

Emilia Niittyviita (Centria Ammattikorkeakoulu), Juha Heiskanen (Luonnonvarakeskus)

## MAANPARANNUSAINEIDEN VALMISTUS JA SOVELTUVUUDEN TESTAUS

MAAKIERTO KP -hanke, raportti  
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU  
Kesäkuu 2023



Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020



## SISÄLLYS

<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 LABORATORIOKOKKEET JA MAANPARANNUSAINEEEN VALMISTUS (EMILIA NIITTYVIITA)</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1 Käytetyt sivuvirrat</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1.1 Mädätysjäännös ja biorejekti</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1.2 Tuhka</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1.3 Suotokakku</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2 Kasvihuonekokeisiin valmistetut materiaalit</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2.1 Mädätysjäännöksestä valmistettu vertailumateriaali</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2.2 Tuhkasta valmistetut materiaalit</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2.3 Suotokakusta valmistetut materiaalit</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3 Tuhkan hyötykäytön lisääminen</b> .....	<b>9</b>
<b>3 KASVIHUONEKOKKEET (JUHA HEISKANEN)</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1 Esikoe</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2 Jatkokoe</b> .....	<b>16</b>
<b>4 YHTEENVETO JA TULEVAISUUS</b> .....	<b>20</b>
<b>LÄHTEET</b> .....	<b>7</b>
<b>KUVIOT</b>	
KUVIO 1. Maanparannusaineiden valmistuksessa käytettyjen raaka-aineiden lannoitekomponenttien sekä raskasmetallien pitoisuudet .....	3
KUVIO 2. Mädätysjäännöksen partikkelikokojakauma .....	4
KUVIO 3. Mädätysjäännöksen koostumuksen seuranta.....	5
KUVIO 4. MAA-tuhkan XRD diffraktogrammi. ....	6
KUVIO 5. Rinnakkaispolttotuhkien raskasmetallipitoisuudet sekä raja-arvot lannoite käytössä .....	10
KUVIO 6. Rinnakkaispolttotuhkien raskasmetallien liukoisuuden muutokset ennen ja jälkeen EPSE™ -menetelmän käyttöä .....	11
KUVIO 7. Rinnakkaispolttotuhkien fosforin liukoisuuden muutokset ennen ja jälkeen EPSE™ -menetelmän käyttöä .....	12
KUVIO 8. EPSE™ -menetelmällä käsitellyillä rinnakkaispolttotuhkilla saostettujen materiaalien kokonaisfosforipitoisuus sekä fosforin liukoisuus erilaisissa ravistelu testeissä .....	13
KUVIO 9. EPSE™ -menetelmällä käsitellyn mädätysjäännöksen ja sen jakeiden fosforipitoisuudet... 14	
KUVIO 10. EPSE™ -menetelmällä käsitellyn biorejektin ja sen jakeiden fosforipitoisuudet.....	14
KUVIO 11. Esikokeessa kasvatettujen hieskoivun taimien biomassassa eri käsittelyissä .....	17
KUVIO 12. Hieskoivun ja männyn loppupituudet ja biomassat jatkokokeessa. ....	19
<b>KUVAT</b>	
KUVA 1. Ruukkukoe kasvihuoneessa hieskoivun ja männyn taimilla .....	15
KUVA 1. Esikokeessa kasvatettujen hieskoivun taimia eri käsittelyissä .....	16
KUVA 1. Jatkokokeessa testatut maanparannusmateriaalit .....	18
<b>TAULUKOT</b>	
TAULUKKO 1. Kasvihuonekokeisiin valmistettujen materiaalien pääravinteet.....	7
TAULUKKO 2. Kasvihuonekokeisiin valmistettujen materiaalien raskasmetallit .....	7

TAULUKKO 3. Jatkokokeessa käytetyt maanparannusmateriaalien käsittelyt. Turkoosilla korostettu ovat uusia käsittelyjä vrt. esikokeeseen ..... 17

## 1 JOHDANTO

MAAKIERTO KP -hankkeen tavoitteena oli hyödyntää erilaisia sivuvirtoja marginaalimaiden maanparannukseen ja metsittämiseen, testaamalla koeviljelyissä erilaisia sivuvirtoja ja sivuvirroista valmistettuja maanparannusaineita. Näiden erilaisten sivuvirtojen hyödyntämisellä ja jalostamisella on pyritty minimoimaan käytettyjen ravinnelähteiden aiheuttamia ravinnehuhtoutumia, sitomalla ravinteet niukaliukoiseen muotoon muiden sivuvirtojen avulla. Hankkeen toteutuksen aikana Centria Ammattikorkeakoulun laboratoriotiloissa on analysoitu ja valmistettu hakkeessa toteutetuissa kasvatuskokeissa käytettyjen maanparannusaineita. Kasvatuskokeet suoritettiin Luonnonvarakeskuksen toimesta ruukkukokeina kasvihuoneolosuhteissa sekä maastokokeina turvepohjaisissa maannoksissa. Maanparannusaineiden valmistuksessa on hyödynnetty erilaisia maatalouden sekä teollisuuden sivuvirtoja. Maatalouden sivuvirtana ja ainoana merkittävänä typpilähteenä maanparannusaineen valmistuksessa on hyödynnetty maatilakokoluokan biokaasulaitoksen prosessissa muodostuvaa mädätysjäännöstä sekä tästä edelleen käsiteltyä biorejektia (ruuviseparoidun mädätysjäännöksen nestejäte). Nämä materiaalit sisältävät runsaasti typpeä sekä fosforia liukoisessa muodossa. Näitä liukoisia ravinteita on pyritty saostamaan niukaliukoiseen muotoon, kuten struviitiksi ja erilaisiksi kalsiumfosfaateiksi, teollisuudesta saatavilla epäorgaanisilla sivuvirroilla. Hankkeen aikana on ravinteiden saostuksessa hyödynnetty voimalaitostuhkaa ja sen variaatioita sekä kalsium- ja magnesiumpitoista suotokakkua (Tetra Chemicals Europe Oy:n tuotannon sivuvirta). Kaikki nämä materiaalit sisältävät fosforin sekä typen saostukseen tarvittavaa magnesiumia sekä fosforin saostukseen hyödynnettävää kalsiumia. Lisäksi materiaalit sisältävät kaliumia ja fosforia, parantaen tuotetun maanparannusaineen lannoitepotentiaalia. Hanke on toteutettu yhteistyössä Luonnonvarakeskuksen kanssa Keski-Pohjanmaan liiton kautta saadun Euroopan aluekehitysrahaston rahoituksen sekä hankkeeseen osallistuneiden yhteistyö tahojen (Kokkolanseudun kehitys Oy (KOSEK), Energiateollisuuden ympäristöpooli, Oy Alholmens Kraft Ab, EPSE Oy, SMA Mineral Oy, Tetra Chemicals Europe Oy, Keliber Oy) rahoituksen avulla.

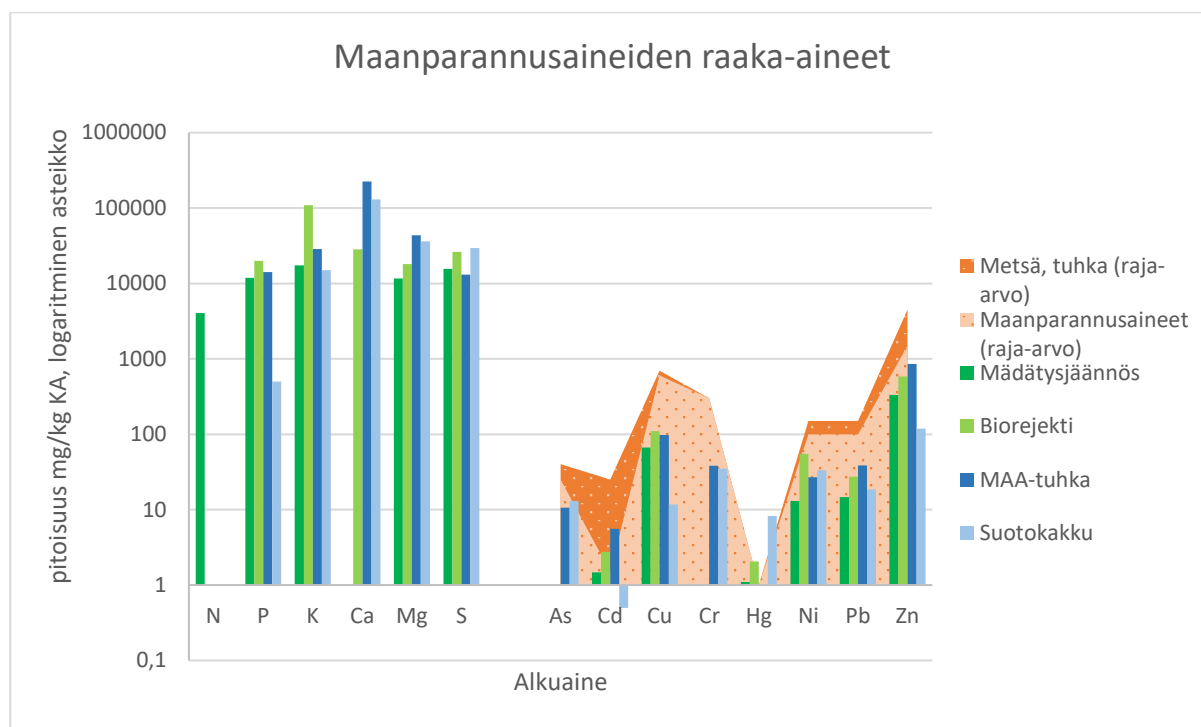
## 2 LABORATORIOKOKKEET JA MAANPARANNUSAINEN VALMISTUS (EMILIA NIITY-VIITA)

Maanparannusaineita valmistettiin laboratorio- ja laboratoriopilottimittakaavassa erilaisia rakeistettuja maanparannusaineita eri sivuvirroista. Materiaalit valmistettiin hyödyntäen mädätysjäännöstä ja biorejektia (lannan biokaasutusprosessissa muodostuva liete ja liete, josta kiintoaine on otettu talteen ruuvi-puristimella, Iipo Wennströmin tila), MAA-tuhkaa (maa-alkaliaktivoitua lentotuhkaa, jota valmistettiin työpaketissa 2) sekä suotokakkua (Tetra Chemicals Europe Oy:n kalsium ja magnesiumipitoinen tuotannon sivuvirta). Kasvihuonekokeissa (männyn ja koivuntaimien kasvatuskokeet) käytettiin yhteensä 6 hankkeen aikana valmistettua materiaalia, joista 5 valmistettiin tai prosessoitiin Centria ammattikorkeakoululla. Nämä olivat mädätysjäännöksen kiintoaine (mädätysjäännös, MJ), MAA-tuhkaräe (tuhka, T/MT), tuhalla saostettu mädätysjäännös (optimiseos 1, OS1), suotokakkuräe (suotokakku, SK), suotokakulla saostettu mädätysjäännös (optimiseos 2, OS2) sekä biorejekti (optimiseos 3, OS3). Maanparannusaineet valmistettiin saostamalla tai rakeistamalla materiaali. Ennen laboratoriovalmistuksen alkua lähtöaineet analysoitiin, jotta niiden koostumuksen ja ominaisuuksien selvittämiseksi. Kuviossa 1 on esitetty käytettyjen materiaalien pääravinteet sekä raskasmetallit, joiden pitoisuuksia lannoitelaki säätelee. Alkuainekoostumuksen lisäksi materiaaleista analysoitiin mm. liukoisia ravinteita ja anioneja, kosteuspitoisuus sekä orgaanisen aineen määrä.

Saostettujen materiaalien laboratoriopilottimittakaavan valmistusta edelsi saostuksen optimointi. Ravinteet pyrittiin saostamaan struviittina ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sillä tämä sisältää niin tyypeä kuin fosforia ja on niukkaliukoinen mineraali, soveltuen pitempikestoiseen lannoitukseen. Saostuksen optimoinnilla etsittiin fosforin saostuksen kannalta tehokkainta saostimen lisäystä ja reaktioaikaa. Optimoinnin aikana tarkasteltiin myös pH:n ja lämpötilan vaikutusta. pH:n katsottiin saostimien lisäyksellä nousevan tasolle, joka oli struviitin saostukselle suotuisa ja lämmityksellä katsottiin kirjallisuuden perusteella olevan niin vähäinen vaikutus saostuksen kulkuun, mutta merkittävä vaikutus kustannuksiin suuressa mittakaavassa, ettei lämmitystä hyödynnetty materiaalien valmistuksessa. (González ym. 2019, Muhmood ym. 2018, Myllymäki ym. 2019, Nelson ym. 2003) Tämän johdosta optimointi keskittyi pääasiallisesti annostuksen ja laskeutumisaajan optimointiin.

Kasvihuonekokeisiin käytettyjen materiaalien valmistuksen ja niihin tarvittavien materiaalien karakterisoinnin lisäksi laboratoriossa tutkittiin myös muita tuhkamateriaaleja (lentotuhkaa eri syötemateriaalien poltosta) ja niiden potentiaalia ravinteiden talteenotossa sekä mahdollisia tuhkan esikäsittelyä raskasmetallien sitomiseksi. MAA-tuhkan lisäksi testeissä käytettiin molemmista MAA-tuhka koeajoista muodostuneita nollakoelentotuhkia sekä Alholmens Kraft Oy:n rinnakkaispolttotuhka näytteitä, joiden

soveltuvuutta saostukseen ja muihin eri käsittelyihin tutkittiin. MAA-tuhkan hyödynnettävyyden osoittamiseksi tehtiin muilla tuhkalaaduilla vertailukokeita saostuksesta. Lisäksi vertailutuhkien hyödynnettävyyden lisäämiseksi tutkittiin niiden sisältämien raskasmetallien sitomista liukenemattomaan muotoon EPSE Oy:n EPSE™ -menetelmää hyödyntäen.

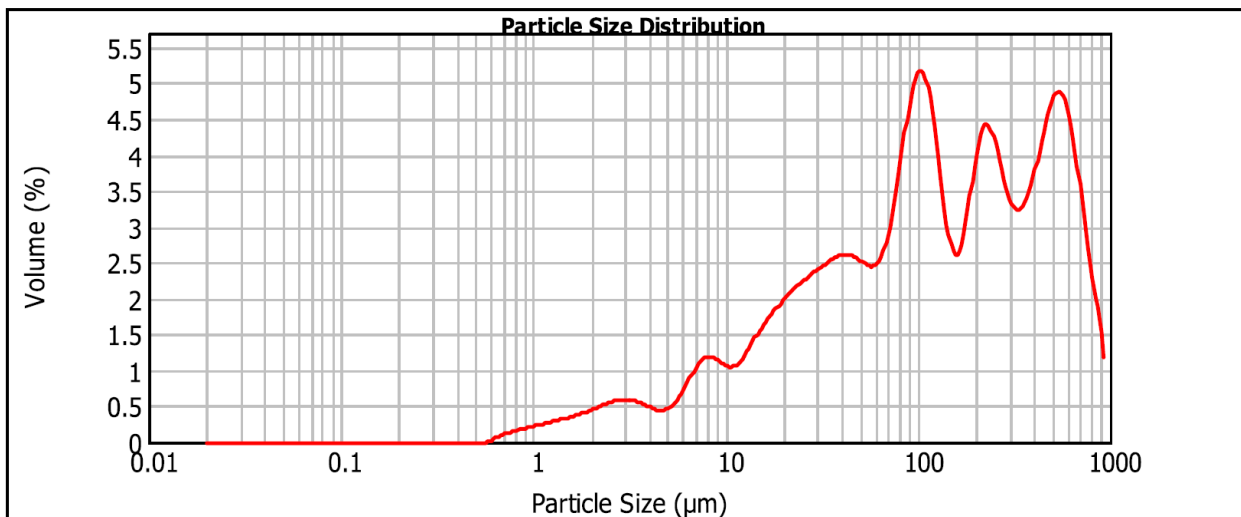


Kuvio 1. Maanparannusaineiden valmistuksessa käytettyjen raaka-aineiden lannoitekomponenttien sekä raskasmetallien pitoisuudet.

## 2.1 Käytetyt sivuvirrat

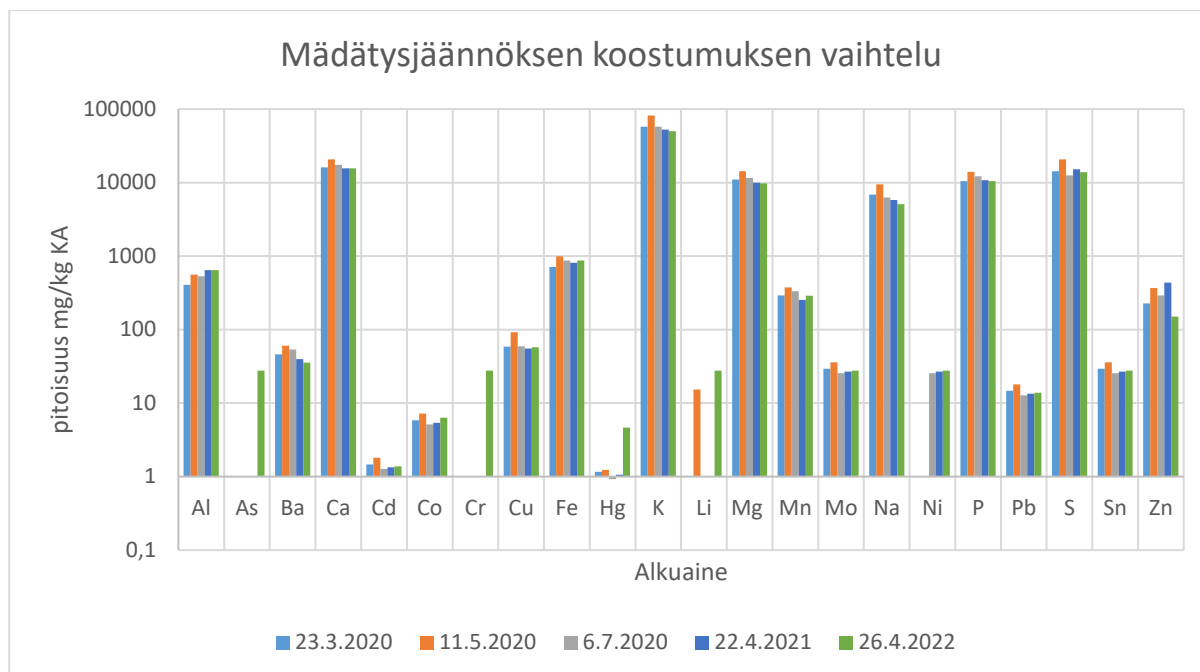
### 2.1.1 Mädätysjäännös ja biorejekti

Laboratoriokokeissa sekä maanparannusaineiden valmistuksessa käytetty mädätysjäännös sekä biorejekti luovutettiin Centrian käyttöön Ilpo Wennströmin maatilán biokaasulaitokselta. Syötteenä laitoksella käytetään lypsylehmien lietelantaa sekä ylijäämärehua. Tilalla mädätysjäännös separoidaan kiintoainejakeeseen sekä nestejakeeseen (biorejekti). (Mulari & Viitasalo 2020) Tyypilliset koostumukset näille materiaaleille pääravinteiden sekä raskasmetallien suhteen löytyvät kuviosta 1. Mädätysjäännös on tyypillisesti hieman emäksistä, ja pH saaduissa näytteissä keskimäärin noin 8. Mädätysjäännöksen partikkelikokojakaumista (Kuvio 2) voidaan nähdä jakauman olevan laaja ja materiaali sisältää runsaasti hienoa kiintoainetta. Kuiva-ainepitoisuus mädätysjäännökselle liikkuu noin 4,5-6,6 % välillä (näytteissä keskimäärin 5,9 %) ja biorejektille noin 3,0-5,7 % välillä (näytteissä keskimäärin 4,7 %).



Kuvio 2. Mädätysjäännöksen partikkelikokojakauma.

Kuviossa 3 on esitetty mädätysjäännöksen koostumuksen vaihtelu eri näyte-erissä sekä näyte-erien ottoajankohta. Koostumuksen vaihtelua seurattiin tarpeen mukaan hankittujen lisänäyte-erien hankinnan yhteydessä sivuvirran tasalaatuisuuden varmistamiseksi. Kuten kuviosta 3 nähdään, erien välillä on jonkin verran vaihtelua, mutta pääosin näytteenottoajankohdasta riippumatta mädätysjäännös on saman laatuista niin ravinteiden määrän kuin muidenkin komponenttien suhteen.

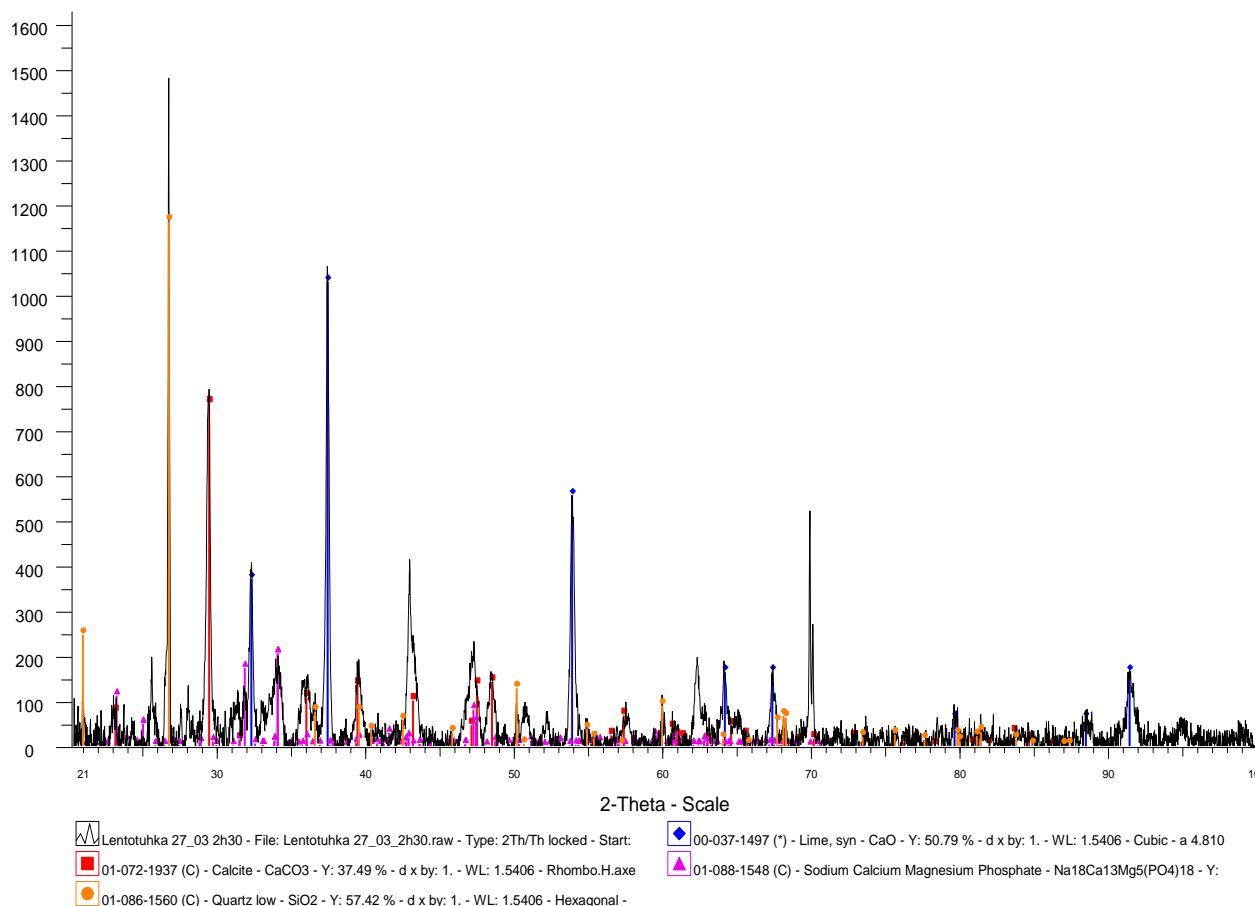


Kuvio 3. Mädätysjäännöksen koostumuksen seuranta.

### 2.1.2 Tuhka

Kokeissa käytetty lentotuhka (MAA-tuhka, eli maa-alkaliaktivoitu tuhka) tuotettiin TP2 tehdyissä Toholammin Energia Oy:n voimalaitoksella suoritetuissa voimalaitoskokeissa. MAA-tuhka sisältää runsaasti magnesiumia, jonka takia tuhka soveltuu potentiaalisesti hyvin struviitin saostamiseen. (González ym. 2019, Muhmood ym. 2018, Myllymäki ym. 2019, Nelson ym. 2003, Weeks Jr. & Hettiarachchi 2019) Tuhkan sisältämät ravinteet on esitetty kuviossa 1. Magnesiumin lisäksi MAA-tuhka sisältää kalsiumia, jota voidaan hyödyntää fosforin saostamiseen erilaisina kalsiumfosfaatteina. Saostusmetallien lisäksi MAA-tuhka sisältää myös merkittäviä määriä fosforia. Verrattaessa tuhkan sisältämää fosforimäärää käytettyihin ravinnevirtoihin on tuhassa kuivapainoon noin vastaava määrä fosforia kuin ravinneväyhteisissä. Kuviossa 4 on esitetty röntgendiffraktogrammi saostuksissa käytetystä tuhkasta.





Kuvio 4. MAA-tuhkan XRD diffraktogrammi.

### 2.1.3 Suotokakku

Suotokakku on TetraChemicals Oy:n kalsiumia ja magnesiumia sisältävä sivutuote, jota voidaan potentiaalisesti hyödyntää fosforin saostukseen struviittina ja kalsiumfosfaatteina kuten hydroksiapatiittina. (Lin ym. 2019, Vasenko & Qu 2017, Weeks Jr. & Hettiarachchi 2019) Suotokakun sisältämät ravinteet on esitetty aiemmin kuviossa 1. Tuhkaan verrattuna suotokakku sisältää merkittävästi vähemmän fosforia mutta lähes vastaavan määrän kalsiumia ja magnesiumia, parantaen potentiaalisesti materiaalin käytettävyyttä, saostukseen tarvittavien ohjaavien ionikonsentraatioiden ajaessa reaktiota fosforin talteenottoa kohden.

Rakenteeltaan suotokakku on savimaista, sillä käytetty sivuvirta on kostea (kosteusprosentti noin 35-40 %). Koostumukseltaan suotokakun kalsium esiintyy XRDmittausten perusteella, kalsiumkloridina, -sulfaattina ja -karbonaattina sekä dolomiittina. Rakenteensa vuoksi materiaalin sekoittaminen lietteeseen nopeasti ja tasaisesti oli haastavaa, joten laboratoriokokeiden aikana tutkittiin eri käsittelyvaihtoehtoja suotokakun lisäämistä varten sopivimman lisäysmenetelmän löytämiseksi.

## 2.2 Kasvihuonekokeisiin valmistetut materiaalit

Kasvihuonekokeisiin valmistettiin 6 eri materiaalia. Materiaalien koostumukset sekä pysyvyys on esitetty taulukoissa 1 ja 2. Kasvihuonekokeisiin valmistettujen materiaalien käsittelyä ja valmistusta avataan alla olevissa kappaleissa tarkemmin. Vertailun vuoksi kasvihuonekokeita varten valmistettiin raakeistettua materiaalia käytetyistä sivuvirroista. Näiden lisäksi valmistettiin kolme saostamalla valmistettua maanparannusainetta hyödyntäen ravinnelähteenä mädätysjäännöstä tai biorejektia ja fosforin saostamiseen MAA-tuhkaa ja suotokakkua.

Taulukko 1. Kasvihuonekokeisiin valmistettujen materiaalien pääravinteet.

Ravinne	N	P	K	Ca (AAS)	Mg	S
	mg/kg					
<b>Mädätysjäännös</b>		8869	26784	9979	8413	5902
<b>Mädätysjäännös, liukoisuus</b>		1686	19128	158	421	1083
<b>Tuhka</b>		14184	28703	225838	43719	13151
<b>Tuhka, liukoisuus</b>		0,1	2353	663	0,2	331
<b>Optimi 1</b>		8391	21281	41758	14693	6437
<b>Optimi 1, liu- koisuus</b>		536	14729	125	781	1674
<b>Suotokakku</b>		406	16440	85339	53418	45153
<b>Suotokakku, liu- koisuus</b>		0,2	238	67564	1	2425
<b>Optimi 2</b>		8104	17688	48232	13785	8764
<b>Optimi 2, liu- koisuus</b>		6050	99623	6636	17798	15700
<b>Optimi 3</b>		7278	19107	62496	13724	9005
<b>Optimi 3, liu- koisuus</b>		398	12288	431	2434	2344

Taulukko 2. Kasvihuonekokeisiin valmistettujen materiaalien raskasmetallipitoisuus.

Raskasmetalli	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	mg/kg							
<b>Mädätysjäännös</b>	5	0,3	5	39	5	5	3	178
<b>Tuhka</b>	11	6	38	98	n.d.	27	39	857
<b>Optimi 1</b>	5	1	6	38	5	5	5	211
<b>Suotokakku</b>	11	0,4	54	11	10	39	34	73
<b>Optimi 2</b>	4	0,2	8	30	n.a.	5	3	139
<b>Optimi 3</b>	4	0,2	9	29	n.a.	7	4	166

### 2.2.1 Mädätysjäännöksestä valmistettu vertailumateriaali

Mädätysjäännöksestä valmistettiin kiintoainerakeita ottamalla kiintoaine talteen suodattamalla liete 200 µm suodatinkankaan läpi. Käsini mekaanisesti suodatettu kostea kiintoaine kuivattiin 40 °C:ssa typpi-päästöjen minimoimiseksi ja struviitin hajoamisen estämiseksi. Kuiva materiaali rouhittiin rakeiksi ja seulottiin sopivaan raekokoon kasvihuonekokeita varten. Valmistetun mädätysjäännösrakeen koostumus ja liukoisuus (SFS-EN 13652 mukailleen) on esitetty pääravinteiden ja raskasmetallien osalta taulukoissa 1 ja 2.

### 2.2.2 Tuhkasta valmistetut materiaalit

Tuhkasta valmistettiin kahta materiaalia kasvihuonekokeisiin, rakeistettua tuhkaa (tuhkarae) sekä tuhalla saostettua mädätysjäännöstä (optimi, tuhka). Tuhka rakeistettiin ostopalveluna Rakeistus Oy:n toimesta. Saostettumateriaali valmistettiin kokonaisuudessaan Centrian laboratorioissa. Pilottierän saostusta edelsi saostuksen optimointi. Optimoinnissa tutkittiin tuhkan lisäsmäärää, reaktioaikaa, laskeutusaikaa sekä siemenkiteiden käyttöä fosforin talteenottamiseksi. Erillistä pH-optimointia tai säätelyä ei tarvittu seoksen pH:n noustessa sopivalle tasolle struviitin saostuksen kannalta (Muhmood ym. 2018, Myllymäki ym. 2019)

Tuhkalisäyksen määrän optimointia varten suoritettiin koe-erä eri tuhkalisäyksillä Mg:P suhteilla 1:1 - 6:1 (huomioiden tuhkan fosfori). Valmistetuista koe-eristä tarkasteltiin suodattamisen jälkeen suodoksen fosforipitoisuutta fosforin liukoisuuden seuraamiseksi. Vastaavasti kuiva-ainesta tarkasteltiin XRD:n avulla struviitin määrän arvioimiseksi. Struviitin määrän arviointi osoittautui haastavaksi orgaanisen fraktion aiheuttaessa merkittävää häiriötä diffraktogrammeissa. Tämän seurauksena tuhkan lisäys optimoitiin suodoksen fosforipitoisuuden perusteella. Tuhkalisäyksen optimoinnin jälkeen keskityttiin reaktioajan vaikutukseen. Koesaostuksissa säädeltiin materiaalien sekoituksen jälkeistä laskeutumisaikaa. Ennen laskeutumista käytetty sekoitusnopeus ja aika määritettiin kirjallisuudessa aiemmin tehtyjen optimointien perusteella. (González ym. 2019, Muhmood ym. 2018, Myllymäki ym. 2019, Nelson ym. 2003). Laskeutumisaikan lisäksi kidekokoja ja fosforin saostumista pyrittiin ohjaamaan myös hyödyntämällä siemenkiteitä (struviitti ja hydroksiapatiitti). Siemenkiteillä ei havaittu merkittävää vaikutusta fosforin talteenottoon, ja niiden käytöstä luovuttiin.

Pilottivalmistuksessa tuhkaosaostus suoritettiin laboratoriossa määritettyjen optimointien perusteella isommassa mittakaavassa ja rakeiden valmistamiseksi reaktioseosliete käsiteltiin kuten mädätysjäännös

(suodatus, kuivaus, rouhiminen). Taulukoissa 1 ja 2 on esitetty materiaalin koostumus ja ravinteiden liukoisuus.

### **2.2.3 Suotokakusta valmistetut materiaalit**

Suotokakkusaostuksen optimoinnissa keskityttiin annostelun lisäksi potentiaalsiin suotokakun esikäsitelyihin, sillä hygroskooppinen suotokakku on savimaista saapuessaan. Tämän johdosta testattiin suotokakun kuivausta sekä kalsinointia, jotta suotokakun lisäys olisi helpompaa. Korkean kosteusprosenttinsa sekä niin kuivatun kuin kalsinoidunkin suotokakun kyky imeä kosteutta lisäisi käsittelykustannuksia huomattavasti, mikäli suotokakku pyrittäisiin lisäämään jauheena, joten se päädyttiin lisäämään lietteenä tasaisen sekoittumisen ja riittävän reaktioajan varmistamiseksi. Optimointi suoritettiin osin hankkeelle tehdyssä opinnäytetyössä, jossa tutkittiin myös suotokakun kalsinointikäsitelyjä. Kuten tuhkaosaostuksessa, erillistä pH-optimointia tai säätelyä ei tarvittu seoksen pH:n noustessa riittävälle tasolle struviitin saostamiseksi.

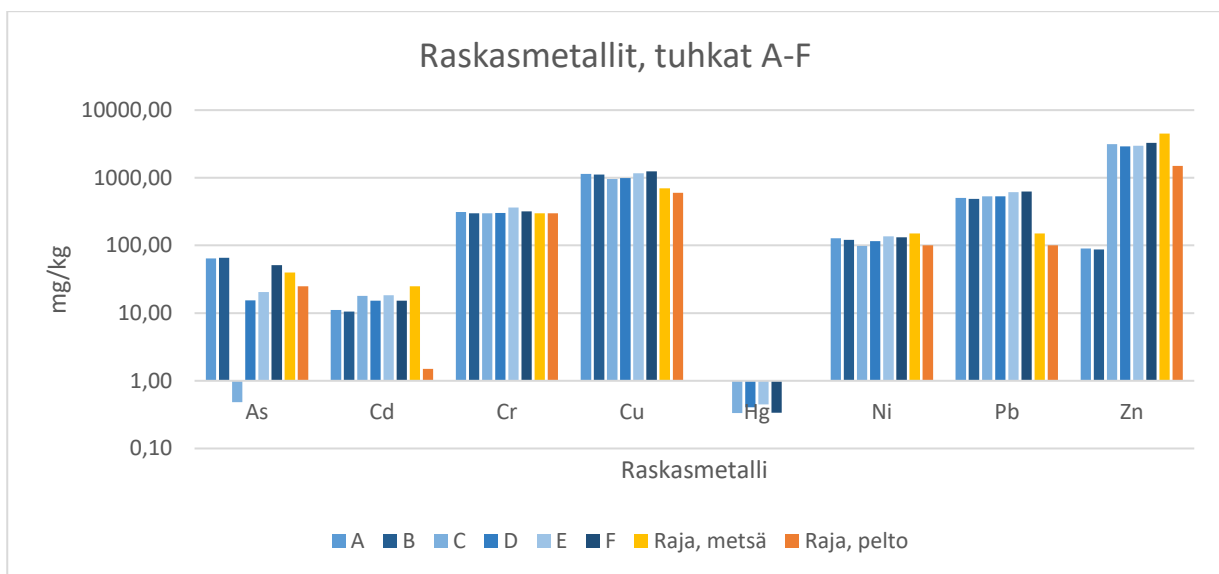
Optimoinnissa havaittiin lisäyksen olevan helpointa, kun suotokakku on lietetty pieneen nestemäärään, jotta se on juoksevaa. Näin vältetään energiaa vievää kuivausvaihe sekä hienonnuksia, joka materiaalin kovuuden vuoksi olisi niin ikään haastavaa ja energiaa kuluttavaa. Materiaalin kosteuspitoisuuden tarkastelu on kuitenkin lisäyksen kannalta tärkeää, jotta tarvittavaa materiaalia pystytään lisäämään tarvittava määrä. Määrän optimointi suoritettiin kuten tuhkaosaostusten kanssa. Muut saostusparametrit säädettiin tuhkaosaostuksen pohjalta. Suotokakulla valmistettiin kaksi erillistä saostustuotetta, hyödyntäen mädätysjäännöstä yhtenä ja biorejektinä toisena ravinnelähteenä. Pääravinteet ja niiden liukoisuus sekä tuotteen sisältämät raskasmetallit on esitetty taulukoissa 1 ja 2.

### **2.3 Tuhkan hyötykäytön lisääminen**

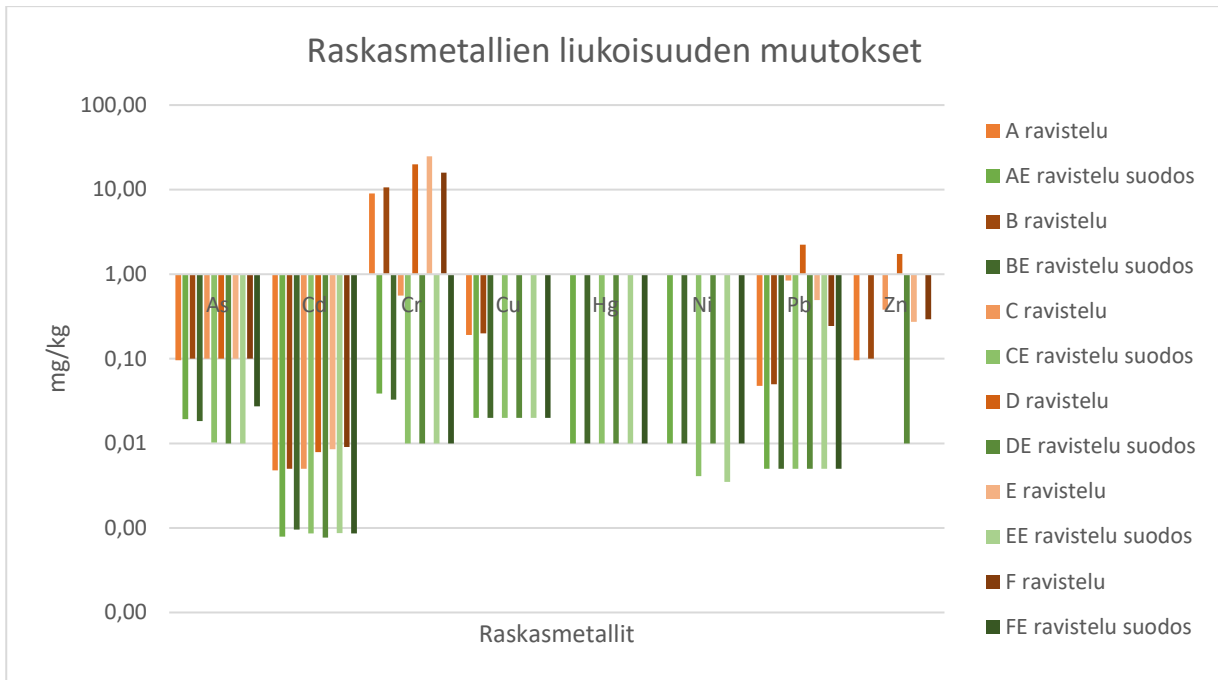
Maanparannusaineiden valmistuksen lisäksi laboratoriossa tutkittiin tuhkan hyötykäytön lisäämistä esimerkiksi saostimena lannoitetuotannossa tai lannoitekäytössä vertailemalla erilaisia tuhkia ja tuhkakäsittelyjä MAA-tuhkan käyttöön. MAA-tuhkan käytön lisäksi suoritettiin laboratoriossa vertailukokeita muilla käsittelemättömillä tuhkillä sekä EPSE<sup>TM</sup>-menetelmällä käsitellyillä tuhkillä. Kokeissa hyödynnettiin Alholmens Kraft Oy:n tarjoamilla rinnakkaispolttotuhkilla (lentotuhkaa jätteen ja biomassan rin-

nakkaispoltto, näytteet A-F) sekä koepoltoissa tuotettuja vertailutuhkia. Vertailukokeilla pyrittiin selvittämään, auttaako polttovaiheessa lisätty dolomiitti tuhkan hyötykäytössä verrattuna muihin samankaltaisiin tuhkalähteisiin. Vertailukokeissa suoritettiin vastaavia saostuksia kuin MAA-tuhkalla.

Hankkeen aikana eri materiaaleille suoritettiin myös kokeita EPSE Oy:n kehittämän EPSE™ -menetelmän avulla. EPSE™ -käsittelyllä sisältämien raskasmetallien sitominen liukenemattomaan muotoon. EPSE™ -menetelmää hyödynnettiin rinnakkaispolttotuhkiin, joissa poltettavan jätteen myötä on tyypillisesti korkeammat raskasmetallipitoisuudet kuin biopohjaista materiaalia yksin käytettäessä. Tuhkan sisältämien alkuaineiden liukoisuutta ja prosessin suodosvesiä analysoitiin liukenemattomuuden todentamiseksi. Tuhkien alkuperäiset raskasmetallipitoisuudet on esitetty kuviossa 5. Muutokset liukoisuuksissa raskasmetallien osalta voidaan nähdä kuvioista 6. Odotetun raskasmetallisen liukoisuuden laskun lisäksi myös fosforin liukoisuuden havaittiin pienenevän (Kuvio 7). Tämän johdosta menetelmän soveltuvuutta fosforin sidontaan suoraan ravinnelähteessä (mädätysjäännös) testattiin käsitellyn tuhkan hyödyntämisen ohella.



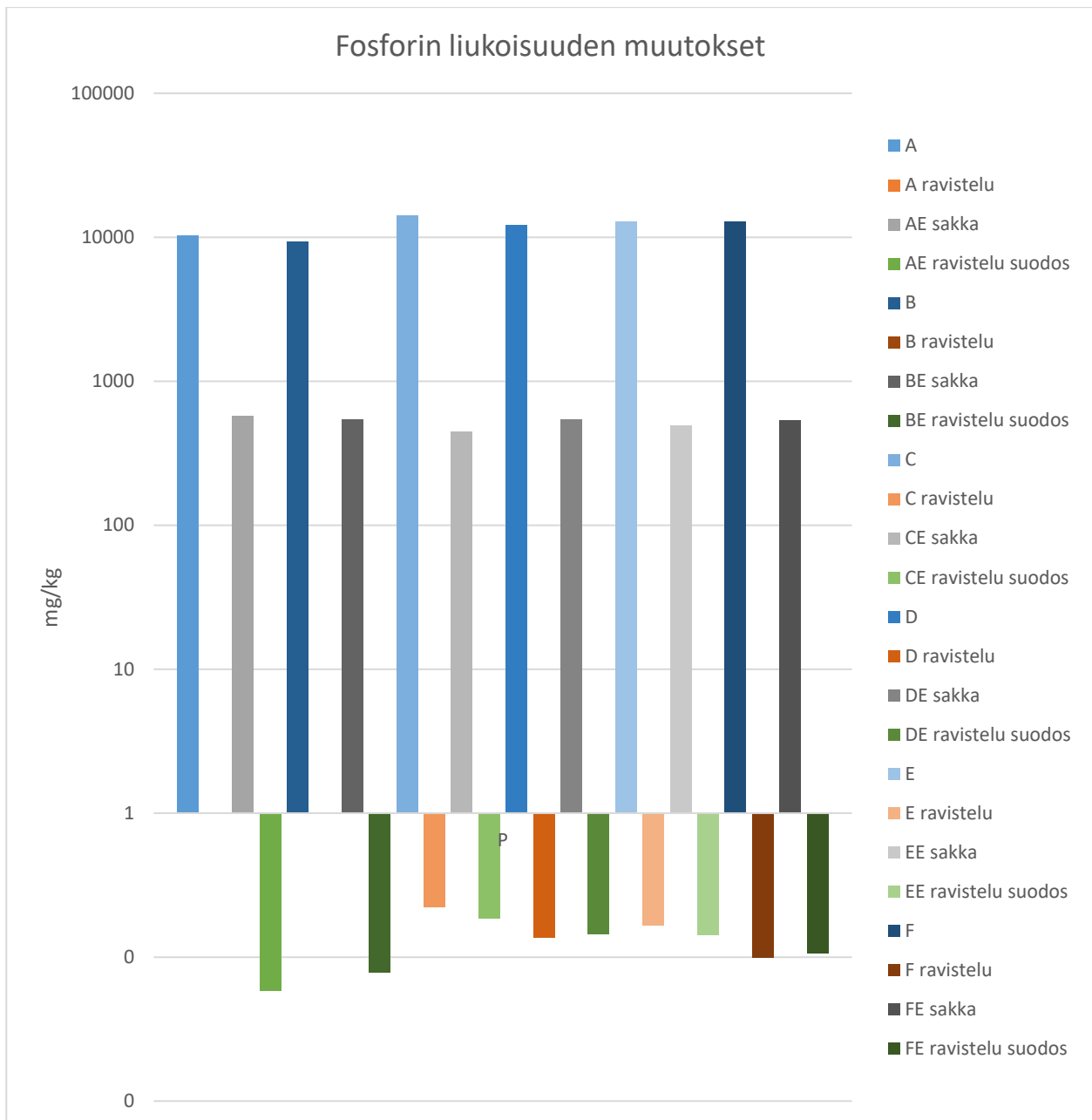
Kuvio 5. Rinnakkaispolttotuhkien raskasmetallipitoisuudet sekä raja-arvot lannoite käytössä.



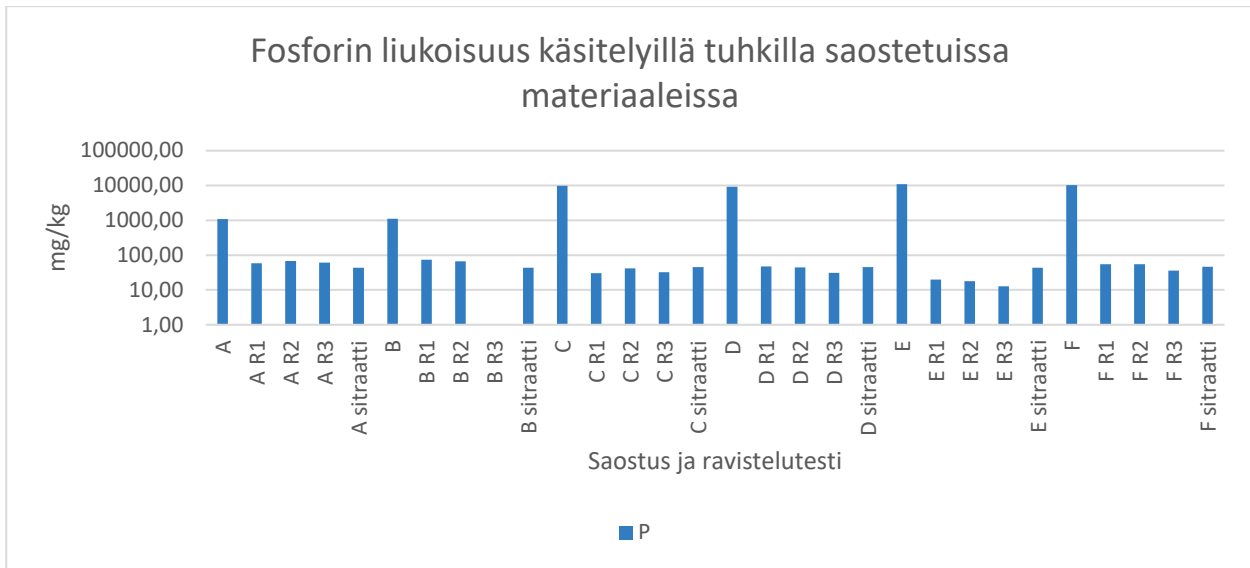
Kuvio 6. Rinnakkaispolttotuhkien raskasmetallien liukoisuuden muutokset ennen ja jälkeen EPSE™ -menetelmän käyttöä.

EPSE™-menetelmällä käsiteltyjen sekä käsittelemättömien tuhkia hyödyntäminen fosforin saostuksessa toteutettiin vastaavalla tavalla kuin MAA-tuhka saostuksissa. Kokeissa käytettiin vastaava määrä tuhkaa suhteessa lietteeseen kuin MAA-tuhkaa käyttäessä. Vertailukokeiden perusteella voidaan sanoa, että käsittelemättömillä tuhilla lopputuotteen sisältämä fosforimäärä jää pienemmäksi kuin MAA-tuhkalla valmistetun Optimiseoksen 1 (noin 700 mg/kg vs 8400 mg/kg). Oletettavasti tämä johtuu tuhkien huomattavasti eroavasta magnesiumpitoisuudesta (MAA-tuhka noin 44 000 mg/kg, rinnakkaispolttotuhkat 6000-16 000 mg/kg), tuhkien kalsium- ja fosforipitoisuuksien ollessa noin samaa kokoluokkaa. Toisaalta EPSE™ -menetelmällä käsitellyillä tuhilla saostaessa valmiin maanparannusaineen liukoisen fosforin määrä laskee merkittävästi verrattuna MAA-tuhkalla valmistettuihin materiaaleihin.

Koska EPSE™ -menetelmä sitoo fosforia, tutkittiin myös, kuinka pysyvästi menetelmä sitoo fosforin perättäisillä ravistelutesteillä (SFS-EN 13652 mukailten) sekä erillisellä lannoitevalmisteille tarkoitettulla ravistelutestillä (EN 15957 mukailten). Kuviossa 8. on esitetty fosforin pysyvyyttä kuvaava ravistelutestien sarja, jonka perusteella voidaan sanoa fosforin liukoisuuden olevan tasaista ja ainakin alustavasti fosforin liukenevan tasaisesti. Liukenevan fosforin alkuperää ei voida varmuudella todeta, mutta verrattaessa tuloksia pelkän käsitellyn tuhkan ravistelutesteihin, voidaan liukoisuuden todeta olevan huomattavasti tätä korkeampaa, ja siten oletettavasti peräisin saostetusta ei tuhkan fosforista.



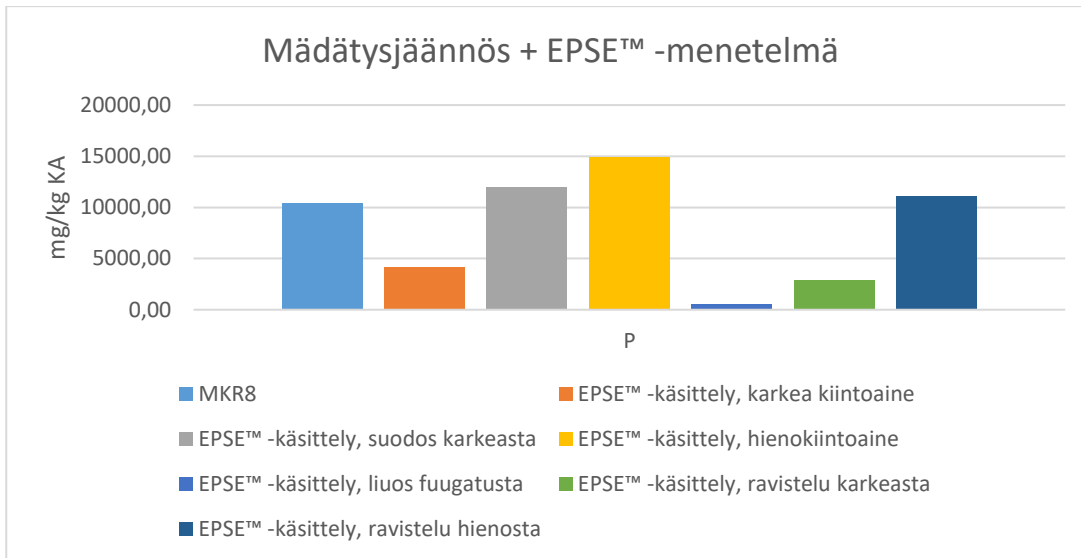
Kuvio 7. Rinnakkaispolttotuhkien fosforin liukoisuuden muutokset ennen ja jälkeen EPSE™ -menetelmän käyttöä.



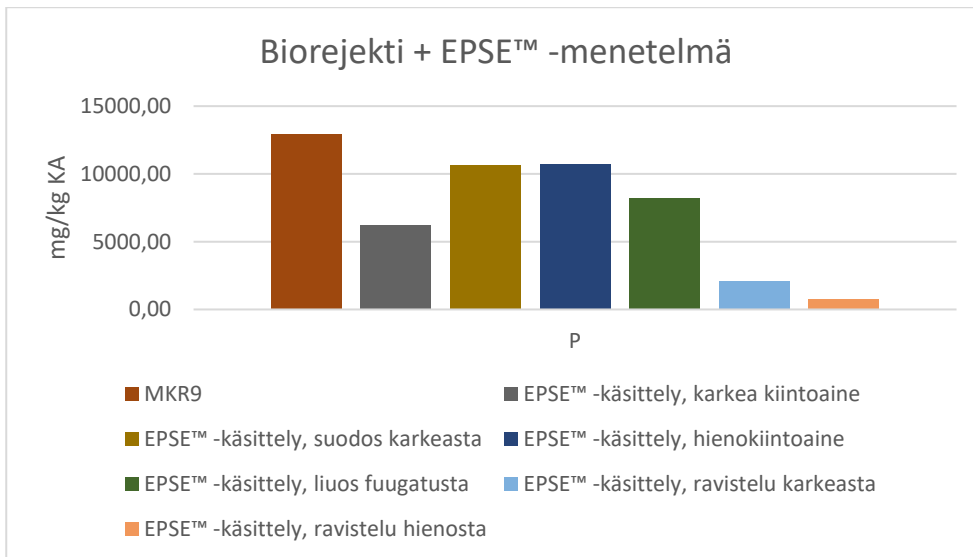
Kuvio 8. EPSE™ -menetelmällä käsitellyillä rinnakkaispolttotuhkilla saostettujen materiaalien kokonaisfosforipitoisuus sekä fosforin liukoisuus erilaisissa ravistelutesteissä.

EPSE™ -menetelmän hyödyntäminen fosforin talteenottamisessa ravinnelähteistä potentiaalisena käsittelymenetelmänä niukkaliukoisen fosforin aikaansaamiseksi tutkittiin hyödyntämällä menetelmää mädätysjäännöksen ja biorejektin käsittelyyn. Kuvioissa 9 ja 10 on esitetty alkuperäisen mädätysjäännöksen (MK R8) ja biorejektin (MK R9) fosforipitoisuus sekä käsittelyn jälkeisten jakeiden ja karkean (vastaava jae kuin kasvihuonekokeissa käytetty) ja hienon kiintoaineen ravistelutestien fosforipitoisuudet. Näiden alustavien testien perusteella käsiteltyyn tuhkaan verrattuna liukeneva fosforimäärä on huomattavasti merkittävämpi. EPSE™ -menetelmän soveltuvuus fosforin sidontaan vaatii kuitenkin jatkotutkimusta niin tuhkan käsittelyn kuin ravinnelähteiden osalta, jotta voidaan varmistaa mm. kasvien kasvulle tarvittava fosforin riittävä saatavuus.





Kuvio 9. EPSE™ -menetelmällä käsitellyn mädätysjäännöksen ja sen jakeiden fosforipitoisuudet.



Kuvio 10. EPSE™ -menetelmällä käsitellyn biorejektin ja sen jakeiden fosforipitoisuudet.

### 3 KASVIHUONEKOKEET (JUHA HEISKANEN)

Kasvihuonekokeiden tavoitteena oli selvittää sivuvirroista tuotettujen materiaalien toimivuutta maanparannusaineena metsäpuiden taimilla turvemaassa. Testaus tehtiin kasvihuoneessa annostelemalla materiaalit ruukkuihin luonnonturpeen päälle annoksilla, jotka vastaavat suomaiden kenttälannoituksia (2-6 tn/ha). Käytetyt materiaalit olivat puutuhkaa, karjanlannan biokaasutuksen mädätysjäännöstä ja suotokakua (Tetra Chemicals Oy) sekä niiden seoksia. Mukana testauksessa oli myös rikastushiekka (Keli-ber Oy, litium-kaivos).

#### 3.1 Esikoe

Esikokeessa syksyllä 2020 testattiin hieskoivun ja männyn taimien kasvua ruukuissa. Siemenet kylvettiin ruukkuihin, joissa oli luonnonturvetta ja pinnalle levitettynä mädätysjäännös (MJ), MAA-tuhka, optimiseos (OS = MAA-tuhka+mädätysjäännös) ja suotokakku (Kuva 1).



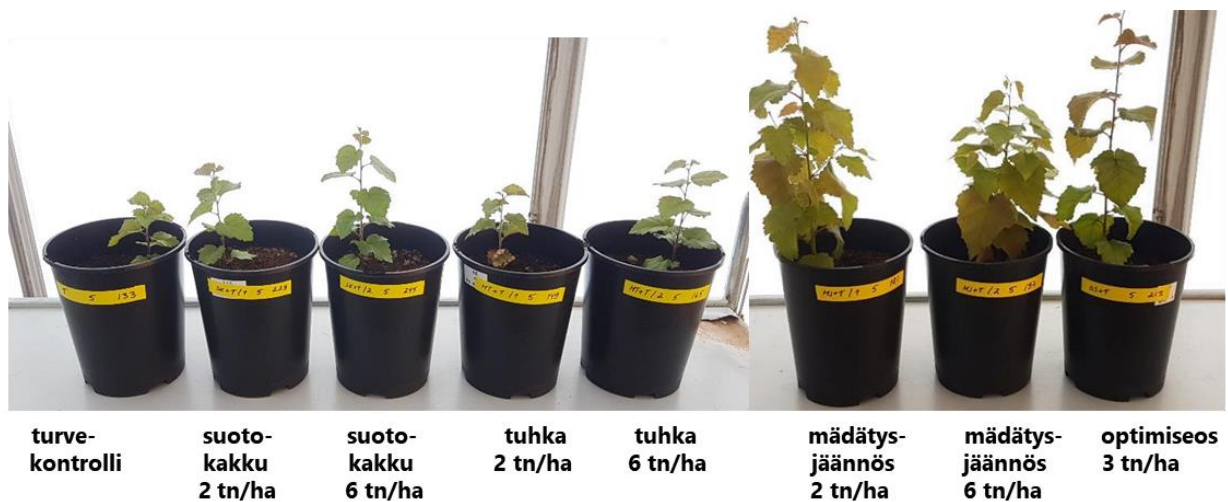
Kuva 1. Ruukkukoe kasvihuoneessa hieskoivun ja männyn taimilla (kuva: Luke/Hanna Ruhanen).

Esikokeen perusteella kaikki testatut materiaalit aikaansivat vähintään kohtuullisen kasvun hieskoivulla ja männyllä (Kuva 2 ja Kuvio 11). Käsittelyissä OS (3 tn/ha), MJ (2 tn/ha) ja MJ (6 t/ha) koivun kasvu oli suurempi kuin muissa käsittelyissä. Lehtien N-pitoisuus oli niissä kuitenkin alhaisempi, koska kova kasvu oli laimentanut sitä. Lisäksi käsittelyssä MJ (6 tn/ha) lehtien P-pitoisuus oli korkein, ehkä jo

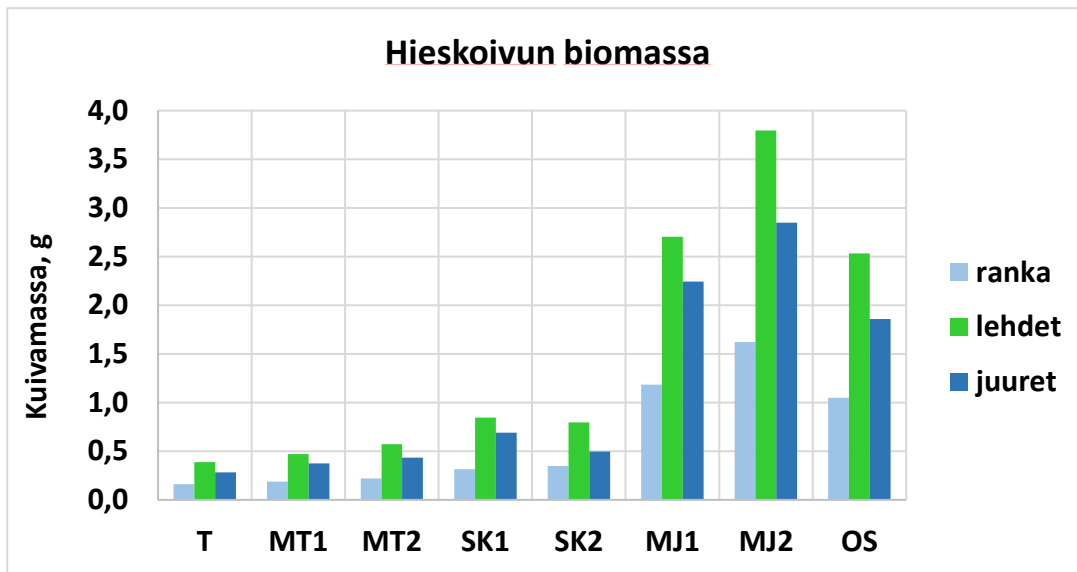
ylikorkea (koska lehdistä punertumista + kuivumista). Männyn taimien kasvu oli poikkeava heikon talveentumisen takia. Suotokakku aiheutti turpeessa pH:n voimakkaan alentumisen (syy ilmeisesti ionivaihto turpeen kanssa), mikä kuitenkin tasoittui ajan myötä.

### 3.2 Jatkokoe

Varsinainen kasvatuskoe tehtiin kasvihuoneessa syksyllä 2021. Käytetyt materiaalit ja käsittelyt näkyvät taulukossa 4 ja kuvassa 3. Kokeen perusteella kävi ilmi, että hieskoivun ja männyn taimet kasvoivat kaikissa käsittelyissä vähintään yhtä hyvin kuin lannoittamassa luonnonturpeessa (Kuvio 12). Lisääntyneen kasvun perustella oli nähtävissä, että turpeen typpi tuli paremmin käyttöön, kun muita kasvua rajoittavia ravinteita on lisätty maanparannusaineissa. Taimien kasvu oli voimakkainta mädätettä sisältävissä alustoissa korkeiden N- ja P-pitoisuuksien vuoksi, kaupallisen PK-lannoitteen kasvuaikutus on lähes samaa tasoa. Suodosvesien pH oli hyvin alhainen (<3) suotokakku sisältävissä alustoissa, mutta kasvuhäiriöitä ei havaittu. Testatuista materiaaleista ei havaittu vapautuvan raskasmetallien jäämiä. Kasvihuonekokeiden tulokset osoittivat, että kaikki testatut materiaalit ovat potentiaalisia maanparannusaineita turvemaille. Yksityiskohtaiset tulokset on julkaistu 7/2022 sarjassa *Journal of Environmental Management* (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115669>).



Kuva 2. Esikokeessa kasvatettujen hieskoivun taimia eri käsittelyissä (kuva: Luke/Hanna Ruhanen).



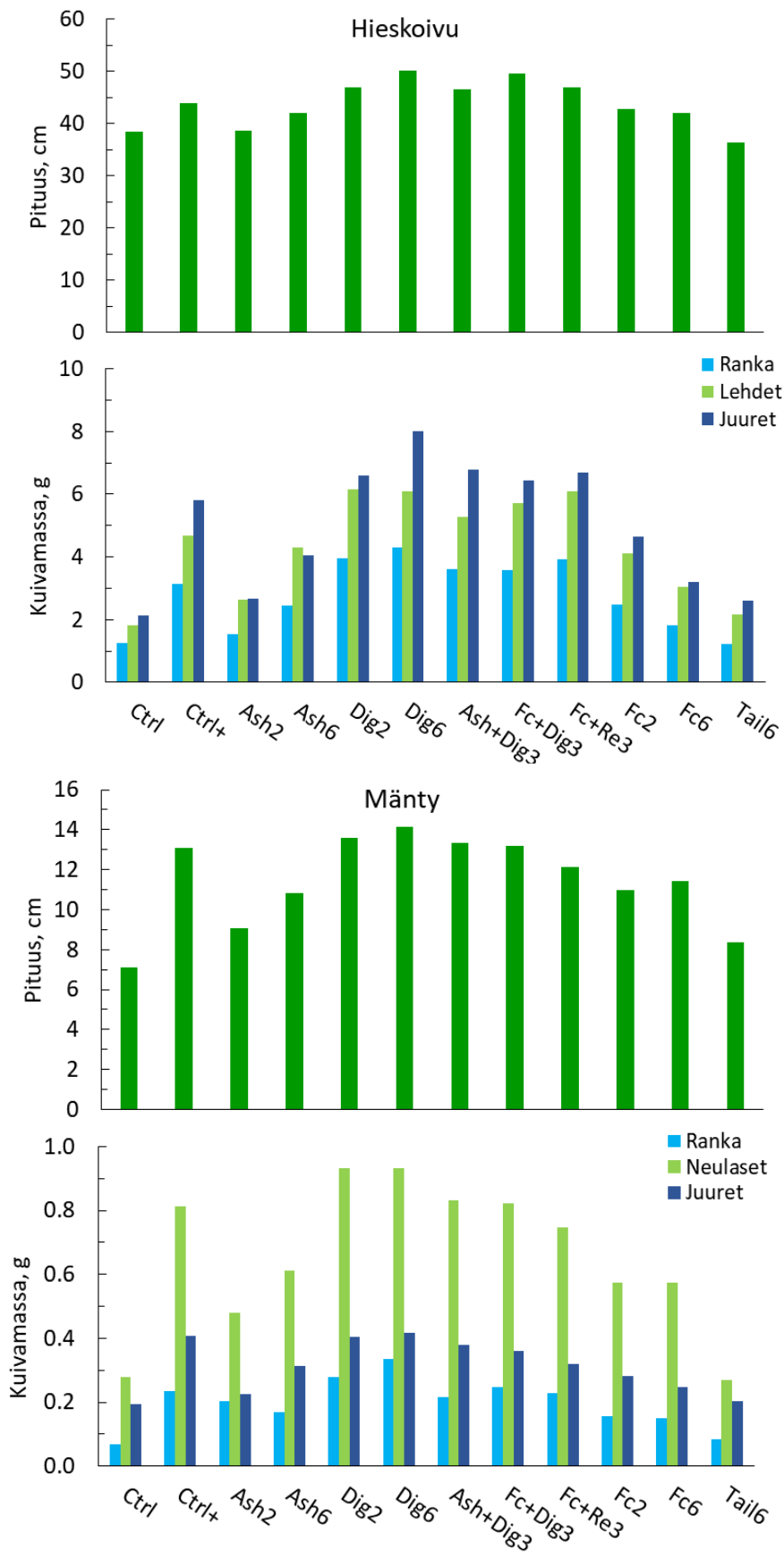
Kuvio 11. Esikokeessa kasvatettujen hieskoivun taimien biomassa eri käsittelyissä.

Taulukko 4. Jatkokokeessa käytetyt maanparannusmateriaalien käsittelyt. Turkoosilla korostettu ovat uusia käsittelyjä vrt. esikokeeseen.

Koodi	Lisäysmateriaali	tn/ha	Lyhenne
A	Kontrolli1 (Luonnonturve säkeissä)	-	K
B	Kontrolli2 (Turve + PK-lannoite)	-	PK
C	Maatuhka (Toholammin Energia, dolomiitti poltto)	2,0	T 1
D	Maatuhka (Toholammin Energia, dolomiitti poltto)	6,0	T 2
E	Kiint. mädätysjäännös (Maatila I.Wennström)	2,0	MJ 1
F	Kiint. mädätysjäännös (Maatila I.Wennström)	6,0	MJ 2
G	Optimiseos1: tuhka+k.mädätysj.	3,0	OS 1
H	Optimiseos2: suotokakku+k.mädätysj.	3,0	OS 2
I	Optimiseos3: rejekti (Wennström) +suotokakku	3,0	OS 3
J	Suotokakku (Tetra Chemicals)	2,0	SK 1
K	Suotokakku (Tetra Chemicals)	6,0	SK 2
L	Rikastushiekka (Keliber)	6,0	RH
	Kasvualustoja, kpl	12	
	Toistoja per kasvualusta, kpl	10	
	Puulajeja, kpl	2	
	<b>Yhteensä kasvatusruukkuja, kpl</b>	<b>240</b>	



Kuva 3. Jatkokokeessa testatut maanparannusmateriaalit (kuva: Luke/Hanna Ruhanen).



Kuvio 12. Hieskoivun ja männyn loppupituudet ja biomassat jatkokokeessa.

#### 4 YHTEENVETO JA TULEVAISUUS

Ravinteiden hyödyntäminen sivuvirroista ja ravinneomavaraisuus ovat nousseet tärkeiksi viimeaikaisen maailmantilanteen muutoksen myötä. Samalla EU:n pyrkimykset omavaraisuuden kasvattamiseen tukevat yleisesti tällaisia pyrkimyksiä. Omavaraisuuden edistämisen lisäksi voidaan ravinteiden talteenotolla ehkäistä ravinnehuhtoumia ja siten mm. rehevöitymistä ja kierrätysmateriaaleja käyttämällä vähentää neitseellisten luonnonvarojen käyttöä ja potentiaalisesti pienentää lannoitevalmisteiden sekä maanparannusaineiden valmistuksen ympäristökuormaa. Sivu- ja jätevirroista saatavilla olevat ravinteet olisi tärkeää saada hyödynnettyä. Nykyisen lainsäädännön asettamat rajoitteet lannoitemateriaalin käytöstä (orgaanisten lannoitteiden levityksen rajautuminen) sekä jätestatuksen saaneiden materiaalien käytön haastavuus rajoittavat näiden ravinnelähteiden potentiaalin hyödyntämistä. Näiden materiaalien käytön mahdollistaminen järkevissä käyttökohteissa lisäisivät edellä mainittuja hyötyjä myös Suomessa.

Kasvihuonekokeiden perusteella maanparannusaineet soveltuvat metsitykseen. Valmistettuja maanparannusaineita voitaisiin hyödyntää myös muissa kohteissa. Lisätutkimusta kuitenkin tarvitaan alustavan testauksen jatkoksi, valmisteiden pitkäaikaisvaikutuksien selvittämiseksi sekä valmistusmenetelmien saattamiseksi teolliseen mittakaavaan.

## LÄHTEET

- González, C., Camargo, M. A, Molina, F. J.& Fernández, B. 2019. Effect of the stirring speed on the struvite formation using the centrate from a WWTP. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* 92, 42-50.
- Lin, L., Zhang, Y., Beckman, M., Cao, W., Ouyang, T., Wang, S. & Li, Y.-Y. 2019. Process optimization of anammox-driven hydroxyapatite crystallization for simultaneous nitrogen removal and phosphorus recovery. *Bioresource Technology* 290, 121779-121787.
- Muhmood, A., Wu, S., Lu, J., Ajmal, Z., Luo, H. & Dong, R. 2018. Nutrient recovery from anaerobically digested chicken slurry via struvite: Performance optimization and interactions with heavy metals and pathogens. *Science of The Total Environment* 635, 1-9.
- Mulari, A. & Viitasalo, P. 2020. *Biometaanin hyödyntäminen maaseudulla*. Oulu: Oulun Ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.
- 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.
- Myllymäki, P., Pesonen, J., Romar, H., Hu, T., Tynjälä, P. & Lassi, U. 2019. The Use of Ca- and Mg-Rich Fly Ash as a Chemical Precipitant in the Simultaneous Removal of Nitrogen and Phosphorus—Recycling and Reuse. *Recycling* 4.
- Vasenko, L. & Qu, H. 2017. Effect of NH<sub>4</sub>-N/P and Ca/P molar ratios on the reactive crystallization of calcium phosphates for phosphorus recovery from wastewater. *Journal of Crystal Growth* 459, 61-66.
- Weeks Jr., J.J. & Hettiarachchi, G.M. 2019. A Review of the Latest in Phosphorus Fertilizer Technology: Possibilities and Pragmatism. *Journal of Environmental Quality* 48, 1300-1313.