

Fosforin riittävyyden turvaamiseksi ja ympäristön suojelemiseksi liiallisilta fosforipäästöiltä fosforin kierrätystä on siis tehostettava nykyisestä ja laajennettava koskemaan matalan fosforipitoisuuden jätteitä. Myös fosforin tuotantomenetelmiä on kehitettävä, jotta olemassa olevat fosfaattikivivarat saadaan paremmin hyödynnettyä. Nykyiset tuotantomenetelmät soveltuvat huonosti heikompilaatuselle fosfaattikivelle. Myös sellaisiakin radikaaleja ratkaisuja, kuten tuotantokasvien geenimanipulointia fosforin käytöltään toisenlaiseksi on ehdotettu.<sup>5,10,12,33</sup>

## 4. FOSFORIN TALTEENOTTOMENETELMÄT

Fosforia voidaan talteenottaa esimerkiksi maatalouden jätteistä, jätevesistä ja fosforipäästöjen kohteeksi joutuneista vesistöistä. Mahdollisia käytettäviä talteenottomenetelmiä on useita ja niiden käyttökelpoisuus riippuu pitkälti käytettävästä fosforijätteen lähteestä. Seuraavissa kappaleissa esitellään tarkemmin menetelmiä fosforin talteenottamiseksi jätevesistä, jotka voidaan jakaa karkeasti fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin menetelmiin.<sup>33</sup>

### 4.1. FYSIKAALISET MENETELMÄT

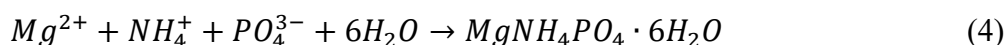
Fysikaalisissa talteenottomenetelmissä pyritään fosforia sisältävien orgaanisten partikkelien erottelamiseen muusta jätteestä. Fysikaaliset menetelmät soveltuvat lähinnä jätevesien käsittelyyn. Käytettyjä menetelmiä ovat suspensiossa olevien fosforia sisältävien partikkelien suodatus ja talteenotto selektiivisiin kalvoihin tai käänteisosmoosiin perustuvilla reaktoreilla. Fosforin talteenotto suodattamalla on menetelmänä hyvin yksinkertainen: orgaanisia partikkeleita sisältävää vettä lasketaan rakeisen suodatusmateriaalin, kuten esimerkiksi hiekan, läpi jolloin partikkelit suodattuvat erilleen vedestä. Menetelmän heikkoutena on se, ettei veteen liuennutta fosforia saada talteen vaan ainoastaan suspensiossa olevat fosforia sisältävät partikkelit voidaan poistaa. Orgaaniset partikkelit eivät myöskään sisällä kovin paljon fosforia, noin 2-3 % kokonaispainostaan, eli suodatettua materiaalia joudutaan vielä rikastamaan, mikäli eroteltua fosforia aiotaan jatkokäyttää. Menetelmä toimii kuitenkin hyvin fosforipäästöjen vähennykseen jätevesissä.<sup>33</sup>

Selektiiviset kalvot ovat puoliläpäiseviä kalvoja, jotka päästävät läpi ominaisuuksistaan riippuen tiettyjä partikkeleita, molekyyliä tai ioneja. Läpäisevyyteen vaikuttaa partikkelien tai molekyylien koko, varaus ja muu vuorovaikutus kalvomateriaalin kanssa. Myös käänteisosmoosi perustuu puoliläpäisevään selektiiviseen kalvoon, mutta siinä erotellaan liuotin, eli tässä tapauksessa vesi, partikkeleista. Käänteisosmoosissa osmoottinen paine kumotaan ulkoisella paineella, jolloin on mahdollista siirtää liuotinta väkevämmästä liuoksesta laimeampaan. Selektiivisten kalvojen etuna suodatukseen verrattuna on se, että myös liuennutta fosforia saadaan poistettua käsiteltävästä vedestä. Käyttämällä useampia erilaisia kalvoja saadaan eri muodoissa oleva fosfori eroteltua ja prosessi on samalla hyvin tehokas. Selektiivisiä kalvoja käytetään etenkin yhdessä biologisten fosforin talteenottomenetelmien kanssa bioreaktoreissa jäteveden puhdistuksessa. Käänteisosmoosiin perustuva fysikaalinen erottelu menetelmä kuluttaa kuitenkin paljon energiaa.<sup>33,34</sup>

## 4.2. KEMIALLISET MENETELMÄT

Fosforin talteenoton kemialliset menetelmät pohjautuvat muun muassa fosforin saostamiseen, väliaineeseen absorboitumiseen ja elektrolyysi- sekä pyrolyysitekniikoihin. Jätevesien käsittelyssä käytetään erilaisia saostuksia ja absorptiota tai elektrolyysitekniikoita käytettävän jätteen laadusta riippuen. Maatalouden kiinteistä jätteistä, kuten lannasta ja teurasjätteistä, voidaan pyrolyysillä tuottaa fosforipitoista tuhkaa, jota voidaan suoraan uudelleen käyttää esimerkiksi lannoitteena.<sup>12,34,35</sup>

Ehkä viime aikoina eniten tutkittu ja kiinnostusta herättänyt fosforin kemiallinen talteenottomenetelmä jätevesistä on saostus strutviittina, eli tavallisimmin magnesiumammoniumfosfaatin heksahydraattina  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . Metalliatomina voi magnesiumin sijasta olla myös koboltti tai nikkeli ja ammoniumionin tilalla voi olla myös kaliumioni. Strutviittimineraalien kiteytyminen jätevesissä on tunnettu jo pitkään, sillä niiden spontaani kiteytyminen aiheuttaa ongelmia jätevedenpuhdistamojen putkiverkostoissa ja laitteissa. Strutviitin saostumista kuvaa reaktioyhtälö (4).<sup>35</sup>



Strutviitin kidejärjestelmä on ortorombinen, jossa ryhmät  $PO_4^{3-}$ ,  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  ja  $NH_4$  ovat liittyneet toisiinsa vetysidoksin. Strutviitti on veteen ja emäksiin niukkaliukoinen, mutta liukenee hyvin happoihin. Koska strutviitti koostuu moolisuhteessa 1:1:1 kolmesta markroravinteesta (N, P ja Mg), on sillä sellaisenaan kaupallista potentiaalia

lannoitteena, mutta strutviitin täytyy tällöin saostua jätevesistä hallitusti hyvälaatuisina kiteinä.<sup>35</sup>

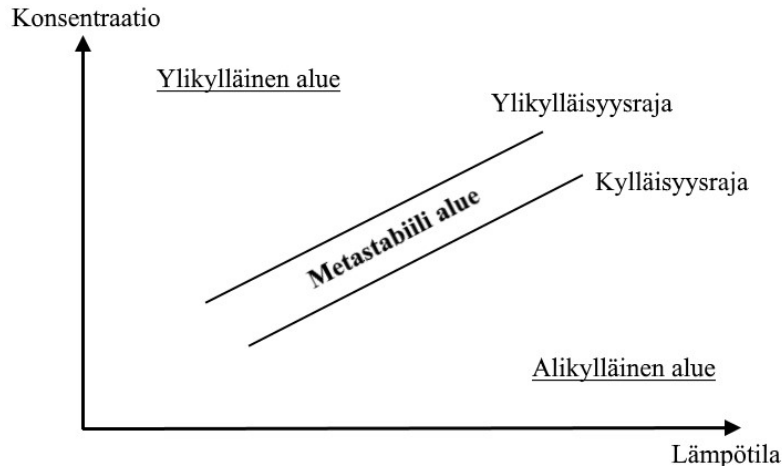
Strutviitin kiteytymisessä, kuten missä tahansa muussakin kiteytymisessä, on kaksi vaihetta: nukleaatio ja kiteen kasvu. Nukleaatiolla tarkoitetaan kidealkioiden muodostumista ja se voi tapahtua kahdella eri prosessilla. Homogeenisessä nukleaatiossa (primääri nukleaatio) kidealkio syntyy spontaanisti lähtöaineistaan sopivissa olosuhteissa. Heterogeenisessä nukleaatiossa (sekundääri nukleaatio) kiteet muodostuvat substraattina toimivan epäpuhtauden tai erikseen lisätyn alkukiteen pinnalle. Jätevesissä strutviitin kiteytyminen on heterogeeninen prosessi, koska läsnä on aina kiinteitä epäpuhtauksia. Strutviitilla heterogeenistä nukleaatiota rajoittava tekijä on diffuusio substraatin pinnalla.<sup>35</sup>

Kidealkioiden muodostuttua ne alkavat kasvaa varsinaisiksi kiteiksi. Kiteiden kasvussa voidaan ajatella olevan myös kaksi vaihetta: liuenneiden lähtöaineiden kulkeutuminen kidealkion pinnalle sekä näiden aineiden lopullinen integraatio kidehilaan pintareaktioiden kautta. Lähtöaineiden kulkeutuminen tapahtuu joko konvektion tai diffuusion tai molempien vaikutuksesta. Nukleaation merkitys strutviitin kiteytymisen määrään on selvästi kasvuvaihetta tärkeämpi, mutta kasvuvaihe määrää kiteiden lopullisen laadun, joka on strutviitin kaupallisen hyödyntämisen kannalta merkityksellistä.<sup>35</sup>

Yksinkertaistettuna strutviitin kiteytymisen määrää sen kylläisyys liuoksessa. Liuos voi olla liuenteen yhdisteen suhteen joko alikylläinen, kylläinen tai ylikylläinen. Kiteytyksen aloittamiseksi pyritään tuottamaan ylikylläinen liuos, jossa kiteytettävää yhdistettä on liuenteena enemmän kuin liuotin normaalisti sitä liuottaisi. Strutviitin tapauksessa tämä saavutetaan yleensä lisäämällä liuokseen siitä puuttuvaa lähtöainetta eli magnesiumia ( $Mg^{2+}$ ) ja tai nostamalla pH:ta.<sup>35</sup> Ylikylläisyyden määrää kuvataan ylikylläisyysasteen, *SSR* (Supersaturation ratio), avulla, joka voidaan ilmaista todellisen liukoisuustulon, *P*, arvon ja tasapainoliukoisuustulon,  $P_{eq}$ , arvojen suhteena, kuten kaavassa (5).<sup>36</sup>

$$SSR = \frac{P}{P_{eq}} \quad (5)$$

Ylikylläisyysasteen avulla voidaan tarkemmin arvioida strutviitin kiteytymistä. Ylikylläisyysasteita on kolme: ylikylläinen, metastabiili ja alikylläinen. Ylikylläisellä kylläisyysasteella ( $SSR \gg 1$ ) liuos on riittävän ylikylläinen spontaaniin nukleaatioon. Metastabiililla kylläisyysasteella ( $SSR > 1$ ) tarkoitetaan ylikylläistä liuosta, jossa ei tapahdu nukleaatiota, mutta kiteiden kasvu on kuitenkin mahdollista. Alikylläisessä liuoksessa ( $SSR < 1$ ) kiteytymistä ei voi tapahtua, vaan kiteet liukenevat liuokseen. Kuvassa 7 esitetään kylläisyysasteet alueina konsentraatio–lämpötila koordinaatistossa.<sup>35,36</sup>



**Kuva 7.** Kylläisyysasteet <sup>36</sup>

Ylikylläisyysasteella on suuri merkitys strutviitin kiteytymisen nopeuteen ja laatuun. Noin kolminkertainen ylikylläisyysaste voi pienentää induktioaikaa, eli nukleatioon ja havaittavan kokoisten kiteiden kasvuun yhteensä kuluvaan aikaan, sekä nopeuttaa kiteiden kasvua monikymmen kertaista. Kiteiden laatuun ylikylläisyysaste vaikuttaa, koska kiteiden kasvu on mahdollista pienemmillä ylikylläisyysasteilla kuin nukleatio, joten muodostuvien kiteiden määrä ja koko vaihtelevat suhteessa ylikylläisyysasteeseen. Ylikylläisyysasteella on myös havaittu olevan vaikutusta muodostuvien kiteiden lopulliseen muotoon.

Liuksen pH vaikuttaa niin ikään useisiin kiteytyksen parametreihin. Strutviitin liukoisuus riippuu suuresti pH:sta, joten ylikylläisyysaste on myös siihen verrannollinen: pH:n noustessa ylikylläisyysaste nousee strutviitin liukoisuuden vähetessä, eli täten pH vaikuttaa ylikylläisyysasteen kautta induktioaikaan, kiteiden kasvunopeuteen ja kokoon. pH voi myös muuttaa kiteytysliuoksessa olevien lähtöaineiden mooliosuuksia koska ammonium-ionit reagoivat ammoniakkikaasuksi liian emäksisissä olosuhteissa jolloin typen osuus liuoksessa pienenee. Optimi pH-alueeksi on useissa tutkimuksissa esitetty aluetta 8,5–9,5.<sup>36,37,38</sup>

Strutviitin liukoisuus on myöskin suoraan verrannollinen lämpötilaan, korkeammissa lämpötiloissa strutviitin liukoisuus paranee, jolloin ylikylläisyysaste pienenee, eli kiteytyminen on vaikeampaa korkeammissa lämpötiloissa. Lämpötilan vaikutus liukoisuuteen on kuitenkin pienempi kuin pH:n. Kiteiden kasvuun lämpötilan vaikutus on päinvastainen, korkeammissa lämpötiloissa diffuusion merkitys korostuu ja kiteiden kasvu nopeutuu. Tästä johtuen lämpötila vaikuttaa myös kiteiden lopulliseen muotoon.<sup>36,37,38</sup>

Muita kiteytykseen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa kiteytysliuoksen sekoitusnopeus, lähtöaineiden moolisuhteet ja ulkoisten alkukiteiden käyttö.

Kiteytystulokset paranevat voimakkaassa sekoituksessa: induktioaika lyhenee, kiteiden kasvu voimistuu ja saanto paranee. Tosin suuremmilla sekoitusnopeuksilla nukleaatio on suotuisampaa ja kiteiden pirstoutuminen mekaanisesta rasituksesta lisääntyy, jolloin kiteet jäävät pienemmiksi. Minimi moolisuhteena strutviitin kiteyttämiseksi pidetään suhdetta 1: 1: 1, mutta on havaittu, että kiteytystulokset hienoisesti paranevat, kun magnesiumin määrää lisätään: Kasvattamalla Mg/P moolisuhdetta arvosta 1 arvoon 2 saavutetaan ~10 % parannus fosforin erottelussa. Optimaalisena Mg/P moolisuhteena pidetään kuitenkin noin arvoa 1,4, koska tällä saavutetaan hyvä kompromissi saostuksessa käytettävien kemikaalien määrässä ja fosforin erottelutehokkuudessa. Ulkoisten alkukiteiden käytöllä voidaan parantaa fosforin erottelutehokkuutta, mutta etenkin sillä on kiteiden kokoa merkittävästi suurentava vaikutus.<sup>36,37,38</sup>

Taulukossa 3 on esitetty strutviitin kiteytymiseen vaikuttavia muita lähtöaineiden reaktioita.

**Taulukko 3.** Strutviitin kiteytymiseen vaikuttavia reaktioita tislatussa vedessä<sup>36</sup>

Reaktio	pK (25 °C)
$MgOH^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^-$	2,56
$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	9,3
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	2,15
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	7,2
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$	12,35
$MgH_2PO_4^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^- + Mg^{2+}$	0,45
$MgHPO_4 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + Mg^{2+}$	2,91
$MgPO_4^- \rightleftharpoons PO_4^{3-} + Mg^{2+}$	4,8
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	14

Kuten taulukosta 3 nähdään, strutviitin kiteytymiselle suotuisimmalla pH-alueella fosfaatti esiintyy vetyfosfaattina ortofosfaatin sijaan. Täten reaktioyhtälö (4) voidaan kirjoittaa muotoon:



Yhtälön (6) mukainen muoto reaktiosta korostaa strutviitin kiteytymisen pH-riippuvuutta. Sen lisäksi, että strutviitin pH vaikuttaa suuresti strutviitin liukoisuuteen, strutviitin muodostumisella on myös itsessään pH:ta laskeva vaikutus, koska jokainen mooli syntyvää strutviittia eliminoi myös yhden moolin hydroksidi-ioneja, jolloin pH laskee.<sup>35</sup>

Tiivistettynä strutviitin kiteytykseen ja siten fosforin erottelutehokkuuteen vaikuttavat tekijät tärkeysjärjestyksessä ovat seuraavat:

- 1) pH
- 2) ylikylläisyysaste
- 3) sekoitus
- 4) alkukiteiden käyttö
- 5) lämpötila
- 6) lähtöaineiden moolisuhteet.

Todellisissa jätevesisysteemeissä strutviitin kiteytymisen kontrollointi on vielä huomattavasti edellä kuvattua mutkikkaampaa. Jätevesissä on ensinnäkin läsnä paljon muita aineita jotka vaikuttavat strutviitin kiteytymiseen. Suoraan kiteytymistä häiritsevät muun muassa kalsium- ja karbonaatti-ionit, jotka voivat suoraan reagoida strutviitin lähtöaineiden kanssa muodostaen vakaampia yhdisteitä kuin strutviitti. Jäteveden koostumus onkin siis mahdollisimman tarkasti tunnettava, jotta fosforin erottelussa strutviitin avulla onnistuttaisiin optimaalisesti.<sup>34,36,37,38</sup>

Strutviitin kiteytykseen jätevesistä tällä hetkellä käytettävät laitteistot voidaan jakaa karkeasti kolmeen luokkaan: selektiivisen ioninvaihdon sisältävät laitteistot, mekaanisesti sekoittavat reaktorit ja nesteellä tai kaasulla kuplitetut reaktorit. Selektiivisellä ioninvaihdolla varustetuissa laitteistoissa jätevesi lasketaan kationit ja anionit poistavien kolonnien läpi, jolloin jätevedestä saadaan eroteltua ammonium- ja fosfaatti-ionit. Näin saadaan tuotettua ammoniumin ja fosfaatin osalta rikastettua jätevettä, josta sitten suoritetaan strutviitin kiteytys lisäämällä lähtöaineita ( $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^-$ ) oikeassa moolisuhteeseen ja säätämällä pH sopivaksi ( $NaOH$ ).<sup>39</sup>

Mekaaniseen sekoitukseen perustuvissa reaktoreissa jätevettä sekoitetaan yleensä lämpötilakontrolloidussa tankissa ja seokseen lisätään tavallisesti magnesiumkloridia ( $MgCl_2$ ) lähtöaineiden oikean moolisuhteen saavuttamiseksi. Lisäksi pH:ta kontrolloidaan natriumhydroksidilisäyksin. Kiteet johdetaan integroituun keräystankkiin reaktorin pohjalta.<sup>39</sup>

Eniten tutkittu ja kaupallisesti käytössä oleva laitteistotyyppi on neste- tai kaasukuplitettu reaktori. Tässäkin reaktorityypissä kiteytymiselle luodaan otolliset olosuhteet lisäämällä lähtöaineita, tavallisimmin vain magnesiumia ( $Mg(OH)_2$ ), oikeaan moolisuhteeseen ja säätämällä pH:ta natriumhydroksidilla. Sekoitus hoituu reaktorin pohjan läpi johdetulla nesteellä tai kaasulla, esimerkiksi puhtaalla vedellä tai ilmalla. Jätevesi tulee myös reaktorin alaosaan, josta se joutuu virtaavan veden tai kaasun sekoittamaksi ja ylöspäin vietäväksi. Kiteytyminen tapahtuu reaktorin keskiosassa ja muodostuvat strutviittikiteet pysyvät suspensiossa sekoituksen

vaikutuksesta. Käsitelty jätevesi johdetaan pois reaktorin yläosasta ja kiteytynyt strutviitti aina jaksoittain reaktorin alaosasta. Muodostuneita pienempiä kiteitä saatetaan johtaa takaisin reaktoriin alkukiteinä toimimista varten.<sup>39</sup>

Strutviitin lisäksi fosforia voidaan saostaa jätevesistä muinakin metallisuoloina kuten:

- rautafosfaattina  $FePO_4$
- alumiinifosfaattina  $AlPO_4$
- kalsiumfosfaattina  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ .

Rautafosfaatti ja alumiinifosfaatti vaativat kiteytykselleen happamat olosuhteet, rautafosfaatti saostuu parhaiten pH-alueella 4-6 ja alumiinifosfaatti alueella 5-7. Tämä on selvä etu strutviittiin verrattuna, koska jätevesien ollessa usein happamia, ei pH:ta tarvitse usein säätää ollenkaan tai korkeintaan hyvin vähän kiteytyksen aikana. Rautafosfaatin kiteytyksessä käytetyin reagenssi on rauta(III)kloridi,  $FeCl_3$ , ja alumiinifosfaatin kiteytyksessä alumiinisulfaatti,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ . Kalsiumfosfaatti vaatii strutviitin tapaan emäksiset olosuhteet kiteytymiselleen: pH:n tulisi olla yli yhdeksän. Reagenssina kaliumfosfaatin kiteytykseen käytetään pääasiassa kalsiumhydroksidia,  $Ca(OH)_2$ .<sup>39</sup>

Saostaminen näinä metallisuoloina on toistaiseksi käytetyin fosforin poistomenetelmä jätevesistä, mutta toisin kuin strutviitin tapauksessa, rauta- ja alumiinifosfaatilla on hyvin vähän kaupallista potentiaalia, joten niitä ei juurikaan käytetä fosforin talteenottoon ja kierrätykseen takaisin fosforiteollisuuden raaka-aineeksi. Kalsiumfosfaatilla luonnollisesti on kaupallista potentiaalia, koska se on jo muutenkin fosforiteollisuuden pääraaka-aine, mutta tätäkin kiteytysmenetelmää on lähinnä käytetty fosforin poistamiseen jätevesistä eikä niinkään fosforin talteenottoon. Kalsiumfosfaatille on kuitenkin kehitetty kokeiluasteella oleva talteenottomenetelmä, jossa käytetään edellisessä kappaleessa kuvailtua nestekuplitettua reaktorityyppiä ja silika-alkukiteitä. Menetelmä tuottaa pellettejä, joiden fosforipitoisuus on jopa 11 %. Kun kiteytyksen tarkoitus on vain fosforin poisto jätevedestä, ei tarvita kalliita laitteistoja, vaan kiteytysreagenssit voidaan lisätä suoraan jäteveteen ja lopputuotteena saadaan fosforilla rikastunutta lietettä. Fosforin talteenotto lietteestä on mahdollista esimerkiksi käsittelemällä sitä suolahapolla, jolloin syntyy fosforihappoa, mutta lietteen jatkokäsittely ei useinkaan ole käytännöllistä verrattuna fosforin talteenottoon suoraan uudelleen käytettävissä muodoissa.<sup>39</sup>

Kemialliseen adsorptioon perustuvia menetelmiä on myös tutkittu ja kokeiltu runsaasti. Nämä menetelmät perustuvat suodatukseen, jossa jätevesi johdetaan adsorptiomateriaaleilla pakattujen kolonnien läpi, jolloin liuoksessa olevien fosfaatti-ionien ja adsorptiomateriaalin välillä tapahtuu kemiallinen reaktio ja jäteveden fosforipitoisuus pienenee. Adsorptiomateriaali vähitellen täyttyy fosfaatti-ioneista, jotka

myöhemmin voidaan vapauttaa regeneroimalla adsorptiomateriaali kemiallisen käsittelyn kautta. Menetelmän etuina ovat muun muassa laitteistojen passiivisuus ja suhteellinen huoltovapaus, koska ylimääräistä lietettä ei muodostu, hyvät fosfaatin poistotulokset ja mahdollisuus ketjuttaa muidenkin yhdisteiden, kuten ammoniumionien, poisto samaan laitteistoon. Haittapuolina ovat adsorptiomateriaalien ja regenerointi kemikaalien kalleus ja usein vaadittava jäteveden esikäsittely riippuen käytetystä adsorptiomateriaalista. Adsorptiomateriaaleja on kuitenkin runsaasti ja osa niistä, kuten kivihiilituhka (lentotuhka), aluna lieju tai rautaoksidijäte alumiinin valmistuksesta ovat halpoja sivutuotteita muilta teollisuudenaloilta. Perinteisempiä adsorptiomateriaaleja ovat esimerkiksi rauta- ja alumiinihydroksidit.<sup>39</sup>

### 4.3. BIOLOGISET MENETELMÄT

Biologisilla menetelmillä tarkoitetaan fosforin poisto- ja talteenottomenetelmiä, joissa jokin elävä organismi on vastuussa fosforin sitomisesta omaan käyttöönsä. Perinteiset, jo pitkään käytössä olleet menetelmät keskittyvät fosforipäästöjen vähentämiseen esimerkiksi keinotekoisien kosteikoiden avulla. Niissä lukuisat kasvit, levät ja planktonit sekä jopa bakteerit kasvavat kosteikon läpi hitaasti virtaavien jätevesien ravinteiden avulla kasvattaen biomassansa ja näin estäen ravinteiden hallitsemattoman pääsyn ympäristöön. Käytetyimpiä kasveja ovat esimerkiksi vesihyasintti, limaska ja pistia. Kasviperäisten laitosten toimintavarmuus on suuri tarpeeksi lämpimän ilmaston omaavilla alueilla ja ne eivät vaadi juuri muuta huoltoa kuin kasvimassan ajoittaista poistoa. Kasvimassaa voidaan hyödyntää rehuna eläimille ja kalantuotantoa on jopa suoraan kytketty vedenpuhdistamojen yhteyteen sellaisissa laitoksissa, joissa suurin osa fosforin poistosta tapahtuu levien välityksellä. Leviä voidaan myös hyödyntää biopolttoaineiden valmistuksessa.<sup>39</sup>

Edistyneempiä biologisia menetelmiä edustavat EBPR-menetelmät (Enhanced biological phosphorus removal), joissa käytetään hyväksi eräiden mikro-organismien (PAO, polyphosphate accumulating organism) kykyä sitoa suuria määriä fosforia rakenteisiinsa polyfosfaatteina. EBPR-menetelmissä jätevesi ja mikro-organismit altistetaan sykleissä ensin anaerobisille ja sitten aerobisille olosuhteille. Anaerobisissa olosuhteissa mikro-organismit kuluttavat osan energiavarastoina toimivista polyfosfaateistaan ja varastoivat jätevesistä yksinkertaisia orgaanisia molekyylejä polyhydroksialkanoaateiksi. Aerobisissa olosuhteissa puolestaan mikro-organismit pyrkivät uudelleen kartuttamaan polyfosfaattivarastojaan ja kuluttavat edellä varastoimansa polyhydroksialkanoaattit tähän tarkoitukseen. Menetelmä toimii, koska aerobisessa vaiheessa organismeihin kerääntyy enemmän fosforia kuin anaerobisessa

vaiheessa kuluu. Riittävän monen syklin jälkeen jätevedestä erottuu kiinteä faasi (WAS, wastewater activated sludge), joka sisältää mikro-organismien lisäksi muita kiinteitä tuotteita.<sup>34,39,40</sup>

EBPR-menetelmillä tuotettu ravinnerikastettu liete voi sisältää jopa 5 massaprosenttia fosforia kuivapainostaan, kun taas esimerkiksi kemiallisin menetelmin tuloksena on tavallisesti 2-3 %. Fosforin talteenoton kannalta tämä on merkittävä tehokkuusparannus. Lietteestä fosfori voidaan talteenottaa kemiallisesti happohydrolyysillä. Liette ensin kuivataan ja tuhkataan, jonka jälkeen se käsitellään suolahapolla. Tuotteena saadaan näin fosforihappoa, joka voidaan edelleen jalostaa esimerkiksi lannoitteiksi. Toinen kemiallinen vaihtoehto on käyttää korkean lämpötilan happohydrolyysiä rikkihapolla ja fosforin kiteyttäminen rautafosfaattina. Kiteytys vaatii ylimäärän rauta(III)ioneja ja saadaan alkamaan pH:ta laskemalla. Happohydrolyysimenetelmien haittapuolena on lopputuotteiden kontaminoituminen monilla muilla metalli-ioneilla, riippuen käytetyn jäteveden koostumuksesta ja lähteestä. Kontaminaation määrää voidaan kuitenkin vähentää muun muassa tarkalla pH:n säädöllä ja ei-toivottujen ionien poistolla joko saostamalla tai selektiivisellä ioninvaihdolla.<sup>34,39</sup>

Vaikka biologisilla menetelmillä jätevedestä tuotettu lietteen laatu onkin parempi kuin muilla menetelmillä tuotettu, niin fosforin kierrättäminen uudelleenkäytettävään muotoon vaatii kuitenkin useita lisävaiheita, jotka heikentävät edellä esiteltyjen menetelmien kannattavuutta. Tämän vuoksi viime aikoina on biologisten menetelmien tutkimuksessa keskitytty kehittämään systeemejä, jotka toimivat ilman lietteenkäsittelyvälivaiheita. Systeemit hyödyntävät EBPR-syklin anaerobisessa vaiheessa kasvavaa vesifaasin fosfaatti-ionipitoisuutta: polyfosfaatteja varastoivat mikro-organismit kuluttavat anaerobisessa vaiheessa energiavarastojaan, eli toisin sanoen luovuttavat fosfaatti-ioneja liuokseen. Osa fosfaatti-ioneilla rikastuneesta jätevedestä voidaan johtaa ulos biologisesta reaktorista ja fosfaatit kiteyttää jollakin kemiallisella menetelmällä, kuten struviiittina. Riittävän fosfaatin vapautumisen takaamiseksi jätevetteen on lisättävä tai tuotettava orgaanisia yhdisteitä, tavallisimmin lyhyketjuisia rasvahappoja. Myös biologisia talteenottoa näistä fosforilla rikastetuista jätevesivirroista mikrolevien avulla on tutkittu.<sup>34,39,41,42</sup>

Biologisten menetelmien etuna on kemiallisiin ja fysikaalisiin menetelmiin verrattuna vähäinen ympäristökuormitus, koska niissä ei tarvita suuria määriä kemikaaleja tai energiaa laitteistojen pyörittämiseen. Varsinkin fosforin poisto jätevesistä on biologisilla menetelmillä erittäin tehokasta tarvittaviin resursseihin nähden, mutta jos fosforia halutaan kierrättää tehokkaasti vaativat biologisetkin menetelmät merkittäviä lisäpanostuksia laitteistoihin. Fosforin poiston lisäksi biologisilla menetelmillä on samanaikaisesti tyypeä poistava vaikutus, jota voidaan vielä erikseen tehostaa nimenomaan tyypeä poistavilla organismeilla, eli biologisilla menetelmillä on mahdollista yhden tyyppin laitteilla poistaa suurin osa jäteveden ravinnepäästöjä. Haittapuolena on laitteistojen epävarma toiminta, koska käytetään eläviä organismeja.