEEN\\_KUIVAUS.pdf](https://www.motiva.fi/files/13594/ENERGIATEHOKAS_LIETTEEN_KUIVAUS.pdf)

Mykkänen Eeli, Paavola Teija. 2016. Jätevesien talteenotto ja hyödyntäminen kierrätysravinteena KierroTyyppi- hanke. [verkkodokumentti]. Espoo: Gasum Oy. [viitattu: 30.9.2020]. Saatavissa: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahU-KEwjTm4qh-pDsAhXososKHbE7DBwQFjAAegQIBhAB&url=https%3A%2F%2Fwww.ym.fi%2Fdown>

[nload%2Fname%2F%257BC3D3E1F8-7C8C-4DBA-B4A4-1706299FF095%257D%2F126096&usg=AOvVaw0r7I83cXgUI7tbMm5bh35l](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2)

Marttinen Sanna, Venelampi Olli, Iho Antti, Koikkalainen Kauko, Lehto Eeva Lehtonen, Luostarinen Sari, Rasa Kimmo, Sarvi Minna, Tampio Elina, Turtola Eila, Ylivainio Kari, Grönroos Juha, Kauppila Jussi, Koskiahho Jari, Valve Helen, Laine-Ylijoki Jutta, Lantto Raija, Oasmaa Anja, zu Castell-Rüdenhausen Malin. 2017. Nykytila ja suositukset ohjauskeinojen kehittämiseksi. Luonnonvarakeskus: Helsinki. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 45/2017. 46 s. ISBN: 978-952-326-437-3.

Ojanen Pekka. 2001. Sellu- ja paperitehtaiden lietteiden käsittely ja hyötykäyttö sekä niitä rajoittavat tekijät. Kouvola: Kaakkois-Suomen ympäristökeskus. [viitattu: 23.3.2021]. Saatavissa: <https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/113719/AY223%20Sellu-%20ja%20paperitehtaiden%20lietteiden%20k%C3%A4sittely%20ja%20hy%C3%B6tyk%C3%A4ytt%C3%B6%20sek%C3%A4%20niit%C3%A4%20rajoittavat%20tekij%C3%A4t.pdf?sequence=2&isAllowed=y>

Olasehinde Emmanuel Folorunso ja Abegunde Segun Michael. 2019. Preparation and characterization of a new adsorbent from raphiataedigeraseed. [tieteellinen artikkeli]. Research on Engineering Structures & Materials. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.17515/resm2019.139ma0713>

Paasonen-Kivekäs Maija, Peltomaa Rauno, Vakkilainen Pertti, Äijö Helena. 2016. Maanvesi- ja ravinnetalous. Salaojayhdistys ry. [verkkodokumentti]. [viitattu: 11.2.2020]. Saatavissa: [https://salaojayhdistys.fi/wp-content/uploads/2016/05/web\\_maanvesijaravinnetalous\\_B5\\_2016.pdf](https://salaojayhdistys.fi/wp-content/uploads/2016/05/web_maanvesijaravinnetalous_B5_2016.pdf)

Piccin J.S., Cadaval T.R.S., de Pinto L.A.A., Dotto G.L. 2017. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D., Reynel-Ávila H. (eds) Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Springer, Cham. Saatavissa: [https://doi-org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1007/978-3-319-58136-1\\_2](https://doi-org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1007/978-3-319-58136-1_2)

Pihkala Juhani. 2007. Prosessitekniiikan yksikköprosessit. 3. painos. Helsinki: Hakapaino Oy. 120 s. ISBN 952-13-1820-1.

Pulkkinen Matti. 2010. Aktiivihiilen aktivointi, regenerointi ja käyttö. Opinnäytetyö. Keski-pohjanmaan ammattikorkeakoulu, kemiantekniikan koulutusohjelma. Kokkola. 42 s.  
[https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/24820/Matti\\_Pulkkinen.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/24820/Matti_Pulkkinen.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Pöyry Environment Oy. 2017. Lietteenkäsittelyn nykytila Suomessa ja käsittelymenetelmien kilpailukyky -selvitys. Helsinki: Suomen itsenäisyyden juhlarahasto. 52 s. ISBN 978-951-563-597-6.

Reijnders Lucas. 2014. Phosphorus resources, their depletion and conservation. Resources, Conservation and Recycling. 2014 vol: 93. Sivunumero julkaisussa 32–49. ISSN 0921-3449. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344914001967>

Service Robert. 2019. New reactor could halve carbon dioxide emissions from ammonia production. American Association for the Advancement of Science (AAAS). [verkkodokumentti]. [viitattu: 11.2.2020]. Saatavissa: doi:10.1126/science.aba1262

Shinde Pankaj A., Ukarde Tejas M., Gogate Parag R., Pawar Hitesh S. 2020. An integrated approach of adsorption and membrane separation for treatment of sewage water and resource recovery. [tieteellinen artikkeli]. Journal of Water Process Engineering. 2020 vol: 40. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101795>

Sinha Ray, Suprakas & Gusain, Rashi & Kumar, Neeraj. 2020. Adsorption in the context of water purification. Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification Fundamentals and Applications Micro and Nano Technologies. Sivunumero julkaisussa 67–100. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821959-1.00004-0>

Singhal Anupam, Gupta Rajiv, Singn Arun. 2019. Sustainable Bio-Adsorbent for Treatment of Nitrate, Fluoride and TDS in Groundwater. [tieteellinen artikkeli]. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry. 2019 vol:1. Sivunumero julkaisussa 1–11. Saatavissa: <https://doi.org/10.9734/irjpac/2019/v19i130102>

Säylä Jonne. 2015. Yhdyskuntien jätevesien puhdistus 2013. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 34/2015. 33 s. Saatavissa: [https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/158957/SYKEra\\_34\\_2015.pdf?sequence=1](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/158957/SYKEra_34_2015.pdf?sequence=1)

Säylä Jonne ja Vilpas Riikka. 2015 Yhdyskuntien jätevesien puhdistus 2010. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 21/2012. 30 s. Saatavissa: [https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/39681/SYKEra\\_21\\_2012.pdf?sequence=1](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/39681/SYKEra_21_2012.pdf?sequence=1)

Vanhanen Matti, Marttinen Sanna, Numminen Samu, Jaakkola Mikko, Karhunen Anni, Suomela Janne, Paavilainen Pekka, Lammila Jyrki. 2011. Suomesta ravinteiden kierrätyksen mallimaa. Työryhmämuistio. ISBN 978-952-453-649-3.

Vilpanen Maija, Toivikko Saijariina. 2017. Yhdyskuntalietteen käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus. Helsinki: Suomen Vesilaitosyhdistys ry: Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 46. ISBN 978-952-6697-35-2.

Wang Yuguo, Ercan Cemal, Hashim Mohammed, Othman Rashid. 2013. Adsorption Of Methane and Nitrogen on Activated carbons: Numerical Derivation of Nitrogen Adsorption Affinity Coefficient. [artikkeli]. Dhahran Saudi Arabia: Research & Development Center/Saudi Arabia Oil Company. [viitattu: 21.9.2020]. Saatavissa: [https://www.researchgate.net/publication/279744404\\_Methane\\_and\\_nitrogen\\_adsorption\\_on\\_activated\\_carbons\\_-\\_numerical\\_derivation\\_of\\_adsorption\\_affinity\\_coefficient](https://www.researchgate.net/publication/279744404_Methane_and_nitrogen_adsorption_on_activated_carbons_-_numerical_derivation_of_adsorption_affinity_coefficient)

Weibpflog Janek, Gründel Alexander, Vehlow David, Steinbach Christine, Müller Martin, Boldt Regine, Schwarz Simona, Schwarz Dana. 2020. Solubility and selectivity effects of the anion on the adsorption of different heavy metal ions onto Chitosan. [artikkeli]. Dresden,

Saksa: Leibniz- Institut für Polymerforschung Dresden e. V. [viitattu: 21.9.2020]. Saatavissa: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/11/2482> <https://doi.org/10.3390/molecules25112482>

Widiastuti Nurul, Wu Hongwei, Ang Ha Ming, Zhang Dongke. 2011. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. [tieteellinen artikkeli]. *Desalination*, 2011 vol: 277. Sivunumero julkaisussa 15–23. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.030>

You Xialei, Valderrama César, Cortina José Luis. 2018. Nutrients recovery from treated secondary mainstream in an urban wastewater treatment plant: A financial assessment case study. [tieteellinen artikkeli]. *Science of the Total Environment*, 2019 vol: 656. Sivunumero julkaisussa 902–909. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.420>