

Fosforin uutto lentotuhkasta

Kandidaatintutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Analyttisen kemian osasto

20.3.2016

Lauri Nieminen

Tiivistelmä

Tämän kandidaatin tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään fosforia. Osiossa kerrotaan fosforin tarpeellisuudesta, fosforiesiintymistä ja sen luonnollisesta kierrosta sekä ihmisen vaikutuksesta fosforin luonnolliseen kiertoon. Tekstissä esitellään nykyisin käytössä olevia menetelmiä fosforin kierrättämiseksi ja mahdollisia keinoja tehostaa fosforin talteenottoa ja kierrätystä. Lisäksi kerrotaan polttolaitosten tuhkasta ja sen potentiaalista fosforilähteeksi.

Tutkielman kokeellisessa osassa esitellään kaksi menetelmää, joista toisella määritettiin kokonaisfosforipitoisuus lentotuhkanäytteissä ja toisella pyrittiin löytämään optimiolosuhteet fosforin uuttamiseksi lentotuhkasta happoa ja ultraäänihajotusta käyttäen. Tutkimuksessa vertaillaan neljää eri happoa (vetykloridi, rikkihappo, sitruunahappo ja glutaarihappo) eri pitoisuuksilla, neste-kiinteä-suhteilla ja hajotusajoilla. Menetelmillä käsiteltyjen näytteen fosforipitoisuudet määritettiin induktiivisesti kytketyn plasman - optisella emissiospektrometrilla (ICP-OES).

Kokonaisfosforipitoisuus tutkituissa lentotuhkan hienoksi seulotuissa näytteissä oli $16\,600 \pm 400 \text{ mg/kg}_{\text{tuhka}}$ ja seulomattomissa näytteissä $10\,800 \pm 300 \text{ mg/kg}_{\text{tuhka}}$. Vetykloridilla ja rikkihapolla uutoissa päästiin parhaimmillaan yli 100 % saantoihin, kun taas sitruuna- ja glutaarihapolla uutoissa saannot jäivät alle 10 %, eikä niiden katsottu soveltuvan hyvin fosforin uuttoon lentotuhkasta.

Esipuhe

Tämä kandidaatin tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolle keväällä 2017. Tutkinnon kirjallista osaa koskevasta ohjauksesta vastasi Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian dosentti Ari Väisänen ja kokeellista osaa koskevasta ohjauksesta vastasi tohtoriopiskelija Roshan Budhathoki yhdessä dosentti Väisäsen kanssa.

Tutkittu kirjallisuus etsittiin käyttäen internet-hakukoneita tieteellisissä tietokannoissa kuten SciFinder ja Google Scholar. Tiedonhaun apuna käytettiin myös aihetta sivuavia pro gradu –tutkielmia.

Työn kokeellinen osa suoritettiin Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla kesällä 2016.

Tahdon kiittää Ari Väisästä ja Roshan Budhathokia erinomaisesta opastuksesta ja suuresta kärsivällisyydestä tutkielmani ohjauksessa. Lisäksi osoitan kiitokset rakkaille opiskelijatovereilleni, joilta olen saanut tukea ja apua aina tarvittaessa.

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä	i
Esipuhe.....	ii
SISÄLLYSLUETTELO.....	iii
KIRJALLINEN OSA	1
1. Johdanto.....	1
2. Fosfori.....	1
2.1. Fosforivarannot	2
2.2. Fosforilannoitteet.....	4
2.3. Vaihtoehtoiset fosforin lähteet	5
3. Tuhka	6
3.1. Tuhkan luokittelu	6
3.1.1. Arinapoltto	6
3.1.2. Leijupetipolttto.....	7
4. Fosforin erotus- ja talteenottomenetelmiä	8
4.1. Kemiallinen saostus.....	8
4.2. Biologinen erotus	9
4.3. Kiteytys	9
4.4. Märkäkemialliset menetelmät	9
4.5. Termokemialliset menetelmät	10
KOKEELLINEN OSA.....	11
5. Fosforin uutto lentotuhkasta	11
5.1. Menetelmä 1 — Kokonaisalkuainemääritys	11
5.2. Menetelmä 2 — Fosforin uuton optimointi.....	11
5.3. Käytetyt reagenssit ja mittausparametrit	12
5.4. Standardien valmistus.....	14
5.5. Alkuaineiden kokonaispitoisuuksien määrittäminen	16
5.6. Vetykloridiuutto	16
5.7. Rikkihappouutto	17
5.8. Sitruunahappouutto	18
5.9. Glutaarihappouutto	19
6. Tulokset	19
6.1. Vetykloridiuutto	20
6.2. Rikkihappouutto	20

6.3.	Raskasmetallit vetykloridi- ja rikkihappouutoissa	21
6.4.	Sitruuna- ja glutaarihapolla uutto	22
7.	Yhteenveto	22
7.1.	Parhaat olosuhteet fosforin uuttamiseksi.....	22
7.2.	Raskasmetallien vaikutus tuhkan lannoitekäyttöön.....	22
7.3.	Jatkotutkimukset.....	23
8.	Kirjallisuusluettelo.....	24

KIRJALLINEN OSA

1. Johdanto

Fosfori on ensiarvoisen tärkeä alkuaine lannoitteissa, jotka mahdollistavat maapallon yhä kasvavan väestön ruokkimisen. Fosforin nykyinen tuotanto perustuu kaivannaisfosforin louhintaan, mikä on pitkällä aikavälillä kestämaton keino tuottaa elintärkeää alkuainetta teollisuuden tarpeisiin. Tämän vuoksi fosforin kierrätys muista lähteistä on viime vuosina alkanut herättää kasvavaa kiinnostusta. Polttolaitoksissa syntyvä tuhka on yksi potentiaalinen fosforin lähde, mutta menetelmiä fosforin erottamiseksi tuhkasta on tutkittu vähän. Siksi fosforin uutto tuhkasta on kiinnostava ja ajankohtainen tutkimuskohde.

Työn kirjallisessa osassa kerrotaan fosforiteollisuuden nykytilasta ja tulevaisuudennäkymistä. Lisäksi käsitellään tuhkan muodostusta erilaisissa polttolaitoksissa ja lopuksi esitellään lyhyesti menetelmiä, joilla fosforia on mahdollista kerätä talteen jätevesistä, jätevesien lietteistä ja lietteen tuhkasta. Kokeellisessa osassa esitellään tutkittu uuttomenetelmä, jolla fosforia pyrittiin erottamaan lentotuhkasta eri happoja käyttäen.

2. Fosfori

Fosfori on elintärkeä alkuaine ja korvaamaton rakenneosia esimerkiksi DNA:ssa, solujen metabolian mahdollistavassa adenosinitrifosfaatissa (ATP), solukalvoissa, sekä luissa ja hampaissa. Fosforia tarvitaan myös kasvien fotosynteesiin, jossa organismit muuntavat aurinkoenergiaa ja hiilidioksidia orgaanisiksi tuotteiksi.

Ihminen saa tarvitsemansa fosforin ravinnosta ja kasvit maaperästä. Viljelysmailla fosforin määrä maaperässä on kuitenkin usein riittämätön runsaan sadon tuottamiseksi, tai fosfori on muodossa, jossa kasvit eivät kykene sitä hyödyntämään. Tämän vuoksi viljelysmaita lannoitetaan. Nykyisten lannoitteiden fosforista valtaosa (n. 85 %) on peräisin louhitusta fosfaattikivestä, jota on maaperässä rajallisesti ja joka on uusiutumaton luonnonvara.¹

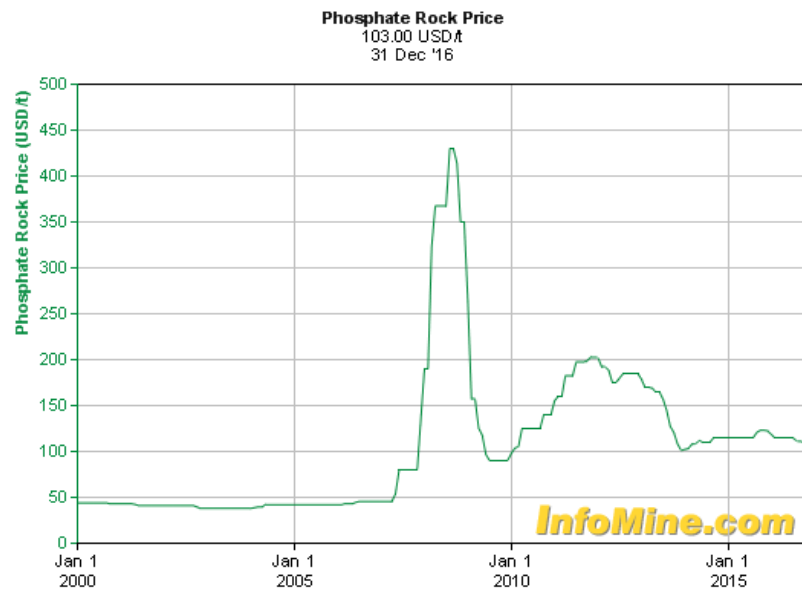
Luonnollisessa fosforin kierrossa mineralisaatio, rapautuminen, eroosio ja valunta siirtävät liukoista ja hiukkasmaista fosforia maaperästä meriin, missä se vajoaa pohjan sedimentteihin. Sedimenteistä epäorgaaninen fosfori kulkeutuu hitaasti mannerlaattojen geologisen kierron saattamana takaisin maan pintakerrokseen. Tähän kiertoon kuluu aikaa 10–100 miljoonaa vuotta, eli ihmisen aikaskaalassa kerran mereen kulkeutunut fosfori on menetetty iäksi.²

Ihmisen vaikutus fosforin luonnolliseen kiertoon näkyy metsien ja ruohoalueiden kiihtyneenä eroosiona ja valuntana, orgaanisen jätteen kierrätyksenä maanviljelyssä, ihmisen tuottamana jätteenä ja kaupunkien jätevesinä, sekä fosfaattikiven louhintana

lannoitteisiin.² Ihmisen toiminnan seurauksena liuennutta fosforia kulkeutuu maalta valtameriin 4–6 miljoonaa tonnia vuosittain. Määrä on kaksinkertainen verrattuna luonnolliseen kiertoon.^{2,3} Vesistöissä pienikin ylimäärä fosforia aiheuttaa rehevöitymistä, jonka haitat voivat vaihdella veden epämiellyttävästä hajusta ja mausta hajoavien leväkukintojen vapauttamien, ihmiselle myrkyllisten neuro- ja hepatotoksiinien muodostumiseen.²

2.1. Fosforivarannot

Huoli maailman fosforivarantojen riittävydestä heräsi vuonna 2008, kun fosfaattikiven markkinahinta nousi hetkellisesti yli 900 %. Myöhemmässä selvityksessä kävi ilmi, etteivät hinnan vaihtelut olleet suoria merkkejä fyysisestä fosforipulasta, vaan seurausta lukuisista muista tekijöistä, kuten kysynnän kasvusta, pitkästä kapasiteetinkasvatusajasta, sekä mahdollisesti oligopolistisesta markkinarakenteesta.⁴ Hinnan nousu sai kuitenkin herätettyä suuren yleisön huomion ja aktivoi tutkijoita selvittämään fosfaattikivivarantojen laajuutta. Kuvassa 1 on esitetty fosforin hinnan muutos viimeisen 17 vuoden ajalta.



Kuva 1. Fosforin hinnan muutos yhdysvaltain dollareina esitettynä.⁵

On hyvä aluksi tehdä selväksi ero *mineraalivarojen* ja *-varantojen* välillä. Varat tarkoittavat esiintymiä, jotka täyttävät tietyt vähimmäisvaatimukset koskien laatuluokitusta, laatua, tiheyttä sekä syvyyttä. Esiintymien täytyy myös olla määrityshetkellä taloudellisesti hyödynnettävissä. Varannot taas kattavat kaiken laatuiset esiintymät, jotka eivät välttämättä vielä määrityshetkellä ole taloudellisia louhia. Varannot sisältävät myös fosfaatin epäpuhtauksia, kuten raskasmetalleja. Varannot pitävät sisällään varat.

Yhdysvaltain geologian tutkimuskeskus (United States Geological Survey, USGS) on globaalien fosforivarantojen suhteen ainoa julkinen tietolähde. USGS on tehnyt vuosittain katsauksia eri mineraaleista koskien niiden tuotantoa, varantoja, käyttökohteita, kierrätystä, kehitysnäkymiä jne. Viimeisimmässä katsauksessaan USGS arvioi maailman fosforivarantojen olevan yli 300 miljardia tonnia.⁶

Useita arvioita fosfaattikiven riittävydestä on annettu ja ne vaihtelevat kymmenistä vuosista satoihin vuosiin. Esimerkiksi Heckenmüllerin arviossa⁴ nykyiset hyödyntämiskelpoiset varat (67 Gt) riittävät tämänhetkisellä kulutustahdilla noin 340 vuodeksi. Smil puolestaan arvioi globaalien fosforivarojen riittävän 80 vuodeksi ja arvioitujen kokonaisvarantojen riittävän 250 vuodeksi.² Smit sen sijaan arvioi raportissaan¹, että väestönkasvun, muuttuvan ruokavalion ja lisääntyvän biopolttoaineiden valmistuksen seurauksena tunnetut hyödynniskelpoiset fosforivarannot ehtyvät 170 vuodessa ja että tämänhetkiset varat riittävät vain 75 vuodeksi.

Fosforin riittävyyden lisäksi huolta herättää sen geologinen jakautuminen maapallolla. Fosfaattikiven varat ja varannot ovat painottuneet voimakkaasti vain muutaman maan alueelle. Kiina, Yhdysvallat, Marokko ja Venäjä yhdessä tuottivat vuonna 2013 lähes 75 % maailman fosfaattikivestä. Marokolla yksin on hallussa 74 % arvioiduista fosfaattikivivaroista.⁴ Tästä seuraa, että iso osa maailmaa – kuten Eurooppa, Intia ja Australia – on lähes täysin riippuvainen fosforin tuonnista.¹ EU:n riippuvuus fosforin tuonnista oli vuonna 2011 noin 92 %.⁷

Fosfaattikiven louhinnassa kaivosyhtiöt louhivat ensin helpoiten saatavilla olevat ja puhtaimmat varat. Tästä syystä jäljelle jääneiden varantojen laatu heikentyy ja louhittu fosfaattikivi sisältää yhä enemmän epäpuhtauksia, kuten alumiinia, rautaa, magnesiumia, kadmiumia ja urania.^{1,4} Näiden poistaminen on haastavaa ja lisää fosfaattikiven käsittelyn kustannuksia tuottaen samalla haitallista jätettä. Smil ilmaisee artikkelissaan² fosfaattivarantojen laadun heikkenemisen olevan tällä hetkellä suurempi uhka kuin varantojen ehtyminen.

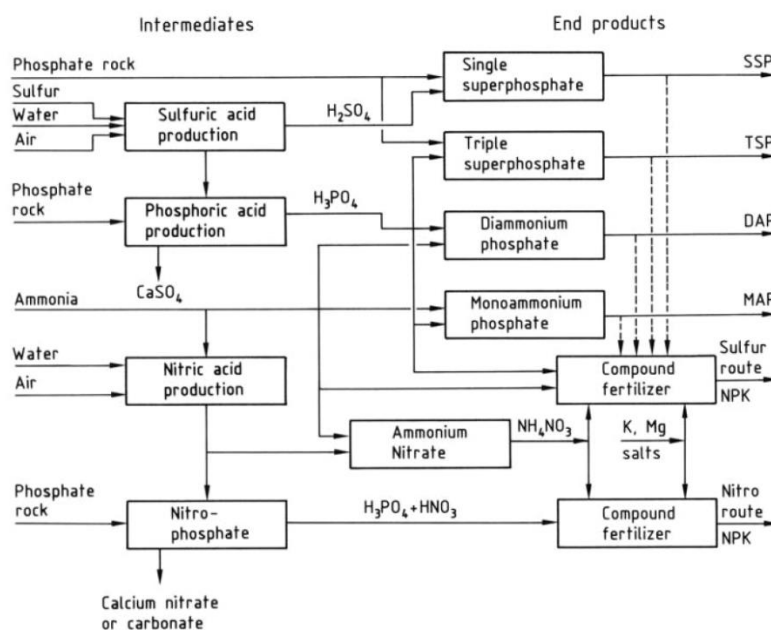
Hallitseva fosforintuottotapa on niin kutsuttu ”märkäprosessi”, jossa fosfaattikivi (pääasiassa kalsiumfosfaatti eri muodoissaan) reagoi rikkihapon kanssa tuottaen epäpuhdasta fosforihappoa ja jätteenä fosfokipsiä, joka tavallisesti toimitetaan kaatopaikoille tai meriin. Tuotettua fosforihappoa käsitellään riippuen käyttökohteesta. Lannoituskäyttöön fosforihappo saadaan muuntamalla fosfori liukoisempaan muotoon. Lannoitteiden valmistusprosessissa fosforihapon epäpuhtauksia – kuten raskasmetalleja, arseenia ja fluorideja – ei kuitenkaan juuri poisteta, vaan ne kulkeutuvat lannoitteen mukana viljelysmaahan.⁸

Fosforin teollisia sovelluksia on laajalti eri markkinoilla, kuten vedenkäsittelyssä, pesuaineissa, palonsuoja-aineissa, korroosionestoaineissa, maaleissa, elintarvikkeissa, sekä lääkkeissä. Näissä käyttökohteissa fosforin laatuvaatimukset ovat paljon lannoitteita korkeammat ja epäpuhtauksista poistetaan tyypillisesti yli 99 %. Ruuan suhteen vaatimukset ovat tätäkin korkeammat.⁸

Morsen mukaan fosfaattikivivarantojen ehtymistä kiireisempi ongelma ovat juuri fosforin alkutuotannossa syntyvä, kaatopaikoille tai meriin kulkeutuva jäte, sekä malmin puhdistusprosesseissa syntyvän jätevirran epäpuhtaudet yhdessä lannoitteiden mukana maahan päätyvien epäpuhtauksien kanssa.⁸

2.2. Fosforilannoitteet

Kuvassa 2 on esitetty kaavio yleisimmin käytettyjen fosforilannoitteiden valmistusreiteistä. Fosfaattikivestä tuotetaan teollisesti monia lannoitteita, joista merkittävimpiä ovat *superfosfaatit*, *ammoniumfosfaatit*, sekä *seoslannoitteet* (compound fertilizers). *Superfosfaatteja* tuotetaan käsittelemällä jauhettua fosfaattikiveä rikki- tai fosforihapolla, jolloin saadaan käytetystä haposta riippuen joko superfosfaattia (single superphosphate, SSP) tai kaksoissuperfosfaattia (triple superphosphate, TSP). Molemmissa lannoitteissa fosfori esiintyy monokalsiumfosfaattina ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), mutta SSP:n valmistuksessa käytettävästä rikkihaposta johtuen reaktion sivutuotteena syntyvän kalsiumsulfaatin määrä voi olla jopa 50 % lopputuotteesta. TSP:n valmistuksessa käytettävän fosforihapon ansiosta tuotteen monokalsiumfosfaattipitoisuus on korkeampi, eikä kalsiumsulfaattia synny. *Ammoniumfosfaateissa* fosfori on yleisimmin joko monoammoniumfosfaattina (MAP, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) tai diammoniumfosfaattina (DAP, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). *Seoslannoitteissa* fosfori esiintyy yleisimmin eri suhteilla joko typen kanssa NP-lannoitteena tai typen ja kaliumin kanssa NPK-lannoitteena. Seoslannoitteet voivat sisältää myös jonkin verran magnesiumia ja hivenaineita. Näiden lannoitteiden lisäksi fosfaattikiveä käytetään lannoitteena myös sellaisenaan. Fosfaattikiven suora lannoitekäyttö kattoi vuonna 1989 noin 3,5 % fosfaattilannoitteiden kokonaiskulutuksesta.⁹



Kuva 2. Pääasiallisten fosforilannoitteiden valmistusreitit.⁹

Fosfori esiintyy lannoitteissa ortofosfaattina (PO_4^{3-}), mutta sen määrä ilmaistaan usein fosforipentoksidina (P_2O_5). Muuntosuhde alkuainefosforin ja fosforipentoksidin välillä on

$$P = 0,436 \times \text{P}_2\text{O}_5. \quad (1)$$

Vuonna 1989 maailman fosforilannoitteiden tuotanto oli 38,6 Mt P_2O_5 , mikä tekee alkuainefosforiksi muunnettuna 16,8 Mt.⁹ Taulukossa 1 on esitetty eri lannoitteiden tuotantomäärät eriteltyinä.

Taulukko 1. Fosfaattilannoitteiden tuotantomäärät vuonna 1989

Lannoite	Tuotanto ⁹ Mt P_2O_5	Tuotanto Mt P
Superfosfaatti (SSP)	7,0	3,0
Kaksoissuperfosfaatti (TSP)	4,6	2,0
Ammoniumfosfaatit	13,7	6,0
Seoslannoitteet	10,3	4,5
Muut fosfaattilannoitteet	3,0	1,3
Yhteensä	38,6	16,8

Fosforilannoitteiden valmistus kuluttaa paljon energiaa. Noin viisi tonnia malmia täytyy kaivaa ja rikastaa, jotta saadaan tuotettua tonni kaupallisesti hyödynnettävää fosfaattikiveä, jonka fosforipitoisuus on 14 %. Tähän kuluu energiaa 0,9 GJ/t fosfaattikiveä (tai 2,9 GJ/t P_2O_5). Fosfaattilannoitteiden tuotantoprosesseista 80 % käyttää fosforihappoa, jonka valmistamiseen tarvitaan rikkihappoa. Fosforihapon tuottaminen rikkihapolla kuluttaa 10,8–12,9 GJ/t P_2O_5 . Ammoniumfosfaattilannoitteiden tuottaminen vaatii lisäksi 1,5–1,75 GJ/t P_2O_5 ja kaksoissuperfosfaattilannoitteiden tuottaminen 2,6–3,5 GJ/t P_2O_5 . Seoslannoitteiden valmistus fosfaattikivestä vaatii vähintään 5,5 GJ/t P_2O_5 .⁹

2.3. Vaihtoehtoiset fosforin lähteet

Fosforin nykyinen käyttö on monissa sen elinkaaren vaiheissa tehotonta. Tästä seuraa veden pilaantumista ja fosforin käyttöön liittyvien resurssien (kuten louhintaan ja jalostukseen käytetyn veden ja energian) tuhlausta. Louhitusta raakafosfaatista suuri osa menetetään louhinta- käsittely- ja rikastusvaiheissa sekä kuljetuksessa ja lastin käsittelyssä. Koko fosforintuotantoketju vaatii tehostusta. Kierrätetyn fosforin käytöllä voitaisiin auttaa turvaamaan sen saantia ja edistettäisiin fosforin jakautumista tasaisemmin sekä alueellisella että maailmanlaajuisella tasolla.⁷

Lannoitelannan käytön parantaminen on yksi keino vähentää louhittavan fosforin tarvetta. Monissa maissa lannan sisältämän kierrätetyn fosforin käyttöä mineraalilannoitteiden sijasta ei ole vielä hyödynnetty täysimittaisesti. Toinen tapa vähentää järjestelmään tuotavan uuden fosforin tarvetta on elintarvikejätteen vähentäminen tuotanto- ja kulutusvaiheissa. EU:lla on resurssitehokkuutta koskeva

etenemissuunnitelma, jonka tavoitteeksi on asetettu syömäkelpoisen ruoan hävikin puolittaminen vuoteen 2020 mennessä. Elintarvikejätteen syntymisen ehkäisemisen lisäksi voitaisiin elintarvikejätettä hyödyntää paremmin. Nykyisin suuria määriä elintarvikejätettä ja yleisesti biologisesti hajoavaa jätettä poltetaan. Poltossa syntyvän tuhkan sisältämä fosfori käytetään uudelleen vain harvoin.⁷

Merkittävä fosforin kierrätyskohde ovat myös jätevedet. EU on säätänyt direktiivin jätevesien fosforin poistamiseksi, mutta ei ole määritellyt missä muodossa fosfori poistetaan. Tämä mahdollistaa fosforin talteenoton muodossa, jossa se ei välttämättä ole enää käyttökelpoista. On kuitenkin kehitelty useita tekniikoita, joiden avulla voidaan tehokkaasti ottaa talteen fosforia jätevedenpuhdistamoista (menetelmistä tarkemmin luvussa 4).⁷

3. Tuhka

Polttoprosessissa palamattomat, epäorgaaniset aineet muodostavat tuhkan. Tyypillisesti (metsäpolttoaineiden) tuhkasta kalsiumia on 10–30 %, natriumia ja magnesiumia pari prosenttia ja fosforia noin 1 %. Tuhkassa ei ole juuri lainkaan typpeä, sillä suurin osa typestä kaasuuntuu poltossa. Puutuhka kuitenkin sisältää raskasmetalleja ja radioaktiivisia aineita, joita puu on absorboinut maasta ja ilmasta.¹⁰

Suomen energiatuotannon tuottama tuhkamäärä vuonna 2012 oli 1,0 miljoonaa tonnia, josta yli puolet hyödynnettiin muun muassa maarakenteissa ja rakennustarvikkeiden raaka-aineina.¹¹ Puun ja turpeen poltosta syntynyttä tuhkaa hyödynnetään maarakenteiden ohella muun muassa metsä- ja peltolannoitteena, tierakentamisessa, sekä asfaltin ja sementin lisäaineena. Monissa tapauksissa tuhka silti päätyy hyödyntämättömänä kaatopaikoille tai voima- ja lämpölaitosten omille läjitysalueille, sillä se voi olla edullisempaa kuin hyötykäyttöön saattaminen tai voi olla, että tuhkan hyötykäytön edellytyksekseksi asetetut raja-arvot ylittyvät.¹²

3.1. Tuhkan luokittelu

Voimalaitosten poltossa syntyvä tuhka voidaan luokitella keräyspaikan mukaan pohja- tai lentotuhkaksi. Pohjatuhka on kattilan pohjalle kerääntyvä tai poistettavan leijupetimateriaalin mukana poistuva tuhka- ja lentotuhka savukaasuista erotettava (tavallisesti pohjatuhkaa hienempi) tuhka- ja lentotuhka. Näiden jakeiden suhteelliset määrät tuhkassa riippuvat käytetystä polttotekniikasta. Yleisimmät polttotekniikat ovat *arina-* ja *leijupetipoltto*, joista leijupetipoltto jaetaan vielä kahteen tekniikkaan: kerros- ja kiertoleijupolttoon. Lentotuhkan osuus kerrosleijupoltossa on 80–100 % ja pohjatuhkan osuus 0–20 %. Arinapoltossa lentotuhkan osuus on 5–40 % ja pohjatuhkan osuus 60–95 %.¹³

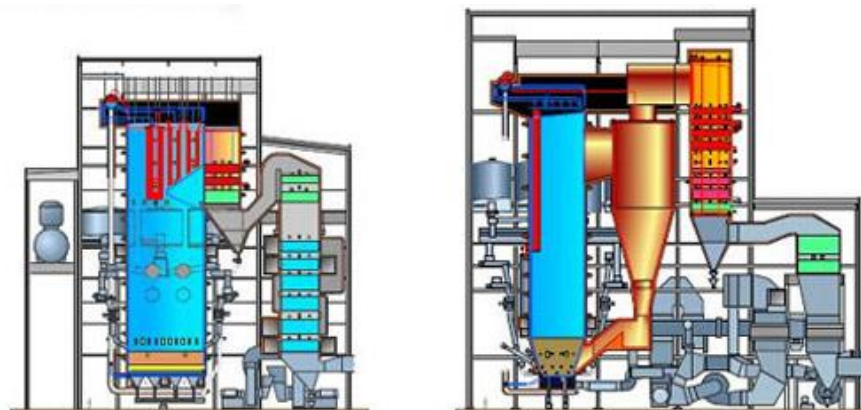
3.1.1. Arinapoltto

Arinapoltto on pitkään käytössä ollut kiinteiden jätteiden polton tekniikka, jossa jäte syötetään hydraulitoimisilla työntimillä syöttösuppilosta arinalle, jolla se poltetaan.

Tulipesässä on tavallisesti palamisvyöhykkeet kuivumiselle, pyrolyysille ja kaasuuntumiselle sekä hiiltojäännöksen palamiselle. Uusien laitosten arinat ovat tyypillisesti kalteviksi rakennettuja ja jätettä polton aikana sekoittavia, ja niissä polttoa voidaan ohjata säätelemällä arinan eri osiin syötettävän ilman määrää. Tulipesän rakenne pyritään suunnittelemaan niin, että arinan eri vyöhykkeillä muodostuneet kaasut sekoittuvat mahdollisimman hyvin ja palavat korkeassa lämpötilassa arinan yläpuolella. Arinatekniikalla voidaan polttaa monenlaista jätettä eikä tavanomaista yhdyskuntajätettä tarvitse juuri esikäsitellä ennen polttoa, vaan riittää kun suuret kappaleet rikotaan ja suuret metalliesineet poistetaan. Prosessi sietää melko hyvin jätteen kosteuden, lämpöarvon ja tuhkapitoisuuden vaihtelua, mutta menetelmä ei sovellu nestemäisten, jauhemaisten tai sulavien jätteiden polttoon.¹⁴

3.1.2. Leijupetipoltto

Leijupetipoltossa jäte poltetaan ilmapirran avulla leijuvassa hehkuvan hiekan (tai materiaalimurskeen) ja tuhkan muodostamassa kerroksessa eli pedissä. Polttoaine sekoittuu ja liikkuu jatkuvasti ja lämmön siirtyminen on hyvin tehokasta. Leijupetipolton teknisessä toteutuksessa on kaksi erilaista päätapaa: *kerrosleijutekniikka* ja *kiertoleijutekniikka*, joista käytetään myös nimiä kuplapetiteknikka ja kiertopetiteknikka. Tekniikoiden suurimpana erona on palamisessa syntyvän savukaasuvirran nopeus. Kerrosleijutekniikassa tulipesästä poistuvan savukaasun nopeus on niin pieni, etteivät petimateriaalipartikkelit lähde poistuvan kaasuvirtauksen mukaan. Kiertoleijutekniikassa sen sijaan kaasun virtausnopeus on kyllin suuri kuljettamaan mukanaan petimateriaalia, joka erotetaan savukaasusta ja palautetaan takaisin tulipesään. Polttoaineen voimakkaan sekoittumisen ansiosta palaminen kiertoleijutekniikalla on erittäin tehokasta ja tulipesän tarvitsema tilavuus on pienempi kuin kerrosleijutekniikkaa käytettäessä. Voimakkaasta sekoittumisesta johtuvan hyvän aineen- ja lämmönsiirron ansiosta kiertoleijutekniikka sopii kerrosleijutekniikkaa paremmin hitaasti hapettuville polttoaineille ja jätteille. Kiertoleijulaitoksen energiankulutus on kuitenkin suuremmasta painehäviöstä johtuen jonkin verran suurempi kuin kerrosleijulaitoksessa.¹⁴ Kerros- ja kiertoleijukattilan perusrakenteet on esitetty kuvassa 3.



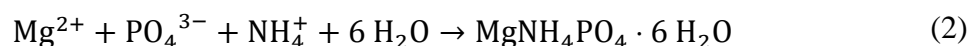
Kuva 3. Kerrosleijukattilan (vasemmalla) ja kiertoleijukattilan rakenne.¹⁵

4. Fosforin erotus- ja talteenottomenetelmiä

Kaupunkien jätevedet ovat tänä päivänä suurin yksittäinen fosforin pistelähde.² Fosforin talteenoton kokonaispotentiaali jätevesistä on huomattava, pelkästään EU:n alueella noin 300 000 tonnia vuodessa.⁷ Jätevesien fosforista 90–95 % on sitoutuneena puhdistamolietteeseen, jonka fosforipitoisuus on tavallisesti 3–5 % lietteen massasta.^{16,17} Useissa lietteissä fosforin epäpuhtauksia esiintyy merkittävästi vähemmän kuin kaivannaisessa fosfaattikivessä, mikä tekee puhdistamolietteestä potentiaalisen, uusiutuvan raaka-aineen fosforintuotantoon.⁸ Lietteen prosessoinnissa syntyvä poistovesi taas sopii hyvin lannoituskäyttöön soveltuvan magnesiumammoniumfosfaatin eli struviitin saostukseen.¹⁷ Fosforin talteenotto jätevesistä ja lietteestä myös vähentää vesistöjen kuormitusta ja ehkäisee rehevöitymistä.¹⁸

Nykyisin vain noin 25 % jäteveden sisältämästä fosforista käytetään uudelleen.⁷ Tämän vuoksi fosforin erottamiseen jätevedestä ja jäteveden lietteestä on kehitetty useita tekniikoita. Fosforin talteenottomenetelmistä suurimmassa osassa fosfori erotetaan saostamalla tai kiteyttämällä se joko kalsiumfosfaattina tai struviittina. Kalsiumfosfaatti on tuotteena suoraan verrattavissa louhittuun fosfaattikiveen ja siksi se soveltuu hyvin lannoiteteollisuuden käyttöön ja teollisten fosfaattien valmistukseen.^{17,19,20} Struviitin on puolestaan tutkittu sisältävän vain vähän haitallisia raskasmetalleja ja olevan maaperässä hyvin kasvien hyödynnettävissä. Korkean bio-saatavuutensa vuoksi struviitti soveltuu hyvin lannoitteeksi.^{21,22}

Struviitti on valkeaa ja jauhemaista ainetta, jota muodostuu magnesium- ammonium- ja fosfaatti-ioneista yhtälön 2 mukaisesti. Kiteisessä muodossa yhdiste on kidevedellinen $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.²³



Struviitin saostumiseen vaikuttaa pääasiassa edellä mainittujen ionien pitoisuudet liuoksessa ja liuoksen pH. Kontrolloimalla näitä olosuhteita voidaan struviitti saostaa hallitusti ja ottaa talteen tehokkaasti. Saostamalla fosfori jätevesistä struviittina voidaan pienentää fosforin ja typen määriä jätevesivirroissa ja oikeilla olosuhteilla puhdistuksessa muodostuvan lietteen määrää voidaan pienentää jopa 49 % perinteiseen fosforin kemialliseen erotukseen verrattuna.²³

4.1. Kemiallinen saostus

Kemiallinen saostus on yleisin fosforin erotukseen käytetyistä menetelmistä. Menetelmä on luotettava ja toimintatavaltaan suhteellisen yksinkertainen: Jäteveteen lisätään metallien suoloja, jotka saavat fosforin saostumaan liukenemattomina metallifosfaatteina. Tavallisimmin käytetyt metallit ovat magnesium, kalsium, rauta ja alumiini, jotka yleensä lisätään veteen klorideina tai sulfaatteina. Menetelmän heikkouksina on kalliiden kemikaalien suuri kulutus, muodostuvan lietteen suuri määrä sekä muoto, jossa fosfori otetaan talteen. Usein metalleihin sidottu fosfori soveltuu

huonosti teollisuuden tai maatalouden käyttöön. Esimerkiksi alumiini on myrkyllistä monille kasveille ja maaperän organismeille, eikä rautaan sidottu fosfori ole kasvien hyödynnettävissä juuri lainkaan. Magnesiumiin ja kalsiumiin perustuvien saostusten tuotteita kuitenkin pystytään hyödyntämään lannoiteteollisuudessa.^{8,16,24}

4.2. Biologinen erotus

Biologinen fosforin erotus (enhanced biological phosphorus removal, EBPR) perustuu aktiivilietemenetelmään, missä jätevedeen lisätään bakteereja (esim. *Acinetobacter*) ja alkueläimiä, jotka kykenevät oikeanlaisissa olosuhteissa erottamaan fosforia ja tyypeä liuoksesta tehokkaasti. Menetelmässä aktiiviliete altistetaan useassa vaiheessa anaerobisille ja/tai anoksisille olosuhteille ennen aerobista vaihetta. Anaerobisessa vaiheessa bakteerit vapauttavat lietteeseen sitoutuneen fosforin epäorgaanisessa muodossa liuokseen ja sitä seuraavassa aerobisessa vaiheessa ottavat liuoksesta fosforia sisäänsä. Bakteerit kykenevät hallituissa olosuhteissa ottamaan fosforia sisäänsä huomattavasti enemmän kuin niiden luonnollinen kasvu edellyttäisi. Menetelmällä kyetään parhaimmillaan poistamaan jopa 80–90 % jäteveden fosforista, eikä se edellytä ylimääräisten kemikaalien käyttöä. Se kuitenkin vaatii monimutkaisen käsittelylaitoksen ja toimintajärjestelmän. Lisäksi menetelmällä tuotettu fosfori on orgaanisessa muodossa ja voi siksi vaatia jatkokäsittelyä ennen kuin sitä voidaan hyödyntää esimerkiksi lannoitteena.^{8, 16,20,24}

4.3. Kiteytys

Kiteytysmenetelmissä fosfori pyritään saamaan talteen kalsiumfosfaattina tai struviittina syöttämällä reaktorissa jätevedeen siemenkiteitä (tyypillisesti hiekkaa, savea tai struviittia) ja säätämällä natrium- ja kalsiumhydroksidilla olosuhteet suotuisiksi kiteiden muodostukselle. Kiteiden muodostuminen alkaa spontaanisti kun kiteytymiskeskusten koko ylittää tietyn rajan. Menetelmää hyödynnetään pääasiassa konsentroitujen sivuvirtojen prosessointiin, sillä fosforin kiteytys vaatii reagoivien ionien osalta ylikylläisen liuoksen ja toimii parhaiten liuoksessa, jossa kiintoainesta on vähän.^{8, 24,25} Gadekar ja Pullammanappallil määrittivät tutkimuksessaan²⁶ matemaattisesti optimiolosuhteet struviitin saostukseen. Heidän mallinsa mukaan pH:ssa 9,8 ammonium- magnesium- ja fosfaatti-ionien suhteilla 10:1,7:3,4 on mahdollista tuottaa 98,3 % struviittia.

4.4. Märkäkemialliset menetelmät

Märkäkemiallisissa menetelmissä lietteeseen sitoutunut fosfori liuotetaan hapolla tai emäksellä, jolloin usein myös raskasmetallit liukenevat. Liukenemattomien yhdisteiden erotuksen jälkeen fosfaatit voidaan erottaa saostuksella, ioninvaihdolla, nanosuodatuksella tai neste-neste-erotuksella. Samoja menetelmiä voidaan käyttää myös fosforin erotukseen jätevesilietteen tuhkasta. Tuhkan epäorgaanisen koostumuksen ansiosta sen happo/emäskäsittelyn jälkeinen neste-kiinteä-erotus on huomattavasti lietettä helpompi toteuttaa.¹⁷ Märkäkemiallisilla menetelmillä kyetään saamaan jopa

90 % lietteen tai tuhkan fosforista talteen, mutta prosessi on monivaiheinen ja kuluttaa paljon kemikaaleja, mikä tarkoittaa korkeita käyttökustannuksia.²⁷ Kuvassa 4 on esitetty esimerkki fosforin erotuksesta neste-neste-utolla.



Kuva 4. Neste-neste-utto, jossa fosfori on sidottu vihreään kuningasvesifaasiin.

4.5. Termokemialliset menetelmät

Termokemiallisella käsittelyllä jäteveden lietteen tuhkasta erotetaan raskasmetallit ja tehdään samalla fosforista soveltuvampaa kasvien käytettäväksi käsittelemällä tuhkaa klooriyhdisteillä (kuten KCl , MgCl_2 tai CaCl_2). Noin $1000\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa klooriyhdisteet muodostavat tuhkan raskasmetallien kanssa klorideja, jotka kaasuuntuvat ja poistuvat lietteestä. Raskasmetallikloridit erotetaan savukaasuista erillisessä puhdistusvaiheessa.¹⁷

EU:n SUSAN-hankkeessa (Sustainable and safe re-use of municipal sewage sludge for nutrient recovery) tutkittiin termokemiallista menetelmää raskasmetallien poistamiseksi jäteveden lietteen tuhkasta. Tutkimuksessa eri lähteistä saaduista tuhkanäytteistä saatiin poistettua yli 90 % kadmiumista, kuparista, elohopeasta, lyijystä ja sinkistä käyttämällä kiertounia $1000\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Käytetyllä kloorin lähteellä (MgCl_2 tai CaCl_2) ei tutkimuksessa havaittu olevan suurta merkitystä raskasmetallien poistoon. Tuotetun fosforin biosaatavuus nousi prosessissa 30–50 %:sta jopa 100 %:iin ja tuhkan fosforista valmistetun lannoitteen todettiin ruokku- ja kenttäkokeilla olevan vertailukelpoista perinteisiin lannoitteisiin nähden.²⁸

KOKEELLINEN OSA

5. Fosforin uutto lentotuhkasta

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin Oy Alholmens Kraft Ab:n Pietarsaaren voimalaitoksen lentotuhkaa. Lentotuhka oli tuotettu polttamalla kiertoaijupetikattilassa puuta (57 %), turvetta (25 %), hiiltä (11 %) ja lajiteltua jätettä (7 %).

Työn päätarkoitus oli optimoida fosforin uutto lentotuhkasta käyttäen epäorgaanisia ja orgaanisia happoja vaihdellen happokonsentraatiota, hapon määrää ja hajotusaikaa. Tutkitut hapot olivat vetykloridi, rikkihappo, sitruunahappo ja glutaarihappo, joista vetykloridia ja rikkihappoa tutkittiin erityisellä mielenkiinnolla. Tavoitelluissa ihanteellisissa olosuhteissa tuhkan fosforia liukenisi mahdollisimman paljon ja raskasmetalleja mahdollisimman vähän.

Näytteitä käsiteltäessä käytettiin kahta pääasiallista menetelmää:

- Menetelmä 1, jolla määritettiin kokonaisalkuainepitoisuudet tuhkanäytteestä
- Menetelmä 2, jolla pyrittiin optimoimaan fosforin uutto tuhkasta.

5.1. Menetelmä 1 — Kokonaisalkuainemääritys

Kokonaisalkuainemäärityksessä viisi rinnakkaista 250 mg tuhkanäytettä punnittiin muovisiin 50 ml tasapohjaisiin hajotusputkiin. Putkiin lisättiin 3 ml kuningasvettä ja neljä pisaraa vetyfluoridia (HF), tarkoituksena saada myös silikaatit liukenemaan. Tämän jälkeen näytteitä pidetään 60 °C Elmasonic P 70 H -ultraäänihauteessa (taajuus 37 kHz, teho 750 W) 18 minuuttia. Ultraäänihajotuksen aikana näytteitä sekoitettiin kolmen minuutin jaksojen välissä ja muodostunut paine vapautettiin raottamalla korkkia.

Näytteet suodatettiin Whatman 42 -suodatinpaperin läpi muovisiin 100 ml mittapulloihin, joihin oli mitattu 20 ml vettä ja 5 ml kuningasvettä. Näyteputket pestiin neljä kertaa ja mittapullot täytettiin vedellä merkkiin. Näytteistä tehtiin 10-kertaiset laimennokset 100 ml mittapulloihin (joihin oli pipetoitu 20 ml vettä ja 5 ml kuningasvettä) mineraalien ICP-OES-määritystä varten. Mittapulloista liuokset siirrettiin muovisiin 100 ml säilöpulloihin.

5.2. Menetelmä 2 — Fosforin uuton optimointi

Fosforin uuton optimointi tehtiin mittaamalla tasapohjaisiin 50 ml hajotusputkiin kaksikymmentä 1–2 g painoista tuhkanäytettä. Vaihtelemalla näytteisiin lisättävän hapon pitoisuutta, hapon ja tuhkan neste-kiinteä-suhdetta (liquid-to-solid ratio, L/S-suhde), sekä ultraäänihajotusaikaa pyrittiin löytämään parhaat olosuhteet fosforin uuttamiseksi tuhkasta. Näytteisiin lisätyt hapot olivat pitoisuuksiltaan 0,82 M, 1,5 M, 2,5 M, 3,5 M ja 4,18 M. Tutkitut L/S-suhteet olivat 5,8 ml/g, 7,5 ml/g, 10 ml/g, 12,5 ml/g ja 14,2 ml/g. Hajotusaikoina käytettiin 5,8 min, 7,5 min, 10 min, 12,5 min ja

14,2 min. Ultraäänihaudetta käytettiin tässäkin menetelmässä taajuudella 37 kHz, teholla 750 W ja lämpötilalla 60 °C. Näytteiden happokonsentraatiot, L/S-suhteet ja hajotusajat on esitetty taulukossa 2. Hajotuksen jälkeen näytteet suodatettiin 100 ml mittapulloihin (joihin oli pipetoitu 20 ml vettä ja 5 ml kuningasvettä) käyttäen suodatinpaperia Whatman 42. Näyteputket pestiin vedellä kolmesti ja mittapullot täytettiin merkkiin. Lopuksi liuokset siirrettiin 100 ml säilöpulloihin. Ennen ICP-OES-mittauksia mitattavista liuoksista tehtiin kymmenenkertaiset laimennokset mineraalialkuaineiden määrittystä varten. Raskasmetallit määritettiin suoraan laimentamattomista liuoksista.

Taulukko 2. Menetelmällä 2 käsiteltyjen näytteiden happokonsentraatiot, L/S-suhteet ja hajotusajat

Näyte nro.	Hapon pitoisuus (M)	L/S (ml/g _{tuhka})	Hajotusaika (min)
1	1,5	7,5	7,5
2	3,5	7,5	7,5
3	1,5	12,5	7,5
4	3,5	12,5	7,5
5	1,5	7,5	12,5
6	3,5	7,5	12,5
7	1,5	12,5	12,5
8	3,5	12,5	12,5
9	2,5	10	10
10	2,5	10	10
11	2,5	10	10
12	0,82	10	10
13	4,18	10	10
14	2,5	5,8	10
15	2,5	14,2	10
16	2,5	10	5,8
17	2,5	10	14,2
18	2,5	10	10
19	2,5	10	10
20	2,5	10	10

5.3. Käytetyt reagenssit ja mittausparametrit

Kaikessa käsittelyssä käytetty vesi oli ultrapuhdasta ELGA PURELAB® Ultra -laboratoriovettä. Käytetyt alkuaineiden kantaliuokset olivat PerkinElmerin valmistamia Pure Grade Atomic Spectroscopy Calibration Standard -liuoksia. Käytetyt reagenssit puhtauksineen on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Käytetyt reagenssit

Reagenssi	Valmistaja	Puhtaus (%)
HCl	Sigma-Aldrich	≥ 37
H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	95–97
HNO ₃	Sigma-Aldrich	≥ 65
Sitruunahappo (C ₆ H ₈ O ₇)	Sigma-Aldrich	99
Glutaarihappo (C ₅ H ₈ O ₄)	Merck	99

Alkuaineiden määritykset tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen PerkinElmer Optima 8300 induktiivisesti kytketyn plasman - optisella emissiospektrometrilla (ICP-OES) käyttäen GemCone Low-Flow -sumutinta ja syklonista sumutinkammiota. Käytetyt mittausparametrit on esitetty taulukossa 4. Taulukossa 5 on esitetty määritettyjen alkuaineiden mittausaallonpituudet ja mittausuunnat, sekä Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston (US-EPA) menetelmällä²⁹ määritetyt toteamisrajat (MDL). Natriumia, kaliumia, arseenia, lyijyä ja nikkeliä lukuun ottamatta alkuaineita mitattiin kahdella eri aallonpituudella, mutta taulukossa esitetyt aallonpituudet valikoituivat parhaiksi ja niillä saatuja pitoisuuksia käytettiin myöhemmissä laskuissa.

Taulukko 4. ICP-OES-mittausparametrit

Teho	1500 W
Plasman (argon) kaasun virtausnopeus	8 l/min
Suojakaasun virtausnopeus	0,2 l/min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 l/min
Näytteen virtausnopeus	1,5 ml/min
Pesuaika	12 s (mineraalit) / 20 s (raskasmetallit)
Rinnakkaisnäytteiden määrä	3

Taulukko 5. Alkuaineiden ICP-OES-mittausaallonpituudet, mittaussuunnat ja toteamisrajat (MDL)

Alkuaine	Aallonpituus (nm) ja mittaussuunta (A = aksiaalinen, R = radiaalinen)	MDL (mg/l)
Na	589,592 (A)	85,2
Mg	285,213 (R)	25,6
P	213,617 (A)	198,6
Ti	336,121 (A)	3,7
Mn	257,610 (R)	4,2
Al	396,153 (R)	109,6
Si	251,611 (R)	92,1
Fe	238,204 (R)	81,9
Ca	317,933 (R)	420,8
K	766,490 (A)	858,0
Zn	213,857 (A)	0,5
As	188,979 (A)	1,5
Cd	214,440 (A)	0,4
Cr	267,716 (A)	0,3
Pb	220,353 (A)	1,6
Cu	324,752 (A)	0,9
Ni	231,604 (A)	0,3

5.4. Standardien valmistus

Alkuainemäärittämiä varten valmistettiin kahdet standardiliuokset; mineraali- ja raskasmetallistandardit. Kaikkien valmistettujen standardien happotaustana oli 5 % kuningasvesi.

Mineraalistandardien valmistus

Valmistettiin kolme standardiliuosta, jotka sisälsivät alumiinia (Al), piitä (Si), rautaa (Fe), kalsiumia (Ca), kaliumia (K), magnesiumia (Mg), natriumia (Na), fosforia (P), titaania (Ti) ja mangaania (Mn).

Kahteen 100 ml mittapulloon mitattiin 20 ml vettä ja 5 ml kuningasvettä. Toiseen mittapullosta pipetoitiin 10 ml Al-, Si-, Fe-kantaliuosta (1 000 mg/l) ja 1 ml Ca- ja K-kantaliuosta (10 000 mg/l), jonka jälkeen pullo täytettiin vedellä merkkiin. Liuos merkittiin ”Stock A” ja sen alkuaineet esiintyvät liuoksessa pitoisuudella 100 mg/l. Toiseen mittapulloon pipetoitiin 10 ml Mg-, P-, Ti- ja Mn-kantaliuosta (1 000 mg/l) ja 1 ml Na-kantaliuosta (10 000 mg/l), jonka jälkeen pullo täytettiin vedellä merkkiin. Liuos merkittiin ”Stock B” ja sen alkuaineet esiintyvät liuoksessa myös pitoisuudella 100 mg/l.

Uuteen 100 ml mittapulloon mitattiin 20 ml vettä ja 2 ml kuningasvettä. Mittapulloon pipetoitiin 50 ml Stock A -liuosta ja 10 ml Stock B -liuosta, jonka jälkeen pullo täytettiin vedellä merkkiin ja merkittiin ”Stnd 3”. Tässä liuoksessa alkuaineiden Al, Si,

Fe, Ca ja K pitoisuudet olivat 50 mg/l ja alkuaineiden Mg, Na, P, Ti ja Mn pitoisuudet 10 mg/l.

Uuteen 100 ml mittapulloon mitattiin 20 ml vettä ja 4,5 ml kuningasvettä. Mittapulloon pipetoitiin 10 ml Stnd 3 -liuosta, jonka jälkeen pullo täytettiin vedellä merkkiin ja merkittiin ”Stnd 2”. Viimeinen standardiliuos valmistettiin mittaamalla 100 ml mittapulloon 20 ml vettä ja 4,5 ml kuningasvettä ja pipetoimalla siihen 10 ml Standard 2 -liuosta, jonka jälkeen pullo täytettiin vedellä merkkiin ja merkittiin ”Stnd 1”. Kaikissa standardiliuoksissa happokonsentraatio oli sama 5 mg/l. Mineraalialkuaineiden standardiliuosten pitoisuudet on esitetty taulukossa 6. Valmistuksen jälkeen standardit siirrettiin muovisiin 100 ml säilöpulloihin.

Taulukko 6. Mineraalistandardien alkuaineiden pitoisuudet

Standardi	Pitoisuus (mg/l)	
	Al, Si, Fe, Ca, K	Mg, Na, P, Ti, Mn
Stnd 1	0,5	0,1
Stnd 2	5	1
Stnd 3	50	10

Raskasmetallistandardien valmistus

ICP-OES -mittauksia varten valmistettiin kolme standardiliuosta, jotka sisälsivät arseenia (As), kadmiumia (Cd), kromia (Cr), kuparia (Cu), nikkeliä (Ni), lyijyä (Pb) ja sinkkiä (Zn). Kaikkien raskasmetallien kantaliuokset olivat pitoisuudeltaan 1 000 mg/l.

Mittapulloon (100 ml) mitattiin 20 ml vettä ja 5 ml kuningasvettä. Pulloon pipetoitiin 10 ml As-, Cd-, Cr-, Cu-, Ni-, Pb- ja Zn-kantaliuosta, täytettiin pullo vedellä merkkiin ja merkittiin ”Stock C”. Liuos sisälsi 100 mg/l kaikkia lisättyjä raskasmetalleja. Uuteen 100 ml mittapulloon mitattiin 20 ml vettä ja 5 ml kuningasvettä. Pipetoitiin 2 ml Stock C -liuosta pulloon, täytettiin vedellä merkkiin ja merkittiin pullo ”HMstnd 3”.

Uuteen 100 ml mittapulloon mitattiin 20 ml vettä ja 4,5 ml kuningasvettä. Pulloon pipetoitiin 10 ml HMstnd 3 -liuosta, pullo täytettiin vedellä merkkiin ja merkittiin ”HMstnd 2”. Viimeinen standardiliuos valmistettiin mittaamalla 100 ml mittapulloon 20 ml vettä ja 4,5 ml kuningasvettä ja pipetoimalla siihen 10 ml HMstnd 2 -liuosta, jonka jälkeen pullo täytettiin vedellä merkkiin ja merkittiin ”HMstnd 1”. Raskasmetallien standardiliuosten pitoisuudet on esitetty taulukossa 7. Valmistuksen jälkeen standardit siirrettiin muovisiin 100 ml säilöpulloihin.

Taulukko 7. Raskasmetallistandardien alkuaineiden pitoisuudet

Standardi	Pitoisuus (mg/l)
	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
HMstnd 1	0,02
HMstnd 2	0,2
HMstnd 3	2

5.5. Alkuaineiden kokonaispitoisuuksien määrittäminen

Näytteistä määritettävien alkuaineiden kokonaispitoisuudet tuhissa määritettiin sekä karkealle, että hienolle tuhalle käyttäen luvussa 5.1. esiteltyä menetelmää 1. Hieno tuhka oli seulottua lentotuhkaa, jonka hiukkaskoko oli korkeintaan 125 µm. Karkea tuhka oli seulomatonta lentotuhkaa. ICP-OES:llä määritetyt alkuainepitoisuudet molemmissa tuhissa on esitetty taulukossa 8. Virherajat on laskettu viiden näytteen keskihajonnasta ja pyöristetty 15-yksikön säännön mukaan.

Taulukko 8. Alkuaineiden kokonaispitoisuudet hienossa ja karkeassa tuhassa

Alkuaine	Pitoisuus (mg/kg _{tuhka})	
	Hieno tuhka	Karkea tuhka
Na	7 000 ± 100	7 900 ± 800
Mg	26 200 ± 200	19 400 ± 300
P	16 600 ± 400	10 800 ± 300
Ti	848 ± 8	1 080 ± 50
Mn	11 000 ± 110	7 820 ± 110
Al	22 500 ± 500	30 000 ± 3 000
Si	50 000 ± 1 500	73 000 ± 6 000
Fe	18 400 ± 200	18 400 ± 300
Ca	210 000 ± 20 000	139 000 ± 3 000
K	32 000 ± 2 000	30 000 ± 2 000
Zn	2 690 ± 30	2 010 ± 60
As	5,9 ± 1,5	3,7 ± 1,2
Cd	10,1 ± 0,1	7,8 ± 0,4
Cr	49,9 ± 0,7	42,6 ± 2,1
Pb	47,3 ± 1,4	32 ± 2
Cu	101,5 ± 1,3	76 ± 4
Ni	28,8 ± 0,4	24 ± 2

5.6. Vetykloridiuutto

Kokonaisalkuainemäärityksen jälkeen alettiin tutkia tuhkan fosforin uutto vetykloridilla (HCl). Vetykloridia käytettiin molemmille tuhille, karkealle ja hienolle. Tuhkia käsiteltiin menetelmän 2 mukaisesti, sillä erotuksella, että hienoa tuhkua punnittiin 1–2 g sijaan 0,250 g kuhunkin näytteeseen. Näytteistä valmistetut 20 liuosta

mitattiin ICP-OES:lla. Saaduista pitoisuuksista laskettiin fosforin saannot vertaamalla niitä menetelmällä 1 määritettyihin fosforin kokonaispitoisuuksiin tuhkissa. Tulokset on esitetty näytekohtaisesti eriteltyinä taulukossa 9. Eri näytteiden happokonsentraatiot, L/S-suhteet ja hajotusajat löytyvät aikaisemmasta taulukosta 2.

Taulukko 9. Vetykloridilla uutettujen tuhkanäytteiden fosforipitoisuudet, variaatiokertoimet (RSD) ja fosforin saantoprosentit

Näyte nro.	Hieno tuhka			Karkea tuhka		
	P-pitoisuus (mg/kg _{tuhka})	RSD (%)	Saanto (%)	P-pitoisuus (mg/kg _{tuhka})	RSD (%)	Saanto (%)
1	1297,4	2,3	7,8	8075,4	1,5	74,8
2	13477,3	2,3	81,2	10320,3	1,6	95,6
3	12234,5	2,4	73,7	10063,5	2,3	93,2
4	15489,8	1,9	93,3	10991,2	1,4	101,8
5	245,3	22,2	1,5	9859,0	0,3	91,3
6	13341,8	0,9	80,4	11268,5	1,8	104,3
7	12402,1	0,8	74,7	11159,8	1,0	103,3
8	15720,8	0,2	94,7	11792,1	1,7	109,2
9	13475,7	2,9	81,2	11391,1	0,9	105,5
10	14338,0	0,8	86,4	11850,2	1,8	109,7
11	14701,7	0,9	88,6	11856,7	1,6	109,8
12	8,0	378,2	0,0	6752,0	1,1	62,5
13	14579,9	0,7	87,8	11497,4	1,0	106,5
14	9977,8	1,2	60,1	11008,6	0,1	101,9
15	16932,2	0,5	102,0	12231,7	0,4	113,3
16	15154,6	0,7	91,3	11332,8	0,7	104,9
17	16089,5	1,3	96,9	12418,0	1,5	115,0
18	16136,1	0,9	97,2	11931,4	2,2	110,5
19	16958,5	0,8	102,2	11771,5	1,9	109,0
20	17129,5	1,3	103,2	12209,9	0,8	113,1

5.7. Rikkihappouutto

Vetykloridin jälkeen kokeiltiin karkean tuhkan uuttoa rikkihappoa (H₂SO₄) käyttäen. Kahtakymmentä tuhkanäytettä käsiteltiin menetelmän 2 mukaisesti ja suodatetut uuttoluokset mitattiin ICP-OES:lla. Fosforin pitoisuudet, variaatiokertoimet ja uuttoprosentit eri näytteissä on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Rikkihapolla uutettujen karkean tuhkan näytteiden fosforipitoisuudet, variaatiokertoimet (RSD) ja fosforin saantoprosentit

Näyte nro.	P-pitoisuus (mg/kg _{tuhka})	RSD (%)	Saanto (%)
1	9084,5	1,4	84,1
2	9136,9	2,4	84,6
3	10117,6	0,9	93,7
4	8770,3	0,6	81,2
5	9043,3	1,8	83,7
6	6829,9	0,5	63,2
7	10177,1	1,0	94,2
8	7978,5	1,6	73,9
9	10508,5	0,8	97,3
10	10404,5	0,4	96,3
11	10448,5	2,4	96,7
12	8536,5	0,7	79,0
13	8871,7	1,4	82,1
14	10673,5	2,4	98,8
15	10572,7	1,1	97,9
16	10456,1	1,3	96,8
17	10415,3	0,3	96,4
18	11614,7	1,1	107,5
19	11520,5	1,6	106,7
20	11878,1	1,3	110,0

5.8. Sitruunahappouutto

Sitruunahapon (C₆H₈O₇) tehokkuutta fosforin uutossa testattiin punnitsemalla karkeaa tuhkaa kolme n. 1,1 g näytettä, joihin kuhunkin pipetoitiin eri vahvuista sitruunahappoa (1 M, 2 M ja 3 M) siten, että kaikkien liuosten L/S-suhde oli 10 ml/g. Kaikkia kolmea näytettä pidettiin ultraäänihauteessa 10 minuuttia kolmen minuutin jaksoissa jaksojen välillä sekoittaen ja painetta vapauttaen. Kolmeen 100 ml mittapulloon mitattiin vettä ja 5 ml kuningasvettä, jonka jälkeen tuhkanäytteet suodatettiin niihin suodatinpaperin läpi. Ajan puutteen vuoksi pesukerrat jouduttiin rajaamaan yhteen, sillä suodattuminen tapahtui hyvin hitaasti. Suodatuksen jälkeen liuokset siirrettiin 100 ml säilöpulloihin. Ennen ICP-OES-mittauksia näytteistä tehtiin vielä kymmenenkertaiset laimennokset mineraalien määrittystä varten. ICP-OES:lla saadut fosforipitoisuudet, variaatiokertoimet ja uuttoprosentit sitruunahaponäytteille on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Sitruunahapolla uutettujen karkean tuhkan näytteiden fosforipitoisuudet, variaatiokertoimet (RSD) ja fosforin saantoprosentit

Näyte nro.	C ₆ H ₈ O ₇ -pitoisuus (M)	L/S-suhde (ml/g _{tuhka})	Hajotusaika (min)	P-pitoisuus (mg/kg _{tuhka})	RSD (%)	Saanto (%)
1	1	10	10	898,4	1,3	8,26
2	2	10	10	895,4	1,4	8,23
3	3	10	10	763,2	2,6	7,02

5.9. Glutaarihappouutto

Myös Glutaarihappoa (C₅H₈O₄) testattiin fosforin uuttamiseen. Karkeasta tuhkasta punnittiin kolme n. 1,1 g näytettä, joita käsiteltiin samoin kun edellisiä (sitruunahapolla käsiteltyjä) näytteitä sillä erotuksella, että tällä kertaa happona oli glutaarihappo ja pitoisuudet kolmessa näytteessä olivat 1 M, 2,5 M ja 4 M. L/S-suhteet olivat kaikissa näytteissä 10 ml/g ja hajotusajat 10 minuuttia. Suodatus 100 ml mittapulloihin tehtiin kuten aikaisemmille näytteille: 100 ml mittapulloon mitattiin hieman vettä ja 5 ml kuningasvettä, jonka jälkeen näytteet suodatettiin suppiloilla suodatinpaperien läpi mittapulloihin. Glutaarihapon (kuten sitruunahapon) tapauksessa näyteputkien pesu jouduttiin jättämään yhteen kertaan, sillä suodattuminen tapahtui hyvin hitaasti (4 M vahvuinen happoliuos suodattui noin 5 tuntia). Suodatuksen jälkeen liuokset siirrettiin 100 ml säilöpulloihin ja ennen ICP-OES-mittauksia tehtiin näytteistä kymmenkertaiset laimennokset mineraalien määrittystä varten. ICP-OES:lla saadut fosforipitoisuudet, variaatiokertoimet ja uutto-%:t glutaarihaponnäytteille on esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12. Glutaarihapolla uutetun karkean tuhkan näytteiden fosforipitoisuudet, variaatiokertoimet (RSD) ja fosforin saantoprosentit

Näyte nro.	C ₅ H ₈ O ₄ -pitoisuus (M)	L/S-suhde (ml/g _{tuhka})	Hajotusaika (min)	P-pitoisuus (mg/kg _{tuhka})	RSD (%)	Saanto (%)
1	1	10	10	168,4	1,6	1,55
2	2,5	10	10	155,9	1,0	1,43
3	4	10	10	114,5	1,4	1,05

6. Tulokset

Mittauksissa vertailtiin vetykloridilla uutettua karkeaa ja hienoa tuhkaa. Karkean tuhkan osalta tutkittiin myös uutto rikkihapolla ja rikkihappouuton tuloksia verrattiin vetykloridiuuton tuloksiin. Tarkasteltiin alustavasti myös sitruunahapon ja glutaarihapon uutto-ominaisuuksia karkealle tuhkalle.

6.1. Vetykloridiuutto

Hienon tuhkasta punnitut näytteet (0,250 g) olivat karkean tuhkan näytteitä (1–2 g) pienempiä ja siten alttiimpia häiriöille. Tämä havaittiin kahdessa näytteessä – 5 ja 12 – jotka antoivat ICP-OES-mittauksissa fosforille todella pienet (alle kaksi kertaa toteamisrajan suuruiset) pitoisuudet ja korkeat variaatiokertoimet. Näytteet eivät siis olleet luotettavia tai vertailukelpoisia ja ne jätettiin tulosten tarkastelussa huomiotta. Näiden kahden näytteen ohella pienimmät fosforisaannot hienon tuhkan näytteissä saatiin näytteille 1, 3, 6, 7 ja 14, korkeimmat saannot näytteille 15, 17, 18, 19 ja 20.

Karkealle tuhkalle kaikkien näytteiden saannot olivat hienon tuhkan vastaavien näytteiden saantoja korkeampia, suurimmassa osassa saanto oli jopa yli 100 %. Karkean tuhkan kokonaisfosforipitoisuus oli hienosta tuhkasta määritettyä pienempi ja jos sitä mitatessa on tapahtunut virhe, voisi se selittää saatuja korkeita saantoja. Pienimmät saannot olivat näytteillä 1, 2, 3, 5 ja 12. Korkeimmat saannot saatiin näytteille 11, 15, 17, 18 ja 20.

1,5 M vetykloridilla käsiteltyjen näytteiden fosforisaannot olivat molemmissa tuhkissa pienempiä kuin 3,5 M vetykloridilla käsiteltyjen. Hajotusajalla 5,8 min päästiin molemmissa tuhkissa saantoihin, jotka olivat samaa luokkaa kuin pitemmällä hajotusajoilla saadut, eli hajotusaikaa pidentämällä ei saavutettu merkittävää hyötyä.

6.2. Rikkihappouutto

Rikkihapolla uutettujen näytteiden fosforisaantojen suuruusluokka vastasi kirjallisuudesta^{30,31} löydettyjä arvoja ja määritysten variaatiokertoimet olivat hyviä (alle 3 % kaikille mineraaleille). Näytteiden 18, 19 ja 20 fosforisaannot olivat kuitenkin yli 100 %. Tämä voi johtua jälleen alakanttiin määritetystä kokonaisfosforipitoisuudesta. Rikkihappouutettujen näytteiden 4, 6, 8, 12 ja 13 saannot olivat pienimmät ja näytteiden 14, 15, 18, 19 ja 20 suurimmat.

Korkeimmilla pitoisuuksilla 4,18 M ja 3,5 M fosforin saannot olivat pääsääntöisesti huonompia kuin pitoisuudella 1,5 M saadut, korkeimmat saannot saatiin pitoisuudella 2,5 M. Jo lyhyimmällä hajotusajalla 5,8 min saavutettiin korkea saanto, eikä hajotusajan pidentäminen vaikuttanut siihen merkittävästi. Taulukossa 13 on esitetty vetykloridi- ja rikkihappouutettujen karkean tuhkan näytteiden fosforisaannot rinnakkain.

Taulukko 13. Karkean tuhkan vetykloridiuuton ja rikkihappouuton rinnakkainen vertailu

Näyte nro.	Hapon pitoisuus (M)	L/S-suhde (ml/g _{tuhka})	Hajotusaika (min)	P-saanto (%)	
				HCl-uutto	H ₂ SO ₄ -uutto
1	1,5	7,5	7,5	74,8	84,1
2	3,5	7,5	7,5	95,6	84,6
3	1,5	12,5	7,5	93,2	93,7
4	3,5	12,5	7,5	101,8	81,2
5	1,5	7,5	12,5	91,3	83,7
6	3,5	7,5	12,5	104,3	63,2
7	1,5	12,5	12,5	103,3	94,2
8	3,5	12,5	12,5	109,2	73,9
9	2,5	10	10	105,5	97,3
10	2,5	10	10	109,7	96,3
11	2,5	10	10	109,8	96,7
12	0,82	10	10	62,5	79,0
13	4,18	10	10	106,5	82,1
14	2,5	5,8	10	101,9	98,8
15	2,5	14,2	10	113,3	97,9
16	2,5	10	5,8	104,9	96,8
17	2,5	10	14,2	115,0	96,4
18	2,5	10	10	110,5	107,5
19	2,5	10	10	109,0	106,7
20	2,5	10	10	113,1	110,0

6.3. Raskasmetallit vetykloridi- ja rikkihappouutoissa

Raskasmetallit As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ja Zn määritettiin vetykloridihapolla ja rikkihapolla uutetuista karkean tuhkan näytteistä. Raskasmetallien pitoisuudet olivat likimain samat käytetystä haposta riippumatta.

Vetykloridinäytteissä matalimmat raskasmetallipitoisuudet olivat näytteissä 1, 5 ja 12, rikkihaponäytteissä puolestaan näytteessä 6. Kun tarkasteltiin näytteiden mineraalimittausten tuloksia, havaittiin, että samoista näytteistä mitattiin myös matalimmat pitoisuudet fosforille (ja lähes kaikille muille mineraaleille). Ilmeisesti siis vetykloridiuutossa laimeimmat happopitoisuudet (0,82 M ja 1,5 M) eivät liuottaneet alkuaineita yhtä tehokkaasti kuin väkevämmät. Rikkihapon tapauksessa väkevimmillä pitoisuuksilla (3,5 M ja 4,18 M) liuenneiden alkuaineiden pitoisuudet olivat matalimmat, poikkeuksena titaani ja mangaani, joiden saannot olivat korkeammat 3,5 M happoliuoksissa kuin 1,5 M liuoksissa. Lyijyä ei pystytty määrittämään luotettavasti rikkihaponäytteistä, sillä mitatut variaatiokertoimet kaikissa näytteissä olivat todella korkeita ja pitoisuudet alle MDL:n. Rikkihapon näytteelle 7 kaikkien raskasmetallien variaatiokertoimet olivat yli 5 %.

Arseenin (As) kokonaispitoisuus tuhkissa oli niin pieni, ettei sitä voitu näytteistä luotettavasti määrittää. Molemmille – karkealle ja hienolle – tuhkalle arseenin kokonaispitoisuus oli alle viisi kertaa toteamisrajan suuruinen.

6.4. Sitruuna- ja glutaarihapolla uutto

Mitatuilla olosuhteilla ei kummallakaan hapolla saatu edes kymmentä prosenttia fosforista uutettua, mikä viittaa siihen, että ne eivät ole kilpailukykyisiä vaihtoehtoja edellä käytetyille epäorgaanisille hapoille. Glutaarihapon saannot olivat hapon pitoisuudesta riippumatta alle 2 %. 3 M on lähellä sitruunahapon maksimipitoisuutta, joka huoneenlämmössä voidaan saavuttaa, joten kokeillut pitoisuudet 1, 2 ja 3 M kattavat käytännössä koko sitruunahapon käyttövälin. Sama piti paikkaansa glutaarihapon kanssa: tutkittua 4 M pitoisuutta merkittävästi väkevämpää happoliuosta ei pystytty glutaarihaposta valmistamaan.

7. Yhteenveto

7.1. Parhaat olosuhteet fosforin uuttamiseksi

Mittaustuloksista kävi ilmi, että vetykloridilla ja rikkihapolla uuttamalla on mahdollista saada lentotuhkaan sitoutunut fosfori talteen erittäin korkeilla saannoilla. Vetykloridilla uutettaessa parhaisiin fosforisaantoihin päästiin käyttämällä happoa pitoisuudella 2,5 M, L/S-suhteella 10 ml/g_{tuhka} ja hajotusajalla 10 min. Käyttämällä väkevämpää happoa, suurempaa L/S-suhdetta tai pitempää hajotusaikaa, ei saavutettu suurta parannusta fosforin saannossa. Laimeampi happo, pienempi L/S-suhde tai lyhyempi hajotusaika sen sijaan vaikuttivat saantoon negatiivisesti.

Rikkihapolla uutettaessa parhaat fosforisaannot saavutettiin 2,5 M hapolla. L/S-suhteella ei 2,5 M happoa käytettäessä havaittu olevan vaikutusta saantoon. Väkevämpää happoa käytettäessä saannot olivat järjestäen 2,5 M hapolla saavutettuja pienempiä. Havaittiin, että myös 1,5 M hapolla pystytään uuttamaan yli 90 % tuhkan fosforista käyttämällä happoa L/S-suhteella 12,5 ml/g_{tuhka}. Käytetyllä hajotusajalla ei havaittu olevan vaikutusta rikkihappouuton saantoihin.

7.2. Raskasmetallien vaikutus tuhkan lannoitekäyttöön

Taulukossa 14 on esitetty mitattujen raskasmetallien pitoisuusvälit vetykloridilla uutetuissa karkean tuhkan näytteissä. Taulukosta nähdään, että sinkkiä ja kadmiumia lukuun ottamatta mitatut pitoisuudet alittivat selvästi Suomen lainsäädännössä annetut raja-arvot tuhkalannoitteille. Sinkin osalta raja-arvo alittui näytteissä 1, 2, 3, 5 ja 12, eli näytteissä, joista myös fosforia uuttui vähiten. Kadmiumpitoisuuden raja-arvo ylittyi selvästi kaikissa näytteissä.

Vastaavat tulokset saatiin myös rikkihapolla uutetuille näytteille: näytteet, joissa sinkille asetettu raja-arvo alittui, olivat samat joissa fosforin saanto oli heikoin. Kadmium ylitti raja-arvot myös kaikissa rikkihapponäytteissä. Käytetyllä menetelmällä uutettuja tuhkanäytteitä pitäisi siis käsitellä lisää, jotta niitä voitaisiin käyttää lannoitustarkoituksessa.

Taulukko 14. Karkean tuhkan vetykloridiuuton näytteistä mitattujen raskasmetallien pituusväli ja Suomen lainsäädännön määrittämät raskasmetallien enimmäispitoisuudet tuhkalannoitteille

Alkuaine	Pitoisuusväli HCl-näytteissä (mg/kg _{tuhka})	Laissa määritetty raja-arvo (mg/kg _{tuhka}) ³²
Zn	1164–1909	1500
As	-	25
Cd	4,8–8,5	2,5
Cr	9,5–27,4	300
Pb	4,6–24,1	100
Cu	42,3–76,4	600
Ni	9,9–18,1	100

7.3. Jatkotutkimukset

Tehty tutkimus antaa viitteitä siitä, millaisissa olosuhteissa lentotuhkan fosforia on mahdollista uuttaa tehokkaasti. Tutkimuksessa käytettiin vetykloridia ja rikkihappoa, jotka molemmat osoittautuivat erittäin käyttökelpoisiksi fosforin uuttamiseen. Orgaanisia happoja ei kuitenkaan sitruuna- ja glutaarihappoa lukuun ottamatta tutkittu ja esimerkiksi typpihapon potentiaali jäi kokonaan selvittämättä. Tutkimusta voisi tulevaisuudessa laajentaa tutkimalla muitakin happoja ja uusimalla nyt tehdyt mittaukset käyttämällä suurempia näytekojoja. Varsinkin hienon tuhkan osalta mittauksen toistaminen suuremmalla näytekoolla olisi tarpeen, sillä tässä työssä hienon ja karkean tuhkan vertailu ei erisuuruisten näytteiden vuoksi välttämättä ole täysin luotettava.

8. Kirjallisuusluettelo

1. A.L. Smit, P.S. Bindraban, J.J. Schröder, J.G. Conijin, H.G. van der Meer, *Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments*, Plant Research International B.V., Wageningen, Alankomaat, 2009.
2. V. Smil, Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences. *Annu. Rev. Energy Environ.*, **2000**, 25 (1), 53–88.
3. G.M. Filippelli, The Global phosphorus cycle. *Rev. Mineral. Geochemistry*, **2002**, 48 (1).
4. M. Heckenmüller, D. Narita, G. Klepper, Global availability of phosphorus and its implications for global food supply: an economic overview. *Kiel Work. Pap.*, **2014**, 26.
5. Kuva fosforin hinnanvaihteluista - InvestmentMine, <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/phosphate-rock/all/>, (20.3.2017).
6. USGS, *Mineral Commodity Summaries 2015*, Reston, Virginia, 2015.
7. Euroopan komissio, Kuulemista koskeva tiedonanto fosforin kestävästä käytöstä, Brysseli, 2013, 19 s.
8. G. Morse, S. Brett, J. Guy, J. Lester, Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *Sci. Total Environ.*, **1998**, 212 (1), 69–81.
9. G. Kongshaug, B.A. Brentnall, K. Chaney, J.-H. Gregersen, P. Stokka, B. Persson, N.W. Kolmeijer, A. Conradsen, T. Legard, H. Munk, Ø Skauli, H. Kiiski, K.R. Solheim, T. Legard, B.A. Brentnall, P. Rauman-Aalto, Phosphate Fertilizers, Teoksessa *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Saksa, 2014; ss 1–49.
10. S. Emilsson, *International handboook from extraction of forest fuels to ash recycling*, Swedish Forest Agency, 2006, 48 s.
11. T. Kyllönen, J. Muukkonen, *Ympäristötilasto vuosikirja 2014*, Tilastokeskus, 2014, 180 s.
12. E. Ojala, *Selvitys puu- ja turvetuhkan lannoite- sekä muusta hyötykäytöstä*, Energiatallisuus, 2010, 26.
13. O. Kiviniemi, J. Sikiö, H. Jyrävä, S. Ollila, M. Autiola, M. Ronkainen, N. Lindroos, P. Lahtinen, J. Forstman, *Tuhkarakentamisen käsikirja*, Ramboll, 2010, 65 s.
14. P. Vesanto, Jätteenpolton parhaan käytettävissä olevan tekniikan (BAT) vertailuasiakirjan käyttö suomalaisessa toimintaympäristössä. *Suom. Ympäristök.*, **2006**, 27, 97.
15. Kuva Kvaernerin valmistamista leijupetikattiloista, <http://www.power-technology.com/projects/ornskoldsvik/ornskoldsvik5.html>, (23.2.2017).
16. N.A. Bookers, A.J. Priestley, I.H. Fraser, Struvite formation in wastewater

- treatment plants: Opportunities for nutrient recovery. *Environ. Technol.*, **1999**, *20*, 777–782.
17. P. Cornel, C. Schaum, Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs. *Water Sci. Technol.*, **2009**, *59* (6).
 18. M. Molinos-Senante, F. Hernández-Sancho, R. Sala-Garrido, M. Garrido-Baserba, Economic feasibility study for phosphorus recovery processes. *Ambio.*, **2011**, *40* (4), 408–416.
 19. W. Werner, Complementary Nutrient Sources, *Conf. Proc. IFA-FAO Agriculture conference*, Roma, Italia, 26.-28.3.2003, ss 26–28.
 20. N.C. Woods, S.M. Sock, G.T. Daigger, Phosphorus recovery technology modeling and feasibility evaluation for municipal wastewater treatment plants, *Environ. Technol.*, **2010**, *20* (7), 663–679.
 21. J. Kern, B. Heinzmann, B. Markus, A.C. Kaufmann, N. Soethe, C. Engels, Recycling and assessment of struvite phosphorus from sewage sludge. *Agric. Eng. Int. CIGR J.*, **2008**, *10*, 13.
 22. A.E. Johnston, I.R. Richards, Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants. *Phosphorus Res. Bull.*, **2004**, *15*, 52–59.
 23. J.D. Doyle, S.A. Parsons, Struvite formation, control and recovery. *Water Res.*, **2002**, *36* (16), 3925–3940.
 24. B.E. Rittmann, B. Mayer, P. Westerhoff, M. Edwards, Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*, **2011**, *84* (6), 846–853.
 25. J. Nieminen, *Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge*, diplomityö, Aalto-yliopisto, School of Science and Technology, Department of Civil and Environmental Engineering, Espoo, 2010.
 26. S. Gadekar, P. Pullammanappallil, Validation and applications of a chemical equilibrium model for struvite precipitation. *Environ. Model. Assess.*, **2010**, *15* (3), 201–209.
 27. C. Sartorius, J. von Horn, F. Tettenborn, Phosphorus recovery from wastewater—Expert survey on present use and future potential. *Water Environ. Res.*, **2012**, *84* (4).
 28. A. Christian, Sustainable and safe re-use of municipal sewage sludge for nutrient recovery. *Newsletter*, **2008**.
 29. USEPA Method 200.7, Revision 4.4: Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Cincinnati, 2001.
 30. Y. Cohen, Phosphorus dissolution from ash of incinerated sewage sludge and animal carcasses using sulphuric acid. *Environ. Technol.*, **2009**, *30* (11), 1215–1226.
 31. A. Pettersson, L.-E. Åmand, B.-M. Steenari, Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part I: Recovery of phosphorus. *Biomass and Bioenergy*, **2008**, *32* (3), 224–235.

32. Tuhkan käyttö lannoitteena - Evira, <https://www.evira.fi/kasvit/viljely-ja-tuotanto/lannoitevalmisteet/tuhkan-kaytto-lannoitteena/>, (24.2.2017).