

Struviitin saostaminen sähkökemiallisesti

Venla Rantala

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun Yliopisto

2020

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	3
2. STRUVIITIN SAOSTAMINEN SÄHKÖKEMIALLISESTI.....	4
2.1 Struviitti	4
2.2 Sähkökemiallinen saostaminen magnesiumanodilla.....	6
2.3 Magnesiumanodin laadun vaikutus.....	8
3. OPTIMAALISET SAOSTUSOLOSUHTEET	9
3.1 Saostusolosuhteiden vaikutus.....	9
3.2 Kilpailevien ionien vaikutus	17
4. ISOMMAN MITTAKAAVAN PROSESSIT	22
5. YHTEENVETO.....	23
6. KIRJALLISUUSVIITTEET	24

1. JOHDANTO

Kaupalliset fosforilannoitteet ovat riippuvaisia jatkuvasta mineraalifosfaattivarojen saatavuudesta (Kataki, West, Clarke, & Baruah, 2016). Luonnollinen fosfaatin lähde on arvioiden mukaan käytetty loppuun vuosina 2051-2092 (Cordell & White, 2014). Kun ajatellaan fosforin liiallista käyttöä ja väheneviä fosfaattilähteitä, on fosforin talteenotto jätevesistä tarpeellista (Lin et al., 2018).

Euroopan parlamentti ja neuvosto on antanut 5. kesäkuuta 2019 asetuksen (EU) 2019/1009, joka koskee EU-lannoitevalmisteita. Lannoitustarkoituksiin olisi tarpeen käyttää kierrätettyjä materiaaleja, joka vahvistaisi entisestään kiertotalouden kehittämistä ja mahdollistaisi ravinteiden kokonaisvaltaisen resurssitehokkaamman käytön. Kierrätettyjen materiaalien käyttö vähentäisi myös unionin riippuvuutta kolmansista maista tuotavista ravinteista. (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EU) 2019/1009)

Ravinteiden saostaminen magnesiumammoniumfosfaattina (MAP), eli struviittina on osoittautunut lupaavaksi tekniikaksi ottaa talteen ravinteita eri jätevesistä. Fosforin ja typen talteenotto samanaikaisesti on hallittavissa ja lisäksi saavutetaan korkea ammoniumin ja fosfaatin poistotehokkuus. Tuotettua struviittia voidaan käyttää hitaasti ravinteita vapauttavana lannoitteena. (Lin et al., 2018) Struviitti on ideaalinen vaihtoehtoinen lannoite, koska se on hajuton ei-lietteinen kide, joka vapauttaa ravinteita hitaasti. Lisäksi struviitin vesiliukoisuus on alhainen, joten käytössä ei esiinny rehevöitymisongelmia, kuten muissa fosforilannoitteissa. Struviitin suunnitelmallisen saostamisen lisäksi struviittia voi myös muodostua spontaanisti putkistoihin ja säiliöihin jäteveden käsittelyprosesseissa. Tätä pidetään usein haitallisena, koska se voi vähentää järjestelmän tehokkuutta ja lisätä käyttökustannuksia. (Kataki et al., 2016)

Magnesiumsuolat ovat olleet tähän mennessä magnesiumin päälähteenä struviitin saostamisessa. Struviitin saostaminen näillä suoloilla onnistuu hyvin, mutta ongelmana ovat hajautetut reaktorit, missä vaaditaan korkea annosautomaatti ja pienet reaktorikoot. (Hug & Udert, 2013) Tässä tutkielmassa on tarkoituksena perehtyä struviitin sähkökemialliseen saostamiseen, missä magnesiumin annostelu tapahtuu sähkökemiallisesti liuotettuna magnesiumielektrodilta. Lisäksi perehdytään struviitin saostumisen optimaalisiin olosuhteisiin ja lopuksi tutustutaan isomman mittakaavan prosessiin.

2. STRUVIITIN SAOSTAMINEN SÄHKÖKEMIALLISESTI

2.1 Struviitti

Struviitin ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) massa koostuu 44 % kidevedestä, 39 % fosfaatista, 10 % magnesiumista ja 7 % ammoniumista (Kataki et al., 2016). Struviittikiteiden kehittyminen on seurausta kahdesta kemiallisesta vaiheesta: nukleaatiosta ja kidekasvusta. Molemmat vaiheet ovat monimutkaisia ja useiden tekijöiden hallitsemia. (Kékedy-Nagy, Teymouri, Herring, & Greenlee, 2020) Saostumista voidaan kuvata reaktioyhtälön (1) mukaisesti (Lin et al., 2018).



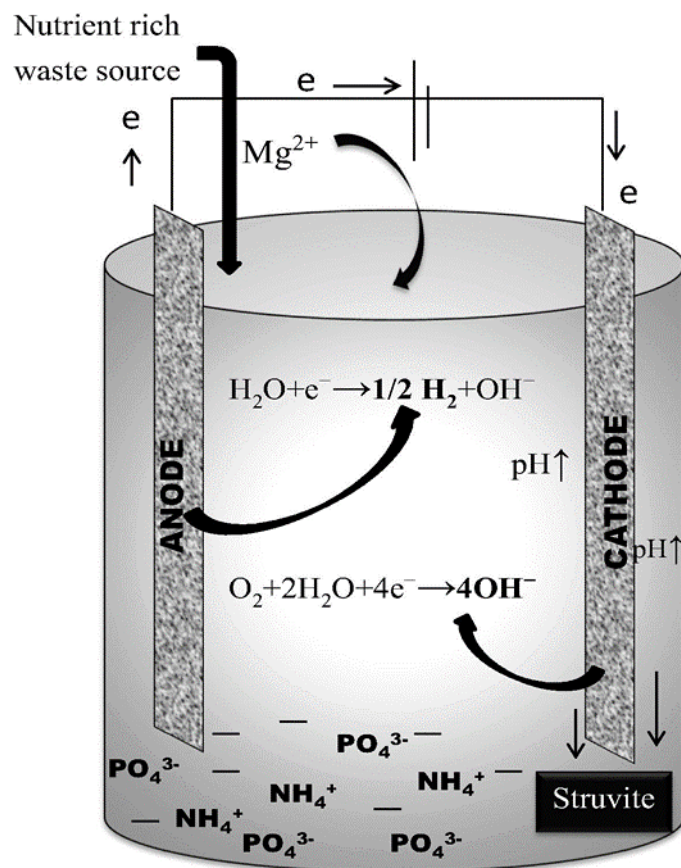
Saostuminen vaatii magnesiumin (Mg^{2+}), ammoniumin (NH_4^+) ja fosfaatin (PO_4^{3-}) läsnäolon, sekä emäksiset olosuhteet ionien optimaalisilla moolisuhteilla 1:1:1. Tekijät, jotka hallitsevat saostumista fosforipitoisessa liuoksessa ovat pH-arvo, liuoksen ionivahvuus, epäpuhtauksien ja kilpailevien ionien läsnäolo, sekoitusnopeus, suspension viipymisaika kiteytymisen aikana sekä kiteyttämiseen käytettävä reaktori. (Kataki et al., 2016). Jäteveden lisäksi struviittia voidaan saostaa esimerkiksi eläinten lietteestä, sillä erityisesti sikaloiden lanta sisältää erittäin runsaasti typpeä ja fosforia. Erinomaisena lannoitteena sitä voidaan edullisesti ottaa talteen ja käyttää maataloudessa. (Moussa, Maurin, Gabrielli, & Amor, 2006) Taulukossa (1) on esitetty yhteenvetona saostumisen tasapainosuhteet ja vastaavat stabiilisuusvakiot, joita voidaan käyttää liuoksessa olevien ionilajien aktiivisuuksien laskemiseen.

Taulukko 1. Tasapainosuhteet ja vastaavat stabiilisuusvakiot (25°C, I=0) (Bouropoulos N Ch & Koutsoukos, 2000)

Tasapainot	log k	Lähde
$Mg^{2+} + PO_4^{3-} \leftrightarrow MgPO_4^-$	4.80	(Morel, 1983)
$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} \leftrightarrow MgHPO_4$	2.80	(Smith, Martell, & Motekaitis, 2004)
$Mg^{2+} + H_2PO_4^- \leftrightarrow MgH_2PO_4^+$	0.45	(Morel, 1983)
$Mg^{2+} + NH_3 \leftrightarrow MgNH_3^+$	0.24 ^a	(Smith et al., 2004)
$Mg^{2+} + 2NH_3 \leftrightarrow Mg(NH_3)_2^+$	0.2	(Smith et al., 2004)
$Mg^{2+} + 3NH_3 \leftrightarrow Mg(NH_3)_3^+$	-0.3 ^a	(Smith et al., 2004)
$Mg^{2+} + OH^- \leftrightarrow MgOH^+$	2.6	(Smith et al., 2004)
$H^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrow H_2PO_4^-$	12.37	(Smith et al., 2004)
$H^+ + H_2PO_4^- \leftrightarrow H_3PO_4$	7.20	(Smith et al., 2004)
$H^+ + H_2PO_4^- \leftrightarrow H_3PO_4$	2.15	(Smith et al., 2004)
$NH_3(aq) + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$	9.24	(Smith et al., 2004)
$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \leftrightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	13.26	(Ohlinger, Young, & Schroeder, 1998)
^{a)} I=0.2M NH ₄ NO ₃ :ssa		

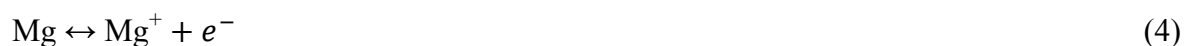
2.2 Sähkökemiallinen saostaminen magnesiumanodilla

Sähkökemiallisessa struviitin saostamisessa saostuminen saadaan aikaan sähkökemiallisella reaktiolla liuoksesta, joka sisältää magnesium-, ammonium- ja fosfaatti-ioneja. Prosessi on esitetty kuvassa (1). Kun prosessiin syötetään sähkövirtaa, katodilla tapahtuu sähkökemiallinen veden tai hapen pelkistyminen, jolloin muodostuu hydroksidi-ioneja reaktioyhtälön (2) mukaisesti. Samalla vapautuu vetykaasua reaktioyhtälön (3) mukaisesti. Tämä reaktio saa aikaan pH-arvon nousun emäksiselle alueelle katodin läheisyydessä aiheuttaen nopean struviitin saostumisen reaktioyhtälön (1) mukaisesti. Liian korkealle noussut pH-arvo muuntaa ammoniumionit ammoniakkikaasuksi, joten pH-arvoa tulee kontrolloida typpihäviöiden estämiseksi. (Kataki et al., 2016)



Kuva 1. Piirroskuva struviitin sähkökemiallisesta saostumisesta (Kataki et al., 2016).

Sähkökemiallisessa struviitin saostamisessa katodina voidaan käyttää esimerkiksi magnesiumia tai ruostumatonta terästä (Huang et al., 2016; Lin et al., 2018) ja anodina magnesiumielektrodia. Tällöin sähkökemiallinen magnesiumin liukeneminen liuokseen magnesiumielektrodilta tapahtuu hapettumisen myötä reaktioyhtälöiden (4) ja (5) mukaisesti, jonka jälkeen magnesium-ionit reagoivat fosforin ja typen kanssa. Reaktioiden seurauksena, kun magnesiumin (Mg^{2+}), ammoniumin (NH_4^+), ja fosfaatin (PO_4^{3-}) ioniaktiivisuustuote (ion activity product) liuoksessa ylittää struviitin liukoisuustuotteen (equilibrium solubility product), syntyy saostumia spontaanisti emäksisissä olosuhteissa reaktioyhtälön (1) mukaisesti. Liuos on ylikylläinen, kun saturaatioindeksi on suurempi, kuin 0 ja tällöin saostumista voi tapahtua. (Kataki et al., 2016; Kruk, Elektorowicz, & Oleszkiewicz, 2014; Lin et al., 2018) Tarvittava magnesium saadaan anodista siis magnesiumioneina liukenemisen seurauksena. Näin ollen magnesiumin ulkoista lisäystä ei tarvita. Hydroksidi- ja vetyionien muodostuminen potentiaalisesti mahdollistaa pH-arvon säätämisen ilman kemiallisia lisäyksiä. (Kékedy-Nagy et al., 2020)



Sähkökemiallisessa saostamisessa on etuna se, että kemikaaleja ei tarvita pH-arvon nostamiseen. Toisena etuna tässä prosessissa on samanaikainen veden pelkistyminen elektrolyyttisen reaktion aikana katodilla vedyksi. Vedyn talteenotto toisiin tarkoituksiin voisi korvata prosessin toimintakustannukset. Haittapuolena prosessissa on se, että sähkökemiallinen struviitin saostuminen vaatii energiaa saavuttaakseen vaadittavan potentiaalın, jotta vesi pelkistyy. Kustannuksien pienentämiseksi struviitin saostamista on tutkittu esimerkiksi mikrobisilla sähkökemiallisilla kennoilla. Sähkökemiallisesti saostetulla struviitilla voi olla 97 % puhtaus fosforin talteenottotehokkuuden ollessa jopa 96 %. (Kataki et al., 2016)

2.3 Magnesiumanodin laadun vaikutus

Käytetyllä magnesiumanodin koostumuksella on merkitystä struviitin saostumiseen. Kékedy-Nagyn, Teymourin ja tutkimusryhmän (2020) tutkimuksessa vertailtiin puhdasta magnesiumanodia ja AZ31-anodia, joka sisältää alumiinia (3 m %), sinkkiä (1 m %) ja magnesiumia. Tutkimukseen käytettiin synteettistä jätevettä ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Tutkimus suoritettiin huoneenlämmössä ilman pH-arvon säätöä sekoitusnopeudella 260 rpm ja kiinteällä anodipotentiaalilla $-0,8 \text{ V}$ (fixed anode potential). Kuudessa tunnissa pH-arvo nousi $4,5 \pm 0,1$:stä $6,01 \pm 0,1$. Puhtaan magnesiumanodin liukenemisnopeus oli $1,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ja AZ31-anodin $0,8 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Puhtaalla magnesiumanodilla muodostui siis 4,5-kertainen massa struviittia. Lisäksi puhtaalla magnesiumanodilla oli 2,8 kertaa korkeampi tasapainotilan virrantiheys (steady state current density). Puhdas magnesiumanodi on siis parempi struviitin saostumiseen.

3. OPTIMAALISET SAOSTUSOLOSUHTEET

3.1 Saostusolosuhteiden vaikutus

Lämpötilalla, magnesiumin, ammoniumin ja fosfaatin ($Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$) moolisuhteilla ja kilpailevilla ioneilla (esimerkiksi Ca^{2+},CO_3^{2-}) on merkittäviä vaikutuksia struviitin saostumiseen. Magnesiumin ylimäärä ja pH-arvo ovat kaksi päätekijää, jotka on otettava huomioon käsitellessä todellisia jätevesiä. pH-arvo ei vaikuta ainoastaan struviitin kyllästymisindeksiin (saturation index), vaan määrittelee osallistuvien ja kilpailevien ionien muodot liuoksessa. Struviitin kiteytymiselle yli 8,00 menevä pH-arvo on yleensä optimaalinen. Useimpien todellisten jätevesien pH-arvot ovat kuitenkin alhaisempi, joten pH-arvon säätö on tarpeen ennen struviitin saostumista. Tavallisesti pH-arvon säätömenetelmiin kuuluu kemiallisten reagenssien lisääminen, mutta myös elektrolyysikennot soveltuvat pH-arvon nostamiseen. Liian korkea pH-arvo vaikuttaa kuitenkin negatiivisesti kiteytymiseen, koska tällöin struviitin kiteytymisen sijaan muodostuu magnesiumfosfaattia ($Mg_3(PO_4)_2$) ja magnesiumhydroksidia ($Mg(OH)_2$). Täten pH-arvoa tulee kontrolloida saostuksen aikana. (Lin et al., 2018)

Hieman korkeampi magnesiumin (molaarinen suhde $Mg^{2+}:PO_4^{3-} >1:1$) määrä auttaa edistämään fosfaatin ja ammoniumin poistotehokkuutta. Esimerkiksi sikalan jätevesissä on lietteen magnesiumpitoisuus riittämätön struviitin muodostumiselle stoikiometrian mukaan korkeista ammonium- ja fosfaattipitoisuuksista huolimatta. Täten magnesium-lisäys on tarpeellinen struviitin saostumisen saavuttamiseksi. Struviitin muodostumiseen liittyviin mekanismeihin perustuen, elektrolyysikemno magnesiumanodilla suoriutuu perinteistä kemiallisen reagenssin lisäysprosessia paremmin, koska magnesium-lisäys on saavutettu pH-arvon nousun kanssa elektrolyysin aikana. Vaikkakin kemiallisessa saostamisessa käytetty magnesiumoksidin (MgO) lisäys voisi myös saavuttaa pH-arvon nousun kasvattaen samalla magnesiumin määrää, tulenkestävänä materiaalina MgO saattaa vaikuttaa negatiivisesti struviitin puhtauteen. (Lin et al., 2018).

Kemiallisessa saostuksessa korkean puhtauden struviitin saostumisen optimaaliseksi pH-arvoksi on sanottu olevan 7,5-9 (Kékedy-Nagy et al., 2020). Saostumista tapahtuu, kunnes pH saavuttaa arvon 10,5 (Kruk et al., 2014). Optimaaliseksi pH-arvoksi on ilmoitettu myös

alempi pH-arvo 7-7,5. Tällöin saostusnopeus oli kuitenkin huomattavasti alhaisempi (Kékedy-Nagy et al., 2020).

Taulukossa (2) on esitelty struviitin sähkökemiallisen saostamisen tutkimuksia ja optimaalisia olosuhteita. Lin, Han ja tutkimusryhmä (2018) kertovat tutkimuksessaan, että käsitellessä synteettisiä jätevesiä elektrolyysikennossa, jossa on magnesiumanodi ja virrantiheys $11,1 \text{ Am}^{-2}$, voi yhden tunnin aikana pH-arvo nousta 7,5:sta 9,5:een, jolloin saostuma koostuu pääasiassa magnesiumfosfaatista. Vain hapon lisäyksen on tällaisessa kennossa ilmoitettu pitävän pH-arvon vakiona. Hapon lisäys tuo kuitenkin jäteveteen lisää anioneja (kuten Cl^-) ja monimutkaistaa elektrolyysimenettelyä. Lukuun ottamatta hydroksidi-ionien neutralointia lisäämällä happoa liuokseen, H^+ ja OH^- -ionien liikkumisen estäminen voi olla tehokas menetelmä pH-arvon ylläpitämiseksi suunnitellulla reaktiovyöhykkeellä. Tutkimuksessa haluttiin rajoittaa ionien liikettä vedessä ioninvaihtokalvoilla. Käyttäessä kaksikammioista elektrolyysikennoa, missä anioninvaihtokalvo ja kationinvaihtokalvo hidastivat anodikammiossa olevan anodivaiheen pH-arvon nousua, yhden tunnin kuluttua elektrolyysin aloituksesta virrantiheydellä $22,2 \text{ Am}^{-2}$, pH-arvo sanottiin nousseen vain 0,2 ja 0,3 -yksikköä. Lisäksi tutkimuksessa fosfaatin poistotehokkuus parani merkittävästi, kun anolyytin pH-arvo nousi 8,0:sta 8,5:een. Poistotehokkuus nousi nopeasti välillä 0-20 min, riippuen magnesiumin liukenemisnopeudesta.

Krukin, Elektorowiczin ja tutkimusryhmän (2014) tutkimuksessa sähkövirran voimakkuuden nostaminen johti kohonneeseen struviitin puhtauteen, eikä sähkövirran ylärajoja havaittu tutkitulla alueella 0,05-0,2 A. Tulosten perusteella todettiin, että mitä suurempi virta on, sen parempi on koko systeemin tehokkuus. Tässä tutkimuksessa puhtauden ja virran välinen korrelaatio voidaan selittää sillä, että korkeampi magnesiumin liukenemisnopeus saavutetaan suuremmalla sähkövirralla, joka nosti magnesiumin ja fosforin moolipitoisuussuhdetta anodin läheisyydessä. Liuoksen pH-arvon nosto yli 8,5:een ei nostanut tuotetun struviitin määrää tai laatua. pH-arvon nousu 6,5:stä 7,5:een aiheutti yli kolminkertaisen nousun fosforin poistotehokkuudessa ($0,25 \rightarrow 0,82 \text{ mg PO}_4^{4-}\text{P cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Fosforinpoistonopeus riippui voimakkaasti ammoniakkin ja fosforin alkuperäisestä konsentraatiosta. Poistonopeus väheni pitoisuuksien pienentyessä.

Huangin, Zhangin ja tutkimusryhmän (2016) tutkimuksen tarkoituksena oli poistaa kokonaisammoniakkityppi (TAN) ja ottaa talteen fosfaatti sikaloiden jätevedestä

struviittina. Tutkimuksessa käytettiin kolmen reaktorin kytkettyä sähkökemiallista prosessia. Elektrolyysiaika ja virrantiheys vaikuttivat liuoksen pH-arvoon ja lisäksi merkittävästi struviitin puhtauteen. Virrantiheyden ja elektrolyysiajan kasvaessa struviitin puhtaus laski nopeasti. Kun virrantiheys oli 2 mA/cm^2 ja aika 45 min, struviitin puhtausprosentti oli 95,7. TAN poistotehokkuus nousi pH-välillä 8-9 ensimmäisen 60 minuutin aikana, minkä jälkeen poistotehokkuuden kasvu hidastui ja tasoittui lopulta. Poistotehokkuus oli $> 90 \%$ pH-arvon ollessa 9 ja reaktioajan 110 minuuttia. Lisäksi reaktioajan todettiin vaikuttavan merkittävästi struviitin kiteytymiseen.

Hugin ja Udertin (2013) tutkimuksessa saostettiin struviittia virtsasta. Anodipotentiaalia $-0,6 \text{ V}$ verrattuna normaaliin vetyelektrodiin (NHE) pidettiin sopivana aktiiviseen magnesiumin liukenemiseen, ja kyseisellä potentiaalilla fosfaatin keskimääräinen poistonopeus oli $3,7 \text{ mg P cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ virrantiheyden ollessa $5,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Tällöin virrantehokkuus oli 118 %.

Tutkimuksessa käytettiin viittä eri anodipotentiaalia magnesium-elektrodin liukenemiseen eri alueilla ($-1,5$; $-1,4$; $-1,2$; $-0,8$; $-0,6$ ja $-0,2$). Fosfaatin poistonopeus kasvoi lineaarisesti magnesiumin ja fosforin suhteen kanssa $1,1 \text{ mol mol}^{-1}$ suhteeseen saakka, mutta ei riippunut lisäystä anodipotentiaalista. Toisessa kokeessa tutkittiin magnesium-elektrodin suoriutumista, kun samaa magnesium-elektrodiä käytettiin useita kertoja putkeen. Koe sisälsi 13 sykliä, joista jokainen kesti kaksi tuntia. Fosfaatin poisto vaihteli $58-84 \%$ välillä ja riippui pääasiassa alkuperäisestä fosfaatin pitoisuudesta. Korkeampi fosfaatin poistotehokkuus olisi voitu saavuttaa lisäämällä reaktioaikaa. Virrantiheys laski hieman kolmen ensimmäisen syklin jälkeen, mutta tämä johtui luultavasti elektrodin pinnalle kertyneistä saostumista. Tämä ei kuitenkaan vaikuttanut virran tehokkuuteen. Jatko-tutkimuksen perusteella teräs-elektrodille oli kertynyt erikokoisia struviitti-partikkeleita ja magnesium-elektrodille oli kertynyt pääasiassa magnesiumkarbonaattia.

Tutkimuksessa vertailtiin myös magnesium-elektrodin ja kemiallisessa saostamisessa käytettävien magnesiumsuolojen kustannuksia. Magnesium-elektrodit olivat kalliimpia, kuin magnesiumoksidi, mutta hinnat olivat verrattavissa esimerkiksi magnesiumkloridin ja magnesiumsulfaatin kanssa.

Taulukko 2. Sähkökemiallisen struviitin saostamisen koeolosuhteita

Näyte	pH-arvo	Konsentraatio	Sähkövirta ja sähkövirran tiheys	Kokeen kesto	Fosfaatin poistotehokkuus	Muuta huomioitavaa	Lähde
Simuloitu liete, joka valmistettiin liuottamalla NaH_2PO_4 ja NH_4Cl puhtaaseen veteen.	8,0; 8,5; 9,0; 9,5 (22,2 Am^{-2}) Optimi 8,5	[mg L^{-1}]: NH_4^+ -N: 613 PO_4^{3-} -P: 60,1	[Am^{-2}] 11,1; 22,2; 33,3; 44,4. Optimi 22,2 (pH: 8,5)	60 min	95 % (60 min)	Kaksikammioinen elektrolyysikemio ioninvaihtokalvolla. Lämpötila $25,1 \pm 1,0$ °C Sekoitusnopeus 80 rpm. Magnesiumin liukenemisnopeus minimissään $1,0 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.	(Lin et al., 2018)
Sikaloiden jätevesien biokaasuharjoitusliete (biogas digestion slurry of swine wastewater)	Optimi 8,5-9,0	[mgL^{-1}]: NH_4^+ : 532 PO_4^{3-} : 52,8 COD: 606 SS: 148 TN: 707 TP: 56,2 Mg^{2+} : 28,3 Ca^{2+} : 74,5	22,2 Am^{-2}	2 h	93 %		

Näyte	pH-arvo	Konsentraatio	Sähkövirta ja sähkövirran tiheys	Kokeen kesto	Fosfaatin poistotehokkuus	Muuta huomioitavaa	Lähde
Synteettinen puhdas vesi	6,5; 7,5; 8,5; 9,5 (0,05 A) optimi 8,5. 7,5 (0,1 A, 0,15 A, 0,2 A)	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O 24 mM, NH ₄ Cl 46 mM, (P:N moolisuhde 1:1.9)	0,05 A, 0,1 A, 0,15 A, 0,2A,	3 h	-	Korkea fosforin poistonopeus 4,0 mg P cm ⁻² h ⁻¹ , kun virrantiheys on 45 Am ⁻² . Struviitin 90 % puhtaus pH:lla 7,5-9,3	(Kruk et al., 2014)
Synteettinen puhdas vesi	7,5	[mg N L ⁻¹]: [mg P L ⁻¹] 490:548 378:418 286:313 194:214 98:105	0,1 A	3 h	-	Fosforin poistonopeus laski ammoniakkin ja fosforin alkuperäisten konsentraatioiden laskiessa. Kokeet suoritettiin alkuperäisillä N:P-massakonsentraatioiden suhteilla lähellä 1.	(Kruk et al., 2014)

Näyte	pH-arvo	Konsentraatio	Sähkövirta ja sähkövirran tiheys	Kokeen kesto	Fosfaatin poistotehokkuus	Muuta huomioitavaa	Lähde
Synteettinen puhdas vesi	7,5	[mg N L ⁻¹]: [mg P L ⁻¹] 482: 554	0,1 A	7 h	-	Fosforin poistonopeus kohonneessa N:P-pitoisuussuhteessa: koe osoitti, että on mahdollista saada korkea fosforin poistonopeus alemmalla fosforipitoisuusalueella. Keskimäärin 1,38 mg PO ₄ -P cm ₂ h ⁻¹ , kun fosforipitoisuus 95-35 mg PO ₄ -P L ⁻¹ .	(Kruk et al., 2014)
Käymisjätteen aktiivilietteen ylite (supernatant of fermented waste activated sludge)	Ei pH:n säätöä	[mg L ⁻¹] PO ₄ -P 56.1 NH ₄ -N 113.8	0,05 A, 0,1 A, 0,2 A (11,4 Am ⁻² , 22,7 Am ⁻² , 45,4 Am ⁻²)	3 h. Liukoisen P:n melkein täydellinen poisto jopa pienimmillä testatuilla sähkövirroilla vaati enintään 1,75 h.	98 % (2 h)	Korkea fosforin poistonopeus riippui voimakkaasti sähkövirrasta. Suurin poistonopeus (0,2 A): 3,95 mg PO ₄ -P cm ⁻² h ⁻¹ , ja (0,05 A): 1,45 mg PO ₄ -P cm ⁻² h ⁻¹ . Fosfori ja ammoniakki poistettiin moolisuhteessa 1:1 → erittäin puhdas struviitti	(Kruk et al., 2014)

Näyte	pH-arvo	Konsentraatio	Sähkövirta ja sähkövirran tiheys	Kokeen kesto	Fosfaatin poistotehokkuus	Muuta huomioitavaa	Lähde
Sikalan jätevesi	Reaktori 3: 8; 8,5; 9; 9,5; 10 Optimi 9	[mg/L] COD 4105±327 Emäksisyys (Na ₂ CO ₃) 3135 ± 293 P _T 103 ± 9,8 TAN 426 ± 21 K 293 ± 18 Ca 64 ± 7,2 Mg 13 ± 2,5 Fe 1,6 ± 0,5 Cu 0,8 ± 0,1 Zn 0,5 ± 0,1	Reaktori 1: 1-5 mA/cm ²	Reaktori 1: 70 min, reaktori 3: 120 min.	Reaktori 1: 99 % (2 mA/cm ² , 45 min)	Kokeessa käytettiin kolmea kytkettyä reaktoria: (1) P _T talteenotto (150 rpm), (2) struviitin hajoaminen ja (3) struviitin saostaminen TAN poistamiseksi.	(Huang et al., 2016)
Synteettinen jätevesi	7,0-10,0 Optimi 9 (40 mA)	NH ₄ Cl NaH ₂ PO ₄ Na ₂ SO ₄ (0,05 mol L ⁻¹): NH ₃ -N: 270 mol L ⁻¹ P: 230 mol L ⁻¹	40-120 mA, optimi 40 mA (pH: 9)	120 min	92,2 % (pH: 9, 40 mA, 120 min).	50,1 % NH ₄ ⁺ -N poistotehokkuus (pH: 9, 40 mA, 120 min). Korkein struviitin puhtaus pH:n ollessa 9,0	(Zhou & Chen, 2019)

Näyte	pH-arvo	Konsentraatio	Sähkövirta ja sähkövirran tiheys	Kokeen kesto	Fosfaatin poistotehokkuus	Muuta huomioitavaa	Lähde
Liete (supernatant from the hydrolysis sludge)	9	TS 25,6 g L ⁻¹ TN 850 mg L ⁻¹ TP 245 mg L ⁻¹ H ₂ O 98,2 % TCOD 11,600 mg L ⁻¹ SCOD 29 mg L ⁻¹	40 mA	120 min	92,8 % PO ₄ ³⁻ P	Struviitin puhtaus matalampi (72,8 %), kuin synteettisellä jätevedellä epäpuhtauksien takia. 55,2 % NH ₄ ⁺ -N poistotehokkuus.	(Zhou & Chen, 2019)
Virtsa	8,9 Ei pH:n säätöä	[mg L ⁻¹] COD 4500 ± 910 TIC 1250 ± 120 Mg 1,6 ± 0,5 PO ₄ -P 197 ± 16 NH ₄ -N 2540 ± 330 Cl 3060 ± 140 SO ₄ 721 ± 25 Na 1990 ± 230 K 1980 ± 450 Ca 16,5 ± 3,6	13 sykliä: kolmessa ensimmäisessä 6,5 ± 0,1 ja loppuissa 5,5 ± 0,7 mA cm ⁻² 5 mA cm ⁻² optimi.	13 sykliä, jokainen kesti 2 h	59-84 % (riippui alkuperäisestä pitoisuudesta)	275 rpm. 22,7 ± 1,3 °C Anodipotentiaalini on oltava korkeampi, kuin -0,9 V vs. NHE. Fosfaatin poistonopeus 3,7 mg P cm ⁻² h ⁻¹	(Hug & Udert, 2013)

3.2 Kilpailevien ionien vaikutus

Suurin osa jätevesistä sisältää heterogeenisen seoksen ravinteita ja ioneja. Kuitenkin jotkin tietyt reaktioon ei-osallistuvat ionit, eli kilpailevat ionit voivat rajoittaa struviitin saostumisprosessia. Tyypillisissä jätevesissä fosfori voi esiintyä hiukkas- tai suspendoituneessa muodossa ja liukoisessa tai liukenemattomassa muodossa, usein yhdessä muiden komponenttien kanssa. Epäorgaaninen hiukkasfosfori, joka on kiinnittynyt mineraalipartikkeleihin, voidaan muuntaa liuenneeksi fosforiksi fysikaalis-kemiallisten muutosten aikana, jotka liittyvät pH-arvon muutoksiin. Kuitenkin, jos fosfori on liittynyt kalsium-, rauta- tai alumiini- ioneihin, on resistanssi liukenemiseen suurempi. (Kataki et al., 2016)

Erilaiset epäpuhtaudet vaikuttavat kiteiden kasvukinetiikkaan. Tällaisia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi alumiini-ionit, alkalimetalli-ionit (kalium ja natrium), maa-alkalimetallit (kalsium), siirtymämetallit (rauta, kupari, sinkki), anionit (sulfaatit, kloridit, nitraatit, fluoridit, karbonaatit) ja orgaaniset epäpuhtaudet (maitohappo). Suurin osa metalli-ioneista muodostaa kullekin kuuluvan fosfaatti- tai hydroksidisuolansa emäksisessä ympäristössä. Metallionit siis kilpailevat fosfaatti-ioneista ja niiden suolojen saostuminen yhdessä struviitin saostumisen kanssa huonontaa tuotteen puhtautta. Epäpuhtaudet voivat lisäksi vaikuttaa muun muassa induktioaikaan, kidekokoon- ja muotoon. Yhteenvedo epäpuhtauksien vaikutuksesta struviitin saostumiseen on esitetty taulukossa (3). (Kataki et al., 2016).

Kalsium on epäpuhtauksista laajimmin tutkittu ja sen pitoisuudet ovatkin suhteellisen korkeita monissa jätevesissä ja eläinlannoissa, joissa epäorgaaniset kalsiumfosfaatit voivat saostua. Kalsiumrikkaissa lähteissä kalsiumin aiheuttamat vaikutukset voidaan minimoida ja saostetun struviitin puhtautta voidaan lisätä joko termodynaamisesti ohjatulla kalsiumfosfaatin uudelleenliuotuksella tai poistamalla se kemiallisella saostuksella korotetussa pH-arvossa. Lisäksi ylimäärä-magnesium voi rajoittaa struviitin saostumista, vaikkakin se on struviitin ainesosa, sillä korkea magnesiumin määrä ja kokonaisfosforin suhde lisää magnesiumin potentiaalia kompleksoitua orgaanisen aineen kanssa. (Kataki et al., 2016)

Hugin ja Udertin (2013) tutkimuksessa magnesium-anodin pinnalle kertyi magnesiumkarbonaattia luultavasti kloridin läsnäolon vuoksi. Lisäksi korkeimmilla

anodipotentiaaleilla tapahtui magnesium-elektrodin passivoitumista. Passivaatiokerrokset koostuivat pääasiassa magnesiumkarbonaatista, mutta valtaosa liuoksesta koostui kuitenkin pääasiassa struviitista. Ymmärtääkseen paremmin struviitin ja magnesiumkarbonaatin saostumista, Hug ja Udert (2013) simuloivat magnesiumkarbonaatin ja struviitin kylläisyyttä. Taustapitoisuus valittiin taulukon (2) mukaan asetaatin ollessa COD-lähteenä. Magnesium-ionin varaus tasapainotettiin hydroksidi-ioneilla, mikä nosti pH:n arvoa. Alkuperäisessä pH-arvossa (8,9) magnesiumkarbonaatti oli ali- ja struviitti hieman ylikylläinen. pH-arvon noustessa yli 9,00 myös magnesiumkarbonaatti saavutti ylikylläisyyden ja kyllästymisindeksi pysyi yli 0 maksimi pH-arvoon 9,4 saakka. Struviitin kyllästyminen laski, kun pH-arvo saavutti 9,4. pH-arvon ollessa yli 12,8 struviitti oli alikylläinen, kun taas magnesiumkarbonaatti oli edelleen ylikylläinen. Struviitin kylläisyyden laskeminen johtui ammoniumin konsentraation laskusta. Magnesiumkarbonaatin muodostuminen anodin pinnalle johtui hydroksidi-ionien muodostumisesta, mikä johti pH-arvon nousuun.

Zhoun ja Chenin (2019) tutkimuksessa korkein struviitin puhtaus saavutettiin pH-arvon ollessa 9,0. Kun pH-arvo kasvoi 7,0:sta 9,0:aan struviitin puhtaus kasvoi 58,6:sta 72,8 %:iin, 120 min elektrolyysin aikana. pH-arvon kasvaessa edelleen yli 10,0, puhtaus laski 53,9 %:iin. Poistetun typen moolipitoisuus oli alhaisempi, kuin fosforin kaikissa näytteissä osoittaen, että joitain epäpuhtauksia, kuten $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, ja $Mg(OH)_2$ saostui ilman ammoniumioneja. Liuoksen pH-arvon ollessa yli 9,00, liuoksen Mg^{2+} voi reagoida hydroksidi- ja fosfaatti-ionien kanssa, johtaen alentuneeseen struviitin puhtauteen. Myös käytetty virrantiheys vaikutti struviitin puhtauteen. Virrantiheyden noustessa 40 - 80 mA:iin struviitin puhtaus nousi 72,8:sta 75,2 %:iin ja laski 64,9 %:iin, kun virrantiheys nousi 120 mA:iin muodostaen samanlaisia epäpuhtauksia.

Taulukko 3 Kilpailevien ionien vaikutus struviitin saostumiseen (Kataki et al., 2016)

Ioni	Näyte	Konsentraatio	Vaikutus struviitin saostumiseen	Lähteet
Ca	Kunnallinen jätevesi, Eläinten lanta.	Mg:Ca =2:1 & 1:2	Amorfisen kalsiumfosfaatin muodostus, kun Mg:Ca >1:1	(Le Corre, Valsami-Jones, Hobbs, & Parsons, 2005)
		40-160 mg L ⁻¹	Struviitin puhtauden heikkeneminen, kun Ca:Mg>1. Kalsiumfosfaatin saostuminen, kun pH-arvo > 10.	(Wang, Selvam, Chan, & Wong, 2013)
		10-59 mg L ⁻¹	Merkittävä väheneminen struviitin saostumisessa (37 %:lla), kun kunnallinen liete sisälsi 59 mg L ⁻¹ Ca, verrattuna lietteeseen, joka sisälsi 10 mg L ⁻¹ Ca	(Pastor, Marti, Bouzas, & Seco, 2008)
		0,01-0,20 m- %	Ca:n konsentraation noustessa keskimääräinen lasku kidekoossa (46 %:lla), putkimaisen kiteen muodostuminen ja hydroksyyliapatiitin rinnakkaiselo tuotteessa.	(Hutnik, N., Piotrowski, Wierzbowska, & Matynia, 2011)
		128-361 mg L ⁻¹	Ei merkittäviä muutoksia fosforin talteenottotehokkuudessa. Tuotteen puhtauden lasku, kun Ca:P>0.5:1.	(Huchzermeier & Tao, 2012)
		30-60 mg L ⁻¹	Kasvu pienemmissä hiukkasissa (<1µm), kun Ca-pitoisuus kasvoi	(Lee et al., 2013)

Ioni	Näyte	Konsentraatio	Vaikutus struviitin saostumiseen	Lähteet
CO_3^{2-}	Anaerobisesti hajotettu meijerilanta	(1200-3000) x 10^5 mg L^{-1}	Saostusajan marginaalinen kasvu	(Kabdaszli et al., 2006)
		3309-6567 mg L^{-1}	Poisti Ca:n $CaCO_3$:na & kasvatti struviitin muodostuspotentiaalia	(Huchzermeier & Tao, 2012)
SO_4^{2-}	Tekstiiliteollisuuden jätevedet	(12,00-72,00) x 10^5 mg L^{-1}	Saostusajan kasvu	(Kabdaszli et al., 2006)
Maitohappo	Kunnallis-, kotitalous- ja maatalousjätevedet	0,03-0,06 m- %	Epätavallisten pitkien ja ohuiden kiteiden muodostuminen. Ei haitallisia vaikutuksia kiteen muodostumiseen.	(Kozik, A., Hutnik, Matynia, Gluzinska, & Piotrowski, 2011)
Fe	Fosforihapon tuotantoteollisuus ja kunnalliset jätevedet	0,0001-0,001 m- %	Rautahydroksidien rinnakkaisaostuminen. Fe^{2+} :n konsentraation kasvaessa keskimääräisen kidekoon pieneneminen 20 %:lla. Tuotteen homogeenisyyden väheneminen ja putkimaisen kiteen muodostuminen	(Hutnik, N., Piotrowski, Wierzbowska, & Matynia, 2012)
NO_3^{2-}	Teollisuuden jätevedet	0,0443-0,0886 m- %	NO_3^{2-} konsentraation kasvaessa keskimääräisen kidekoon pieneneminen 29 %:lla, putkimaisen kiteen muodostuminen	(Hutnik, Nina, Wierzbowska, Piotrowski, & Matynia, 2013)

Ioni	Näyte	Konsentraatio	Vaikutus struviitin saostumiseen	Lähteet
Zn	Kunnallinen liete	2,05 x 10 ⁻⁵ m-%	Fe-epäpuhtauden esiintyminen tuotteessa hydroksideina, fosfaatteina ja muina suoloina	(Kozik, Anna, Hutnik, Piotrowski, Mazienczuk, & Matynia, 2013)
K	Kunnallinen liete	0,025 m-%	K-epäpuhtauden esiintyminen tuotteessa hydroksideina, fosfaatteina ja muina suoloina	(Kozik, Anna et al., 2013)
Al	Kunnallinen liete	0,002 m-%	Al-epäpuhtauden esiintyminen tuotteessa hydroksideina, fosfaatteina ja muina suoloina	(Kozik, Anna et al., 2013)

4. ISOMMAN MITTAKAAVAN PROSESSIT

Fraunhofer IGB on kehittänyt ePhos[®]-prosessin, jota käytetään fosfaatin ja ammoniumin talteenottoon struviittina yhdyskuntajätevesien puhdistamoista sähkökemiallisella prosessilla. Prosessin tärkein etu on se, ettei kemikaaleja lisätä prosessiin. Struviitin muodostumiseen vaadittava magnesium lisätään uhrautuvan anodin avulla elektrolyysikennoon ja magnesium toimii rajoittavana reagenssina. Elektrolyyttisen veden pilkkoutumisen seurauksena katodilla jäteveden pH-arvo nousee ja pysyy vakiona pH-arvossa 9. Mitään kemikaaleja ei tarvitse lisätä prosessiin. (ePhos – Electrochemical phosphorus recovery)

ePhos[®]-konsepti perustuu elektrolyyttisten kennojen sarjakytkentään rinnakkain. Koska tämä on puhtaasti sähkökemiallinen prosessi, kennot tai kennoreitit voidaan sulkea tai kytkeä päälle prosessinohjausjärjestelmällä tarpeen mukaan. Lisäksi tällä tekniikalla on alhainen energiankulutus (50-70 Wh/m³ jätevettä). Talteen otettu struviitti voidaan suoraan käyttää maataloudessa hitaasti vapautuvana, korkealaatuisena lannoitteena. (ePhos – Electrochemical phosphorus recovery)

5. YHTEENVETO

Lannoitustarpeisiin olisi tarpeen käyttää kierrätettyjä materiaaleja, mikä mahdollistaa ravinteiden kokonaisvaltaisen käytön. Kaupalliset fosforilannoitteet ovat riippuvaisia fosfaatin saatavuudesta, mutta on arvioitu, että fosfaattivarannot ovat käytetty loppuun lähivuosisikymmeninä. Yksi ratkaisu ongelmiin on saostaa struviittia, eli magnesiumammoniumfosfaattia esimerkiksi jätevesistä, tai eläinten lietteistä ja saostettua struviittia voidaan suoraan käyttää maataloudessa hitaasti vapautuvana lannoitteena.

Yleensä struviittia saostetaan kemiallisesti. Vaihtoehtoisena menetelmänä kemikaalien lisäämiselle toimii sähkökemiallinen saostaminen, mikä perustuu yleensä magnesiumanodin liukenemiseen.

Osassa sähkökemiallista struviitin saostusta koskevissa tutkimuksissa pH-arvoa ei säädelty mitenkään, mutta suurimmassa osassa sitä säädettiin esimerkiksi natriumhydroksidilla. Optimaaliseksi pH-arvoksi struviitin saostamiseen ilmoitettiin 7,5-9,00. Taloudelliselta kannalta optimaalisen pH-arvon voidaan kuitenkin sanoa olevan 8.5, eikä pH-arvon nosto sen yli nostanut tuotetun struviitin määrää tai puhtautta eräässä tutkimuksessa. Suurimmassa osassa artikkeleita ei raportoitu lämpötilaa, eikä missään tutkimuksissa suoritettu saostamista eri lämpötiloissa, vaikka lämpötilalla on sanottu olevan suuri merkitys struviitin saostumiseen. Käytetyn korkeamman virrantiheyden ja pidemmän saostusajan sanottiin vaikuttavan heikentävästi struviitin puhtauteen. Sähkövirran sanottiin vaikuttavan fosforin poistonopeuteen eikä sähkövirran ylärajoja havaittu. Suuremmalla sähkövirralla saavutettiin parempi struviitin puhtaus.

Magnesiumin ylimäärän sanottiin olevan tärkeä tekijä, mikä on otettava huomioon struviitin saostamisessa, mutta eräässä tutkimuksessa mainittiin, että ylimäärä voi myös rajoittaa saostumista. Lisäksi erilaiset epäpuhtaudet, eli kilpailevat ionit voivat vaikuttaa struviitin kiteiden kasvukinetiikkaan. Esimerkiksi suurin osa metalli-ioneista muodostaa fosfaatti- ja hydroksidisuoloja emäksisissä olosuhteissa, eli metalli-ionit siis kilpailevat fosfaatti-ioneista huonontaen tuotetun struviitin puhtautta. Tämän vuoksi pH-arvoa tulee kontrolloida varoen. Saostumisen lisäksi voivat epäpuhtaudet vaikuttaa muun muassa struviittikiteiden kokoon, aiheuttaa putkimaisen kiteen muodostumista ja pidentää saostusaikaa.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

- Bouropoulos N Ch, & Koutsoukos, P. G. (2000). Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 213(3), 381-388. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00351-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00351-1)
- Cordell, D., & White, S. (2014). Life's bottleneck: Sustaining the world's phosphorus for a food secure future. *Annual Review of Environment and Resources*, 39(1), 161-188. doi:<https://doi.org/10.1146/annurev-environ-010213-113300>
- EU. (2019). Euroopan parlamentin ja neuvoston asetukset (EU) 2019/1009. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009>
- Fraunhofer, I. (2019). ePhos – electrochemical phosphorus recovery. Retrieved from <https://www.igb.fraunhofer.de/en/research/water-technologies/nutrient-recovery/phosphorus-recovery.html>
- Huang, H., Zhang, P., Zhang, Z., Liu, J., Xiao, J., & Gao, F. (2016). Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology. *Journal of Cleaner Production*, 127, 302-310. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.002>
- Huchzermeier, M. P., & Tao, W. (2012). Overcoming challenges to struvite recovery from anaerobically digested dairy manure. *Water Environment Research*, 84(1), 34-41. doi:10.2175/106143011X13183708018887
- Hug, A., & Udert, K. M. (2013). Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage. *Water Research*, 47(1), 289-299. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.036>
- Hutnik, N., Piotrowski, K., Wierzbowska, B., & Matynia, A. (2011). Continuous reaction crystallization of struvite from phosphate(V) solutions containing calcium ions. *Crystal Research and Technology*, 46(5), 443-449. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/crat.201100049>
- Hutnik, N., Piotrowski, K., Wierzbowska, B., & Matynia, A. (2012). Continuous reaction crystallization of struvite from water solutions of phosphates (V) in presence of iron (II) ions. *J. Environ. Sci. Eng. A*, 1, 35-42.
- Hutnik, N., Wierzbowska, B., Piotrowski, K., & Matynia, A. (2013). Effect of copper (ii) ions on quality of struvite produced in continuous reaction crystallization process at the magnesium ions excess. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3(04), 1. Retrieved from <https://doi.org/10.4236/aces.2013.34B001>
- Kabdaszli, I., Parsons, S. A., & Tünaya, O. (2006). Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. *Croatica Chemica Acta*, 79(2), 243-251. Retrieved from <https://www.semanticscholar.org/paper/Effect-of-Major-Ions-on-Induction-Time-of-Struvite-Kabdaszli-Parsons/207afb633d46ffc0a07c5516441ad6dbe2fa2084>
- Kataki, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-

- treatments. *Waste Management*, 49, 437-454.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.003>
- Kékedy-Nagy, L., Teymouri, A., Herring, A. M., & Greenlee, L. F. (2020). Electrochemical removal and recovery of phosphorus as struvite in an acidic environment using pure magnesium vs. the AZ31 magnesium alloy as the anode. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122480.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122480>
- Kozik, A., Hutnik, N., Matynia, A., Gluzinska, J., & Piotrowski, K. (2011). Recovery of phosphate (V) ions from liquid waste solutions containing organic impurities. *Chemik*, 65(7), 675-686.
- Kozik, A., Hutnik, N., Piotrowski, K., Mazieniczuk, A., & Matynia, A. (2013). Precipitation and crystallization of struvite from synthetic wastewater under stoichiometric conditions. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3(04), 20. Retrieved from <https://doi.org/10.4236/aces.2013.34B004>
- Kruk, D. J., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A. (2014). Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode. *Chemosphere*, 101, 28-33.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.036>
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2005). Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, 283(3), 514-522.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.06.012>
- Lee, S., Yoo, B., Kim, S., Lim, S. J., Kim, J. Y., & Kim, T. (2013). Enhancement of struvite purity by re-dissolution of calcium ions in synthetic wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 29-37. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.072>
- Lin, X., Han, Z., Yu, H., Ye, Z., Zhu, S., & Zhu, J. (2018). Struvite precipitation from biogas digestion slurry using a two-chamber electrolysis cell with a magnesium anode. *Journal of Cleaner Production*, 174, 1598-1607.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.224>
- Morel, F. (1983). *Principles of aquatic chemistry* (1st ed.). New York: Wiley-Interscience.
- Moussa, B. S., Maurin, G., Gabrielli, C., & Amor, B. M. (2006). Electrochemical precipitation of struvite. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(6), C97-C101.
doi:10.1149/1.2189222
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., & Schroeder, E. D. (1998). Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, 32(12), 3607-3614. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00123-7)
- Pastor, L., Marti, N., Bouzas, A., & Seco, A. (2008). Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. *Bioresource Technology*, 99(11), 4817-4824. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.054>
- Smith, R. M., Martell, A. E. & Motekaitis, R. J. (2004). NIST standard reference database 46.
- Wang, X., Selvam, A., Chan, M., & Wong, J. W. C. (2013). Nitrogen conservation and acidity control during food wastes composting through struvite

formation. *Bioresource Technology*, 147, 17-22.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.060>

Zhou, X., & Chen, Y. (2019). An integrated process for struvite electrochemical precipitation and ammonia oxidation of sludge alkaline hydrolysis supernatant. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(3), 2435-2444.
doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3667-6>