

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Risto Riit

**BIOLOOGILINE FOSFORIÄRASTUS REOVEEPUHASTIS KOOS
STRUVIIDI SADESTAMISEGA**

Bakalaureusetöö geoloogia ja keskkonnatehnoloogia erialal (12 EAP)

Juhendaja: Taavo Tenno, PhD

Kaitsmisele lubatud: _____

Juhendaja: _____

allkiri, kuupäev

Tartu 2022

Infoleht

Bioloogiline fosforiärastus reoveepuhastis koos struviidi sadestamisega

Keemilise, bioloogilise ja mehaanilise fosforiärastustehnoloogia kõrvale on kujunemas alternatiiv struviidi kristallisatsiooni näol. Käesolevas töös uuriti antud protsessi Tartu ja Põlva aktiivmuda, reovee ja settevee näitel. Selle käigus hinnati fosfori leostumisvõimet aktiivmudast anaeroobse töötuse käigus 3 ja 24 tunni jooksul, struviidi sadestamist segatavates annusreaktorites 1 tunni jooksul ning neid protsesse mõjutavaid tegureid. 24 tunni jooksul oli aktiivmudast võimalik välja leostada 1,73% fosforit aktiivmuda kuivainest ning anaeroobse leostumise katsetest täheldati positiivset korrelatsiooni fosfori leostumise ning katseaja ja KHT kontsentratsiooni vahel. Struviidi sadestamisel saavutati kõrgeim fosforiärastus setteveest (54,7%) ning fosforiärastust oli võimalik suurendada nii filtreerimise, pH tõstmise kui ka kristalliseerimistsentrite olemasoluga.

Võtmesõnad: *bioloogiline fosforiärastus, reoveepuhastus, struviidi sadestamine*

CERCS: P305 Keskkonnakeemia, T270 Keskkonnatehnoloogia, reostuskontroll

Abstract

Biological phosphorus removal in wastewater treatment plant with struvite precipitation

In addition to chemical, biological and mechanical phosphorus removal technology, an alternative as struvite crystallization is arising. In this study, this process was studied on the example of Tartu and Põlva activated sludge, wastewater and sludge water. The leaching capacity of phosphorus from activated sludge during anaerobic treatment for 3 and 24 hours, the precipitation of struvite in the stirred reactors for 1 hour and the factors influencing these processes were evaluated. It was possible to leach 1,73% of phosphorus from the dry matter of activated sludge within 24 hours and a positive correlation between phosphorus leaching, test time and COD concentration was observed in the anaerobic leaching tests. During the precipitation of struvite, the highest phosphorus removal was achieved from the sediment water (54,7%) and the phosphorus removal could be increased by filtration, raising the pH and the presence of crystallization centers.

Keywords: *biological phosphorus removal, wastewater treatment, struvite precipitation*

CERCS: P305 Environmental chemistry, T270 Environmental technology, pollution control

Sisukord

Infoleht	2
Abstract.....	3
Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1. Bioloogiline fosforiärastus.....	6
1.1.1. Bioloogilise fosforiärastuse põhimõte	6
1.1.2. Bioloogilist fosforiärastust mõjutavad tegurid	7
1.2. Keemiline fosforiärastus	9
1.3. Struviidi kristallisatsioonil baseeruv fosforiärastus	9
1.3.1. Struviidi sadestamine erinevatest lahustest	10
1.3.2. Reaktsioonitehnoloogiad	11
1.3.3. pH mõju struviidi sadestamisele.....	12
1.3.4. Komponentide proportsioon ja magneesiumiallikas	13
1.3.5. Kristalli suurus.....	14
1.3.6. Produkti puhtus.....	15
1.4. Lõppkasutus põllumajanduses	15
1.4.1. Reoveesette kasutamine põllumajanduses.....	15
1.4.2. Struviidi kasutamine põllumajanduses	16
2. Materjalid ja meetodika.....	18
2.1. Katse käik	18
3. Tulemused ja arutelu	21
3.1. Fosfori leostumine mudast anaeroobses keskkonnas.....	21
3.2. Struviidi sadestamine	25
4. Kokkuvõte	29
Summary.....	30
Tänuavaldused.....	32
Kasutatud kirjandus	33
Lisad	38
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	39

Sissejuhatus

Fosfori on tähtis element inimestele, mõjutades elusorganismide toimimist komponendina erinevates biomolekulides ning olles põllumajanduse ja toidukasvatuse alustala. Fosforit kaevandatakse enamasti apatiidi näol, mis on aga taastumatu maavara ning mida keemiliselt pole võimalik sünteesida. Käesolevate tootmiskahtude juures jätkuks olemasolevaid apatiidivarusid aastani 2315 (Tomei et al., 2020), samas tuleb arvestada rahvastiku ning põllumajandussektori suurenemisega. Nõudluse kasvu tõttu on hakatud otsima alternatiivseid lahendusi olemasolevatele mineraalväetistele ja kaevandustehnoloogiatele ning fosfori püütakse üha rohkem suunata taasringlusse.

Erinevate fosforiärastustehnoloogiatega on võimalik väärtuslikku elementi taas uuesti ringlusesse suunata, sest globaalselt on inimeste väljaheidetes aastas kokku ligikaudu 3 miljonit tonni fosforit (Cordell et al., 2009), mis võimaldab rahuldada praegusest põllumajanduse vajadusest ligikaudu 20% (Yuan et al., 2012). Reoveepuhastus võimaldab lisaks fosfori taaskasutusse võtmisel vähendada ka heitveega veekogudesse jõudvat fosfori hulka, mis mõjutaksid sealset ökoloogilist tasakaalu ja põhjustaksid eutrofikatsiooni.

Senini on reovees kasutusel bioloogilised, keemilised ning mehaanilised ärastustehnoloogiad, mille efektiivsused ja potentsiaal fosfori taaskasutamiseks võib varieeruda. Nende kõrvale on kujunemas erinevad kristallisatsioonitehnoloogiad, mille käigus võetakse reoveest välja fosfor kristallilisel kujul. Üheks selliseks viisiks on fosfori sadestamine struviidina ehk magneesiumammooniumfosfaadina (MAP), mis koosneb magneesiumist, fosforist ja lämmastikust. Seega selle sadestamine reoveepuhastites on teatud tingimustel üsnagi spontaanne, lisaks on setet võimalik kasutada koheselt ilma eelneva töötluseta põllumajandusväetisena, sest see sisaldab taimestikule vajalikke mikroelemente ja tagab nende pikaajase varustatuse.

Käesoleva töö eesmärk on anda ülevaade Tartu ja Põlva reoveepuhastisest pärinevate proovide näitel struviidi sadestamise potentsiaalsest rakendamisest reoveepuhastites koos eelneva anaeroobse töötlusel aktiivmudast. Eesmärk on hinnata aktiivmudast anaeroobse leostumise käigus eralduvat fosfori hulka, seda mõjutavaid tegureid ning saadavate lahuste sobivust struviidina sadestamiseks, lisaks hinnata struviidi sadestamise korral saavutavaid fosforiärastusi ning võrrelda erinevate töötlusviiside mõju.

1. Kirjanduse ülevaade

Elanikkonna koondumine linnadesse võimaldab rakendada tsentraliseeritud lahendusi, mis lihtsustavad reovee kogumist ning võimaldavad majanduslikult tõhusalt kasutada erinevaid puhastustehnoloogiaid (Cordell et al., 2011). Fosfori ärastamisel reoveest kasutatakse peamiselt mehaanilist, keemilist ja bioloogilist töötlust. Mehaaniliste töötlusviiside korral kasutatakse erinevaid filtreid, millega on võimalik vähendada heljumi ja lahustumatute osakeste hulka reovees. Mehaanilise tehnoloogiaga on lahustunud fosforit võimalik eemaldada pöördosmoosiga, mis on aga üsnagi kallis protsess eelkõige filtrite maksumuse ja energiakulu tõttu. Rohkem on levinud keemiline ja bioloogiline fosforiärastus (Sengupta et al., 2015) ning viimasel ajal ka kristallisatsioonitehnoloogiad.

1.1. Bioloogiline fosforiärastus

Bioloogiline fosforiärastus põhineb heterotroofsetel bakteritel, eelkõige PAO-del ehk polüfosfaati akumul eerivate organismidel (Zhang et al., 2013), kes metabolismi käigus omastavad reoveest orgaanilist fosforit ja talletavad selle mineraalsel kujul oma rakkudes (Tomei et al., 2020). Reoveepuhastussüsteemides enamesinevateks polüfosfaate akumul eerivateks organismideks on *Accumulibacter* ja *Actinobacteria* (Oehmen et al., 2007; Yuan et al., 2012). Tõhustatud fosforiärastuste korral on võimalik initsieerida baktereid omastama rohkem fosforit kui tavapärase metabolismi käigus oleks vaja (Stratful et al., 1999) ning see on saavutatav vahelduva hapnikurežiimi ja kergesti laguneva süsiniku olemasolul (Acevedo et al., 2012).

1.1.1. Bioloogilise fosforiärastuse põhimõte

Anaeroobses faasis omastavad bakterid reoveest süsinikku kergesti lagunevate rasvhapete (VFA) kujul, millest sünteesitakse rakusisesed polümeere ehk polühüdrosüalkanoaate (PHA). Läbi rakuseina toimuva süsiniku aktiivse transpordi jaoks vajaminev energia tuleb adenosiintrifosfaadi (ATP) hüdrolüüsist, mille käigus vabaneb ümbritsevasse keskkonda ortofosfaat. Aeroobses faasis regenereeritakse polühüdrosüalkanoaatide oksüdeerimisel vabaneva energia eest anaeroobses faasis ära kulutatud ATP varud. ATP reprodutseerimiseks omastavad bakterid ümbritsevast keskkonnast ortofosfaati, mis viiakse rakusiseselt polüfosfaadi kujule. Selle tulemusena toimub aeroobses faasis lahuses oleva

fosfori talletamine bakterirakkudes, millest tuleneb ka biomassi kasv. (Oehmen et al., 2007) Fosforiärastus reoveest toimub fosforibilansi tasakaalutuse tõttu, sest bakterite poolt omastatava fosfori hulk aeroobses faasis on suurem kui anaeroobses faasis bakterirakkudest väljaleostuv fosfori hulk (Yuan et al., 2012).

Reoveepuhastuse käigus on lisaks fosforiärastusele võimalik läbi viia ka lämmastikuärastust, mis kokku moodustab bioloogilise toitainete ärastuse. Protsess eeldab anoksilist keskkonda, milles denitriifitseerijad PAO-d, kes kasutavad hapniku asemel teisi elektronide aktseptoreid nagu nitraati ja nitritit, viivad läbi nii fosfori- kui ka lämmastikuärastust. (Oehmen et al., 2007) Lämmastikuärastus toimib anoksilises keskkonnas toimuva denitrifikatsiooni tõttu, mille käigus nitraat ja nitrit redutseeritakse gaasiliseks dilämmastikuks. Aeroobses keskkonnas leiab aset denitrifikatsiooni vastandprotsess ehk nitrifikatsioon, mille käigus ammoonium oksüdeeritakse nitraatiks ja nitritiks ning lämmastikuärastuse tõhustamiseks tagatakse pidev ringlus anoksilise ja aeroobse keskkonna vahel. (Stratful et al., 1999) Anoksilise faasiga on võimalik kokku hoida aereerimiskuludelt, samas on fosforiärastus ja biomassi kasv väiksemad kui aeroobses keskkonnas. Lämmastikuärastusel on kasutusel ka granuleeritud muda, mis võimaldab hapniku gradiendi tõttu eksiteerida koos nii nitrifitseerijatel ja denitrifitseerijatel bakteritel ning samaaegselt viia läbi fosfori- ja lämmastikuärastust. (Oehmen et al., 2007)

1.1.2. Bioloogilist fosforiärastust mõjutavad tegurid

Vooluhulkade ja reovee keemiliste parameetrite muutudes võib bioloogilise fosforiärastuse efektiivsus märkimisväärselt varieeruda. Selline ebastabiilsus keskkonnatingimuste vaheldudes on tingitud eelkõige bakteripopulatsiooni muutumisest, kus PAO-de osakaal väheneb GAO-de ehk glükogeeni akumulatsiooniga organismide ees, kes erinevalt PAO-dest kasutavad anaeroobses faasis energiaallikana glükogeeni ning konkureerivad samale süsiniksubstraadile. PAO-de vähenemisele ja GAO-de domineerimisele viitab fosfori leostumise vähenemine anaeroobses faasis võrreldes süsiniksubstraadi omastamisega ning enamlevinud GAO-deks reoveepuhastussüsteemides on *Gamma*proteobacteria ja *Competibacter*. GAO-de olemasolu tõttu ei toimu fosfori leostumist ja omastamist, sest ATP asemel kasutatakse energiaallikana glükogeeni, mille hüdrolyüsist tuleneva energiaga sünteesitakse PHA-sid anaeroobses faasis ning mille varud aeroobses faasis regenereeritakse. (Oehmen et al., 2007)

Bioloogilise puhastuse efektiivsus ja mikroobipopulatsioon sõltub mitmetest füüsikalistest ja keemilistest teguritest. PAO-d on psührofiilid, kelle elutegevuse optimumiks on 20 °C, mistõttu temperatuuri tõus vähendab konkurentsivõimet GAO-de ees, kelle optimaalsed elutingimused on vahemikus 25 – 30 °C. PAO-de degenerereerumise tõttu väheneb ka fosforiärastuse efektiivsus. (Panswad et al., 2003) Temperatuuri tõusu tõttu võib fosforiärastuse efektiivsus algselt langeda, kuid pikema ajavahemiku jooksul see taastub, mis viitab PAO-de kohanemisele ja kohastumisele kõrgemate temperatuuridega (Ong et al., 2014), millele aitab kaasa ka erinevate süsiniksubstraatide olemasolu ning kõrgem pH (Lopez-Vazquez et al., 2009). Selline mikroorganismide adaptatsioon võimaldab bioloogilist fosforiärastust kasutada ka soojemates kliimavöötmes (Nielsen et al., 2019).

Bioloogilise fosforiärastuse toimimiseks on vaja piisaval hulgal kergesti lagunevat süsinikuallikat. Optimaalsete tingimuste korral on keemilise hapnikutarbe ja fosfori kontsentratsioonide suhe (KHT/P) vähemalt 30, lahjade reovete korral saavutatakse see eelfermentatsiooni või reovee keemilise koostise kunstliku muutmisega (Yuan et al., 2012). Bioloogilise puhastuse efektiivsus sõltub ka reovees olevatest kergesti lagunevate rasvhapete tüübist, milleks enamasti on atsetaat ja propionaat. Propionaat võib soodustada fosforiärastust rohkem, kuna seda eelistavad vähesed GAO-d, mistõttu on konkurentsieelis PAO-del. (Oehmen et al., 2007)

Madalad fosforisisaldused reovees võivad mõjuda PAO-dele pärssivalt, mistõttu ammenduvad polüfosfaadi varud bakterirakus (Lopez-Vazquez et al., 2009). ATP hüdrolyüsi käigus saadav energiakogus on suurem võrreldes glükolüüsiga, mistõttu kõrgematel pH väärtustel on fosforiärastus suurem, sest bakteritel vaja rohkem energiat süsiniku rakku viimiseks ning see annab eelise PAO-dele. (Oehmen et al., 2007) Koagulandid, mida kasutatakse keemilisel sadestamisel, võivad mõjutada bioloogilise fosforiärastuse efektiivsust, kusjuures alumiiniumioonide negatiivne mõju on suurem kui rauaioonide oma. Selle minimeerimiseks rakendatakse keemilist fosforiärastust peale aeroobset faasi järelsetitis, et vältida PAO-de elutegevuse inhibeerimist. (Xia et al., 2022)

1.2. Keemiline fosforiärastus

Keemilist fosforiärastust kasutatakse põhiliselt kombineerituna bioloogilise puhastusega, et kompenseerida bioloogilise fosforiärastuse ebastabiilsust (Stratful et al., 1999). Keemiline fosforiärastus põhineb reovees oleva lahustunud fosfori viimises lahustumatu ühendi kujule. Eelduseks on Al^{3+} ja Fe^{3+} -ioonide olemasolu reovees, mis on saavutatav polümeersete alumiiniumi- ja rauasoolade, eelkõige kloriidide ja sulfaatide lisamisel reovette (Pratt et al., 2012; Tomei et al., 2020). Keemilise sadestamise käigus tekivad alumiinium- ja rauaioonidega lahustumatud fosfaatsoolad ja hüdroksiidid, mis koaguleeruvad ja adsorbeeruvad lahuses oleva fosforiga. Eelistatud on fosfaatsoolade teke, kuna fosfori adsorptsioon hüdroksiididele on üsnagi aeglane. Hüdroksiidide tekke vältimist on võimalik tagada kiire segamisega algfaasis, hilisem aeglane segamine on vajalik tekkinud flokkide settimiseks. (Thistleton et al., 2001; Thistleton et al., 2002)

Keemiline sadestamine toob kaasa aktiivmuda hulga suurenemise (Sengupta et al., 2015) ja selle biodegradeeritavuse vähenemise (Shu et al., 2006), mistõttu on vajalik sette hilisem käitlemine, et tagada fosfori kättesaadavus ja sobivus põllumajanduslikuks kasutamiseks (Stratful et al., 1999). Tekkinud sete sisaldab hüdroksiidide ja fosfaatide kujul lahustumatut fosforit, mis alustega töötlemisel viiakse lahustunud kujule. Lahustunud fosfori saab sadestada sobival kujul ning lisaks saab eraldatud alumiinium- ja rauaühendid koagulantidena taaskasutusse suunata. (Kato et al., 2006) Sõltuvalt kasutatavate reagentide puhtusest võib settes olla ka raskmetalle (Damalerio et al., 2019).

1.3. Struviidi kristallisatsioonil baseeruv fosforiärastus

Struviit ehk magneesiumammooniumfosfaat (MAP) on kristalne aine üldvalemiga $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mis sisaldab 9,9% magneesiumit, 12,6% fosforit ning 5,7% lämmastikku (Bradford-Hartke et al., 2021). Struviit tekib, kui magneesiumi, fosfori ja lämmastiku molaarsed kontsentratsioonid suhtuvad üksteise vähemalt kui 1:1:1 ning kristallide teke nõuab aluselist keskkonda, sest happelises keskkonnas struviit lahustub ja koostisosad on lahuses ioonidena (Wongphudphad & Kemacheevakul, 2019).

Struviidi teke on kindlatel tingimustel spontaanne ning seetõttu võib toimuda sadestumine reoveepuhasti torudel ja pumpadel (Pratt et al., 2012), mis on tingitud turbulentsist ja CO_2 sisalduse vähenemisest torustikes (Daneshgar et al., 2018). Struviidi soovimatu teke

põhjustab tõrkeid puhasti korrapärasel tööl (Pratt et al., 2012) ning probleemi lahendamiseks kasutatakse struviidi lahustamist hapetega (Le Corre et al., 2009). Kontrollitud tingimustes struviidi sadestamisest on kujunenud nüüdseks uus fosforiärastustehnoloogia (valem 1) (Sun et al., 2020).



Struviidi kristallisatsiooni esilekutsumine tööstuslikus mastaabis eeldab pH reguleerimist ja magneesiumi lisamist reovette (Li et al., 2019; Liu et al., 2018), mille tulemusena on võimalik 1 kilogrammi fosfori kohta reovees saada 8 kilogrammi struviiti (Ghosh et al., 2019). Sobilike tingimuste loomine koos pH reguleerimise ning magneesiumi ja lämmastiku lisamisega võib maksta 0,21 – 0,24 eurot ühe kuupmeetri reovee kohta (Tomei et al., 2020). Samas on struviidil põhinev fosforiärastustehnoloogia võrreldes teiste keemiliste ärastustehnoloogiatega kulutõhusam, mis väljendub odavamates reagentides ning aktiivmuda hulga vähenemises, mistõttu väheneb ka vajaliku infrastruktuuri hulk tekkinud sette töötlemiseks ja hoiustamiseks (Shu et al., 2006).

1.3.1. Struviidi sadestamine erinevatest lahustest

Struviidi sadestamise eelduseks on lahus, mis sisaldab anorgaanilist lahustunud fosforit ehk ortofosfaati (Li et al., 2019). Kuigi struviidi formeerumine toimub ka madalate fosfori kontsentratsioonide juures, on kõrgematel kontsentratsioonidel struviidi tootmine majanduslikult mõistlikum (Yuan et al., 2012), mistõttu sadestatava reovee fosfaatfosfori (PO₄-P) kontsentratsioon peaks olema suurem kui 50 mg/l (Daneshgar et al., 2018). Olmereovees jäävad fosfori kontsentratsioonid vahemikku 4 – 16 mg/l (Tomei et al., 2020), mistõttu paremad eeldused struviidi formeerumiseks on toidutööstuse reoveel kõrgema fosfori ja lämmastiku sisalduse tõttu (Liu et al., 2020). Piimatööstusest pärineva reovee probleemiks on suur kaltsiumisisaldus, mis inhibeerib struviidi teket erinevate kaltsiumfosfaatide ees (Li et al., 2019). Sadestamiseks saab kasutada kompostimise ja reoveesette stabiliseerimise käigus tekkinud fosforirohket nõrgvett (Pastor et al., 2008) ning uriini, mis urea lagunemisest tingituna on aluseline ega vaja seega eelnevat pH reguleerimist (Sun et al., 2020; Zeng et al., 2018). Juhul kui fosfori ja lämmastiku molaarsete kontsentratsioonide suhe on väiksem kui 1, tuleb reovee koostist kunstlikult muuta (Liu et al., 2020) kas ammooniumsoolade lisamise (Damalerio et al., 2019) või erinevate reovete ja uriini segamisega.

Erinevate töötlustega on võimalik saada orgaaniline fosfor aktiivmudast inorgaanilise ortofosfaadi kujul lahusesse (Hu et al., 2021; Liu et al., 2020; Zeng et al., 2018), mida on seejärel võimalik sadestada struviidina. Fosforit on settest võimalik kätte saada kas happe või alusega leostamise teel (Damalerio et al., 2019) ning ka termaalse töötlemise käigus (Liu et al., 2020). Levinuimaks viisiks on anaeroobne töötus, mis on analoogne bioloogilise reoveepuhastuse anaeroobse faasiga ning mille käigus suureneb lahuses fosfaatfosfori osakaal (Zeng et al., 2018), lisaks leostub aktiivmudast välja ka lämmastik (Liu et al., 2020). Fosfori leostumise hulka aktiivmudast on võimalik suurendada ultraheliga, kuid struviidi puhtus sellise töötlustega väheneb, mis on seletatav bakterirakkude lüüsumisega ultraheli tõttu ning erinevate biomolekulide adsorptsiooniga struviidikristallidele (Hu et al., 2021).

1.3.2. Reaktsioonitehnoloogiad

Struviidi kristalliseerumisel põhinev fosforiärastus koosneb kahest etapist: struviidi kristalliseerumisest ning tekkinud sette sadenemisest ja selle veefaasist eraldamisest (Pratt et al., 2012). Muutuva sisendvoolu tõttu nõuab struviidi sadestamine pidevat keemiliste parameetrite monitoorimist, et tagada reagentide täpne stöhhiomeetria ja sobiv pH (Sena et al., 2021).

Lihtsamad kristallisatsioonireaktorid on segatavad reaktorid (Le Corre et al., 2009). Need koosnevad reaktsiooni- ja settimiskambrist, kus reaktsioonikambri leiab aset struviidi teke ning settimiskambri toimub tekkinud kristallide settimine ning hilisem eraldamine süsteemist (Wongphudphad & Kemacheevakul, 2019). Seguriga reaktoril põhineb NuReSys (Nutrient Recycle Systems) tehnoloogia, kus fosforiärastus võib olla kuni 96% (Ghosh et al., 2019). Reaktsioonikambri tagavad piisava segunemise pöörlevad segajad (Pastor et al., 2008) ning õhujoad, mis aitavad ammoniaagi lendumise teel kaasa ka lämmastikuärastusele (Liu et al., 2018; Rahman et al., 2014). Puhastatud vee väljumine toimub anuma ülaosast (Liu et al., 2018; Pastor et al., 2008). Settimiskambri ehitusega tagatakse kogu sette sadenemine, mis vähendab kristallide sattumist heitvette, mis tingiks soovimatu sadenemise torudele ja pumpadele (Pastor et al., 2008). Struviidi tihedus on $1,7 \text{ kg/dm}^3$, mistõttu sadeneb see gravitatsiooniliselt (Yuan et al., 2012).

Tertsiaarse töötluste ehk süvapuuhastusega on võimalik saavutada kõrged fosforiärastused reoveest. Ioonvahetusprotsessil põhineb Rim-NUT tehnoloogia, kus ionvahetusprotsessi käigus eemaldatakse reoveest katioonse kolonniga ammoniumioonid ning anioonse

kolonniga fosfaatioonid. Eraldatud vesi, kus esineb kõrgetes kontsentratsioonides ammooniumit ja fosfaate, suunatakse edasisele sadestamisele sadestustanki. (Le Corre et al., 2009) Struviidi asemel saab fosfori mittelahustunud kujule viia ka hüdroksüapatiidina ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), mis eeldab aga CO_2 eemaldamist, et vältida kaltsiumkarbonaatide teket. Kuigi fosforiärastuse efektiivsus on ionvahetite korral kõrgem võrreldes segatavate reaktoritega, on protsess kulukas ning kolonne on vaja tihti regenereerida. (Stratful et al., 1999)

Alternatiiviks on keevkihtreaktorid, millel põhineb Ostara tehnoloogia. Protsess põhineb vee liikumisel reaktori alumisest osast ülespoole läbi täidismaterjali, milleks on liiv või teised mineraalid. (Ghosh et al., 2019) Vee pidev tsirkulatsioon toimub õhujugade toimel (Ghosh et al., 2019), mis tagab kristallide ühinemise, kasvu ja sadenemise seemematerjali külge (Le Corre et al., 2009). Piisavalt suured kristallid enam õhujugadega üles kaasa ei liigu ning puhastatud vesi saab väljuda ülevalt (Le Corre et al., 2009). Mida pikem on reaktsiooniaeg, seda suuremad on tekkivad kristallid (Stratful et al., 1999). Magneesiummallikana kasutatakse kas magneesiumkloriidi või -oksiidi, pH-d reguleeritakse aluste lisamise või CO_2 eemaldamisega (Ghosh et al., 2019). Lisaks fosfori eemaldamisele reoveest toimub ka hõljumi eemaldamine (Stratful et al., 1999). Antud protsessi teeb kulukaks filtrite pesemine ning piisavalt suure surve ja vooluhulga tagamine (Ghosh et al., 2019; Le Corre et al., 2009). Lisaks vajab tekkinud sete edasist töötlust, et eraldada struviit täidismaterjalist (Stratful et al., 1999).

1.3.3. pH mõju struviidi sadestamisele

Kõrgemad pH väärtused suurendavad fosforiärastust (Wongphudphad & Kemacheevakul, 2019) ning tekkiva struviidi sademe hulka (Pratt et al., 2012). Kuigi aluselises keskkonnas ärastuse efektiivsus tõuseb, pole majanduslikult äärmuslik pH reguleerimine kõige mõistlikum (J. Wang et al., 2018). Lisaks kutsuh pH tõstmise esile ammoniaagi lendumist, (Sengupta et al., 2015; Sun et al., 2020), magneesiumhüdroksiidi (Bradford-Hartke et al., 2021; Liu et al., 2018), kaltsiumkarbonaadi (Sun et al., 2020) ja kaltsiumfosfaadi teket (Pratt et al., 2012), mis mõjutab struviidi puhtust ja selle osakaalu tekkivas sademes. Optimaalne pH struviidi sadestamiseks jääb vahemikku 8,5 – 10 (Hu et al., 2021; Liu et al., 2018; Sun et al., 2020; Zeng et al., 2018; J. Wang et al., 2018; Wongphudphad & Kemacheevakul, 2019). Wongphudphad & Kemacheevakul (2019)

leidisid, et kui reovee loomulikul pH-l ($\text{pH} = 7,6$) oli struviidi sadestamise käigus saadavaks fosforiärastuseks 37%, siis pH-l 9,5 oli see väärtus 93%.

Struviidi tekkest annab märku pH langus, mis on põhjustatud reaktsiooni käigus vabanevatest prootonitest ning mida reguleerib ka lahuse puhverdusvõime (Acelas et al., 2015; Liu et al., 2018). Prootonite vabanemise hulk sõltub lahuses olevast ortofosfaadi esinemisvormist, happelises keskkonnas on ortofosfaat HPO_4^{2-} kujul (Daneshgar et al., 2018; Liu et al., 2018). Aluselises keskkonnas toimuvast kiiremast kristallisatsioonist ja kõrgemast fosforiärastusest annab märku pH langus, mis aluselises keskkonnas ($\text{pH} = 9$) on kiirem ja intensiivsem võrreldes reovee loomuliku pH-ga ($\text{pH} = 7,8$) (Liu et al., 2018).

1.3.4. Komponentide proportsioon ja magneesiumiallikas

Teoreetiliselt piisab struviidi sadestamiseks, kui magneesiumi ja fosfori (Mg/P) molaarsuhe on vähemalt 1, samas suurem üleküllastus võib struviiditeket ja fosforiärastust suurendada (Sun et al., 2020). Fosforiärastuse efektiivsus sõltub rohkem pH-st kui magneesiumi kontsentratsioonist, sest aluselises keskkonnas piisab väiksemast magneesiumi küllastusest (Hu et al., 2021; Liu et al., 2018). Optimaalseks Mg/P suhteks on 1,2, sest kõrgemate kontsentratsioonide korral fosforiärastus eriti ei suurene, lisaks on vaja kasutada koguseliselt vähem reagente (Zeng et al., 2018; Wongphudphad & Kemacheevakul, 2019).

Kõrgema fosforiärastuse saavutamiseks peaks lahuses olema lämmastikku liias, et kindlustada struviidi teke. Suurimad fosforiärastused saavutati, kui N/P suhe oli 1,05 (Zeng et al., 2018). Kuigi kõrgemate lämmastiku kontsentratsioonide juures on fosforiärastus suurem, siis N/P suhte suurenemisel leiab aset kristalli mõõtmete vähenemine, mis on tingitud kristallide kasvu vähenemisest suurema nukleatsiooni tõttu (Y. Wang et al., 2021).

Magneesiumiallika valikust sõltuvad protsessi kulud, struviidi hind ja selle konkurentsivõime teiste väetistega. Vähelahustuvate magneesiumühendite (MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$) korral on vaja kasutada kontsentreeritud lämmastikhapet. Hästilahustuvate magneesiumsoolade (MgCl_2 , MgSO_4) korral on pH reguleerimiseks vaja kasutada naatriumhüdrosiidi. Seetõttu võib kasutatava magneesiumiallika valiku tegemist mõjutada NaOH või HNO_3 hind. (J. Wang et al., 2018)

Kemikaalide kõrval on ka võimalik kasutada teisi alternatiivseid magneesiumit sisaldavaid aineseid. Merevesi sisaldab suurtes kogustes magneesiumit ning tegemist on odava

alternatiiviga, mille hinda mõjutab suuresti transport (J. Wang et al., 2018). Merevee kasutamise kaasaegne väiksem fosforiärastus ja kristallisuurus, lisaks erinevate ionide, eelkõige kaaliumi, boori ja kaltsiumi kaasasadenemine (Bradford-Hartke et al., 2021).

1.3.5. Kristalli suurus

Kristallisatsiooniprotsessil pannakse olulist rõhku kristalli suurusele, et vältida väiksemate kristallide ärakannet (Le Corre et al., 2007) ning lihtsustada sette eraldamist (Wongphudphad & Kemacheevakul, 2019). Kristallide teke koosneb kahest etapist: nukleatsioonist ja kristalli kasvust (Stratful et al., 1999). Nukleatsioon hõlmab kolme iooni ühinemist ja klatri teket (Rahman et al., 2014) ning kristalli kasv tuleneb kas struviidikristallide omavahelisest ühinemisest või sadenemisest kasvusubstraadile, näiteks liivaterale (Pratt et al., 2012).

Kristalli spontaanseks tekkeks on vaja magneesiumi ja teiste komponentide üleküllastatust, muidu on kristalli teke võimatu. Tasakaalus oleva küllastuse juures on kristallide formeerumine ainult heterogeene ehk saab toimuda ainult kunstlike tsentrite olemasolul. (Ye et al., 2014) Alaküllastuse korral kristalliseerumist ei toimu ning komponendid on lahuses ionide kujul. Üleküllastus on saavutatav jahutamise, aurutamise või magneesiumi lisamisega ning selles seisundis toimub nii nukleatsioon kui kristallide kasv. Struviidi kristalliseerumine on peamiselt heterogeenne, sadestudes võõrastele ionidele, mis on põhjustatud erinevate ainete olemasolust reovees. (Le Corre et al., 2009)

Kristalli suurust mõjutavad veel lisaks temperatuur, pH ja segamiskiirus. Madalamatel temperatuuridel on struviidi lahustuvus väiksem, mistõttu on tekkivad kristallid suuremad (Wongphudphad & Kemacheevakul, 2019). Kõrgem pH vähendab kristalli mõõtmeid, mis on tingitud tõukejõudude suurenemisest kristallide vahel (Le Corre et al., 2007; Ye et al., 2014), seetõttu on kristalli suuruse seisukohast optimaalseks pH-ks 8,5 (Wongphudphad & Kemacheevakul, 2019). Suured segamiskiirused lõhuvad kristalle (Ye et al., 2014), mistõttu optimaalseks kiiruseks on 200 pööret minutis, mis tagab piisavalt suured kristallid ning vähendab ka ammoniaagi lendumist (González-Morales et al., 2019). Kristallide liitmiseks kasutatakse erinevaid koagulante ja polümeere, mis neutraliseerivad kristallide negatiivset laengut oma positiivse pinnalaenguga, suurendades tõmbejõude kristallide vahel (Le Corre et al., 2007). Kristalle saab kasvatada ka reaktsiooni viibeaja suurendamisega. Kui struviidi

tekkeks piisab lühikesest ajast (15 minutit) (Zeng et al., 2018), siis kristallide kasvuks on vaja pikemat aega (10 päeva) (Daneshgar et al., 2018).

1.3.6. Produkti puhtus

Struviidi sadestamisel on olulised parameetrid nii ärastuse efektiivsus, mis väljendab vähenenud fosfaatfosfori hulka lahuses ning sadestamise efektiivsus, mis märgib struviidi osakaalu sademes. Kõrge fosforiärastuse korral ei pruugi kogu tekkinud sade struviit olla, mis viitab teiste fosforsoolade tekkele. (Pastor et al., 2008)

Anaeroobse töötuse käigus võib aktiivmudast lahusesse eralduda magneesiumit, kaaliumit ja kaltsiumit (Marti et al., 2008; Pastor et al., 2008). Struviidi formeerumist pärsib eelkõige kaltsiumfosfaadi teke (Pastor et al., 2008), millest edasisel reaktsioonil tekib hüdroksiapatiit. Magneesium ja kaltsium võivad settes veel esineda karbonaatide, fosfaatide ja hüdroksiididena (Acelas et al., 2015).

Kaltsiumühendite tekke vältimiseks peab Ca/Mg molaarne suhe olema minimaalne (Sun et al., 2020), mistõttu lisatakse kaltsiumi eemaldamiseks vette bikarbonaatioone (Damalerio et al., 2019). Struviidi teke on võimalik, kui peale kaltsiumi ja fosfori vahelist reaktsiooni jääb lahusesse piisaval hulgal ioone, et magneesiumi ja fosfori molaarsuhe (Mg/P) oleks 1, mis eeldab fosfori ja magneesiumi üleküllasust (Acelas et al., 2015). Tekkinud struviidi puhtust on võimalik hinnata sademes oleva lämmastiku järgi, sest teoreetiliselt peaks kogu lämmastik olema ainult struviidi koosseisus. (Hu et al., 2021; Sun et al., 2020) Struviidi värvuse kõrvalekalle valgest võib viidata struviidi vähesele puhtusele (Liu et al., 2020).

1.4. Lõppkasutus põllumajanduses

Olemasolevaid mineraalväetiseid toodetakse fosfaatmaagist, mida põllumajanduses kasutatakse graanulite kujul (Talboys et al., 2016). Reoveest välja võetud fosforit saab reoveesette kujul uuesti suunata põllumajanduslikuks kasutuseks.

1.4.1. Reoveesette kasutamine põllumajanduses

Reoveesetet saab kasutada kas põllumajanduses väetisena või anaeroobse kääritamise käigus eralduva biogaasi tootmiseks (Shiba & Ntuli, 2017). Reoveesette kasutamine põllumajanduses on hea alternatiiv seni kasutatud mineraalväetistele, kuid probleemiks on

settes olevad saasteained (Krüger & Adam, 2015) ning lämmastikväetiste lisavajadus (Yuan et al., 2012). Raskmetallide ja ravimijääkide tõttu on paljudes Euroopa riikides sette kasutamine põllumajanduses keelatud (Daneshgar et al., 2018) ning seda kasutatakse peamiselt haljastuses või ladustatakse jäätmena (Shiba & Ntuli, 2017). Seetõttu on sette ja tuha töötlemine oluline, et vältida raskmetallide sattumist põllumuldadesse (Krüger & Adam, 2015). Tuha töötlemine suurendab ka fosfori biokättesaadavust, sest tuhas on fosfor tavaliselt erinevate alumiinium-, raua- ja kaltsiumfosfaatide koosseisus (Petzet et al., 2012), mis pärsivad selle kasutuskõlblikkust väetisena (Shiba & Ntuli, 2017).

Orgaaniliste saasteühendite kõrvaldamiseks kasutatakse põletamist (Krüger & Adam, 2015), kuid tekkinud settetuhk sisaldab ka peale põletust veel fosforit, räni, rauda, alumiiniumit, kaltsiumit ning erinevaid raskmetalle nagu tsinki, vaske ja pliid (Xu et al., 2012). Tuhk on kvantitatiivselt P_2O_5 sisalduse (20%) järgi võrreldav mineraalväetistega (Xu et al., 2012), kuid vajab edasist töötlemist järelejäänud saasteainete eemaldamiseks (Krüger & Adam, 2015). Peamiselt töödeldakse tuhka fosfori eraldamiseks kas termiliselt kõrgetel temperatuuridel kuumutades või siis ülitugevate hapete ja alustega töötlemisel (Petzet et al., 2012). Settetuha töötlemisel hapete või alustega viiakse fosfor lahustunud olekusse, mistõttu vajab tekkinud lahus edasist töötlust fosfori kättesaamiseks (Shiba & Ntuli, 2017)ioonvahetuse, filtreerimise või fosfori sadestamise näol (Petzet et al., 2012). Sellise töötluuse probleemiks on tekkivad jäätmed (Xu et al., 2012).

1.4.2. Struviidi kasutamine põllumajanduses

Struviiti on kristallilisel kujul võimalik kasutada põllumajanduses ning selle konkurentsivõime ja hinna kujundavad peamiselt kolm tegurit: protsessi elektrikulu, reagentide kulu ning transpordikulu (J. Wang et al., 2018). Struviidi tootmine jääb keskkonnamõjult alla mineraalväetiste tootmisele ja reoveesette tuhastamisele, samas on reoveesette kasutamine põllumajanduses keskkonnasõbralikum (Sena et al., 2021). Struviidi puhtus struviidi osakaalu näol mõjutab selle hinda ja kasutamist põllumajanduses (Pratt et al., 2012), samas on raskmetallide kontsentratsioonid struviidis võrreldes mineraalväetistega väiksemad (Li et al., 2019).

Sobiva koostise ja stöhiomeetria poolest on struviit taimedele nii lämmastiku-, magneesiumi- kui ka fosforiallikas (Yuan et al., 2012). Struviidi vähene lahustuvus pakub pikaaegset ja konstantset fosforivaru taimedele, samuti väheneb leostumise oht mullast.

Struviidi kasutamisel ja doseerimisel tuleb arvestada mullatüübi ja kasvatatavate taimekultuuridega, kuna struviidi lahustuvus on suurem happelises keskkonnas, mille tingivad mulla pH ja taimede poolt eritatud orgaanilised happed. Struviidi vähese lahustuvuse tõttu tuleb arvestada fosfori puudusega taimede kasvu algfaasis, mistõttu tuleb struviitväetisi kasutada kas koos teiste mineraalväetistega või suurendada kristallide eripinda, et tagada piisav varu taimede arengu algfaasis. (Talboys et al., 2016) Lisaks tuleks struviitväetisi kasutada koos mineraalväetistega aluselistes muldades, kus struviidi lahustuvus on väike. Struviidi perspektiivkasutusala on metsad ja rohumaad, kus piisab väetise lisamisest kord aastas. (Li et al., 2019)

2. Materjalid ja metoodika

Katsete jaoks kasutati Põlva reoveepuhastist (36 000 ie) pärinevat reovett ja aktiivmudaprotsessi muda ning Tartu reoveepuhastist (120 000 ie) pärinevat reovett, aktiivmudaprotsessi muda ning metaantanki settevett. Katsed teostati vahetult peale proovide võtmist 1 – 2 tunni jooksul. Proovide võtmise ja katsete alustamise vahel aktiivmuda aereeriti ning proove hoiti väliskeskkonna temperatuuril. Katsed viidi läbi Tartu Ülikooli Keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppelaboris ajavahemikul 09.2021 – 04.2022. Andmete töötlemiseks kasutati arvutiprogrammi MS Excel.

2.1. Katse käik

Teostatud katsed jagunesid kahte etappi, mille parameetreid määrati erinevate analüüsimeetodikatega (Tabel 1). Katsete käigus uuriti fosfori eraldumist aktiivmudast anaeroobse töötamise käigus ning struviidi teket ja sadestamist nii setteveest kui ka anaeroobse töötamise läbinud reovetest.

Anaeroobse leostumise katsed viidi läbi 1- ja 2-liitristes seisvates ümarkolbides, milles olevaid proove inkubeeriti vastavalt kas 3 või 24 tundi magnetsegajal pööratel 300 pöört minutis. Kõik kolvid olid pealt suletud korgiga, et vältida õhuhapniku difundeerumist lahusesse, mis pärsiks leostumise efektiivsust. Proovideks kasutati nii Tartu kui ka Põlva aktiivmuda ja reovett ning Tartu settevett. Leostumise intensiivsust hinnati ainult aktiivmudast, erinevates vahekordades aktiivmuda ja reovee lahustest ning settevee ja aktiivmuda lahusest. Vaheproove võeti katse alguses, 1. tunnil, 2. tunnil, 3. tunnil ning 24. tunnil. Kõikidest vaheproovidest määrati spektrofotomeetriga lahustunud fosfaaffosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) ja ammooniumlämmastiku ($\text{NH}_4\text{-N}$) kontsentratsioonid, lisaks määrati proovidest veel katse lõpus MLSS. Kõiki proove tseentrifuugiti kiirusel 5200 pöört minutis, et eraldada vedelik tahkest faasist. Sel viisil välditi fosfori tagasileostumist aktiivmudast lahusesse ning eraldamine oli vajalik lahustunud fosfori, lämmastiku ning MLSS-i määramiseks. Algproovide reo- ja settevetest määrati nii KHT, $\text{PO}_4\text{-P}$ ja $\text{NH}_4\text{-N}$ kontsentratsioonid, lisaks algmuda MLSS. Anaeroobse leostumise katseid viidi läbi erinevatel perioodidel, mistõttu varieerusid ka uuritavate proovide parameetrid (Tabel 2).

Struviidi sadestamine viidi läbi keeduklaasides mahtudega 800 ja 1000 ml, milles olevaid proove inkubeeriti 1 tund magnetsegajal 60 pöört minutis. Struviidi sadestamise eelduseks

on piisaval hulgal lahustunud fosfori olemasolu lahuses, mistõttu proovideks kasutati Tartu settevett ning anaeroobse leostumise katsete käigus tekkinud reovetesid, mis olid aktiivmudast eraldatud tsentrifuugimisega. Proovide pH reguleerimiseks kasutati 10M NaOH-d, millega pH viidi ligikaudu 9-ni. Magneesiumallikana kasutati $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ standardlahust, mille kontsentratsioon oli 10 g/l. Vastavalt fosfaatfosfori kontsentratsioonidele tehti standardlahusest lahjendused, et magneesiumi ja fosfori (Mg/P) molaarsed kontsentratsioonid suhtuksid üksteise vastavalt 1,3:1. Fosfori ja lämmastikuärastuse efektiivsus väljendus katse alg- ja lõpuseisu fosfaatfosfori ja ammoniumlämmastiku kontsentratsioonide vahes. Tekkinud sade eraldati paberfiltritega, mis kuivatati toatemperatuuril.

Tabel 1 - Kasutatud analüüsimetoodikad.

Meetod	Parameeter	Kasutatav aparatuur
Kolorimeetiline määramine askorbiinhappe ja molübdaadiga (EVS-EN ISO 6878)	PO ₄ -P (vedelast faasist)	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800
Kolorimeetiline määramine Nessleri meetodil (HACH 8038, Nessler)	NH ₄ -N (vedelast faasist)	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800
Keemilise hapnikutarbe määramine (EVS-ISO 15705)	KHT	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800, termostaat Hach Lange LT 200
Gravimeetiline määramine kuivatamisega temperatuuril 105 °C (SM 2540 D)	MLSS	Tsentrifuug Eppendorf Centrifuge 5430, kaal KERN ALS 220-4N, põletusahi
pH potentsiomeetiline määramine (EVS-EN 10523)	pH	pH meeter Evikon E6115

Tabel 2 – Anaeroobse leostumise katsete käigus kasutatud proovide parameetrite varieerumine.

Põlva reovesi	PO ₄ -P (mg/l)	20,09 ± 9,45
	NH ₄ -N (mg/l)	32,91 ± 4,09
	KHT (mg O ₂ /l)	3508 ± 1868
Põlva aktiivmuda	MLSS (g/l)	5,77 ± 0,37
Tartu reovesi	PO ₄ -P (mg/l)	4,97 ± 2,38
	NH ₄ -N (mg/l)	36,36 ± 17,59
	KHT (mg O ₂ /l)	445,88 ± 233,87
Tartu aktiivmuda	MLSS (g/l)	8,35 ± 1,93
Tartu settevesi	PO ₄ -P (mg/l)	101,35
	NH ₄ -N (mg/l)	744,13
	KHT (mg O ₂ /l)	431

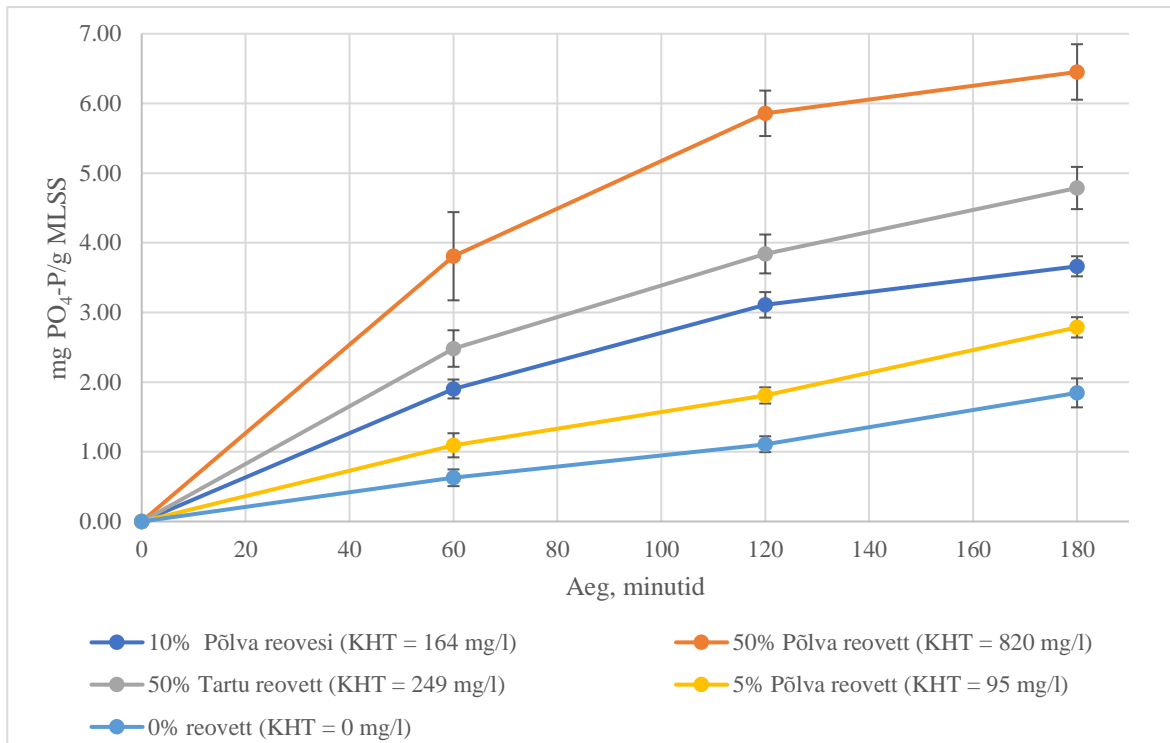
3. Tulemused ja arutelu

Tulemuste peatükis on analüüsitud fosfori vabanemist Tartu ja Põlva aktiivmudast ning selle sõltuvust nii ajalisest faktorist kui ka erinevate reovete mõjust. Fosfori vabanemisvõimet aktiivmudast hinnati normeerituna katse lõpu proovi MLSS kontsentratsiooni järgi, mis näitab leostunud fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) hulka grammi MLSS-i kohta. Struviidi sadestamisel analüüsiti nii fosfori- kui lämmastikuärastust erinevatest proovidest, lisaks ka pH muutusi ja selle ulatust katse käigus. Uuriti ka erinevaid töötlusviise, millega saaks suurendada eelkõige fosforiärastust.

Graafikutel kujutatud fosfaatfosfori vabanemine normeerituna MLSS-i järgi ning fosfaatfosfori ja ammooniumlämmastiku kontsentratsioonide standardhälbed on saadud proovide paralleeltulemustest ning on korrutatud katteteguriga 2, mis tagab laiendmääramatuse usaldatavusega 95%. pH korral on standardhällbena kasutatud 0,8% suurust hajuvust mõõdetud suuruse ümber.

3.1. Fosfori leostumine aktiivmudast anaeroobses keskkonnas

Erinevate reovete ja nende osakaalude muutmisel on võimalik mõjutada fosfori väljaleostumise hulka Põlva aktiivmudast (Joonis 1). Fosfaadi leostumise eelduseks on süsinikallika olemasolu reovees, mis on võimalik tagada reovee ja aktiivmuda vahekorra muutmisega. Kõige vähem leostus fosforit ainult aktiivmudast, kuhu ei olnud lisatud reovett. Selle võis tingida vähene süsinikukontsentratsioon mudavees, mis väljendub ka mudavee madalamas keemilises hapnikutarbes võrreldes reoveega. Kolme tunni möödudes leostus ainult aktiivmudast välja 1,85 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ MLSS ning lõplik fosfaatfosfori kontsentratsioon lahuses oli 11,08 mg/l. Kõrgem fosforileostumine aktiivmudast on võimalik tagada reovee lisamisega. Proovist, mis sisaldas 5% Põlva reovett ning 95% Põlva aktiivmuda, oli kolme tunni jooksul võimalik aktiivmudast välja saada 2,79 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ MLSS ehk lõplik kontsentratsioon oli 18,35 mg/l. Kui Põlva reovee osakaal oli 10% ja Tartu reovee osakaal 50%, olid väljaleostumise hulgad vastavalt 3,66 ja 4,79 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ MLSS ning lahustunud fosfori hulgad vastavalt 32,95 ja 19,2 mg/l. Suurim fosfori leostumine aktiivmudast (6,45 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ MLSS) saavutati, kui proovis oli 50% Põlva reovett ning 50% aktiivmuda, mis andis lõplikuks $\text{PO}_4\text{-P}$ kontsentratsiooniks 35,5 mg/l.

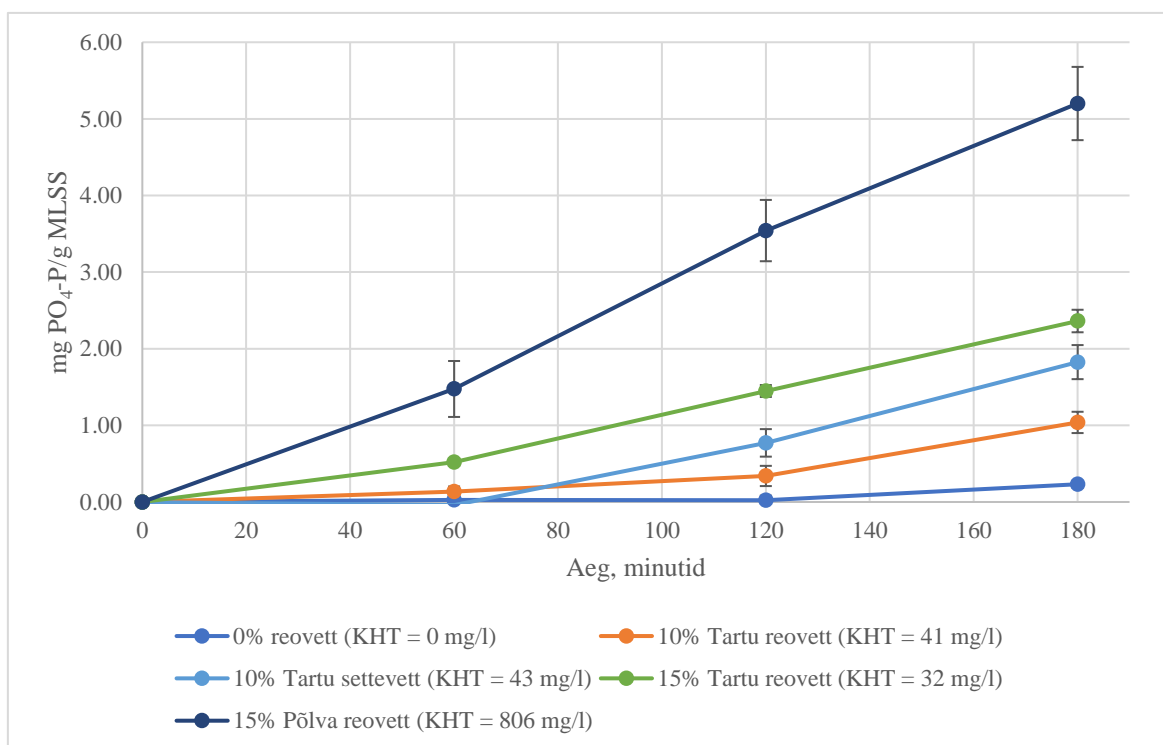


Joonis 1 - Normeeritud fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) leostumine ($\text{mg PO}_4\text{-P/g MLSS}$) Põlva aktiivmudast kolme tunni jooksul.

Graafikult järeldub, et kõikide proovide korral on fosfori leostumise tendents sama, erinevus seisneb ainult kvantitatiivselt leostunud fosfori hulgas, mida mõjutab eelkõige KHT kontsentratsioon. Joonisel on välja toodud KHT kontsentratsioonid, mis pandi süsteemi reoveega sisse, mudavee keemilist hapnikutarvet antud juhul arvestatud pole. Põlva reovee koostis on suuresti mõjutatud piimatööstusest, mistõttu on reovees palju orgaanikat ning keemiline hapnikutarve on suurem, mis loob eelduse bioloogilise fosforiärastuse toimimiseks ning suurendab fosfori leostumist anaeroobses keskkonnas. Tartu reovesi on olmereovesi, mille keemiline hapnikutarve on väiksem Põlva reovee omast, mistõttu on ka süsinikallika kontsentratsioon väiksem. Seetõttu on vaja lahjemat reovett (Tartu reovesi) lisada aktiivmudale rohkem, et saavutada võrdväärsed tulemused kangema reoveega (Põlva reovesi) tehtud katses.

Joonis 2 iseloomustab Tartu aktiivmuda leostumisvõimet erinevate proovide korral. Graafikult järeldub, et kõige väiksem fosfori leostumine on proovis, kuhu pole lisatud reoveega settevett. Ainult aktiivmudast oli kolme tunni möödudes leostunud fosfaatfosfori hulk lahuses 3,12 mg/l ning aktiivmudast oli võimalik kätte saada 0,23 $\text{mg PO}_4\text{-P/g MLSS}$. Proov, mis sisaldas 10% Tartu reovett, andis fosfori leostumise hulgaks aktiivmudast 1,04 $\text{mg PO}_4\text{-P/g MLSS}$ ning kontsentratsioon lahuses oli 6,92 mg/l . Reovee osakaalu suurendamisel

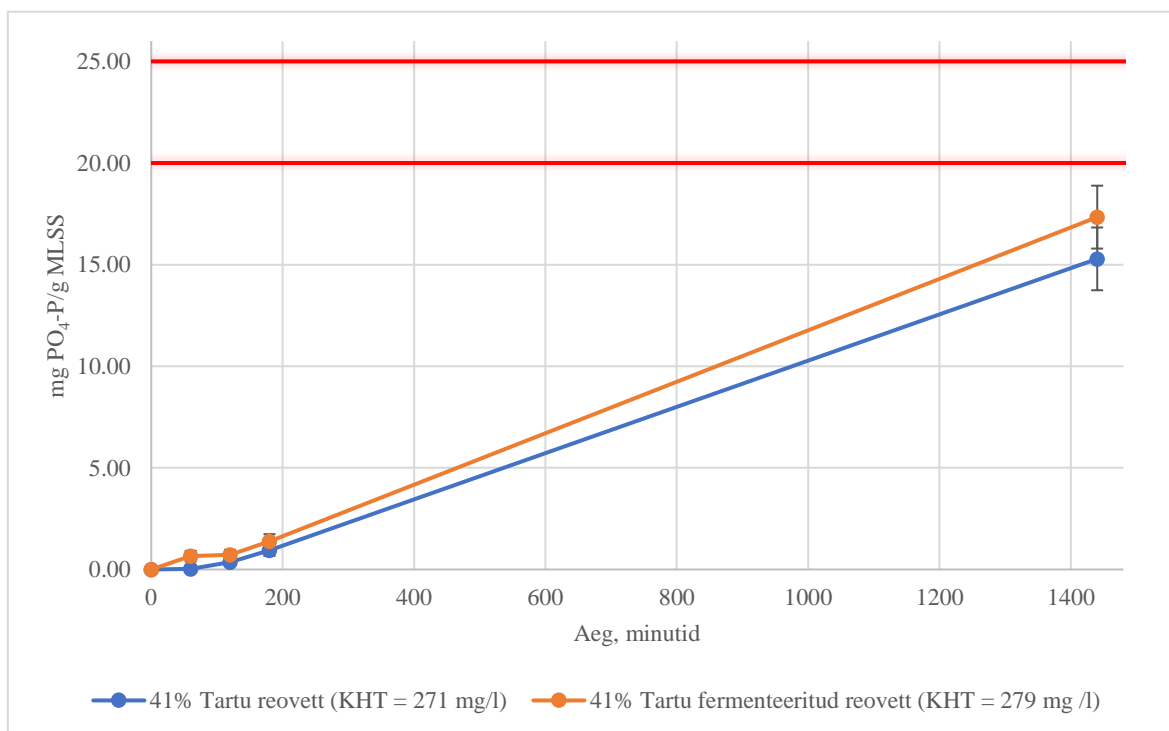
15%-ni suurenes väljaandava fosfori hulk aktiivmudast 2,36 mg PO₄-P/g MLSS ning saavutatavaks PO₄-P kontsentratsiooniks oli 28,4 mg/l. Katse käigus kasutati reovee asemel ka metaankääritist pärinevat setteveet. Proovist, mis sisaldas 10% setteveet, saavutati aktiivmudast leostumiseks 1,83 mg PO₄-P/g MLSS, mis teeb fosfaatfosfori hulgaks lahuses 17,13 mg/l. See on kõrgem proovist, mis sisaldas 10% Tartu reovett. Kuna settevee keemiline hapnikutarve on võrdväärne Tartu olmereoveega, siis suurem leostumine aktiivmudast võis olla tingitud lahustunud fosfaatfosfori kõrgemast kontsentratsioonist alglahuses, mille kontsentratsioon settevees on kordades kõrgem kui reovees. Kõrgeim leostumine (5,20 mg PO₄-P/g MLSS) saavutati Põlva reoveega, mida oli proovis 15%. Sellise osakaaluga lahuses oli lõplik PO₄-P kontsentratsioon lahuses 83,75 mg/l, mis loob head eeldused struviidina sadestamiseks. Võrreldes prooviga, mis sisaldas samas mahukontsentratsioonis Tartu reovett, on Põlva reovee korral leostumine aktiivmudast 2,84 mg PO₄-P/g MLSS võrra suurem.



Joonis 2 - Normeeritud fosfaatfosfori (PO₄-P) leostumine (mg PO₄-P/g MLSS) Tartu aktiivmudast kolme tunni jooksul.

Eelmised kaks katset näitasid, et nii Tartu kui ka Põlva aktiivmuda on sobilikud anaeroobseks fosfori leostumiseks, kus kolme tunni jooksul oli maksimaalne fosfori leostumine vastavalt 5,20 ja 6,45 mg PO₄-P/g MLSS. Põlva aktiivmuda leostumisgraafikult (Joonis 1) on näha, et kolme tunni möödudes on saavutatud ligilähedaselt maksimaalsed

leostumishulgad aktiivmudast, millele viitab graafiku tõusu langus, mistõttu katseaja pikenedes ei pruugi fosforileostumine suurened. Tartu aktiivmudaga tehtud leostumiskatsetest (Joonis 2) sellist graafiku tõusu langust pole, mistõttu leostumise potentsiaal võiks olla suurem. Seetõttu otsustati uurida, kuidas suurendada fosfori leostumist, sest kolme tunni jooksul leostus fosforit aktiivmudast välja kõigest 0,52% ja 0,65% aktiivmuda kuivmassist. Teoreetiliselt sisaldab aktiivmuda fosforit umbes 2 – 2,5% (Tomei et al., 2020). Selleks viidi läbi katse, mille katseaega pikendati senise kolme tunni asemel 24 tunnini ehk ühe ööpäevani. Lisaks kasutati ühe proovina ka eelfermenteeritud reovett, mis saadi reovee 24 tunni pikkusel hoiustamisel toatemperatuuril. Fermentatsiooni käigus peaks reovesi hapestuma ehk peaks suurenema reovees olevate rasvhapete hulk ja seeläbi ka KHT, mis peaks initsieerima anaeroobset fosfori eraldumist aktiivmudast.



Joonis 3 - Normeeritud fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) leostumine ($\text{mg PO}_4\text{-P/g MLSS}$) Tartu aktiivmudast ühe ööpäeva jooksul. Kahe punase joonega on välja toodud teoreetiline fosfori sisalduse vahemik aktiivmudas (20 – 25 $\text{mg PO}_4\text{-P/g MLSS}$ ehk 2 – 2,5 % aktiivmuda kuivmassist).

Ühe ööpäeva pikkuse katse käigus olid Tartu aktiivmudast saavutatavad fosfori leostumise hulgad palju suuremad võrreldes 3 tunni pikkuse katsega (vt Joonis 3). Mõlemad proovid sisaldasid 41% reovett. Fermenteeritud reovee KHT oli 679,8 $\text{mg O}_2\text{/l}$ ning fermenteerimata reoveel 660,35 $\text{mg O}_2\text{/l}$, mis näitab, et fermenteerimine suurendab, kuigi mitte märkimisväärselt, orgaanilise substraadi hulka reovees. Graafikult järeldub, et

fermenteeritud reovee korral oli fosfori leostumine aktiivmudast 24 tunni jooksul suurem (17,34 mg PO₄-P/g MLSS ning 39,08 mg/l) kui fermenteerimata reovee korral (15,28 mg PO₄-P/g MLSS ning 37,35 mg/l). See on tingitud eelkõige fermenteeritud proovi kõrgemast keemilisest hapnikutarbest, mistõttu on bakteritel võimalik omastada rohkem süsinikku, mis päädib suurem hulga fosfori vabanemisega. Tulemus näitab, et reovee fermenteerimisel on positiivne mõju fosfori leostumisele. Lisaks võimaldab pikem reaktsiooniaeg aktiivmudast rohkem fosforit välja leostada, mis loob ka parema eelduse struviidi sadestamiseks. Seetõttu tuleks anaeroobse töötamise inkubatsiooniga pikendada seniselt kolmelt tunnilt maksimaalselt 24 tunnini ning võimalusel kaaluda ka lahjemate reovete korral eelfermentatsiooni ehk hapestumist või süsiniku lisamist reovette kunstlikult.

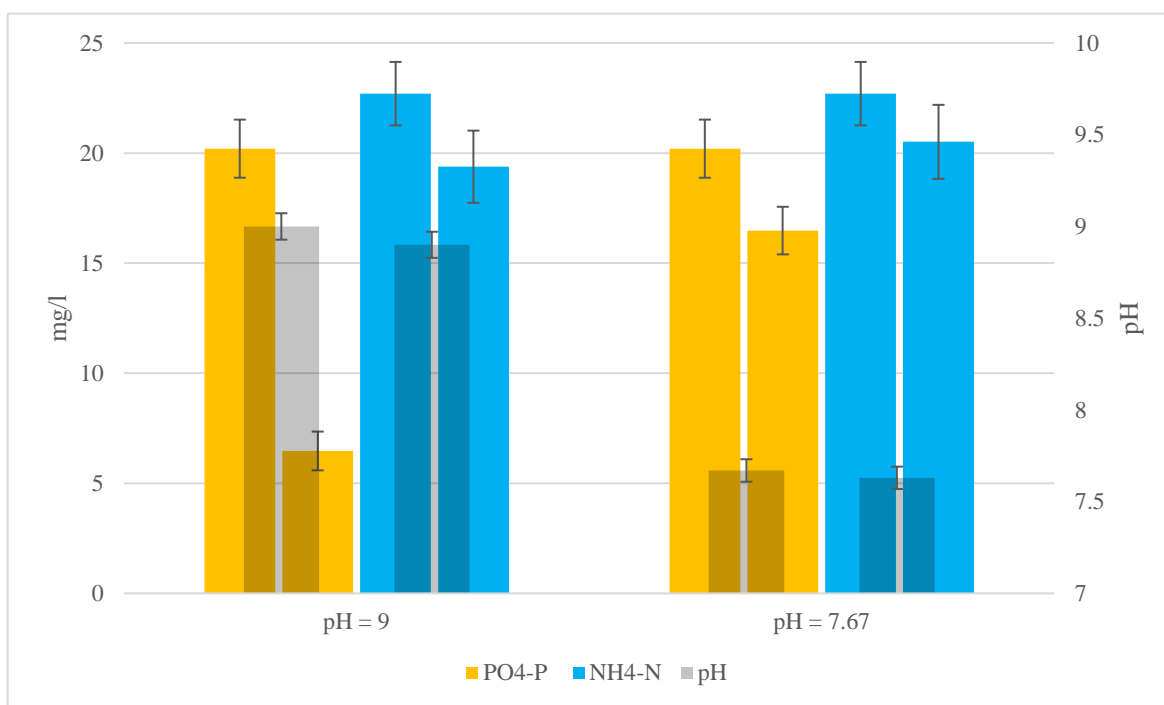
Lämmastiku lisamine reovette enne sadestamisprotsessi võib olla vajalik, et suurendada ammooniumi kontsentratsiooni. Kuigi kõigi proovide korral oli aktiivmudast võimalik välja leostada fosforit, siis lämmastiku leostumine oli üsna madal või leostumist peaaegu üldse ei esinenudki. Lõplikud ammooniumlämmastiku kontsentratsioonid olid võrdväärsed katse algseisu väärtustega ning see suurus varieerus eelkõige kasutatava reovee lämmastikusisaldusest.

3.2. Struviidi sadestamine

Struviidi sadestamist uuriti nii anaeroobse töötamise läbinud reoveest kui ka setteveest. Struviidi teke võib olenevalt lahusest ja tingimustest varieeruda, mistõttu uuriti fosforiärastuse efektiivsuse muutumist erineva pH korral ning mõju proovide filtreerimisest ning kristalliseerimistsentrite olemasolust. Struviidi sadestamise eelduseks on keskkonna pH muutmine ning kõrgem fosforiärastus on saavutatav aluselises keskkonnas, sest happelises keskkonnas struviit kristallidena ei formeeru ning koostisosad jäävad ioonidena lahusesse.

Joonis 4 iseloomustab pH mõju struviidi sadestuse korral saavutatavate ärastusefektiivsustele. Sadestatava proovi loomuliku pH (pH = 7,67) korral oli fosforiärastuseks 18,4% ning lämmastikuärastuseks 9,6%. Lahustunud fosfori ja lämmastiku molaarsete kontsentratsioonide kahanemine struviidi tekke käigus oli vastavalt 0,12 mmol/l ning 0,16 mmol/l, mis võib viidata struviidi tekkele, kuna lämmastiku ja fosfori (N/P) molaarsete kontsentratsioonide suhe on vähemalt 1. Lisaks toimus pH alanemine algväärtuselt 7,67 lõppnäidule 7,63. pH alanemine on struviidi formeerumise märk ja sõltub

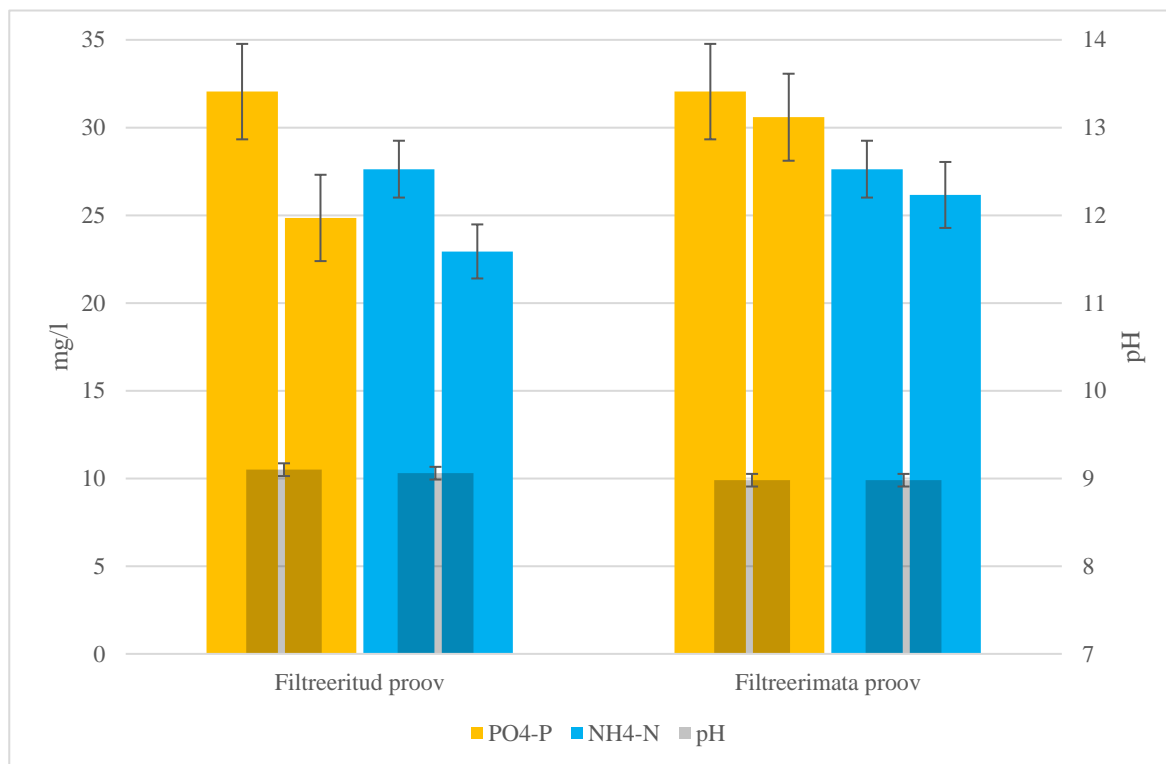
lahuses olevast ortofosfaadi vormist. Proovis, mille pH oli viidud 9-ni, oli saavutatavaks fosforiärastuseks 68,0% ning lämmastikuärastuseks 14,6%, vähenemine molaarsetes kontsentratsioonides oli vastavalt 0,44 mmol/l ning 0,24 mmol/l. Struviidi tekkele viitab pH vähenemine algväärtuselt 9,00 lõppväärtuseni 8,90, samas on lämmastiku ja fosfori molaarne suhe antud juhul 0,55, mis võib viidata ka teiste fosforsoolade tekkele peale struviidi. Tulemustest järeldub, et pH reguleerimine on struviidi tekkeks ja ärastusefektiivsuste suurendamiseks vajalik, sest aluselises keskkonnas oli fosforiärastus 49,6 protsendipunkti kõrgem.



Joonis 4 - Struviidi sadestamine anaeroobse töötuse läbinud reoveest pH = 9 ning pH = 7,67 korral. Graafikul on välja toodud fosfaatfosfori (PO₄-P) ja ammoniumlämmastiku (NH₄-N) kontsentratsioonid ja pH katse alguses ja lõpus.

Struviidi teke ja adsorbeerumine võõristele võib mõjutada produkti puhtust, mistõttu proovide filtreerimine võib mõjutada struviidi sadestamisel saavutatavaid efektiivsusi (Joonis 5). Filtreeritud proovi korral saadi fosforiärastuseks 22,5% (0,23 mmol/l) ja lämmastikuärastuseks 17,0% (0,34 mmol/l). Struviidi tekkele viitab nii pH alanemine kui fosfori- ja lämmastikkontsentratsioonide vähenemine. Filtreerimata proovi korral saavutati fosforiärastuseks 4,6% (0,047 mmol/l) ja lämmastikärastuseks 5,3% (0,11 mmol/l). Struviidi mittetekkele viitab ka pH püsimine stabiilsena. Fosforiärastuse erinevus filtreerimata ja filtreeritud lahuse vahel oli 12,4 protsendipunkti, mis tähendab et filtreerimine parandab

fosforiärastust struviidi sadestamisel. Samas olid mõlema proovi fosforiärastused väga madalad, kuigi pH oli viidud 9ni.

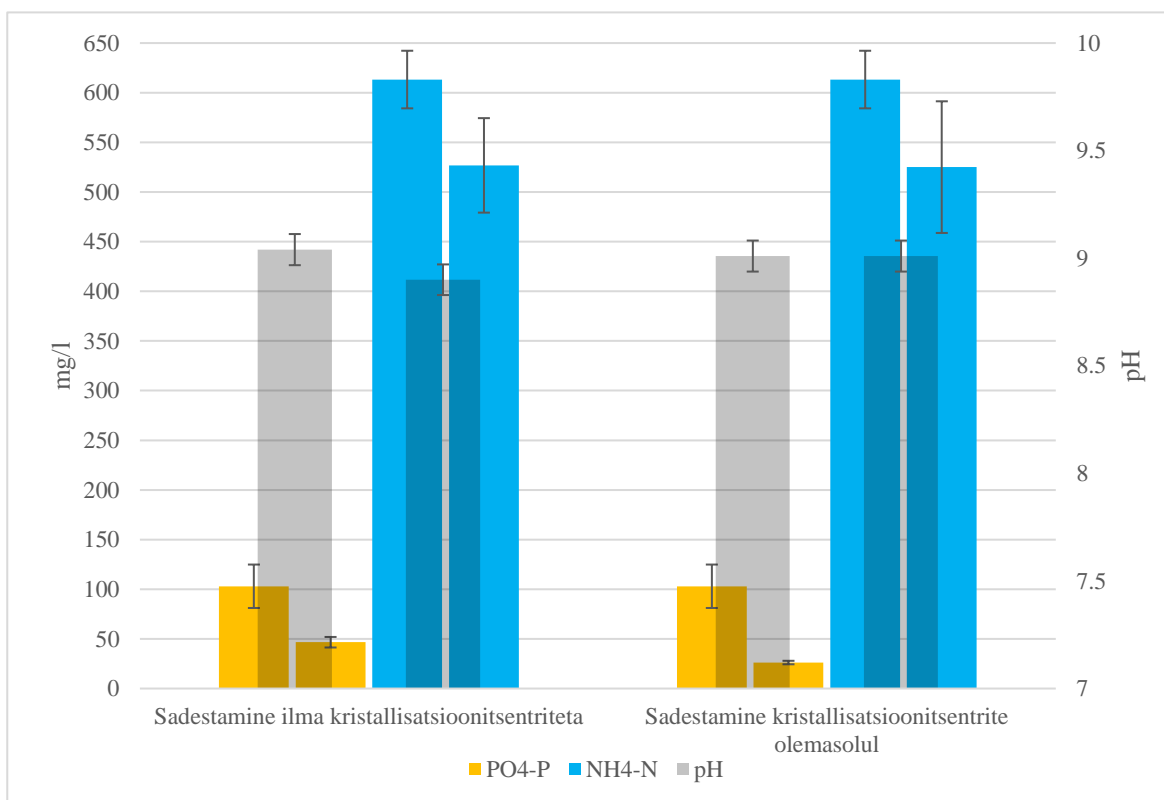


Joonis 5 - Struviidi sadestamine anaeroobse tötluse läbinud reoveest filtreerimata ja filtreeritud proovide korral. Graafikul on välja toodud fosfaatfosfori (PO₄-P) ja ammoniumlämmastiku (NH₄-N) kontsentratsioonid ja pH katse alguses ja lõpus.

Kristalliseerimistsentrite eelneva olemasolu tõttu lahuses on võimalik parandada fosforiärastust (Joonis 6), sest siis saab toimuda kristallide kasv ilma eelneva nukleatsioonita. Settevee esmakordsel sadestamisel saavutatav fosforiärastus oli 54,7% (1,82 mmol/l) ja lämmastikuärastus 14,1% (6,17 mmol/l). Struviidi tekkest andis märku ka pH langus 9,04-lt 8,90-le. Antud katses formeerus suure tõenäosusega puhas struviit, kuna lämmastiku ja fosfori (N/P) molaarne suhe oli antud juhul 3,4, kuigi teoreetiliselt peab molaarsete kontsentratsioonide suhe olema vähemalt 1. Settevee teistkordsel sadestamisel, kus antud proov sisaldas esimese proovi eraldatud setet, oli fosforiärastuseks 74,6% (2,48 mmol/l) ning lämmastikuärastuseks 14,4% (6,30 mmol/l). Kristalliseerimistsentrite eelneval olemasolul oli fosforiärastus 19,9 protsendipunkti kõrgem, samas lämmastikuärastus oli vaid 0,3 protsendipunkti suurem. Sette korduval kasutusel kristallisatsioonitsentritena on võimalik parandada fosforiärastust ning suurendada ka kristalli mõõtmeid, mis lihtsustavad sette töötlemist ja hilisemat kasutamist. Kuigi fosforiärastus suurenes, siis pH muutust teise

proovi korral ei kaasnenud, mis sõltuvalt ortofosfaadi vormist ning prootonite vabanemisest tingituna peaks toimuma.

Katse lõpus eraldatud sademe mahuks saadi 0,7 g/l. Teoreetiliselt peaks antud settevee korral ($[\text{PO}_4\text{-P}] = 103 \text{ mg/l}$) saama struviiti 0,82 g/l. Settevee korral tekkis ilus kristalliline sade, mis settis gravitatsiooniliselt üsnagi kiiresti, reovee korral oli tekkiv sade pigem kolloidne ning eristatavaid kristalle polnud (Lisa 1).



Joonis 6 - Struviidi sadestamine setteveest kristallisatsioonitsentrite olemasolul ja ilma.

Graafikul on välja toodud fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) ja ammoniumlämmastiku ($\text{NH}_4\text{-N}$) kontsentratsioonid ja pH katse alguses ja lõpus.

Suured lämmastikuärastused võrreldes fosforiärastusega võivad viidata lämmastiku kadudele süsteemis, mis väljendub otseselt suure N/P suhte korral setteveega teostatud katsetes ning vähesemal määral ka teistes katsetes. See võib olla tingitud aluselise keskkonnast, mis mõjutab tasakaalu ammoniaagi ja ammoniumi kontsentratsioonide vahel, suunates seda ammoniaagi tekke suunas, mistõttu see väljub süsteemist gaasina. Lisaks võis katsete käigus proovides toimuda nitrifikatsioon ehk ammoniumi oksüdeerumine nitritiks ja nitraadiks, mille kontsentratsioone antud katsetes ei mõõdetud. Nitrifikatsiooni võis soodustada hapniku difundeerumine lahusesse proovide valamise ja avatud keeduklaaside tõttu.

4. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti Tartu ja Põlva reoveepuhastitest pärineva reovee, settevee ja aktiivmuda potentsiaali struviidi kristallisatsioonitehnoloogia rakendamiseks. Eesmärkide saavutamiseks uuriti fosfori leostumisvõimet aktiivmudast anaeroobse töötamise käigus ning saavutatavate fosfaatfosfori kontsentratsioonide järgi sobilikkust struviidina sadestamiseks, lisaks struviidi sadestamist nii setteveest kui ka anaeroobse töötamise läbinud reoveest ning selle fosforiärastus mõjutavaid tegureid.

Katsetes käigus selgus, et anaeroobse töötamise käigus aktiivmudast eralduva fosfori hulk on võrdelises seoses nii aja kui ka reovee keemiliste parameetritega, eelkõige KHT-ga. Seetõttu saab fosfori leostumist suurendada katse kestvuse pikendamise, reovee tüübi ja selle koguse muutmisega. Kolme tunni jooksul oli erinevate reovete ja nende vahetustega võimalik Tartu ja Põlva aktiivmudast välja leostada vastavalt 0,52% ja 0,65% fosforit. Suurim fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) kontsentratsioon saavutati Tartu aktiivmuda korral, mis kolme tunni möödudes oli 83,75 mg/l, mis loob head eeldused struviidi sadestamiseks. Ühe ööpäevaga oli väljaleostunud fosfori hulk Tartu aktiivmudast 1,53% ning fermenteeritud proovi korral 1,73% aktiivmuda kuivainest, mis on ligilähedane maksimaalsele teoreetilisele bioloogilise fosforiärastuse puhul saavutatavale fosfori sisaldusele aktiivmudas.

Struviidi sadestamisel oli kõige kõrgem fosforiärastus settevee korral (54,7%) ning tulemust parandas kristalliseerimistsentrite olemasolu (74,6%). Reovete korral olid fosforiärastused madalamad, mille võis tingida väiksem fosfaatfosfori kontsentratsioon. Fosforiärastust reoveest oli võimalik parandada filtreerimise ja pH tõstmisega, milleläbi fosforiärastus paranes vastavalt 12,4 ja 49,6 protsendipunkti.

Tulemustest järeldub, et nii Tartu kui ka Põlva aktiivmuda on sarnased fosfori leostumise poolest ning piisava aja ja KHT kontsentratsiooni korral on võimalik reoveesetest välja leostada peaaegu kogu fosfor. Struviidi sadestamise toimuvat fosforiärastust on võimalik parandada nii pH tõstmise, filtreerimise ja eelnevate kristallisatsioonitsentrite olemasoluga. Paremad fosforiärastused olid saavutatavad setteveega, mistõttu on sadestamisel alternatiiviks kasutada settevee ja reovee segu.

Summary

Biological phosphorus removal in wastewater treatment plant with struvite precipitation

Risto Riit

In this thesis, the potential of wastewater, sludge water from anaerobic methane fermentation tank and activated sludge from Tartu and Põlva wastewater treatment plants for the application of struvite crystallization technology was investigated. In order to achieve the goals, the leaching capacity of phosphorus from activated sludge during anaerobic treatment and its suitability for precipitation as struvite according to the achievable phosphate phosphorus concentrations were investigated, also struvite precipitation from sediment water as well as wastewater that has passed anaerobic treatment and factors affecting its phosphorus removal were studied.

The experiments showed that the amount of phosphorus released from the activated sludge during anaerobic treatment is positively correlated with the time and the chemical parameters of the effluent, primarily with the COD. Therefore, the leaching of phosphorus can be increased by extending the test period or by changing the type and the amount of wastewater. During three hours, with different wastewaters and their ratios it was possible to leach out accordingly 0,52% and 0,65% of phosphorus from the activated sludge of Tartu and Põlva. The highest concentration of phosphate phosphorus ($\text{PO}_4\text{-P}$) was reached in the case of activated sludge of Tartu, which after three hours was 83,75 mg/l, which creates a precondition for the precipitation of struvite. Within 24 hours, the amount of leached phosphorus from the activated sludge of Tartu was 1,53% and in the case of fermented sample it was 1,73% of the mass of dry matter of the activated sludge, which is close to the theoretical phosphorus content in the activated sludge.

The highest phosphorus removal during the process of struvite precipitation was achieved in the case of sediment water (54,7%) and the result was improved by the presence of crystallization centers (74,6%). Phosphorus removal was lower during the experiments which was carried out with different wastewaters, which may be caused by the lower phosphate phosphorus concentrations. Phosphorus removal from wastewater could be improved by filtration and raising the pH, which improved phosphorus removal efficiency respectively by 12,4 and 49,6 percentage points.

The results show that both Tartu and Põlva activated sludge are similar in terms of phosphorus leaching, and with sufficient time and COD concentration, it is possible to leach out almost all phosphorus from the activated sludge. Phosphorus removal during the struvite precipitation can be improved by raising the pH, filtering and the presence of crystallization centers. Higher phosphorus removal was achieved with sediment water, so during the precipitation process it is reasonable to use the mixture of the sediment water and wastewater to gain higher removals and more struvite.

Tänuavaldused

Soovin avaldada tänu oma juhendajale Taavo Tennole ja teistele, kes andsid käesoleva töö valmimisel oma panuse:

Anne Paaver,

Veiko Hein,

Aimar Kivirüüt.

Kasutatud kirjandus

- Acelas, N. Y., Flórez, E., & López, D. (2015). Phosphorus recovery through struvite precipitation from wastewater: Effect of the competitive ions. *Desalination and Water Treatment*, 54(9), 2468–2479.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.902337>
- Acevedo, B., Oehmen, A., Carvalho, G., Seco, A., Borrás, L., & Barat, R. (2012). Metabolic shift of polyphosphate-accumulating organisms with different levels of polyphosphate storage. *Water Research*, 46(6), 1889–1900.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.003>
- Bradford-Hartke, Z., Razmjou, A., & Gregory, L. (2021). Factors affecting phosphorus recovery as struvite: Effects of alternative magnesium sources. *Desalination*, 504, 114949. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114949>
- Cordell, D., Drangert, J.-O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19(2), 292–305.
<https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., & Smit, A. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747–758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.032>
- Damalerio, R. G., Belo, L. P., Orbecido, A. H., Pausta, C. M. J., Promentilla, M. A. B., Razon, L. F., Eusebio, R. C. P., Saroj, D., & Beltran, A. B. (2019). Phosphorus recovery from wastewater and sludge. *MATEC Web of Conferences*, 268, 06016.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/201926806016>
- Daneshgar, S., Callegari, A., Capodaglio, A. G., & Vaccari, D. (2018). The potential phosphorus crisis: Resource conservation and possible escape technologies: A review. *Resources*, 7(2), 37. <https://doi.org/10.3390/resources7020037>
- Ghosh, S., Lobanov, S., & Lo, V. K. (2019). An overview of technologies to recover phosphorus as struvite from wastewater: Advantages and shortcomings. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(19), 19063–19077.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-05378-6>
- González-Morales, C., Camargo-Valero, M. A., Molina-Pérez, 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.
<https://www.doi.org/10.17533/udea.redin.20190518>

- Hu, D., Zhang, C., & Zhang, Y. (2021). Comparison of different pretreatment methods on phosphorus release and recovery as struvite from excess sludge. *Environmental Technology*, 1–9. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1967459>
- Kato, K., Murotani, N., Matsufuji, H., Saitoh, M., & Tashiro, Y. (2006). Chemical removal and recovery of phosphorus from excess sludge in a sewage treatment plant. *Environmental Technology*, 27(5), 501–510. <https://doi.org/10.1080/09593332808618660>
- Krüger, O., & Adam, C. (2015). Recovery potential of German sewage sludge ash. *Waste Management*, 45, 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.025>
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Jefferson, B., & Parsons, S. A. (2007). Agglomeration of struvite crystals. *Water Research*, 41(2), 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.025>
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433–477. <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>
- Li, B., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, H. M., Munir, T., Wang, G. Q., & Young, B. R. (2019). Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design. *Science of the Total Environment*, 648, 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.166>
- Liu, X., Li, A., Ma, L., Jing, Z., Yang, J., Tang, Y., & Hu, B. (2020). A comparison on phosphorus release and struvite recovery from waste activated sludge by different treatment methods. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 148, 104878. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104878>
- Liu, X., Wen, G., Hu, Z., & Wang, J. (2018). Coupling effects of pH and Mg/P ratio on P recovery from anaerobic digester supernatant by struvite formation. *Journal of Cleaner Production*, 198, 633–641. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.073>
- Lopez-Vazquez, C. M., Oehmen, A., Hooijmans, C. M., Brdjanovic, D., Gijzen, H. J., Yuan, Z., & van Loosdrecht, M. C. (2009). Modeling the PAO–GAO competition: Effects of carbon source, pH and temperature. *Water Research*, 43(2), 450–462. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.032>
- Marti, N., Bouzas, A., Seco, A., & Ferrer, J. (2008). Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, 141(1–3), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.10.023>

- Nielsen, P. H., McIlroy, S. J., Albertsen, M., & Nierychlo, M. (2019). Re-evaluating the microbiology of the enhanced biological phosphorus removal process. *Current Opinion in Biotechnology*, *57*, 111–118.
<https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.03.008>
- Oehmen, A., Lemos, P. C., Carvalho, G., Yuan, Z., Keller, J., Blackall, L. L., & Reis, M. A. (2007). Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. *Water Research*, *41*(11), 2271–2300.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.030>
- Ong, Y. H., Chua, A. S. M., Fukushima, T., Ngoh, G. C., Shoji, T., & Michinaka, A. (2014). High-temperature EBPR process: The performance, analysis of PAOs and GAOs and the fine-scale population study of *Candidatus* “*Accumulibacter phosphatis*”. *Water Research*, *64*, 102–112.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.038>
- Panswad, T., Doungchai, A., & Anotai, J. (2003). Temperature effect on microbial community of enhanced biological phosphorus removal system. *Water Research*, *37*(2), 409–415. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00286-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00286-5)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.054>
- Petzet, S., Peplinski, B., & Cornel, P. (2012). On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water Research*, *46*(12), 3769–3780.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.068>
- Pratt, C., Parsons, S. A., Soares, A., & Martin, B. D. (2012). Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. *Current Opinion in Biotechnology*, *23*(6), 890–896.
<https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.07.003>
- Rahman, M. M., Salleh, M. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M., & Ra, C. S. (2014). Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization—A review. *Arabian Journal of Chemistry*, *7*(1), 139–155.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>
- Sena, M., Seib, M., Noguera, D. R., & Hicks, A. (2021). Environmental impacts of phosphorus recovery through struvite precipitation in wastewater treatment.

- Journal of Cleaner Production*, 280, 124222.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124222>
- Sengupta, S., Nawaz, T., & Beaudry, J. (2015). Nitrogen and phosphorus recovery from wastewater. *Current Pollution Reports*, 1(3), 155–166.
<https://doi.org/10.1007/s40726-015-0013-1>
- Shiba, N. C., & Ntuli, F. (2017). Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Management*, 60, 191–200.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.031>
- Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V., & Johnson, J. (2006). An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, 97(17), 2211–2216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.005>
- Stratful, I., Brett, S., Scrimshaw, M., & Lester, J. (1999). Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. *Environmental Technology*, 20(7), 681–695.
<https://doi.org/10.1080/09593332008616863>
- Sun, H., Mohammed, A. N., & Liu, Y. (2020). Phosphorus recovery from source-diverted blackwater through struvite precipitation. *Science of the Total Environment*, 743, 140747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140747>
- Talboys, P. J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J. R., Jones, D. L., & Withers, P. J. (2016). Struvite: A slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? *Plant and Soil*, 401(1), 109–123. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2747-3>
- Thistleton, J., Berry, T.-A., Pearce, P., & Parsons, S. (2002). Mechanisms of chemical phosphorus removal II: iron (III) salts. *Process Safety and Environmental Protection*, 80(5), 265–269.
<https://doi.org/10.1205/095758202762277623>
- Thistleton, J., Clark, T., Pearce, P., & Parsons, S. (2001). Mechanisms of chemical phosphorus removal: 1—Iron (II) salts. *Process Safety and Environmental Protection*, 79(6), 339–344.
<https://doi.org/10.1205/095758201753373104>
- Tomei, M. C., Stazi, V., Daneshgar, S., & Capodaglio, A. G. (2020). Holistic approach to phosphorus recovery from urban wastewater: Enhanced biological removal combined with precipitation. *Sustainability*, 12(2), 575.
<https://doi.org/10.3390/su12020575>

- Wang, J., Ye, X., Zhang, Z., Ye, Z.-L., & Chen, S. (2018). Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization. *Journal of Environmental Sciences*, *70*, 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.029>
- Wang, Y., Mou, J., Liu, X., & Chang, J. (2021). Phosphorus recovery from wastewater by struvite in response to initial nutrients concentration and nitrogen/phosphorus molar ratio. *Science of The Total Environment*, *789*, 147970. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147970>
- Wongphudphad, P., & Kemacheevakul, P. (2019). Development of phosphorus recovery reactor for enlargement of struvite crystals using seawater as the magnesium source. *Water Science and Technology*, *79*(7), 1376–1386. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.133>
- Xia, W.-J., Wang, H., Yu, L.-Q., Li, G.-F., Xiong, J.-R., Zhu, X.-Y., Wang, X.-C., Zhang, J.-R., Huang, B.-C., & Jin, R.-C. (2022). Coagulants put phosphate-accumulating organisms at a competitive disadvantage with glycogen-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal system. *Bioresource Technology*, *346*, 126658. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126658>
- Xu, H., He, P., Gu, W., Wang, G., & Shao, L. (2012). Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *Journal of Environmental Sciences*, *24*(8), 1533–1538. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60969-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60969-8)
- Ye, Z., Shen, Y., Ye, X., Zhang, Z., Chen, S., & Shi, J. (2014). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates. *Journal of Environmental Sciences*, *26*(5), 991–1000. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60536-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60536-7)
- Yuan, Z., Pratt, S., & Batstone, D. J. (2012). Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current Opinion in Biotechnology*, *23*(6), 878–883. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.08.001>
- Zeng, F., Zhao, Q., Jin, W., Liu, Y., Wang, K., & Lee, D.-J. (2018). Struvite precipitation from anaerobic sludge supernatant and mixed fresh/stale human urine. *Chemical Engineering Journal*, *344*, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.088>
- Zhang, H.-L., Fang, W., Wang, Y.-P., Sheng, G.-P., Zeng, R. J., Li, W.-W., & Yu, H.-Q. (2013). Phosphorus removal in an enhanced biological phosphorus removal process: Roles of extracellular polymeric substances. *Environmental Science & Technology*, *47*(20), 11482–11489. <https://doi.org/10.1021/es403227p>

Lisad



Lisa 1 - Struviidi sadestamisel tekkinud setted setteveest (vasakul) ning anaeroobse töötuse läbinud reoveest (paremal).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Risto Riiet,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Bioloogiline fosforiärastus reoveepuhastis koos struviidi sadestamisega“

mille juhendaja on Taavo Tenno,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **27.05.2025** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Risto Riiet
Tartus, 27.05.2022