

Lietelannan kemiallinen fraktiointi: fosforin saostaminen

Liisa Pietola¹⁾, Sakari Alasuutari²⁾ ja Reetta Palva²⁾

¹⁾*Kemira GrowHow Oyj, Tutkimuskeskus, 2 PL 2, FIN- 02271 Espoo, liisa.pietola@kemira-growhow.com*

²⁾*TTS tutkimus, PL 5, 05201 Rajamäki, sakari.alasuutari@tts.fi, reetta.palva@tts.fi*

Tiivistelmä

Sian- tai naudanelielantaa sisältää liikaa fosforia käytettäväksi karjatilojen pelloille, joilla maan fosforipitoisuudet ovat korkeita. Ongelma rajoittaa tuotantoyksiköiden kokoa tai pakottaa viljelijät lisäämään hankintaan. Lannan fosfori pitäisi voida poistaa tai ratkaisevasti vähentää ennen pelolle ajoa.

Esiteltävä menetelmä perustuu saostusvalmisteen käyttöön lietesäiliössä ja sakan sedimentaatioon lietekaivon pohjalle ilman erityisiä koneinvestointeja. Ennen sedimentoitumisvaihetta saostusvalmistete sekoitetaan lietesäiliöön normaalilla lietteen sekoittajalla. Muutaman päivän tai viikon aikana saostusvalmiste sitoo fosforia nestejakeesta sedimentoituvaan kiintoainekseen (alite), jolloin lietteen yläosaan erottuu lähes fosforiton tai vain vähän fosforia sisältävä nestefraktio (ylite). Jakeiden ylite:alite tilavuussuhde on noin 1:1 tai jopa 2:1, niin kuin sianlannan liettelannan fraktioinnissa todettiin. Sedimentoituneen sakan kuiva-ainepitoisuus oli 15-18 % ja ylitteen 1,5-2 %. Lähes fosforivapaa ylite voidaan pumpata liettelannan levityskalustoon ja käyttää typpi-kalium-lannoitteena korkean fosforiluvun lohkoille. Fosforia sisältävä alite voidaan hyödyntää lannoitteena tilalla tai tilan ulkopuolella tai esimerkiksi energiantuotannossa.

Toisin kuin rauta- tai alumiinisulfaattilla saostettaessa, fosfori pysyy tässä menetelmässä viljelykasveille käyttökelpoisena kasvinravinteena: Menetelmässä vesiliukoinen fosfori saostetaan amorfiseksi kalsiumfosfaateiksi tai ammoniummagnesiumfosfaateiksi eli struviiteiksi, joka on todettu erinomaiseksi lannoitteeksi. Saostuminen onnistuu, jos lietteen pH on yli 8. Koska varsinkin liettelannan pH on luontaisesti hapanta ja sisältää paljon pH:ta puskuroivaa kuiva-ainetta, liettelannan pH nostetaan saostusvalmisteen avulla lähelle 8. Laboratorio- ja tilakokeiden perusteella nestejakeen vesiliukoisen fosforin määrä laski alle kymmenesosaan paljon liukoista fosfaattifosforia sisältävällä sianliettelannalla (700 mg/kg:sta tasolle 10-20 mg/kg). Tutkitun naudanelielannan fosfori väheni noin viidennekseen (250 mg/kg:sta tasolle 50 mg/kg). Naudanelielantaa oli tässä tutkimuksessa haastavampi kuin sianliettelantaa: Naudanelielantaa oli happamampaa ja kuiva-aine puskuroi pH:n nousua, mutta koe tehtiin myös viileämmissä olosuhteissa huhtikuussa kun sianliettelantakoe tehtiin toukokuun puolenvälin jälkeen.

Tutkimuksen mukaan saostusvalmisteen käyttömäärä vaihtelee 5-8 kg lietetonna kohti. Helposti lietteeseen liukenevaa kalsiumsulfaattia ja magnesiumoksidia sisältävää saostusvalmistetta tarvitaan sitä enemmän mitä suurempi on lietteen kuiva-aine- ja/tai fosforipitoisuus. Menetelmän tilakäyttöä ja kannattavuutta naudanelielannan käsittelyssä arvioidaan eri paperissa (Alasuutari ym. 2008: Liettelannan kemiallinen fraktiointi: käyttö ja kannattavuus). Tuotekehitystyö jatkuu varsinkin naudanelielannan kohdalla.

Asiasanat

Fosfori, kalsiumsulfaatti, liettelantaa, magnesiumoksidi, naudanelantaa, sianlantaa

Johdanto

Sian- tai naudanelietelanta sisältää liikaa fosforia käytettäväksi karjatilojen pelloille: Viljelykasvien tarpeeseen nähden lietalanta sisältää ylen määrin fosforia suhteessa tyypeen. Lietalannan N:P on 2:1 - 4:1 kun viljelykasvien ottama N:P on 4:1 - 9:1. Kun lantaa on levitetty kasvien tyyden tarpeen mukaisesti, osa lannan fosforista on jäänyt käyttämättä. Lopputuloksena karjatilojen peltojen fosforipitoisuudet ovat usein luokassa arveluttavan korkea, mikä rajoittaa lannan käyttöä näillä mailla. Jotta fosforimäärä pysyisi sallituissa rajoissa, eläintuotantoyksiköiden kokoa pitäisi supistaa. Vaihtoehtoisesti viljelijät ovat hankkineet lisämaata tai tehneet lannan vastaanottosopimuksia naapuritilojen kanssa korkean fosforipitoisuuden omaavan lietalannan levittämiseksi suuremmalle peltoalalle. Lannan kuljettaminen kauas vähemmän fosforia sisältäville peltolohkoille tai biokaasulaitoksiin aiheuttaa suuria kuljetuskustannuksia. Ongelmien ratkaisemiseksi lannan fosfori pitäisi voida poistaa tai ratkaisevasti vähentää ennen pellolle ajoa. Toisaalta arvokkaiden kasviraavinteiden kierrättäminen viljelyssä ja pitäminen kasveille käyttökelpoisena on kestävä kehityksen mukainen ratkaisu.

Lieteongelmaan on haettu ratkaisua lannan mekaanisella separoinnilla: Lietalannan fosforipitoinen kiintoainne voidaan esimerkiksi erottaa nesteestä ruuvilla tai keskipakoisvoimalla seulojen avulla (Burton 2006, Balsari et al. 2006). Mekaaninen separointi vaatii kuitenkin lietteen pumpaamisen lieteakivosta erilliseen separaattoriin. Esimerkiksi Kemira Water'in menetelmässä tilalle viedään siirrettävä kontti tai tilalle asennetaan kiinteä lannankäsittely-yksikkö, jonka kautta lanta separoidaan ja jakeet palautetaan eri säiliöihin erilliseen jatkokäyttöön. Flokkulaatiota eli kiintoaineksen kasautumista edistetään polymeereillä, ja tarvittaessa fosforia voidaan saostaa rautavalmisteella (Kemira Water 2007). Akryyliamidien käyttöön perustuva polymeereillä flokkulointi lienee kuitenkin suuressa mittakaavassa ekologisesti kyseenalaista; akryyliamidien hajoaminen maassa hidastuu kun pitoisuudet kasvavat. Samoin raudalla tai alumiinilla fosforin saostaminen rikastaa maaperään alumiini- ja rautafosfaatteja, joiden sidos ei aukea viljelymaan pH:ssa (pH>5).

Laboratorio-oloissa on osoitettu, että myös kalsiumsulfaattilla voidaan saostaa lietalannan fosforia. Heinonen-Tanski ym. (2000) raportoivat, että sianlietteen liukoisen fosforin pitoisuus laskee kalsiumfosfaatin saostumisen myötä, mikäli lanta ilmastoidaan. Lisäksi lietalannassa kiteytyy spontaanisti struviittia, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, mikäli lietteessä on riittävästi magnesiumia, ammoniumtyyppiä ja fosforia sekä pH on lähellä 8,5 (Nelson ym. 2003). Yleensä lietalannan pH on 6,5-7 eikä tarvittavia alkuaineita struviitin muodostumiseksi ole oikeassa suhteessa. Siten esim. Schulze-Rettmer, (2001, 2007) kuvaamassa menetelmässä lietalanta-altaaseen lisättiin magnesiumoksidia (MgO) sekä fosforia struviitin saostamiseksi. Römer (2006) raportoi kvartsihiekkassa tehdyn astiakokeen perusteella, että struviitti on erinomainen fosforilannoite ja samanveroinen kuin $Ca(H_2PO_4)_2$ kun taas rautafosfaatin ($FePO_4$) fosfori ei ollut lainkaan kasvin käytettävissä.

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli kehittää jokaisen tilan helposti omaksuttava menetelmä saostaa ja jakaa lietalannan fosfori kahteen eri jakeeseen ilman merkittäviä koneinvestointeja. Menetelmän kehittämisessä pyrittiin välttämään lannan siirtelyä ja kuljetusta käsittelyn aikana. Lisäksi lannan ravinteita pyrittiin saostamaan siten, ettei niitä sidottaisi pois ravinnekierrosta vaan lanta säilyisi kasvien ravinnelähteenä. Siten tuotekehityksessä ei käytetty rautaa tai alumiinia, vaan fosfori pyrittiin sitomaan kalsiumin ja magnesiumin avulla. Tavoitteena oli saada lannoituskäyttöön vähintään puolet lietalannan tilavuudesta siten, että lantajaetta voitaisiin levittää suoraan pellolle eikä levitettävän osuuden fosforipitoisuus olisi liian korkea.

Aineisto ja menetelmät

Fosforia saostettiin naudanel- ja sianlietalannasta keväällä 2007 kahdella maatilalla lietesäiliöissä. Laboratoriossa ja konteissa tehtyjen esitutkimusten perusteella lietesäiliöihin lisättiin dihydraatti kalsiumsulfaattia ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) eli kipsiä, jota syntyy fosforihappoteollisuuden sivutuotteena (Kemira Growhow Oyj, Siilinjärven tehtaot). Kipsiä ja MgO:a sekoitettiin traktorikäyttöisellä ruuvilla lietteeseen. Maatilakokeiden aikana lietesäiliön pinnasta ja keskiosasta otettiin näytteitä, joista mitattiin pH ja vesiliukoinen fosfori. Näytteenoton yhteydessä mitattiin lietteen lämpötila ja redox-potentiaali (Marvet Junior 2000) lieteakivon eri syvyyksissä (naudanelietteellä 20, 50 ja 200 cm). Lopuksi analysoitiin erikseen lietteen pintaosan eli ylitteen ja sakan eli alitteen kemialliset ominaisuudet (kokonais- ja vesiliukoinen P, K, kokonais- ja epäorgaaninen typpi, pH). Kokonaistyyppi mitattiin kuivapoltolla (LECO), K ja happoliukoinen P sekä epäorgaaninen typpi kolorimetrisesti autoanalysaattorilla (TRAACS) sekä

vesiliukoinen fosfaatti-P ionikromatografisesti ja kolorimetrisesti molybdaattireaktiivisena. Saostusmenetelmää hiottiin vielä naudanlietelannan tilakokeen aikana, jolloin saostusvalmisteet sekoitettiin eri aikoina:

Naudanlietelanta

Lietealtaassa (2 m x 3 m x 15 m) oli 75 kuutiota naudanlietelantaa. Dihydraatti CaSO_4 :a (kosteus 30 %) sekoitettiin 5 g kg^{-1} lietettä sekä viikon päästä lisättiin MgO 3 g kg^{-1} . Koska naudanlietelannan pH ei noussut riittävästi, altaaseen lisättiin toinen erä (3 g kg^{-1}) MgO kuukauden päästä. Kokeen alussa altaaseen lisättiin myös 15 ppm kationista polymeeriä (K3450, Kemira Water), joka oli liuotettu 150 litraa vettä.

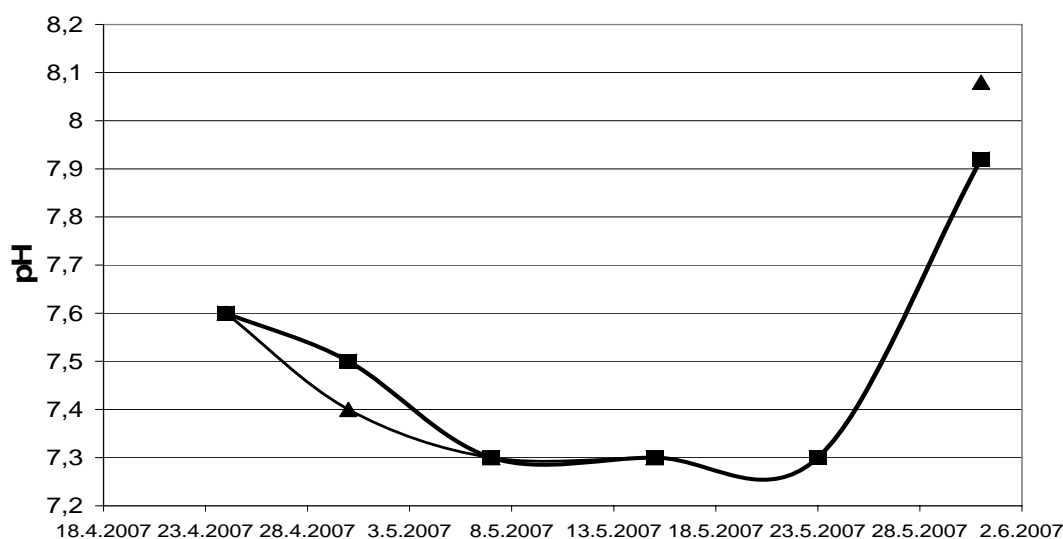
Sianlietelanta

Sianlietelannan pilottikokeessa saostus onnistui ilman erillisiä säätöjä ja sianlietelanta käsiteltiin vain kertaalleen: Metrin syvyiseen noin 65 m^3 lietelantasäiliöön lisättiin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $4,5\text{ g kg}^{-1}$ sekä MgO 3 g kg^{-1} . Lantasäiliöön lisättiin samanaikaisesti ennen sekoitusta kationista polymeeriä (15 ppm), joka oli liuotettu 180 l vettä.

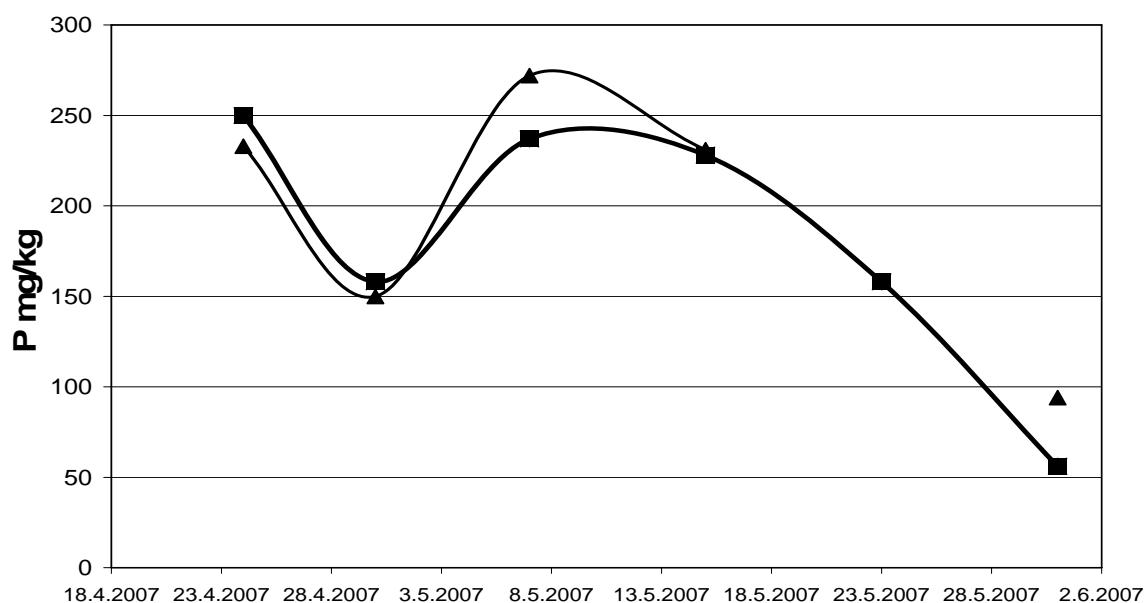
Tulokset ja tulosten tarkastelu

Naudan lietelannan ravinnepitoisuudet (g kg^{-1}) ennen käsittelyä olivat seuraavat: happoliukoinen kokonaisfosfori 0,35; vesiliukoinen fosfori 0,25; kokonaiskalium 0,24; vesiliukoinen kalium 0,24; kokonais typpi 2,0 ja ammoniumtyppi 1,3. Kuiva-aine oli 5,6 %. Naudanlanta oli alkujaan sakean näköistä ja pintaan kertyi mikrobitoiminnan kaasunmuodostuksen johdosta kiintoainetta. Polymeeri ei erotellut kiintoaineista. Ensimmäinen MgO -lisäys poisti sakkaa lietteen pinnalta. Lietteen pH kuitenkin pysyi alhaisena (Kuva 1), ja lietteeseen sekoitettiin toinen MgO -erä, joka vasta nosti pH:n lähelle 8. Toisen MgO -lisäyksen jälkeen 23.5.2007 naudanlietteen fosforipitoisuus laski selkeästi (Kuva 2). Niukasti fosforia sisältävän naudanlietteen ylitteen ja fosforia keräävän sakan tilavuussuhde oli noin 1:1. Kalium ja typpi eivät jakautuneet lannan eri jakeisiin kuten fosfori. Naudan lietelannan sakan kuiva-aine oli lopuksi keskimäärin 10 % ja ylitteen 2,7 %.

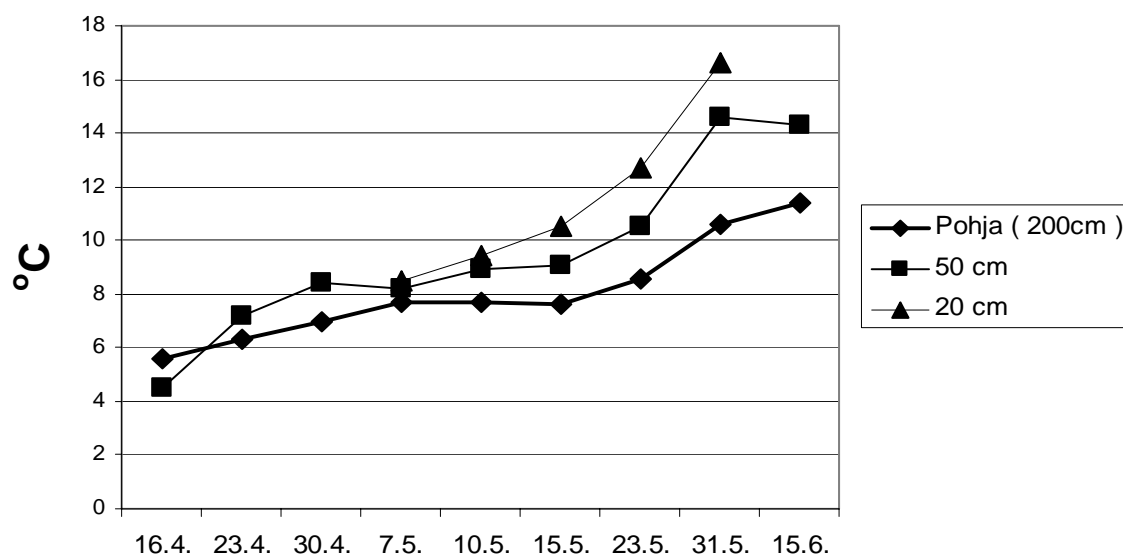
Naudanlietelannan liukoisen fosforin sitominen anaeroibeissa oloissa struviitiksi vaati pH:n nousun. Kalsiumfosfaatin saostui oletettavasti amorfisena, mutta reaktio oli niin ikään mahdollinen vasta pH:n noustessa lähelle 8. Kun pH saatiin nostettua kemiallisesti, fosforin sitominen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:lla ei vaatinut Heinonen-Tanski ym. (2001) raportoimaa pH:ta nostavaa ilmastusta. Allaskokeen aikana lietteen lämpötila vaihteli ja kevään edetessä lietteen lämpötila nousi yli 10-asteiseksi (Kuva 3). Lämpötilan nousu todennäköisesti edisti fosfaatin saostumista. Olosuhteet olivat syvemmissä kerroksissa anaerobiset.



Kuva 1. Naudanlietelannan pH:n vaihtelu käsittelyn aikana 30 cm:n (■) ja 80 cm:n (▲) syvyydessä.

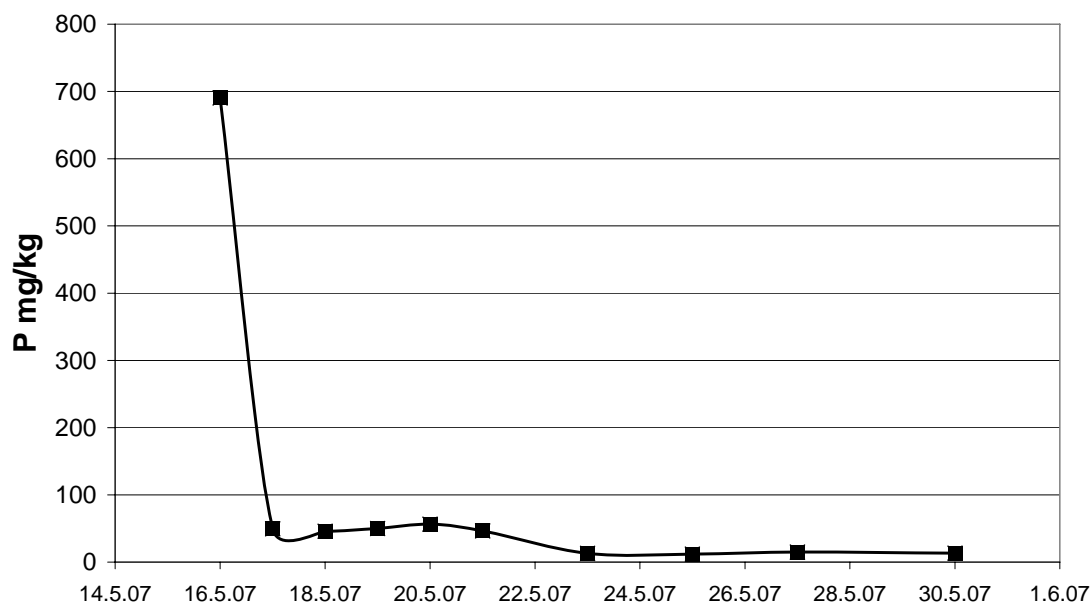


Kuva 2. Naudanlietelannan liukoisen fosforin vaihtelu käsittelyn aikana 30 cm:n (■) ja 80 cm:n (▲) syvyydessä.



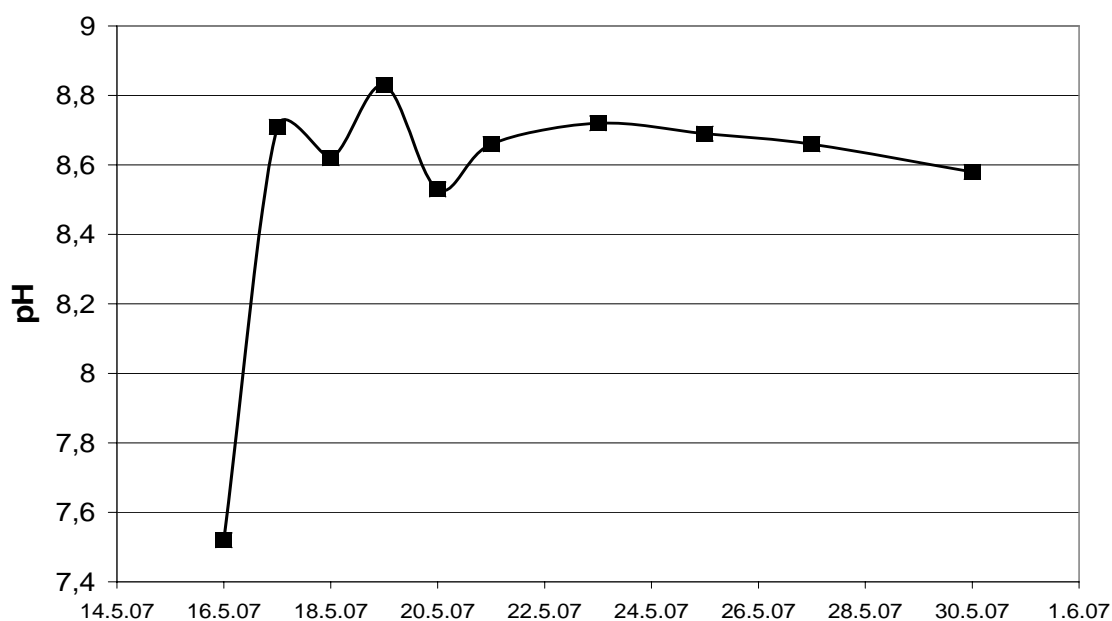
Kuva 3. Naudan lietelannan lämpötila lietesäiliön eri korkeuksissa.

Sianlietelannan tilakoe tehtiin touko-kesäkuussa 2007 fosforipitoisella lannalla (kokonaisfosfori $1,1 \text{ g kg}^{-1}$; vesiliukoinen $0,7 \text{ g kg}^{-1}$), jonka kuiva-ainepitoisuus oli $4,0 \%$. Sianlietelanta sisälsi kaliumia $1,7 \text{ g kg}^{-1}$ (vesiliukoisena $1,0 \text{ g kg}^{-1}$) ja typpeä noin $2,5 \text{ g kg}^{-1}$, josta liukoista ammoniumtyppeä oli $1,9 \text{ g kg}^{-1}$. Käsittelyn myötä kalium- ja typpi eivät juuri jakautuneet, mutta fosfori fraktioitui selkeästi: Vesiliukoinen fosfori laski jo seuraavana päivänä tasolle 50 mg kg^{-1} mittaussyvyydellä 0-10 cm ja oli sitä seuraavina päivinä $46 - 56 \text{ mg kg}^{-1}$. Viiden päivän päästä 30 cm:n syvyydeltä otetun näytteen liukoisen fosforin pitoisuus oli 47 mg kg^{-1} (kokonaisfosfori 87 mg kg^{-1}) (Kuva 4).



Kuva 4. Sianlietelannan liukoisien ortofosforin pitoisuus kokeen alussa ja käsittelyä seuraavina päivinä.

Sianlietelannalla fosforipitoisuuden lasku onnistui, koska pH nousi välittömästi yli 8 (Kuva 5). Erottuva ylite todettiin edustavan 2/3 lietteen kokonaistilavuudesta kokeen lopussa. Polymeeri ei toiminut tälläkään kerralla, sillä kationiset polymeerit todennäköisesti menettivät tehonsa neutraaleissa oloissa ja etenkin fosfaatin saostumiselle välttämättömissä alkaleissa oloissa. Alitteen kuiva-aine oli lopussa 18 % ja ylitteen 1,7 %.



Kuva 5. Sianlietelannan pH kokeen alussa ja käsittelyä seuraavina päivinä.

Tutkimusten mukaan saostusvalmisteen käyttömäärä vaihtelee 5-8 kg liettonnia kohti. Helposti lietteeseen liukenevaa kalsiumsulfaattia ja magnesiumoksidia sisältävää saostusvalmistetta tarvitaan sitä enemmän mitä suurempi on lietteen kuiva-aine- ja/tai fosforipitoisuus. Tässä tutkimuksessa sianlietelannan fosforin fraktiointi onnistui paremmin kuin viileämmissä oloissa tehdyn naudanlietelannan käsittelyn. Tuotekehitystä jatketaan etenkin naudanlietelannan käsittelyssä.

Johtopäätökset

Lietelannan vesiliukoisien fosforin määrää voidaan merkittävästi alentaa ilman lannan erillistä kuljetusta separaattoriin. Lannan fraktiointia ja fosforin erottumista voidaan tehostaa lietesäiliössä lisäämällä lantaan kalsium- ja magnesiumyhdisteitä sisältävää saostusvalmistetta, joka nostaa lietteen pH:n lähelle 8. Oletettavasti fosforin saostuminen tapahtuu samanaikaisesti sekä aerobisesti, jolloin muodostuu lähinnä amorfista kalsiumfosfaattia, että anaerobisesti, jolloin muodostuu struviittia. Saostuminen useammaksi yhdisteeksi riippuen paikasta ja olosuhteista lietesäiliön sisällä aikaansaa tehokkaan liukoisien fosforin saostumisen ja pintalietteen selkiytymisen. Menetelmällä käsitelty lietelannan nesteosa voidaan käsittelyn jälkeen pumpata takaisin maatilan pelloille lannoitteeksi, joka sisältää typpeä ja kaliumia, mutta vain vähän tai ei ollenkaan fosforia. Fosforipitoinen sakka voidaan käyttää peltolannoitteena tai raaka-aineena biokaasutuotannossa.

Kirjallisuus

- Balsari, P., Santoro, E., Dinuccio, E., Gioelli, F.** 2006. Assessment of the performances of different mechanical solid-liquid separators for pig and cattle slurries. 12th Ramiran International conference. Vol. II. DIAS report 122: 157-159.
- Burton, C. H.** 2006. The contribution of separation technologies to the management of livestock manure. 12th Ramiran International conference. DIAS report 122: 43-48.
- Heinonen-Tanski, H. Hirvonen, A. & Tanni, K.** 2000. Phosphorous loads caused by slurry fertilization to waters may be reduced by slurry aeration and waste gypsum powder, Pro Terra 4, 106-107
- Kemira Water.** 2007. <http://www.kemira-miljoe.dk/gylleseparation/eng/index.asp>
- Römer, W.** 2006. Vergleichende Untersuchung der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recyclings und bekannter Phosphatdünger. J. Plant Nutr. Soil Sci. 169: 826-832
- Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L. & Hesterberg, D. L.** 2003. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. Bioresource Technology 89: 229-236.
- Schulze-Rettmer, R., von Fircks, R. & Simbach, B.** 2001. MAP precipitation – pilot plant investigation in Germany. Environmental Technology.
- Schulze-Rettmer, R., Metzen, P., Alfter, P. & Simbach, P.** 2007. <http://www.nhm.ac.uk/research-curation/projects/phosphate-recovery/Nordwijkerhout/Schulze.doc>