

Typen erotus ja talteenotto lantaperäisestä nesteestä

Ervasti Satu¹⁾, Winqvist Erika²⁾

¹⁾Luonnonvarakeskus, Uudet liiketoimintamahdollisuudet, Tietotie 2, 31600 Jokioinen, satu.ervasti@luke.fi

²⁾Luonnonvarakeskus, Uudet liiketoimintamahdollisuudet, Viikinkaari 4, 00790 Helsinki, erika.winqvist@luke.fi

TIIVISTELMÄ

Lannan prosessoinnin tavoitteena on yleensä fosforin erottaminen kiintojakeeksi, joka voidaan kuljettaa kauemmaksi. Samalla muodostuu kuitenkin tyypeä sisältävää nestettä, jonka volyymit ovat suuria, mutta tyyppipitoisuudet varsin pieniä. Nesteessä oleva ammoniumtyyppi voidaan erottaa ja konsentroida hyödyn-tämällä strippaustekniikkaa. Täsmätyyppi-hankkeessa (YM Raki 2014–2015) tutkittiin ammoniumtypen talteenottoa sian lietalannasta peräisin olevalla nesteellä.

Ammoniumtypen talteenotossa prosessivaiheet ovat esikäsitteily (lämmitys ja pH:n säätö), ammoni-akin strippaus nestejakeesta kaasufaasiin ja ammoniakkin pesu kaasufaasista vastaanottoliuokseen. Ko-keissa käytettiin pilot-mittakaavan ammoniakkin strippaus- ja talteenottolaitteistoa. Käsiteltävä neste oli peräisin sian lietalannasta käsittelevästä prosessista, jossa kiintoaineesta erotettu neste käsiteltiin aerobisessa mikrobiprosessissa. Nesteen kuiva-ainepitoisuus oli 0,5–0,8 %, ammoniumtyypipitoisuus 1,2–1,3 g/l ja pH 8,0–8,8. Strippausta varten nesteen pH nostettiin halutulle tasolle käyttäen 50 % natriumhydroksidia (NaOH) ja neste esilämmitettiin +40 °C:seen sähkövastuksilla. Stripperiin puhallettiin sisään huoneilmaa, joka johdettiin pesurin kautta ulos prosessista. Pesuriyksikössä kierrätettiin rikkihappoliuosta, jolloin pe-sutuotteena muodostui ammoniumsulfaattia.

Koeajot toteutettiin kahdessa erillisessä jaksossa, joiden välillä laitteistoon tehtiin parannuksia ta-voitteena prosessiolosuhteiden optimointi ja sitä myötä tehokkaampi ammoniumtypen erottuminen. En-simmäisellä koejaksolla käytettävissä oli kaksi eri virtausnopeutta nesteelle, 0,37 ja 0,76 l/min. Ilmavir-taamat olivat puolestaan 3,6–10,9 m³/h. Toisella koejaksolla nestevirtaamat olivat välillä 1–3 l/min ja ilmavirtaamat 13–24 m³/h. Tähän esitykseen on otettu mukaan vain toisen koejakson tulokset, joiden perusteella tarkasteltiin myös prosessin taloudellista kannattavuutta. Täsmätyyppi-hankkeen tulokset jul-kaistaan kokonaisuudessaan alkuvuodesta 2016 Luonnonvarakeskuksen julkaisusarjassa.

Eri käsittelyolosuhteissa toteutetuissa kokeissa ammoniumtypen erotustehokkuudet vaihtelivat vä-lillä 15–91 %. Ilma/neste-suhde ja pH vaikuttivat odotetusti erotustehokkuuteen stripperissä; erottuminen tehostui, kun käytettiin suurempaa ilmanpuhallusta, pienempää nesteen virtaamaa ja nostettiin pH korke-ammalle. Tehokkaimmillaan ammoniumtypen poistuma oli 92 %, joka saavutettiin pH:ssa 11,3 ja ilma/neste-suhteella 392.

Happopesurissa käytettiin panostyyppisesti samaa pesuliuosta koko koejakson ajan. Ammoniakin ja rikkihapon reaktiossa muodostuvaa ammoniumsulfaattiliuosta tuotettiin siis kaksi erää. Tuotteiden ammo-niumtyypipitoisuudet olivat 15,3 ja 21,7 g/l, eli ammoniumsulfaatiksi laskettuina 7,2 ja 10,2 %.

Kokeista kerättiin tietoa käytössä olleen stripperilaitteiston erotustehokkuudesta, taloudellisuudesta ja käytettävyydestä. Kokeissa mitattiin prosessin energiankulutus sekä kerättiin tiedot kemikaalien (NaOH ja rikkihappo) kulutuksesta. Prosessoinnin kustannukset on laskettu sekä käsiteltävää nestetonnina että tuotettua tyyppikiloa kohti. Lisäksi kokeista saatiin käytännön kokemusta tekniikan toteutettavuudesta.

Asiasanat: ammoniakki, strippaus, ammoniumsulfaatti, typen talteenotto

Johdanto

Suomessa käytetään maataloudessa epäorgaanista väkilannoitetyyppiä noin 138 000-180 000 tonnia vuosittain (Eurostat). Tämä on noin 65 % maatalousmaahan kokonaisuudessaan lisätystä tyypestä. Yhteensä Suomen maatalousmaahan lisätään tyyppiä vuosittain 276 500 tN/a. Eläinten lannasta peräisin olevaa tyyppiä käytetään lannoitukseen vuosittain noin 66 700 t. (Antikainen ym. 2005)

Maatilojen koon kasvu ja keskittyneet lannan käsittelylaitokset aiheuttavat lannan ravinteiden kertymistä tietyille alueille. Lannan prosessoinnin tavoitteena on yleensä fosforin erottaminen kiintojakeeksi, joka voidaan kuljettaa kauemmaksi. Samalla muodostuu kuitenkin tyyppiä sisältävää nestettä, jonka volyymit ovat suuria, mutta tyypipitoisuudet varsin pieniä. Nesteessä oleva ammoniumtyppi voidaan erottaa ja konsentroida hyödyntämällä strippaustekniikkaa. Viljelijän kannalta olisi toivottavaa päästä eroon myös laimean nestejakeen kuljettamisesta. Tämä tavoite voidaan saavuttaa konsentroidamalla typpi omaksi jakeeksi strippaamalla, jolloin jäljelle jäävä nesteosa voidaan levittää esimerkiksi sadettamalla lähipelloille ja konsentroitua tyypiliuos voidaan levittää kauemmille pelloille kaupallisten mineraalilannoitteiden tapaan. Lannan prosessoinnilla voidaan parantaa typen käyttökelpoisuutta kasveille ja tarkentaa tyypilannoitusta, mikä vähentää typen huuhtoutumisriskiä vesistöihin.

Typen kierrätys on perusteltua myös epäorgaanisten lannoitteiden valmistuksessa kuluvan suuren fossiilisen energian määrän takia. Suomessa käytetään tällä hetkellä maataloudessa epäorgaanisia tyypilannoitteita 135 000–155 000 tonnia vuosittain. Typpi sidotaan perinteisiin epäorgaanisiin lannoitteisiin maakaasulla tuotetun energian avulla ja kuljetetaan pääosin Venäjältä ammoniakkinä Suomeen lannoitteiden valmistusta varten, joten typen kierrätyksellä voidaan lisätä Suomen typpiomavaraisuutta.

Ammoniakin strippaus on yleisesti tunnettu menetelmä, jota käytetään mm. väkevien jätevesien typen-poistossa (Cheung ym. 1997, Janus ym. 1997; Jardin ym. 2006). Se sopii hyvin aerobisesti ja anaerobisesti käsiteltyjen lannan ja biokaasulaitosten käsittely-jäännösten nestejakeiden prosessointiin, koska niiden liukoinen typpi on pääosin helposti haihtuvassa ammoniummuodossa. Strippauksessa ammoniumtyppi siirretään nesteestä kaasufaasiin ja otetaan talteen esimerkiksi happoliuokseen. Molemmat vaiheet tapahtuvat kolonneissa, joita kutsutaan strippaus- ja pesuriyksiköiksi.

Täsmätyppi-hankkeen (YM Raki 2014–2015) tavoitteena oli tarve kehittää ratkaisuja lannan sisältämän typen tehokkaammalle, täsmällisemmälle ja ympäristöä vähemmän kuormittavalle käytölle. Ammoniumtypen talteenottoa tutkittiin sian lietelannasta peräisin olevalla nesteellä pilot-mittakaavan ammoniakin strippaus- ja talteenottolaitteistolla. Stripperikokeissa etsittiin ammoniakin konsentroituihin optimaalisia pH ja lämpötilatasoja sekä käytettävän laitteiston kannalta optimaalisia ilma- ja nestevirtaamia, tavoitteena tuottaa mahdollisimman konsentroitua ammoniumtyypiliuosta. Pilot-kokeissa osoitettiin prosessin tekninen toimivuus, mutta suuri kemikaali- ja energiakulutus nosti kierrätystyypilannoitteen valmistuskustannuksia. Prosessi ei ole sellaisenaan kannattava, jos kannattavuutta tarkastellaan kierrätystyypilannoitteen valmistuksen kannalta. Sen sijaan tapauskohtaisesti prosessi saattaa olla kannattava, jos sen avulla pystytään laskemaan teollisen prosessin jätevesimaksuja esim. biokaasulaitoksen yhteydessä.

Aineisto ja menetelmät

Kokeissa käytettiin Luonnonvarakeskuksen (Luke) omistamaa pilot-mittakaavan ammoniakin strippaus- ja talteenottolaitteistoa. Sekä stripperi- että pesurikolonne olivat korkeudeltaan 4,3 m, josta täytekappalekorkeutta oli 2,45 m. Stripperin sisähalkaisija oli 20,2 cm. Stripperi- ja pesuritornissa oli molemmissa täytekappaleina 40 mm halkaisijan pall-renkaat. Käsiteltävä neste esilämmitettiin + 40°C:een ja neste pumpattiin stripperitorniin vain kerran, eikä nestettä kierrätetty tornissa. Stripperiin puhallettiin sisään huoneilmaa, joka johdettiin pesurin kautta ulos prosessista.

Käsiteltävä neste oli peräisin sian lietelantaa käsittelevästä prosessista, jossa kiintoaineesta erotettu neste käsiteltiin aerobisessa mikrobiprosessissa (Alitalo 2014). Nesteen kuiva-ainepitoisuus (TS) oli 5,4–8,2 g/kg ja ammoniumtypen (NH₄-N) pitoisuus 1,23-1,33 g/l. Kuiva-aineen (TS) ja orgaanisen kuiva-aineen (VS) määritykset tehtiin standardin SFS 3008 mukaisesti. Ammoniumtyppi määritettiin suoralla kolorimetrisellä menetelmällä (McCullough 1967). Näytteet, lukuun ottamatta pesurin näytteitä, kestävöitiin heti näytteenoton jälkeen väkevällä rikkihapolla, jotta vältettäisiin säilytyksen aikaiset ammoniumtypen tappiot. Strippausta varten nesteen pH nostettiin halutulle tasolle käyttäen 50 % natriumhydroksidia

(NaOH). Käsiteltäville nesteille tehtiin ennen strippauskokeita titraukset NaOH:lla, jotta saatiin selville tarvittava annostelu varsinaisissa kokeissa, kun haluttiin pH tietylle tasolle.

Testattavana oli aiempien kokeiden sekä pumpun ja puhaltimen toiminta-alueiden puitteissa kuusi eri ilma/neste -suhdetta. Nesteen pumppausnopeudet olivat 1, 2 ja 3 l/min ja ilman puhallus toteutettiin puhaltimella taajuuksilla 50, 70 ja 90 Hz, vastaten keskimäärin ilmavirtauksia 13,8; 19,0 ja 23,6 m³/h. Kullakin olosuhdekombinaatiolla tehtiin kaksi toistoa. Lisäksi tehtiin koeajo täysin ilman pH:n nostoa (11 70 Hz) sekä kokeet kahdella ilma/neste -suhteella (11, 70 Hz ja 11, 90 Hz) muihin ajoihin verrattuna korkeammalla pH:lla. Kokeen kestot vaihtelivat käytetyn nestevirtaaman mukaan, tavoitteena oli saada kullakin ajolla käsiteltyä noin 30 l nestettä. Neste pumpattiin stripperiin epäkeskoruuvipumpulla (toiminta-alue noin 1-11 l/min). NaOH syöttö tehtiin automaattisesti halutulla % -osuudella.

Samanaikaisesti ammoniumtyypen erottumista stripperillä tutkittaessa tuotettiin happopesurilla konsentroitua typpiliuosta. Pesuriyksikössä kierrätettiin rikkihappoliuosta, jolloin pesutuotteena muodostui ammoniumsulfaattia. Pesuliuosta kierrätettiin pesurissa panostyypillisesti ja nestepanos oli koejakson alussa 30,5 l.

Tulokset ja tulosten tarkastelu

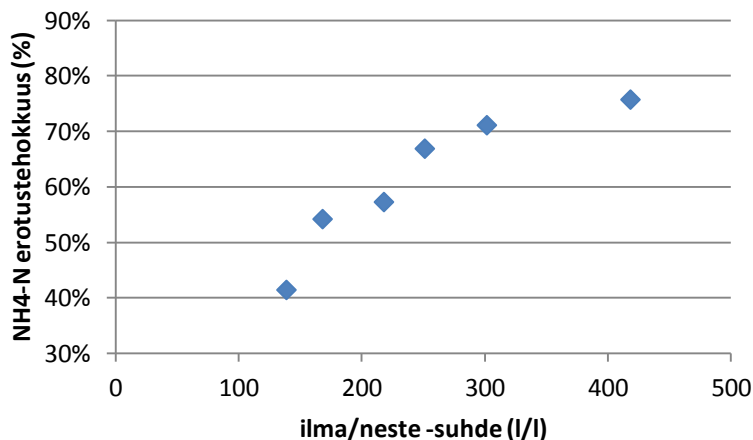
Pilot-mittakaavan ammoniakkin strippaus- ja talteenottokokeet

Ammoniumtyypen pitoisuudet nesteessä strippauksen jälkeen olivat 0,11–1,12 g/l lähtöpitoisuuden ollessa 1,23–1,33 g/l. Yksittäisissä ajoissa saatiin parhaimmillaan 91,9 % erotustehokkuus ammoniakille. Nesteen pH oli tällöin nostettu yli 11 tasolle, nestevirtaus oli 1 l/min, puhaltimen käyttötaajuus 90 Hz ja ilma/neste-suhde 368. Strippauskokeiden tulokset kahden toiston keskiarvoina on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Keskiarvot kahdesta toistosta eri käsittelyillä

nestevirtaama minuutissa, ilmavirtaaman voimakkuus	NH ₄ -N- pitoisuus alussa (g/l)	NH ₄ -N- pitoisuus lopussa (g/l)	pH	sisään menevän neste lämpötila (°C)	ilma/neste -suhde (l/l)	erotustehokkuus (%)
1 l, 50Hz	1,30	0,43	10,30	35,5	251	66,9
1 l, 70Hz	1,30	0,38	10,49	38,0	302	71,2
1 l, 90Hz	1,30	0,32	10,41	38,6	418	75,8
2 l, 70Hz	1,30	0,60	10,00	39,4	168	54,2
2 l, 90Hz	1,30	0,56	10,15	35,3	218	57,3
3 l, 90Hz	1,23	0,72	9,57	38,1	139	41,5
1 l, 70Hz, ei pH nostoa	1,33	1,12	8,42	37,8	340	15,5
1 l, 70Hz, pH korkea	1,24	0,14	11,81	39,9	321	88,7
1 l, 90Hz, pH korkea	1,24	0,11	11,30	39,7	392	91,5

Ammoniumtyypen erotustehokkuus nousi ilma/neste -suhdetta kasvatettaessa ja pH:n noustessa. Kuuden ensimmäisen käsittelyn erotustehokkuudet on esitetty ilma/neste -suhteen funktiona kuvassa 1.



Kuva 1. NH₄-N erotustehokkuus ilma/neste -suhteen funktiona, käsiteltävän nesteen pH 9,6-10,5.

Samanaikaisesti, kun tutkittiin ammoniumtyypen erottumista stripperillä, tuotettiin happopesurilla konsentroitua typpiliuosta, ammoniakkin ja rikkihapon reaktiossa muodostuvaa ammoniumsulfaattiliuosta. Pesuliuosta kierrätettiin pesurissa panostyyppisesti. Pesuliuoksen ammoniumtyypipitoisuus koejakson jälkeen oli 15,3 g/l, eli ammoniumsulfaatiksi laskettuna 72 g/l. Lannoituskäyttöä ajatellen tuotteen typpi-pitoisuus oli matala.

Syitä alhaisiksi jääneille ammoniumtyypen pitoisuuksille pesuliuoksessa olivat mm. käsiteltävän nesteen alhainen ammoniumtyypipitoisuus (1,2–1,3 g/l), stripperin pienet nestevirtaamat (1-3 l/min) ja heikko erotustehokkuus stripperissä osalla käsittelyillä. Näin ollen useinkin viikon koeajojen aikana pesurille kertyvä ammoniumtyypen määrä jäi vähäiseksi.

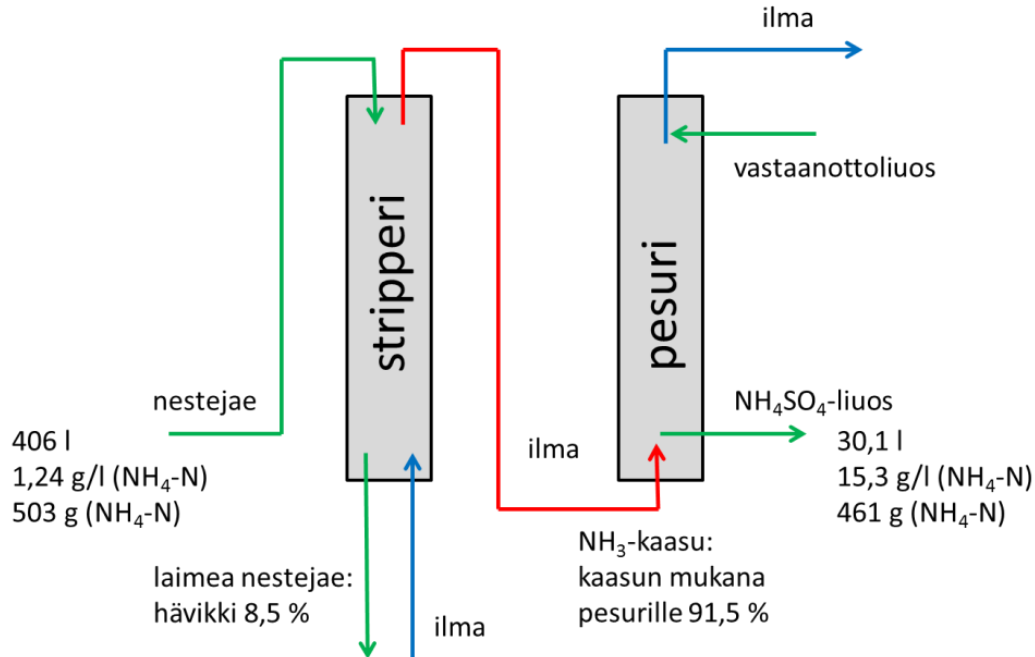
Kierrätystyppilannoitteen valmistuskustannus ja prosessin kannattavuus

Ammoniumsulfaatin valmistuksen suurimmat kustannukset ovat energia- ja kemikaalikustannukset. Näiden perusteella laskettiin minimituotantokustannus, joka ei huomioinut laitteiston investointikustannuksia eikä työaikaa. Ammoniumsulfaatin valmistuskustannuksen laskentaan käytetyt energian ja kemikaalien hintatiedot on annettu taulukossa 2. Pilot-prosessin mittakaava vastaa maatilamittakaavaa.

Taulukko 2. Laskuissa käytettyjä energian ja kemikaalien hintatietoja

käyttöhyödyke	hinta	viite
sähkö	0,094 € / kWh	www.sahkonhinta.fi (27.10.2015)
H ₂ SO ₄ (93 %), maatilamittakaava	0,30 € / kg	suullinen tiedonanto (28.8.2015): Eljas Jokinen, Koneta Agriculture Oy
HNO ₃ (68 %), maatilamittakaava	0,60 € / kg	arvioitu www.alibaba.com (27.11.2015) hintatietojen perusteella
NaOH (99 %), maatilamittakaava	0,89 € / kg	arvioitu www.alibaba.com (27.11.2015) hintatietojen perusteella

Kannattavuuslaskelmiin valittiin tehdyistä kokeista kaksi viimeisintä, jotka antoivat parhaan erotustehokkuuden (Kuva 2). Näiden perusteella pilot-kokeissa käytettyä aerobisesti käsiteltyä sian lietalannan nesteaetta olisi tarvittu 406 l (NH₄-N pitoisuus 1,24 g/l) valmistamaan 30,1 l väkevöityä ammoniumsulfaattiliuosta (NH₄-N pitoisuus 15,3 g/l).



Kuva 2. Ilma- ja nestevirtaamat stripperi- pesurisysteemissä ja ammoniumtypen tase.

Koeajoissa kului keskimäärin energiaa lämmitykseen 0,00126 kWh/l/aste. Nestejaetta (406 l) lämmitettiin lämpötilasta 21,5 °C lämpötilaan 39,8 °C, jolloin lämmitykseen kului energiaa 9,4 kWh (Taulukko 3).

Taulukko 3. Ammoniumsulfaatin valmistuskustannus

Esikäsitely	kWh	€ / kWh	€
Lämmitys	9,4	0,094	0,88
pH:n säätö (NaOH 99 %)	2,4	0,89	2,18
Ammoniakin strippaus	kWh	€ / kWh	€
Syöttöpumppu (nestejae)	yhteinen mittaus		
Puhallin	yhteinen mittaus		
Ammoniakin pesu	kWh	€ / kWh	€
Syöttöpumppu (vastaanottoliuos)	12,0	0,094	1,12
Vastaanottoliuos (H ₂ SO ₄ 93 %)	1,7	0,30	0,52
Kemikaali- ja energiakulut yht.			€ 4,70
Lopputuotteen saanto (NH ₄ -N)	30,1	g / l 15,3	g 461
Tuotantokustannus			€ / kg NH₄-N 10,21

Ammoniakin strippauksessa käytetyn pumpun (nestejakeen pumppaus) ja puhaltimen sekä pesussa käytetyn pumpun (vastaanottoliuoksen pumppaus) yhteinen sähkönkulutus mitattiin. Kahdessa viimeisessä koeajossa sähkönkulutus oli 0,0295 kWh/l käsiteltyä nestejakeeta, jolloin 406 l nestejakeeta kohti sähköä kului 12,0 kWh.

Koeajoissa käytetyn aerobisesti käsitellyn sian lietalannan pH oli alussa 8,4. Kahdessa viimeisessä koeajossa se nostettiin pH 11,3 lisäämällä 50 % NaOH-liuosta 1,2 % nestevirtauksesta. Edullisinta on ostaa NaOH 99 % hiutaleina. Kulutus hiutaleina olisi vastaavasti ollut 2,4 kg.

Rikkihapon kulutus laskettiin ammoniumsulfaatin saannon perusteella. Kun lopputuotteeksi saadaan 30,1 l ammoniumsulfaattia, jonka typpipitoisuus on 15,3 g/l, on muodostuneen ammoniumsulfaatin määrä 461 g. Moolimassojen avulla laskettuna 93 % H₂SO₄-liuoksen menekki on tällöin 1,7 kg.

Tuotantokustannukseksi kierrätystyyppilannoitteelle saatiin pilot-mittakaavassa 10,20 €/kg NH₄-N. Teollisessa mittakaavassa sekä energia- että kemikaalikustannuksissa on mahdollisuus säästää. Lämmitysenergian voidaan käyttää esim. biokaasulaitoksen hukkalämpöä ja kemikaalien ostohinnat on mahdollista neuvotella edullisemmiksi kemikaalien kulutuksen kasvaessa. Teollisen mittakaavan tuotantokustannusten arvioitiin jäävän alle puoleen pilot-mittakaavan kustannuksista (4,10 €/kg, laskentaa ei esitetty tässä). Kustannus on silti nelinkertainen mineraalityypilannoitteiden sisältämän typen hintaan nähden (0,95 €/kg, <https://portal.mtt.fi/portal/page/portal/kasper/pelto/peltopalvelut/fosforilaskuri>, 1.6.2015).

Prosessin kannattavuutta onkin tarkasteltava typen poiston kannalta. Teollisessa prosessissa hyöty voidaan saavuttaa alentuneina jätevesimaksuina, kun jäteveden typpipitoisuus laskee. Prosessikustannusten avulla laskettiin hinta myös käsitellyn nestejakeen tilavuutta kohti. Teollisen mittakaavan kemikaali- ja energiahinnoilla nestejakeen (1,24 g/l, NH₄-N) käsittelykustannukseksi saatiin 4,60 €/m³.

Johtopäätökset

Sian lietalannasta peräsin oleva neste soveltui käsiteltäväksi laitteistolla ja ammoniumtypen erotuksessa päästiin yli 90 %:n erotustehokkuuteen. Ammoniakin erottumiseen vaikuttivat sekä pH että ilma/neste - suhde; korkea pH ja suuri ilma/neste-suhde tehostivat ammoniakin erottumista.

Ammoniumsulfaatin valmistuksen minimituotantokustannus oli pilot-mittakaavan kokeissa korkea, 10,21 €/kg NH₄-N. Teollisessa mittakaavassa on mahdollista säästää sekä kemikaali- että energiakustannuksissa. Prosessin pääasiallinen hyöty saavutetaan kuitenkin pikemminkin nestejakeen typenpoistosta eikä kierrätyslannoitteen valmistuksesta.

Kirjallisuus

- Alitalo, A.** 2014. Combination of biological and physico-chemical factors in the development of manure nutrient recovery and recycling-oriented technology. Doctoral Thesis. MTT Science 29. MTT Agrifood Research Finland, Jokioinen, Finland. 156 s.
- Antikainen, R., Lemola, R., Nousiainen, J. I., Sokka, L., Esala, M., Huhtanen, P. & Rekolainen, S.** 2005. Stocks and flows of nitrogen and phosphorus in the Finnish food production and consumption system. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 107: 287-305.
- Cheung, K. C., Chu, L. M., & Wong, M. H.** 1997. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water, Air, & Soil Pollution*, 94(1), 209-220.
- Eurostat** [www]. [viitattu 13.12.2015]. Saatavissa: <http://ec.europa.eu/eurostat>
- Janus, H.M., & Van der Roest H.F.** 1997. Don't reject the idea of treating reject water. *Water science and technology*, vol 35, No 10, s. 27-34
- Jardin, N., Thöle, D., Wett, B.** 2006. Treatment of sludge return liquors: Experiences from the operation of full-scale plants. Teoksessa: *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2006*. Dallas, TX, USA. October 21-25, 2006
- McCullough, H.** 1967. The determination of ammonia in whole blood by a direct colorimetric method. *Clinica Chimica Acta*. 17, 297-304.
- SFS 1990. SFS 3008**, Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen. Suomen Standardoimisliitto ry, Helsinki.