

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Sander Hermet

**FOSFORI TAIMNE KÄTTESAADAVUS REOVEEST JA
REOVEESETTEST VALMISTATUD VÄETISELAADSETES
TOODETES**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: MSc Markus Raudkivi

Tartu 2021

Infoleht

Fosfori taimne kättesaadavus reoveest ja reoveesetest valmistatud väetiselaadsetes toodetes

Fosfori taimse kättesaadavuse hindamine on oluline aspekt iga väetisena kasutatava toote puhul. Kuna sekundaarse fosfori taaskasutamine reoveepuhastitest on väga paljulubav valdkond, annab taimse kättesaadavuse hindamine ka võimaluse omavahel võrrelda erinevaid taaskasutustehnoloogiaid ja nendega toodetud väetiselaadseid tooteid. Taimse kättesaadavuse hindamiseks rakendati antud töös 9 erinevat hindamismetoodikat ning analüüsiti fosfori kättesaadavust kokku 13 erinevast väetiselaadsest tootest. Puhtas vees lahustus kõikide toodete puhul vaid väike osakaal (1-9%) sisalduvast fosforist, mistõttu sobivad uuritud tooted pigem pikaajaliseks väetamiseks. Reoveesete tuhkaades sisalduv fosfor lahustus veidi paremini happelistes reagentides (Formic_P – 29%, Citric_P – 51%). Ka struviitidest vabanes rohkem fosforist happelises keskkonnas, kuid osakaalud olid tuhkaadest kõrgemad (Formic_P - 72%, Citric_P – 85%). Settekompostidest eraldati metoodikate üleselt kõige rohkem neis sisalduvast fosforist, eriti just neutraalsetes ja aluselistes lahustes (75-110%). Töö raames rakendatud metoodikad võimaldavad kaudselt hinnata fosfori taimset kättesaadavust, kuid järelduste kinnitamiseks on vajalikud kasvukatsed. Nende metoodikate edasine uurimine ja kohaldamine konkreetsetele tehnoloogiatele või jäätmeliikidele annab võimaluse usaldusväärsemalt hinnata väetiselaadsetes toodetes fosfori taimset kättesaadavust.

Märksõnad: fosfor, reovesi, reoveesete, taimne kättesaadavus, väetised

CERCS: P305 – Keskkonnakeemia

Abstract

Phosphorus bioavailability in waste products

Fertilizer bioavailability is an important characteristic of fertilizers. As reuse of phosphorus is gaining traction, bioavailability enables the comparison of different phosphorus recovery technologies as well as their potential for fertilizer production. 9 phosphorus extraction methods were implemented on 13 different waste products in order to assess the bioavailability of phosphorus. Water soluble fraction of phosphorus was low (1-9%), which negates the

possibility of using waste products as a quick solution for phosphorus deficit in agriculture. Sewage sludge ashes extracted more phosphorus in acidic conditions (Formic_P – 29%, Citric_P – 51%). Struvites also showed better results in acidic condition, however extracted phosphorus fractions were higher (Formic_P – 72%, Citric_P – 85%). Stabilized sewage sludge extracted the most phosphorus in general, particularly in neutral and alkaline condition (75-110%). Used extraction methods allow indirect assessment of bioavailability, although plant growth tests are necessary for confirmation. Further assessment of phosphorus extraction methods enables us to bridge the gap between bioavailability in fertilizers and waste products, as well as compare different phosphorus recovery technologies and their potential waste products.

Keywords: phosphorus, sewage, sewage sludge, bioavailability, fertilizers

CERCS: P305 – Environmental chemistry

Sisukord

Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade.....	6
1.1 Fosfor toitainena.....	6
1.2 Fosforväetised.....	6
1.3 Fosfor reovees.....	7
1.4 Fosfor reoveepuhastis	8
1.5 Fosfor reoveesettes	10
1.6 Fosfori taimne kättesaadavus.....	15
1.7 Taimse kättesaadavuse mõõtmine	18
2. Metoodika	20
2.1 Valim	20
2.2 Kasutatud metoodikad	24
3. Tulemusete analüüs ja arutelu.....	27
3.1 Kuivaine ja fosforisisaldus	27
3.2 Fosfori eraldamise metoodikad	29
3.3 Tehnoloogiate ja väetiselaadsete toodete võrdlus	38
3.4 Metoodikate võrdlus kasvukatsetega.....	40
Kokkuvõte	42
Summary	44
Kasutatud kirjandus.....	46

Sissejuhatus

Fosforil on oluline bioloogiline ja ökoloogiline roll. Taimed saavad oma elutegevuseks vajaliku fosfori mullast, milles sisalduv toitainete hulk ei pruugi olla piisav vajaliku taimekasvu tagamiseks. Üleväetamine on tänasel päeval põllumajanduses oluline probleem, põhjustades nii põhjavee reostumist kui veekogude eutrofeerumist. Samas on fosfor kriitilise tähtsusega ressurs, mida jätkusuutlikus ühiskonnas tuleb maksimaalselt taaskasutada.

Ringmajanduse poole liikumas maailmas on kõrgendatud tähelepanu all kõik jäätmevood, sealhulgas reovesi, mis on oluline energia ja toitainete kandja. Reoveepuhasti on muutumas taaskasutuskeskuseks ning eriline rõhk on just fosfori väärtustamisel reoveest ja reoveesetest nii innovaatiliste (struviit) kui traditsioonilisemate (settekompost) tehnoloogiatega.

Saadud väetiselaadsete toodete puhul on lisaks fosforisisaldusele väga oluline ka selle taimne kättesaadavus. Taaskasutatud toodetes on fosfor seotud erinevatesse kompleksidesse ning vabaneb nendest ajapikku, kindlatel pH ja temperatuuritingimustel. Selle fosfaatide vabanemise hindamiseks on kasutusel erinevad meetodid, mis võiksid potentsiaalselt näidata, kui suur osa väetises sisalduvast fosforist on aja jooksul taimedele omastatav. Kui tavapäraste väetiste puhul tuginetakse vastavate meetodikate valimisel aastakümnete pikkusele kogemusele, siis reoveest või reoveesetest toodetud väetiselaadsete toodete puhul on selline kogemus minimaalne ja selle määramine üleväetamise vältimiseks vajalik.

Käesolevas töös püstitati kaks eesmärki:

- võrrelda erinevate fosfori eraldamise meetodikate sobivust reoveest ja -settest valmistatud väetiselaadsete toodete taimse kättesaadavuse hindamiseks;
- anda hinnang vastavate toodete potentsiaalsele kasutusele väetisena.

Töö valimisse võeti nii otsekasutuseks mõeldud stabiliseeritud reoveesetted (humifitseeritud sete ja kompost), reoveesete tuhastamise jääkproduktid ning reoveest välja sadestatud struviidid. Stabiliseeritud reoveesetted koguti Eesti reoveepuhastitest, teised töös kasutatud tooted saadi Läänemere regiooni koostööpartneritelt.

Meetodikate valikul lähtuti Euroopa Liidu väetiste määruses välja toodud fosfori eraldamise meetoditest. Võimalusel kasutati meetodikate ja toodete hindamisel ka eelnevaid labori- ja välitingimustes läbiviidud uuringuid.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Fosfor toitainena

Fosfor on asendamatu makrotoitaineline kõigile elusorganismidele (Luyckx et al., 2020). Tegemist on keemilise elemendiga, mis sisaldub kõigis elu alustaladeks olevates ühendites: DNA, RNA, ATP (Deevey, 1970). Vaatamata fosfori olulisele rollile, esineb seda lito- ja hüdroksüüridis pigem vähe – mass järgi levikult vastavalt 11. ja 13. kohal (Schlesinger, 2005).

Põllumajanduses on fosfor limiteeriv toitaineline, mille tõttu on levinud fosfor- ja kompleksväetiste kasutus. Väetamisega võivad kaasnedes soovimatud keskkonnamõjud – üleliigne fosfor jõuab pinnavee abil jõgedesse, järvedesse ja teistesse veekogudesse ning mõjutab oluliselt sealsete ökosüsteemide tasakaalu (Smil, 2000). Hinnanguliselt jõuab ookeanidesse iga aasta 33 miljonit tonni fosforit, millest suurem osa settib põhja (Howarth et al., 1995). Pika aja jooksul kujunevad sellest välja uued fosforit sisaldavad settekiivid, kuid tegemist on miljonite aastate pikkuse protsessiga (White and Hammond, 2008). Ookeanipõhja sadestunud fosfori kaevandamine ei ole majanduslikult otstarbekas, mille tõttu ei saa seda arvestada allesjäänud fosforivarude hulka.

Kõige suuremat ökoloogilist mõju avaldab fosfor madalatele rannikumeredele ja mageveekogudele, põhjustades veetaimestiku ja vetikate kiiret kasvu (White and Hammond, 2008). Sellega võib kaasnedes vee üldise kvaliteedi langemine, mis toob kaasa muutused looduslikus koosluses, bioloogilise mitmekesisuse vähenemise, elupaikade kadumise ning ka võimalikud ohud inimtervisele (Schaum, 2018). Pikaajalise fosforireostuse korral võivad veekogud kinni kasvada ehk eutrofeeruda.

1.2 Fosforväetised

Fosforväetistes sisalduv fosfor pärineb peamiselt kaevandatud fosfaatmaagist, milles keskmine fosfori sisaldus on 6,5–17,9% (Luyckx et al., 2020). Fosfaatmaak on taastumatu loodusvara. Fosfaatmaagist kaevandatud fosforit loetakse primaarseks fosforiks (van Dijk et al., 2016). Sekundaarne fosfor on orgaaniliste materjalide koosseisus ringlev fosfor (elusloodus, loomsed jäätmel, reovesi) (van Dijk et al., 2016). 2018. aasta seisuga kaevandati maailmas 270 miljonit tonni fosfaatmaaki aastas (White and Hammond, 2008). Hinnanguliselt 90% kogu kaevandatud fosfaatmaagist kasutatakse põllumajanduses mineraalväetiste tootmiseks (Cisse and Mrabet, 2004). Fosfori nõudlus ja tootmine kasvab globaalselt keskmiselt 2% aastas (Food and

Agriculture Organization of the United Nations, 2019). Fosfaatmaak lisati 2014. aastal Euroopa Liidu kriitilise tähtsusega toorainete nimekirja oma majandusliku tähtsuse ja tarneriski tõttu – peamised Euroopa Liidu varustajad on Maroko, Hiina ja USA (Euroopa Komisjon, 2014; Luyckx et al., 2020). Koos Lõuna-Aafrika Vabariigi ja Jordaaniaga paikneb nendes viies riigis ligi 85% maailma fosfaatmaagi varudest (Schroder et al., 2010).

Erinevate allikate põhjal jätkub fosfaatkivimi varusid maailmas 100-400 aastaks, olenevalt hinnangutes kasutatud fosforivarude hulgast ja nõudluse kasvust (Cordell et al., 2009; Desmidt et al., 2015; Donatello et al., 2010). Kuigi varusid võib jätkuda mitmesajaks aastaks, muutub uute maardlate kasutuselevõtu ja kaevandamisega fosfori ja fosforvætiste hind kallimaks – tänaseks on ära kasutatud lihtsamini ligipäätavad fosforivarud ning uutes maardlates hinnatakse kõrgeks fosfaatmaagis leiduvate raskmetallide sisaldust (Roberts, 2014). Sellest tulenevalt võib oodata fosforvætiste ning ka toiduainete märgatavat hinnatõusu juba 2030-datel aastatel (Cordell et al., 2009).

Lisaks eutrofikatsioonile kaasnevad fosfaatkivimi kaevandamise ja fosforvætiste tootmisega mitmed teised keskkonnaprobleemid nagu näiteks põhjavee kvaliteedi vähenemine, pinnase erosioon ja fosforkipsi suuremahuline ladustamine (Schroder et al., 2010). Fosforkips on radioaktiivseid uraani ja tooriumi isotoope sisaldav jääde, mida tekib keskmiselt 5 tonni iga toodetud tonni fosforvætise kohta (Isherwood et al., 2002). Nagu varem mainitud, sisaldab fosfaatmaak mitmeid raskmetalle (kaadmium, mangaan), mis akumulatsioonid pöllumajandus- toodetes ning võivad jõuda inimeste toidulauale (Kratz et al., 2010; Roberts, 2014).

Loodusvarade efektiivne kasutus, negatiivsete keskkonnamõjude vähendamine ja piisava pöllumajandustoodangu kindlustamine tulevikus on olulised aspektid jätkusuutlikus ühiskonnas. Seetõttu on ainuõige lahendus läheneda ringmajanduslikult sekundaarsele fosforile ja leida võimalused selle ohutuks ja efektiivseks taaskasutuseks kas otse vätisena või toorainena fosforvætiste tootmisel (Euroopa Komisjon, 2019).

1.3 Fosfor reovees

Oluline osa (umbes 38%) sekundaarsest fosforist jõuab läbi inimeste toidulaua ja kodumajapidamiskemikaalide olmereovette (Raudkivi and Tenno, 2021). Hinnatakse, et arenenud riikides jõuab olmereovette keskmiselt 2,1 g fosforit päevas (Comber et al., 2013). Siiani on tegemist olnud ajas suureneva mahuga – varasemad uuringud hindavad seda kogust

1,2–1,8 g juurde (Cornel and Schaum, 2009; Smil, 2000). Reovette jõudva fosfori kogust mõjutavad kõige rohkem elanike toitumis- ja käitumisharjumused (Comber et al., 2013). Peamiselt jõuab fosfor reovette väljaheidete ja uriini (67%), pesu- ja hügieenivahendite (22%) ning toidujääkide ja muude allikate (11%) koostises (Tabel 1) (Comber et al., 2013). 2013. aasta seisuga on Euroopa Liidus fosforit sisaldavad pesuvahendid keelatud (Euroopa Parlament, 2003) ning ka fosfori doseerimine joogivette on pigem regionaalne nähtus ja ei kehti kõigi arenenud riikide kohta (Comber et al., 2013). Sellest tulenevalt on tänaseks päevaks peamine fosforisisend olmereovette väljaheidete, uriini ja toidujäägide.

Tabel 1. Hinnangulised fosfori sisendid Suurbritannia olmereovees, andmed pärinevad 2012. aastast (Comber et al., 2013)

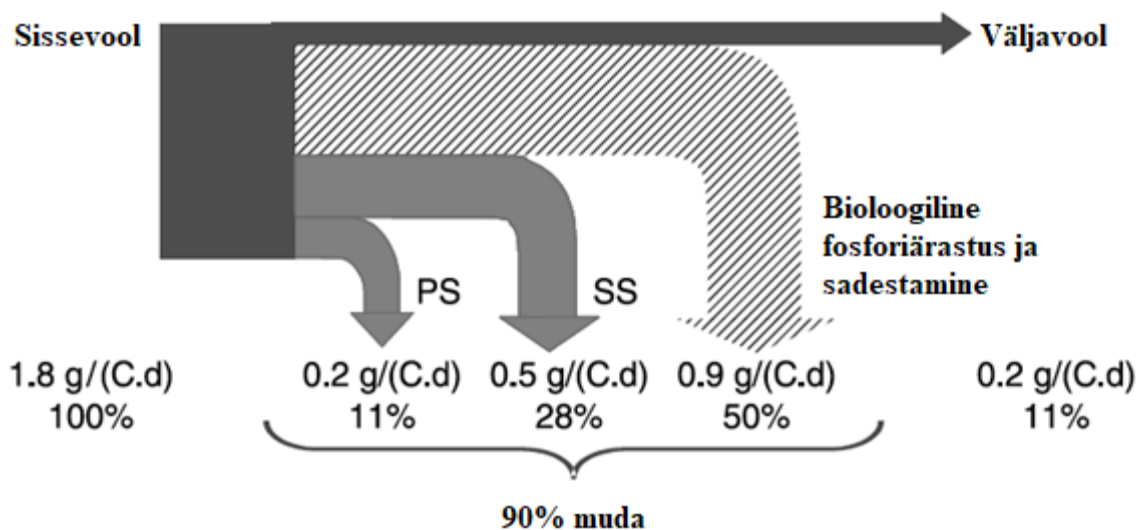
	Fosfori sisend reovette inimese kohta päevas [g P / (in * d)]	Osakaal
Väljaheidete ja uriin	1,41	67%
Pesu- ja hügieenivahendid	0,47	22%
Fosfori doseerimine joogivette	0,12	6%
Toidujäägid	0,10	5%
Kokku	2,1	

Ka näiteks toiduainetööstuste reovesi võib sisaldada kõrgemas koguses fosforit, kuid peamiselt suunatakse see olmereoveepuhastisse või käideldakse kohapeal sarnaste bioloogiliste meetoditega (Schipper et al., 2004). Rasketööstuste reovett üldjuhul otse olmereoveepuhastisesse ei suunata, kuid seda tüüpi tööstusreovees on tavaliselt ka fosforisisaldus väga väike. Seetõttu on ka hilisemas töös peamiselt keskendunud olmereoveepuhastis rakendatavatele fosfori eraldamise ja taaskasutamise meetoditele.

1.4 Fosfor reoveepuhastis

Reoveepuhastisse jõudva fosfori kontsentratsioon ja jaotus tuleneb puhastisse jõudva reovee päritolust. Fosfor esineb reovees nii orgaanilise kui anorgaanilise fosforina ning selle täpsem fraktsioneerimine on oluline reoveepuhastis planeerimise ja dimensioneerimise jaoks (Melcer, 2004). Lihtsustatult võib öelda, et reoveepuhastisse jõuab fosfor lahustunud kujul ja heljumina.

Keskmiselt 11% kogu reoveepuhastisse jõudvast fosforist eemaldatakse protsessist eelsetiti abil koos toormudaga (Joonis 1) (Cornel and Schaum, 2009), millest umbes 60% on anorgaanilisel ja 40% orgaanilisel kujul (Gu et al., 2011). Reoveepuhasti liigmudaga võetakse protsessist välja umbes 28% kogu fosforist (Cornel and Schaum, 2009). Kuigi suur osa fosforist eraldatakse reoveest tavapärase bioloogilise puhastuse käigus, on suuremates puhastites eraldi kasutusel bioloogiline või keemiline fosforiärastus. Kombineeritult võetakse liigmudaga või koos sinna sadestatud fosforit sisaldavate sooladega välja keskmiselt 78% fosforist (Cornel and Schaum, 2009). Ülejäänud 10% fosforist jõuab enamasti reoveepuhasti väljavoolu.



Joonis 1. Fosfori ainevood tüüpilises Saksamaa olmereoveepuhastis (PS – toormuda, SS – liigmuda, g/(C.d) – grammi inimese kohta päevas) (Cornel and Schaum, 2009)

Kuna Läänemere regioonis on suurematele reoveepuhastitele seatud eriti ranged fosfori väljavoolu piirnormid (HELCOM, 2007) kasutatakse vajadusel fosfori kontsentratsiooni vähendamiseks väljavoolus lisaetappe. Üheks võimalikuks meetodiks on heitvee järelfiltratsioon, mis suudab eraldada kuni 70% heitvees sisalduvast peenheljumist. Seeläbi suudetakse vähendada väljavoolus fosfori kontsentratsiooni 10-60%, sõltuvalt täpsemast fosfori jaotumisest heljumi ja lahustunud fraktsiooni vahel. Kokku suudetakse efektiivse puhastusprotsessiga toor- ja liigmutta siduda ligi 90% reoveega sisenevast fosforist.

Kuigi mitmed hetkel arendatavad tehnoloogiad üritavad fosforit eraldada ja sadestada ka otse reoveest ning muuta joonisel 3 toodud tavapära bilanssi, on tänasel päeval põhifookuses siiski fosfori taaskasutus reoveesetest.

1.5 Fosfor reoveesettes

Reoveesettes sisalduva fosfori taaskasutamiseks on mitmeid erinevaid viise. Ajalooliselt on kõige tavapärasem töödeldud reoveesette otsekasutus põllumajanduses. Otsekasutus põllumajanduses on aga aja jooksul hakanud vähenema seoses teadlikkuse tõusuga reoveesettes sisalduvatest raskmetallidest, mikroplastidest, ravimijääkidest ning teistest orgaanilistest mikrosaasteainetest (Donatello et al., 2010; Egle et al., 2016).

Reoveesette taaskasutamisega on võimalik katta oluline osa iga-aastasest Euroopa Liidu fosforivajadusest ning vähendada oluliselt primaarse fosfori importi. 2005. aasta seisuga imporditi Euroopa Liidus keskmiselt 4,7 g fosforit inimese kohta päevas (van Dijk et al., 2016). Kui reovette jõuab erinevate allikate kohaselt 1,2 - 2,1 g fosforit päevas (Comber et al., 2013; Cornel and Schaum, 2009; Smil, 2000), siis on teoreetiline potentsiaal taaskasutada reoveest kuni 45% kogu imporditavast fosforist. Euroopa Liidu reoveepuhastites tekkiv muda kogus on ajavahemikus 2009-2016 püsinud suhteliselt stabiilsena ja jäänud suurusjärku 6,3 miljonit tonni (kuivainet) aastas (Eurostat, 2021).

Fosfori utiliseerimiseks reoveest ja -settest on kasutusel üle 30 erineva meetodi ning jätkub pidev tehnoloogiaarendus (Egle et al., 2016). Settest või tuhandest suudetakse enamasti eraldada ligi 40-85% sisalduvast fosforist, vedelfaasis kasutatavate tehnoloogiate puhul on efektiivsus pigem 15-45% (Egle et al., 2016; Schaum, 2018). Seetõttu tuleb öelda, et praktiliselt oleks võimalik reoveest eraldatud fosforiga katta maksimaalselt 15-20% kogu imporditavast primaarsest fosforist ning sedagi väga suurte investeeringutega reoveepuhastite infrastruktuuri üle Euroopa.

Väga paljusid fosfori eraldamise tehnoloogiaid on uuritud vaid pilootskaalal ning nende majanduslik otstarbekus ei ole tõestatud (Egle et al., 2016). Mõned tehnoloogiad, näiteks fosfori väljakristalliseerimine struviidina, on jõudnud täismahus lahendusteni ning näidanud ka pikaajalist rakendatavust (Egle et al., 2016). Need tehnoloogiad on tänasel päeval ka juba turul müügil, kuid nende ostmise ja rakendamisega kaasneb suur risk – reovesi ja tingimused reoveepuhastis erinevad regioniti ning turuülene tehnoloogia tasuvus ei ole garanteeritud (Egle et al., 2016). Ka olemasolevate tehnoloogiate rakendamisel on vaja läbi viia põhjalik analüüs ja adapteerimine, lähtudes konkreetsest reoveest ja reoveepuhasti iseloomust (Ciešlik and Konieczka, 2017), mistõttu ei ole näiteks Eestis ega meie lähiriikides antud meetodeid veel kasutusele võetud.

Antud töö raames valitud 3 peamist suunda, mis Eesti kontekstis võiksid olla kõige levinumad fosfori reoveest taaskasutamise võimalused lähitulevikus (võrdlus toodud tabelis 2):

- töödeldud reoveesette otsekasutus;
- reoveesette tuhastamine ning selle kasutus;
- reoveest või -settest fosfori väljasadestamine.

Lisaks eelpool mainitud võimalustele on arenduses mitmeid teistel tehnoloogiatel põhinevaid meetodeid, näiteks erinevad sorptsiooniprotsessid, märg-keemiline eraldamine, märg-oksüdatsioon, vee superkriitiline oksüdatsioon ning termokeemilised, termoelektrilised ja metallurgilised protsessid (Egle et al., 2016; Raudkivi and Tenno, 2021; Schaum, 2018).

Tabel 2. Erinevad reoveesettele rakendatavad fosfori taaskasutamise tehnoloogiad ja nende võrdlus, modifitseeritud (Cieřlik and Konieczka, 2017)

Taas-kasutamise meetoodika	Tehno-loogiad	Puudused	Eelised	Olulisemad keskkonna-ohud
Reoveesette otsekasutus põllu-majanduses, haljastuses, rekultiveerimisel	- kompostimine - humifitseerimine - kuivatamine	- pikk stabiilseerimise aeg - keskkonnasaaste oht (ravimijäägid, mikroplastid) - limiteeritud kasutusvaldkond - tihti suur ruumivajadus	+ madalad investeerimiskulud + vähese sette koguse korral rakendatav kogu settele + madal energiakasutus	- aromaatsed süsivesinikud - raskmetallid - patogeenid - parasiidid
Reoveesette tuhastamine ning tuhast fosfori taaskasutamine	- tuhastamine - termokeemiline töötlus - happeline ekstraheerimine	- suurimad esialgsed investeerimiskulud - keskkonnasaaste oht - keeruline ja veel vähe arenenud tehnoloogia - rakendatav ainult suuremates puhastites - osa tuhast ladestatakse prügilatesse	+ potentsiaalne lisatulu toodete müügist + jäätmete ladustamisega vähenenud kulud + suuremahuline muda manageerimine + lõhnavaba	- raskmetallid
Reoveesetest ja setteveest fosfori sadestamine	Fosfori sadestamine erinevates vormides: - struviit; - vivianiit; - hüdroksiapatiit	- suured investeerimiskulud - väike keskkonnasaaste oht - kasutusvaldkond limiteeritud väetistele - reoveesete vajab edasist töötlemist	+ potentsiaalne lisatulu toodete müügist + ei sisalda raskmetalle + vähendab kaudselt puhasti halduskulusid (vähendab struviidi sadestumist) + võib kaasa tuua suurema lämmastikuärastuse (struviit)	- üksikud orgaanilised saasteained

1.5.1 Töödeldud reoveesette otsekasutus

Reoveesetet on võimalik kasutada põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel, kuid eelnevalt tuleb seda töödelda (stabiliseerida) (Tenno et al., 2020). Stabiliseerimise eesmärk on vähendada settes sisalduva orgaanilise aine sisaldust, muutes seda ohutumaks pinna- ja põhjaveele, mullale, taimedele, loomade ja inimeste tervisele (KeM, 2019). Stabiliseerimiseks on kasutusel aeroobne või anaeroobne käitlus (sh kompostimine), keemiline termiline töötlemine või mõni muu sobiv tehnoloogia (KeM, 2019).

Üheks levinumaks stabiliseerimise võtteks on reoveesette kompostimine, mille käigus toimub eelnevalt tahendatud settes orgaanilise aine lagundamine termiliselt. Kompostimisel lisatakse settele aeroobsete tingimuste tagamiseks ja sobiva koostise saavutamiseks tugiainet. Kompostimisega kaasnev temperatuuri tõus võimaldab lisaks stabiliseerimisele ka reoveesetet hügieniseerida ja lagundada vähesel määral raskemini lagunevaid orgaanilisi ühendeid (diklofenak). Reoveesetet on võimalik kompostida aun- ja reaktorkompostimisega (Tenno et al., 2020).

Aunkompostimine on Eestis kõige enam levinud reoveepuhasti settekäitluse tehnoloogia. Tegemist on välitingimustes reoveesette kompostimisega eraldi aunades. Aunkompostimisel kasutatakse tugiainena tavaliselt turvast, põhku või näiteks erinevat puitunud materjali (hakkpuit, puukoor, lehevaris) (Tenno et al., 2020). Kuna tegemist on ruumimahuka kompostimistehnoloogiaga, siis on vaja eraldi välja ehitada sobivate kalletega asfaltväljakud aunade mahutamiseks ja nõrgvee käitlemiseks. Samas on tegemist lihtsa tehnoloogiaga, mis on ka üheks laialdase leviku põhjuseks. Aunkompostimise suurimateks probleemideks Eesti tingimustes on protsessi jaoks vajaliku temperatuuri saavutamine talvistel ja sajastel perioodidel ning ebapiisava aunade segamise korral tekkiva haisu levik (Lemmiksoo et al., 2015).

Reaktorkompostimine on kinnises mahutis läbiviidav kompostimisprotsess, kus on võimalik tagada sarnased tingimused kogu settevoole, sest reaktorit ei mõjuta välistemperatuuri kõikumine ega sademed (Lemmiksoo et al., 2015). Seega on võimalik reaktorkompostimist efektiivselt rakendada aastaringselt. Eestis on enim levinud trummelreaktorid. Sarnaselt aunkompostimisega, on ka reaktorkompostimisel kasutusel tugiained, et reguleerida komposti struktuuri ja niiskusesisaldust. Kompostimise jaoks kasutatav reaktor vajab suuremat esialgset investeeringut ning professionaalset opereerimist, et saavutada soovitud tulemus, kuid võimaldab garanteerida stabiliseeritud reoveesette ühtlast kvaliteeti, mis on oluline reoveesette hilisemal sertifitseerimisel (Lemmiksoo et al., 2015; Tenno et al., 2020).

Lisaks aun- ja reaktorkompostimisele on võimalik reoveesette stabiliseerimiseks kasutada ka humifikatsiooniprotsessi, mille käigus tihendatud või tahendatud sete laotatakse maa-alale ning sellel külvatakse taimestik (Lemmiksoo et al., 2015). Humifitseerimisprotsess võtab tavaliselt aega 5-10 aastat, mille käigus saavutatakse kõrge toiteainesisaldusega stabiliseerunud ja humifitseeritud kasvupinnas (Barjenbruch and Kopplow, 2001). Ühtlasi võib väheneda hästi opereeritud humifitseerimisprotsessi käigus reoveesette ravimijääkide sisaldus ning võidakse saavutada ka sette hügieniseeritus (Kołęcka et al., 2019; Nielsen and Willoughby, 2005). Pikaajalise iseeneslikult toimiva protsessi tõttu on tegemist inimressurssi minimaalselt vajava tehnoloogiaga (Tenno et al., 2020), kuid vajab samas väga suurt pindala ning on rakendatav pigem väiksematele reoveesette kogustele (Lemmiksoo et al., 2015). Kasutusel on nii õhukese kihi humifikatsioon kui ka humifikatsioon settebasseinides. Õhukese kihi puhul on tegemist eelnevalt tahendatud reoveesette laotamisega (15-30 cm kihina) kõva kattega pinnasele, millele külvatakse koheselt peale taimestik ning jäetakse aastateks seisma. Humifikatsioonibasseinidesse lisatakse reoveesetet tsükliliselt, sealjuures on soovituslik selle jaoks kasutada eelnevalt tahendamata setet, et tagada humifitseerimisprotsessi tõhusus. Lisaks on basseinides opereerimise eeliseks veidi väiksem ruumivajadus, kuid kaasnevad kõrgemad esmased investeerimiskulud. Eestis on kasutusel nii humifitseerimisväljakuid kui ka -basseinid (Tenno et al., 2020).

Nõuetele vastavat kompostitud või humifitseeritud reoveesetet on Eestis lubatud kasutada põllumajandustoodete tootmiseks, lühikese raieringiga madalmetsa kasvatamiseks, kõrg- või madalhaljastuse rajamiseks või selle parandamiseks ja rekultiveerimisel rikutud maa-ala korrastamiseks, taaskasutamiseks või prügilate katmiseks (KeM, 2019). Stabiliseeritud reoveesette kasutamisel on vajalik hilisem seire, kuid võimalik on ka reoveesetest valmistatud toote sertifitseerimine (KeM, 2017), mis vähendab seirega kaasnevaid kulutusi ning lubab reoveesetest valmistatud toote laiemat kasutust ja müüki. Tänapäevaks ei ole ükski Eesti reoveepuhasti oma käideldud setet sertifitseerinud (Tenno et al., 2020).

1.5.2 Reoveesette tuhastamine

Reoveesette tuhk on potentsiaalne tooraine fosfori taaskasutamiseks kõrge fosforisisalduse tõttu (Luyckx et al., 2020). Reoveesette tuhastamine on välja toodud ka HELCOM 2017. aasta soovitustes reoveesette käitlemise kohta, kuid on rõhutatud, et settes sisalduv fosfor tuleb tuhastamisele eelnevalt või hiljem tuhast eraldada (HELCOM, 2017). Reoveesette tuhastamist

on mõistlik rakendada suuremates reoveepuhastites (vähemalt 200 000 inimekvivalenti) seoses esialgse investeeringu suuruse ning vajaliku muda kogusega (Ciešlik and Konieczka, 2017).

Reoveesette tuhastamise käigus põletatakse kogu settes sisalduv orgaaniline materjal (sh orgaanilised saasteained), mis vähendab reoveesette mahtu 70-90% (Schaum, 2018). Alles jäänud tuhas esineb fosfor peamiselt anorgaaniliste soolade koosseisus ja on suhteliselt kõrge sisaldusega (5-20%) (Ciešlik and Konieczka, 2017; Cornel and Schaum, 2009), olles võrreldav fosfaatmaagiga.

Reoveesette tuha fosfori taaskasutamine võib tähendada nii tuha otsekasutust väetisena, kui ka tuha ümbertöötlemist keerulisemate tehnoloogiatega, näiteks fosfori ekstraheerimine märgkeemilise töötlemisega või raskmetallide aurustamine termo- ja elektrokeemilise töötlemisega (Cornel and Schaum, 2009; Egle et al., 2016). Tuha otsekasutust piiravad tegurid on kõrge raskmetallide sisaldus ja fosfori madal taimne kättesaadavus (Egle et al., 2016). Fosfori ekstraheerimist võimaldavate tehnoloogiate suurimaks takistuseks on nende uudsus ning kõrge hind (Munir et al., 2019). Raskmetallide aurustamise puhul on tegemist reoveesette tuha kvaliteedi tõstmisega, vähendades raskmetallide kontsentratsioone (va nikkel ja kroom) ja tõstes fosfori taimset kättesaadavust, võimaldades seeläbi tuha otsekasutust (Adam et al., 2009; Ciešlik and Konieczka, 2017). Protsessi jaoks vajalike kõrgete temperatuuride saavutamiseks (900-1050°C) kaasnevad aga suured energiakulud ning üldjuhul ei ole nii toodetud fosfor turul konkurentsivõimeline (Havukainen et al., 2016).

Reoveesette tuhastamine on Euroopas laialt levinud tehnoloogia ja üldine suundumus on selle osakaalu suurendamisel reoveesette töötlemisel (Lemmiksoo et al., 2015). Reoveesette tuha fosfori ekstraheerimise tehnoloogiad on pidevas arendusjärgus ja leidnud ka rakendust pilootskaalal, kuid nende majanduslik otstarbekus on tõendatud ainult üksikutel juhtudel. Üldjuhul on piiravateks teguriteks tuha raskmetallide sisaldus, fosfori taimne kättesaadavus ning suur energiakulu.

1.5.3 Reoveest või -settest fosfori väljasadestamine

Fosfori väljasadestamine on reo- või setteveest fosforit sisaldavate soolade (struviit, vivianiit, hüdroksüapatiit) kristalliseerimine erinevate tehnoloogiate abil (Ciešlik and Konieczka, 2017). Erinevalt reoveesette tuhastamise tehnoloogiatest, on võimalik fosfori väljasadestamist edukalt rakendada ka väiksemates reoveepuhastites (Stumpf et al., 2008). Ka Eesti reoveepuhastites

oleks võimalik rakendada fosfori väljasadestamist. Majanduslikult kasulikum on väljasadestamist kasutada anaeroobse settekäitlusega puhastites, kuna tehnoloogia võimaldab ka kaudselt vähendada kääriti halduskulusid (Lemmiksoo et al., 2015). Fosforit on võimalik välja sadestada nii struviidi, hüdroksiapatiidi, kui ka vivianiidina, millest täismahus on kõige rohkem rakendatud struviidi kristalliseerimist (Raudkivi and Tenno, 2021). Selle tõttu keskendutakse antud töös peamiselt struviidi (magneesium-ammoonium-fosfaat ehk MAP) sadestamisele.

Struviit on siiani olnud anaeroobse käitluse hooldusprobleemiks, sest see kristalliseerub torustike ja seadmete sisepindadele ning põhjustab ummistusi ja rikkeid (Lemmiksoo et al., 2015). Tehnoloogiana on struviidi sadestamine sihipäraselt rakendatav ainult reoveepuhastites, kus kasutatakse tõhustatud bioloogilist fosforiärastust (Raudkivi and Tenno, 2021). Kristalliseerimise eelduseks on reovees või reoveesettes kõrge pH ja piisav magneesiumi-, ammooniumi- ning fosforisisaldus (Doyle and Parsons, 2002). Üldjuhul toimub fosfori väljasadestamine eraldi reaktoris, kuhu suunatakse näiteks anaeroobse settekäitluse settevesi või järelsetiti liigmuda (Raudkivi and Tenno, 2021). Sobivate tingimuste saavutamiseks tõstetakse reaktoris pH-d ning doseeritakse magneesiumsoola (Hallas et al., 2019). Tänapäeval on kaks kõige küpsemat struviidi väljasadestamise tehnoloogiat Pearl® (Ostara) ja AirPrex® (CNP – Technology Water and Biosolids), mis on suutnud näidata ka majanduslikku tasuvust mõne aasta jooksul (Raudkivi and Tenno, 2021).

Struviidi väljasadestamine on uuenduslik tehnoloogia, mille potentsiaal fosfori taaskasutamiseks on väga suur. Selle laialdast kasutust piirab peamiselt tehnilise lahenduse keerukus ning kõrge investeerimis- ja opereerimiskulu. Keeruline on enne tehnoloogia rakendamist prognoosida, kas tehnoloogia on konkreetse reoveepuhasti puhul majanduslikult tasuv, sest struviidi sadestamise efektiivsus sõltub suuresti reovee koostisest ja reoveepuhasti ülesehitusest.

1.6 Fosfori taimne kättesaadavus

Fosfori taaskasutamisel reoveepuhastist on üheks oluliseks osaks kasutatav tehnoloogia ja selle efektiivsus. Teine, vähemalt sama oluline aspekt, on saadud toote kvaliteet, sealhulgas selle puhtus (saasteainete sisaldus) ja bioloogiline kasutatavus (fosfori vorm). Bioloogilise kasutatavuse jaoks on kasutusel termin „taimne kättesaadavus“ (inglise keeles *bioavailability*),

mis kirjeldab, kui palju väetises sisalduvast fosforist suudavad taimed oma juurte kaudu elutegevuse tarbeks omastada (Comerford, 2005).

Taimekasvu põllumajanduses ei limiteeri mitte ainult fosfori sisaldus mullas, vaid bioloogiliselt aktiivse ja kättesaadava fosfori osakaal (White and Hammond, 2008). Selle peamiseks põhjuseks on taimejuurte ja mükoriisa võimekus omandada fosforit peamiselt ainult ortofosfaadi kujul (Schachtman et al., 1998; Smith et al., 2003), mida mullas leidub väikestes kontsentratsioonides seoses anorgaaniliste fosforisoolade madala lahustuvusega (Barber, 1995).

Taimne kättesaadavus mullas on mõjutatud füüsikalistest ja keemilistest reaktsioonidest nagu sorptsioon, sadestumine ja lahustumine ning ka bioloogilistest protsessidest nagu fosfori immobilisatsioon (taimede ja mikroorganismide poolt omastamine) või orgaanilise aine mineralisatsioon (lagunemine) (White and Hammond, 2008).

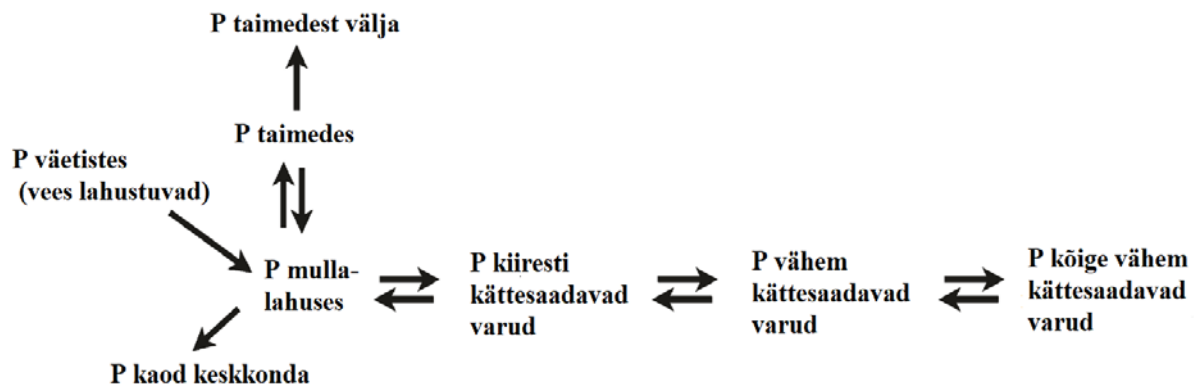
Mullas võib fosfor esineda (White and Hammond, 2008):

- vabade fosfaatidena mullalahuses;
- mobiilse fosfaadina, mis on seotud mullaosakestega (eriti savidega);
- mittelahustuvate anorgaaniliste sooladena (kaltsiumfosfaadid aluselistes ja alumiinium- või raudfosfaadid happelistes muldades);
- keeruliste orgaaniliste ühenditena mulla orgaanilises materjalis;
- mullaelustiku biomassis.

Eelmainitud fosfori fraktsioonide tasakaalude ja kontsentratsioonide muutumise kiirused on väga erinevad (Barber, 1995; Mengel, 1997) ning mõjutatud taimekasvust, väetistes sisalduvatest kaasühenditest, mulla fosforisisaldusest, mullastruktuurist, mulla orgaanilise aine sisaldusest ja mineraloogiast, mulla pH-st (fosfaatide kättesaadavus on suurim pH 6,5–7,5 vahel), mulla temperatuurist ja niiskusest ning mullas olevatest mikroorganismidest (Ågren, 2006; Bould, 1975; Chapin et al., 1986; Vance et al., 2003). Joonisel 2 on välja toodud lihtsustatud fosforiringlus mullas.

Fosfori omastamise käigus tekivad mullas taimejuurte ümber tsoonid, kus on vähe taimede jaoks kättesaadavat fosforit, mis taastuvad difusiooni ja mineralisatsiooni kaudu väga aeglaselt (Hinsinger et al., 2005). Seetõttu on väetamise puhul oluline, et fosfor oleks võimeline vees lahustunud kujul liikuma, et fosfori ümberpaigutumine mullas toimuks efektiivsemalt.

Paremast liikuvusest tingituna on ka näiteks fosfori sidumine veekogudes oluliselt kiirem, millest tulenebki veekogude kõrge tundlikkus fosforireostusele (White and Hammond, 2008).



Joonis 2. Mullakeskkonnas esinevad fosforivarud, kiiresti kättesaadavad fosfori varud loetakse mullalahuse hulka, modifitseeritud (Syers et al., 2008)

99% looduslikult esinev fosfor on fosfaatsel kujul (anorgaanilised fosfaadid või orgaanilised fosfaatestrid) ning kõrge laengutiheduse tõttu reageerib kergesti laetud pindade ja katioonidega (White and Hammond, 2008). Orgaanilistes fosfori vormides on kõrge laengutihedus varjatud, mille tõttu seondumine teiste ühenditega on madalam ning mobiilsus mullas oluliselt parem (White and Hammond, 2008). Enamasti moodustab orgaaniline fosfor mullas ligikaudu 30-65% kogu mulla fosforisisaldusest, mõnel juhul isegi kuni 90% (Harrison, 1987). Suur osa orgaanilisest fosforist on aga fikseeritud mullaorgaanikas, vähendades oluliselt selle liikuvust (White and Hammond, 2008). Mullaorgaanikast vabaneb orgaanilist fosforit mulda aeglase mineralisatsiooni käigus.

Enamik mullast fosfori taimse kättesaadavuse hindamise meetodikatest keskenduvad fosfori keemilisele lahustumisele erinevates keskkondades, kuid vähesed neist kirjeldavad otseselt fosfori sidumist taimedes (White and Hammond, 2008). Mullatestid tuginevad aastatepikkusele põllumajanduslikule katsetamisele ja väetiste testimisele ning võimaldavad anda regressioon-analüüsiga hinnangu, kui suur osa fosforist võiks olla taimedele kättesaadav (White and Hammond, 2008). Selline lähenemisviis ei ole universaalselt rakendatav erinevatele taime-liikidele ja mullatüüpidele ning ei toimi üldse, kui uuritakse mitmeaastaseid eluskoosluseid või looduslikke ökosüsteeme (White and Hammond, 2008). Selliste koosluste puhul toimub öko-süsteemi piires pidev fosforivarude täiendamine, mis on ajas väga muutuv, ning taimedele kättesaadava fosfori hindamine pigem kontseptsioon kui mõõdetav suurus (White and Hammond, 2008).

1.7 Taimse kättesaadavuse mõõtmine

Mullalahuses ja mullas kiiresti kättesaadavate varude hulgas sisalduvat fosforit mõõdetakse rutiinse mullaanalüüsiga, mille puhul on kasutusel erinevad meetodid. Kõige levinumad meetodikad kasutavad erinevaid reagente mullalahuse analüüsimiseks (Olsen, Bray-1, Mehlich, Morgan, CAL) (Kamprath and Watson, 1980). Kuigi antud meetodid eraldavad pigem kergesti kättesaadava fosfori, siis lahustunud fosfori kogus erineb meetodite vahel suuresti ning ei anna konkreetseid ja võrreldavaid tulemusi (White and Hammond, 2008). Tihti on taimse kättesaadavuse meetodika valimisel kõige olulisem eeldatav mullatüüp, sest kindlad meetodikad sobivad just konkreetsete mullatüüpide lahustunud fosfori hindamiseks (White and Hammond, 2008).

Väetiste puhul on oluline teada nende põllumajanduslikku efektiivsust, mille alusel on võimalik reguleerida ja planeerida väetamist. Reoveest või reoveesetest toodetud väetiste puhul on tegemist suhtelise põllumajandusliku efektiivsusega (SPE), mis võrdleb jäätmetest toodetud väetise tõhusust tavapäraste väetistega (Brod et al., 2015). SPE tulemuste hindamisel tuleb eristada fosfori kohest ja hilisemat kättesaadavust taimedele - kas mõõdetud fosfori fraktsioon on kiiresti kättesaadavate (omandatakse taimede poolt koheselt) või vähem kättesaadavate varude hulgas (omandatakse kasvuhooaja vältel) (Kratz et al., 2010; Ylivainio et al., 2008). Kõige usaldusväärsemad meetodid SPE määramiseks on kasvukatsed, mis on liiga aeganõudvad ja kulukad, et neid kasutada standardprotseduurina (Brod et al., 2015). Teine variant on ekstraheerida väetises sisalduv fosfor erinevate keemiliste lahuste abil, mis annab esmase ülevaate väetise efektiivsusest (Kratz et al., 2010). Sellised fosfori ekstraheerimise meetodid kattuvad mingil määral eelmainitud mullatestidega, sest eesmärk on sama, kuid uuritavaks objektiks on väetis, mitte muld.

Enim levinud meetodikad tulenevad Saksamaa väetistele kohaldatud määrusest ja Euroopa Parlamendi ja Nõukogu määrusest väetiste kohta (Düngemittelverordnung, 2009; Euroopa Parlament, 2003). Lisaks on erinevates teadusartiklites eelmainitud määruste meetodikaid edasi arendatud või regiooniti kohandatud. Näiteks on Norras kasutusel AL_P meetodika, mis seisneb väetise lahustamises ammooniumlaktaadi ja atsetüülhappega, kuid meetodika usaldusväärsus ei kohaldu universaalselt kõigile jäätmetest toodetud väetistele (Brod et al., 2014; Egnér et al., 1960). Näiteks kaltsiumkloriidi (CaCl_2) ja penteethappega (DTPA) lahustamisel on saavutatud usaldusväärsed tulemused kompostis sisalduva taimedele kättesaadava fosfori määramisega (Alt et al., 1994). Tuhastatud produktidest on suudetud

usaldusväärset hinnata fosfori taimset kättesaadavust 2% sipelg- ja sidrunhappega (Wang et al., 2012). Kuna jäätmetest toodetud väetistes sisalduv fosfor võib esineda ka erinevate soolade koosseisus ning sõltuda lahustumisel keskkonna pH-st, on soovituslik taimse kättesaadavuse hindamisel võtta arvesse ka mulla pH, kus väetist kasutatakse (Brod et al., 2015; Lindsay, 1979).

Jäätmetest toodetud väetise fosfori taimne kättesaadavus konkreetses keskkonnas sõltub paljudest muutujatest: mullas toimuvatest keemilistest ja füüsikalistest reaktsioonidest, selle pH-st ja fosforivarudest, jäätmeliigist ja väetise tootmistehnoloogiast, fosforisisaldusest ja fosfori esinemisviisist. Ka jäätmetest toodetud väetise puhul on vajalik suhtelise põllumajandusliku efektiivsuse hindamine – kui tavapäraste väetiste puhul tugineb rakendatavate meetodite valik pikaajalisele kogemusele ja arvukatele uuringutele, siis jäätmetest toodetud väetiste puhul ei ole seda veel piisavalt tehtud. Kuna Euroopa Liit liigub väga tugevalt ringmajandusliku süsteemi poole, on sekundaarse fosfori kasutuselevõtt põllumajanduses väga olulise tähtsusega. Seetõttu on väga kõrge väärtusega sarnaste meetodikate hindamine ja rakendamine just ka erinevatest jäätmetest toodetud väetiste ja väetiselaadsete toodete osas.

2. Metoodika

2.1 Valim

Magistritöö raames uuriti 13 erinevat reoveest või reoveesetest valmistatud väetiselaadset toodet, mille koondinfo on toodud tabelis 3:

- 7 stabiliseeritud reoveesetet;
- 2 reoveesette tuhka;
- 4 reoveesetest väljasadestatud struviiti.

Tabel 3. Reoveest ja reoveesetest valmistatud väetiselaadsete toodete koondinfo

Reovee-puhasti	Väetis	Tehnoloogia	RVP suurus [IE]	Tootmis-aasta	Muu info
RVP A1	Reoveesette kompost	Anaeroobne käitlus, aunkompostimine	120 000	2021	6 kuu vanune kompost
RVP A2	Reoveesette kompost	Sama, mis RVP A1, segatud liivaga 1:1	120 000	2019	2 aasta vanune kompost
RVP B	Reoveesette kompost	Aunkompostimine	11 000	2020	3 kuu vanune kompost
RVP C	Reoveesette kompost	Trummelkompostimine	16 000	2020	2 aasta vanune kompost
RVP D	Reoveesette kompost	Trummelkompostimine	3 000	2019	1 aasta vanune kompost
RVP E	Stabiliseeritud sete	Humifitseerimine (kõvakattega pind)	4 800	2018	3-4 aasta vanune sete
RVP F	Kuivatatud sete	Reoveesette kuivatamine	177 000	2017	Suunatakse tuhastamisele
RVP G	Tuhk	Tuhastamine	742 000	2019	Suunatakse väetiste tootmisele
RVP H	Tuhk	Tuhastamine	386 500	2019	Ladustatakse prügilas
MAP Gifhorn	Struviit	Märg-keemiline happeline eraldamine	50 000	2008	Anaeroobsest reoveesetest
MAP Stuttgart	Struviit	Märg-keemiline happeline eraldamine	8 000	2008	Anaeroobsest reoveesetest
Seaborne	Struviit	Märg-keemiline happeline eraldamine	50 000	2008	Anaeroobsest reoveesetest
Phosphogreen™	Phosphocare® (struviit)	Märg-keemiline happeline eraldamine	84 000	2020	Anaeroobsest reoveesetest ja liigmudast

Valimi koostamisel arvestati, et erinevad Eestis kasutusel olevad reoveesette stabiliseerimistehnoloogiad oleksid esindatud. Kuna Euroopa Liidus nähakse otsekasutust settes sisalduvate raskmetallide, orgaaniliste mikrosaaainete ja mikroplastide tõttu problemaatilisena, on töösse valitud ka teised potentsiaalsed fosfori taaskasutust võimaldavad tehnoloogiad (tuhk ja struviit). Sarnased tehnoloogiad on tulevikus potentsiaalselt rakendatavad mitmes Eesti reoveepuhastis. Lisaks on reoveesette tuhkade ja väljasadestatud struviidi kohta võimalik kirjandusest leida varasemaid uuringutulemusi, andes sobiva lähtepinna erinevate väetiselaadsete toodete taimse kättesaadavuse võrdlemiseks.

2.1.1 Kompostid

Reoveepuhasti A (edaspidi RVP A) on dimensioneeritud suurusele 120 000 inimekvivalenti (IE). RVP A puhul stabiliseeritakse kogu tekkinud reoveesete anaeroobses käitluses ja järelkompostimises aunades, sealjuures 80% stabiliseeritud settest kasutatakse põllumajanduses ja 10% haljastuses. 2015. aasta seisuga tekkis RVP A-s reoveesetet keskmiselt 26,5 m³/d. Hinnanguliselt on reoveesettekomposti kuivaine sisaldus 21%. RVP A kasutab aunkompostimisel tugianena peamiselt turvast, kuid on teinud ka katseid hilisemalt komposti liivaga segada. Antud töös on kasutatud kahte RVP A komposti (A1 ja A2), millest üks on 6 kuu vanune valmiskompost ja teine on liivaga 1:1 suhtes segatud valmiskompost (Lemmiksoo et al., 2015; OÜ aqua consult baltic, 2015).

Reoveepuhasti B (edaspidi RVP B) suurus on 11 000 IE (Tenno et al., 2020). RVP B tekib setet hinnanguliselt 2,1 m³/d, sealjuures saavutatakse kompost 23% kuivainesisaldusega. Reoveesette stabiliseerimiseks kasutatakse aunkompostimist ja 2015. aasta seisuga sette otsekasutus puudus. RVP B aunkompostimisele tuuakse lisaks teiste lähedal asuvate reoveepuhastite tihendatud ja tahendatud setteid. Aunkompostimisel kasutatakse tugianena põhku (eelnevalt purustamata) ja tavaliselt 1:1 suhtes kompostiga. Aktiivne kompostimisperiood kestab umbes 3 kuud, pärast mida suunatakse sete järelvalmimisele (OÜ aqua consult baltic, 2015; Tenno et al., 2020).

Reoveepuhasti C (edaspidi RVP C) on suurusega 16 000 IE, kus tekib 2015. aasta seisuga keskmiselt 7 m³ reoveesetet päevas. Sette stabiliseerimine toimub täies mahus reaktorikompostimisel (trummelreaktor), sealjuures on reaktori kogumaht 130 m³ ja aktiivne maht 65 m³. RVP C kasutab reaktorkompostimisel tugianena põhku. Keskmiselt kestab reaktor-

kompostimine kokku 7 päeva, pärast mida suunatakse stabiliseeritud reoveesete kompostimisväljakule aunadesse järelvalmimisele. Järelvalmimisprotsess võib aega võtta 1-2 aastat. Reoveesete lõplik kuivainesisaldus on 18%. Kogu stabiliseeritud sete leiab otsekasutust haljastuses (OÜ aqua consult baltic, 2015; Tenno et al., 2020).

Reoveepuhasti D (edaspidi RVP D) on projekteeritud suurusega 3 000 IE. Sette stabiliseerimiseks on samuti kasutusel trummelkompostimine. Kasutatava reaktori kogumaht on 75 m³ ja aktiivne maht umbes pool sellest. Reaktoris viibib kompost 21 päeva ning järelvalmimine võtab aega 2-12 kuud. Enamus valminud reoveesetest läheb põllumajandusesse ja väike osa haljastusse otsekasutamiseks. Tugiainena on kasutusel põhk ja haljastusjätmed (Tenno et al., 2020).

Reoveepuhasti E (edaspidi RVP E) on antud töös ainuke reoveepuhasti, kus on reoveesete stabiliseerimiseks kasutusel humifitseerimisväljakuid. Reoveepuhasti jõudlus on 4 800 IE ja aastas tekib reoveesetet keskmiselt 200-400 m³. Sete laotatakse väljakutele 25-35 cm paksuse kihina, mis omakorda taimestatakse (kasutatakse raiheina ja põldkaera). Settekiht jäetakse üheks aastaks tahenema, pärast mida viiakse sete järelvalmimisele. Humifitseerimisel ei kasutata tugiainet. 2015. aasta seisuga kuhjati kõik tekkinud sete reoveepuhasti territooriumile (Lemmiksoo et al., 2015; OÜ aqua consult baltic, 2015; Tenno et al., 2020).

2.1.2 Tuhad

Reoveepuhasti G (edaspidi RVP G) on valimis kõige suurem reoveepuhasti – 742 000 IE. Antud reoveepuhastis on kasutusel 4 anaeroobset kääritit metaani tootmiseks ja reoveesete stabiliseerimiseks. Pärast kääriteid liigub sete läbi dekantertsentrifuugi kuivatusse ning edasi põletusse. Sette tuhastamine toimub 850°C juures. Tuhastamisele suunatakse keskmiselt 50 00 tonni reoveesetet aastas (Cieślik and Konieczka, 2017). Tuhka kasutatakse osaliselt fosfaatkivimi aseainena fosforvætiste tootmisel ning osa ladestatakse prügilas. Tuhastamine võeti kasutusele RVP G-s 2013. aastal. Enne seda kasutati 80% reoveesetest prügilate rekultiveerimisel ja 17% läks kompostimisele (Saur Neptun Gdańsk S.A, 2017).

Reoveepuhasti H (edaspidi RVP H) on suurusega 386 500 IE ning kasutab samuti reoveesete töötlemiseks tuhastamist. Reoveepuhastil on 2 anaeroobset kääritit, pärast mida reoveesete tahendatakse lintfilterpressi abil ja kuivatatakse. Sete tuhastatakse 900°C juures. RVP H võtab vastu ka teiste lähedal asuvate reoveepuhastite kuivatatud reoveesetet, antud töös on selleks

reoveepuhasti F (edaspidi RVP F). 2018. aastal põletati RVP H kokku 4 800 tonni kuivatatud reoveesetet, millest RVP F panustas 600 tonni. Põletusjäätina tekkis kokku 2018. aastal 1400 tonni tuhka ja räbu. Reoveepuhasti tuhk ladustatakse suuremas jaos prügilatesse (Kiper et al., 2019).

RVP F tuhamisele suunatud kuivatatud sette kuivaine sisaldus on suurusjärgus 90-92% (Kiper et al., 2019). Kuna kuivatatud sete sarnaneb pigem stabiliseeritud kui tuhamatud settega, on edaspidises töös RVP F tulemused käsitletud koos stabiliseeritud setetega.

2.1.3 Fosfori sadestamine

Kuna fosfori sadestamise puhul on oluline tehnoloogia, on tabelis 3 välja toodud tehnoloogia, mitte puhasti nimetus ja tehnoloogia piloot- või täismahulise rakenduse suurus (IE). Gifhorn, Stuttgart ja Seaborne sadestavad struviiti välja anaeroobse käärیتی setteveest. Kasutatakse märgkeemilist happelist eraldamist, mille käigus ekstraheeritakse väävelhappega (kõige soodsam variant) biomassi seotud fosfor. Tehnoloogiad erinevad omavahel peamiselt eeltötluse ja raskmetallide eraldamise meetodite poolest, kus Gifhorn'i protsessis tehakse seda sulfiidisooladega (lisatakse naatriumsulfiidi), Stuttgart'i protsessis kasutatakse selleks sidrunhapet ning Seaborne puhul toimub raskmetallide eraldamine gaasilises faasis sulfiidhappega. Teine osa tehnoloogiast hõlmab magneesiumhüdroksiidi (Gifhorn ja Seaborne) või magneesiumoksiidi (Stuttgart) lisamist protsessi ja pH tõstmist, mis põhjustab struviidi väljasadestamist. Nii Gifhorn'i kui Stuttgart'i protsessiga suudetakse fosforit ekstraheerida veidi üle 45% puhastisse sisenevast fosforist. Saadud toode sisaldab ligikaudu 27-28% fosforoksiidi. Seaborne protsessi kohta pole täpsemad andmed kättesaadavad (Meyer et al., 2019; Müller et al., 2011; P-Rex, 2015).

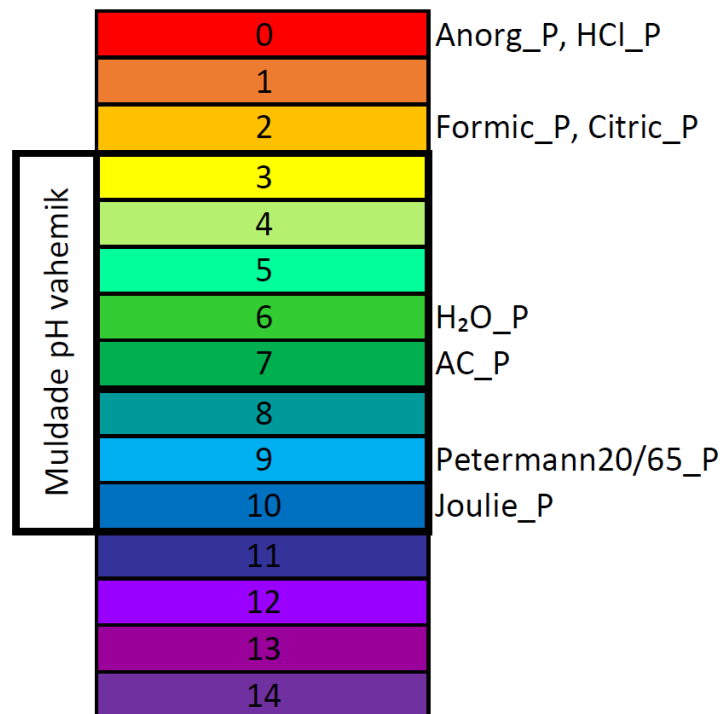
Phosphogreen™ erineb eelnevatest tehnoloogiatest selle tõttu, et lisaks anaeroobse käärیتی setteveele on võimalik protsessi lisada liigmuda. Protsessi efektiivsus jääb hinnanguliselt 40-60% juurde. Soovituslik on kasutada antud tehnoloogiat vähemalt 40 000 IE suurustes reoveepuhastites. Struviidi sadestamiseks kasutatakse magneesiumkloriidi ja raskmetallide eraldamiseks raud(II)kloriidi. Valmistoodet on hinnanguliselt 12,6% fosforisisaldusega. Saadud toode on mitmes riigis sertifitseeritud ja ka näiteks Hollandis ja Indias turult vabalt kättesaadav Phosphocare® väetisena. Antud töös kasutatud Phosphocare® toode on pärit Aarhushi reoveepuhastist, kus toodetakse 300 kg struviiti päevas. Phosphogreen™ tehnoloogia majanduslik

tasuvus on hinnanguliselt 7 aastat (olenevalt reoveepuhasti suurusest) (Aarhusvand, 2014; Balslev, 2018; Pedrazzi, 2018).

2.2 Kasutatud meetodikad

Väetiste fosfori taimse kättesaadavuse mõõtmiseks rakendatud meetodikad valiti tuginedes varasemasele teaduskirjandusele ja Euroopa Parlamendi ja Nõukogu 2003. aasta määrusele väetiste kohta. Fosfori ekstraheerimise meetodikate kirjeldused on toodud tabelis 4.

Maailmas esinevate muldade üldine pH vahemik ning töös kasutatud meetodikate vastavad pH väärtused on esitatud joonisel 3.



Joonis 3. Maailma muldade ja kasutatud meetodikate lahuste pH väärtused (Slessarev et al., 2016)

Tabel 4. Fosfori eraldamise meetodikate lühikirjeldus, meetodikad pärinevad (Christiansen et al., 2020; Euroopa Parlament, 2003)

Metoodika lühend	Reagent või lahus	Lahuse pH	Aeg [h]	Proovi kaal[g]	Reagendi maht[ml]	Katse lühikirjeldus	Viide
HCl_P	HCl (0,5 M)	0,3	1	0,1	50	0,1 g väetisele lisati 50 ml 0,5 M HCl ja loksutati 1 h orbitaaloksutil, pärast loksutamist neutraliseeriti 0,25 ml 2M NaOH ja 0,875 ml veega	Christiansen et al., 2020
Formic_P	2% sipelghape	1,9	0,5	0,5	50	0,5 g väetisele lisati 50 ml 2% sipelghapet ja loksutati orbitaaloksutil 30 min	EL 3.1.2
Citric_P	2% sidrunhape	2,1	0,5	0,4	40	0,4 g väetisele lisati 40 ml 2% sidrunhapet ja loksutati orbitaaloksutil 30 min	EL 3.1.3
H ₂ O_P	Deioniseeritud vesi	5,5	0,5	0,5	50	0,5 g väetisele lisati 45 ml MilliQ vett ja loksutati 30 min, orbitaaloksutil, pärast loksutamist täideti katsuti mahumärgini (50 ml)	EL 3.1.6
AC_P	Ammoonium-tsitraat	7,0	1	0,5	50	0,5 g väetisele lisati 50 ml lahust 100 ml kolbi, proovi segati magnetsegajaga pliidil 65°C juures 1 h ja täideti MilliQ veega mahumärgini	EL 3.1.4
Petermann20°C_P	Leeliseline ammoonium-tsitraat	9,2	2	0,5	50	0,5 g väetisele lisati 50 ml lahust ja loksutati orbitaaloksutil 2 h	EL 3.1.5.2
Petermann65°C_P	Leeliseline ammoonium-tsitraat	9,2	1,5	0,2	40	0,2 g väetisele lisati 40 ml lahust 100 ml kolbi, proov asetati 65°C veevanni ja loksutati 30 min iga 5 min tagant ja 1 h iga 10 min tagant, kolb täideti MilliQ veega mahumärgini	EL 3.1.5.1
Joulie_P	Leeliseline ammoonium-tsitraat	10,0	3+3	0,2	20	0,2 g väetist kaaluti uhmrise ja lisati kokku 20 ml lahust 5 ml doosidega, iga 5 ml lisamisel märghõõruti proovi ja dekanteeriti vedelik katsutisse, uhmer ja uhmrinui pesti MilliQ veega katsutisse, loksutati orbitaaloksutil 3 h, jäeti samadesse tingimustesse seisma 15 h ja loksutati uuesti 3 h, katsuti täideti mahumärgini	EL 3.1.5.3
Anorg_P	H ₂ SO ₄ (96%) HNO ₃ (60%)	0,1	1 h	0,5	100	0,5 g väetist kaaluti keeduklaasi, lisati 3 ml MilliQ vett ja segati kuni väetis oli suspendeerunud, lisati 4 ml HNO ₃ ja 6 ml H ₂ SO ₄ , klaasi sisu aeti keema 30 minutiks, lisati 30 ml MilliQ vett ja keedeti veel 15 min, keeduklaasi sisu pesti 100 ml kolbi ja täideti mahumärgini	EL 3.1.1

Ekstraheerimiskatsed ja analüüsid toimusid Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnankeemia õppetooli keskkonnaanalüüsi ja reovee laborites. Kuivaine sisaldus määrati vastavalt Eesti standardimis- ja akrediteerimiskeskuse metoodikale EVS-EN 12880, 2001. Kõik uuritavad tooted uhmerdati homogeensuse saavutamiseks. Kõikidest uuritud toodetest määrati tahkes aines sisalduv fosfor ja lahustamiskatsete järgselt lahuse üldfosfori sisaldus vastavalt Eesti standardimis- ja akrediteerimiskeskuse metoodikale EVS-EN ISO 6878, 2004. Üldfosfori määramisel kasutati spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800. Ekstraheerimislahuste pH määrati Evikon pH Meter E6115 pH-meetriga. Kõikide ekstraheerimiskatsete loksutamine toimus 50 ml plastikkatsutites orbitaalloksutil VWR STD 3500 kiirusel 400 rpm ja hilisemal tsentrifuugimisel kasutati Beckman Coulter Allegra X-15R kiirusel 3900 rpm ja kestvusega 5 min. Termostateerimist vajavate metoodikate jaoks kasutati ka vesivanni ja pliit-magnetsegajat Heidolph MR Hei-Tec.

Töö raames kasutati ka varasemalt Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnankeemia õppetooli keskkonnaanalüüsi ja reovee laborites mõõdetud andmeid. Kõik fosfori eraldamise metoodikad teostati kolmes paralleelis. Mõõtmistulemuste veaks on loetud kolme paralleeli standardhälve. Töö tulemuste analüüsiks kasutati programmi MS Excel.

3. Tulemusete analüüs ja arutelu

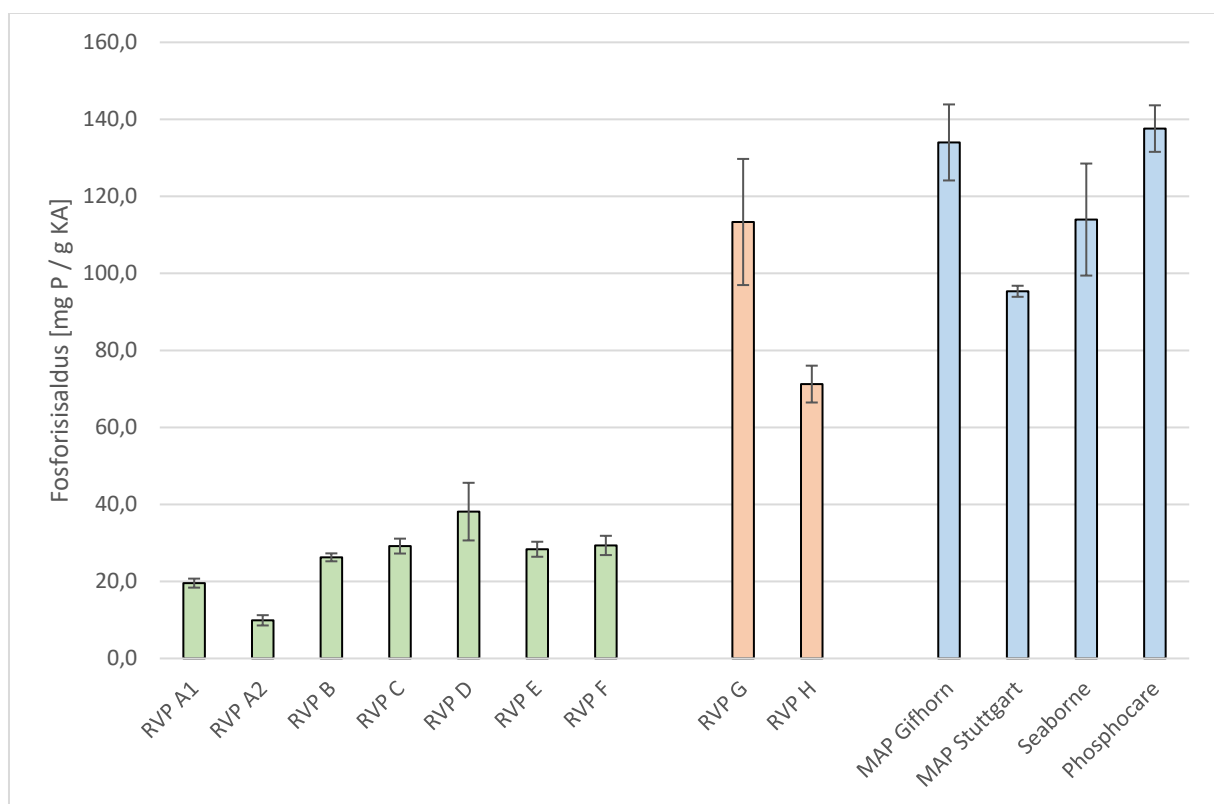
3.1 Kuivaine ja fosforisisaldus

Uuritud väetiselaadsete toodete kuivaine ja fosforisisaldus on esitatud tabelis 5. Stabiliseeritud reoveesette kuivaine sisaldus jäi vahemikku 23-53%, kuivatatud muda ja struviidid ei sisaldanud põhimõtteliselt üldse vett. Analüüsitud kompostide kuivaine sisaldused vastasid suuremalt jaolt kirjanduses välja toodud sisaldustele. Tuhkade kuivaine sisaldused on võetud tinglikult 100%, kuigi laboris õhuga kokkupuute tõttu sisaldasid proovid vähesel määral niiskust (RVP G tuha kuivaine sisaldus oli 99,8%).

Tabel 5. Uuritud toodete fosfori- ja kuivainesisaldus

	Tahkes aines sisalduv P [mg P / g KA]	Kuivaine
RVP A1 (aunkompost)	20	25%
RVP A2 (aunkompost 1:1 liivaga)	10	48%
RVP B (aunkompost)	26	53%
RVP C (trummelkompost)	29	25%
RVP D (trummelkompost)	38	36%
RVP E (humifitseerimine)	28	23%
RVP H (kuivatatud muda)	29	96%
RVP F (tuhk)	113	100%
RVP G (tuhk)	71	100%
MAP Gifhorn (struviit)	134	99%
MAP Stuttgart (struviit)	95	99%
Seaborne (struviit)	114	97%
Phosphocare® (struviit)	138	98%

Toodetes sisalduv fosfor on eraldi esitatud ka joonisel 4. Selgelt suurima fosforisisaldusega olid kõik struviidid (9-14%) ning ka RVP F tuhk (11%). Struviitides sisalduv fosfor jäi samasse suurusjärku tehnoloogiate kirjelduses näidatud sisaldustega. Kõikide stabiliseeritud reoveesetete fosforisisaldus jäi 1-4% juurde, sealhulgas ka RVP H kuivatatud muda. Võrdlusena on Pinnekamp et al., 2011 mõõtnud struviitide fosforisisalduseks MAP Gifhorn 17%, MAP Stuttgart 16% ja Seaborne 14%, mis olid 3-4% võrra suuremad kui antud töös. Erinevused tahkest ainest fosfori määramisel võivad tuleneda kasutatud meetodikate erinevusest, sest Pinnekamp et al., 2011 uuringus lähtuti Saksamaa põllumajandusinstituudi meetodikatest (VDLUFA, 1995).



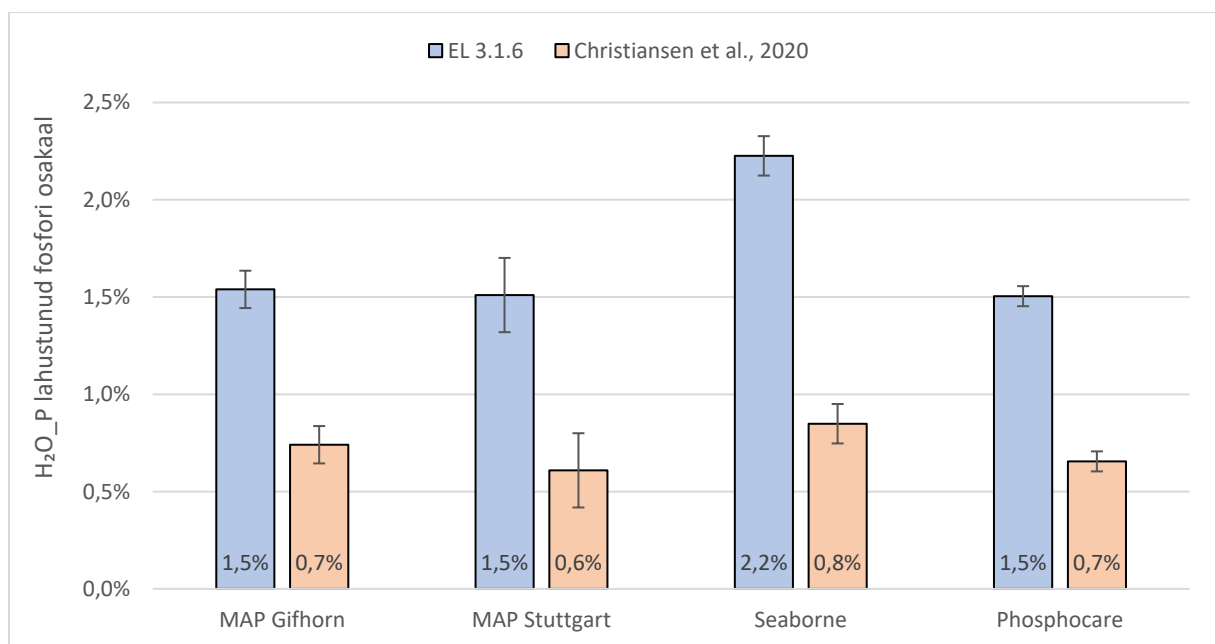
Joonis 4. Uuritud toodete fosforisisaldus (ühikud toodud kuivaine kohta)

3.2 Fosfori eraldamise meetodikad

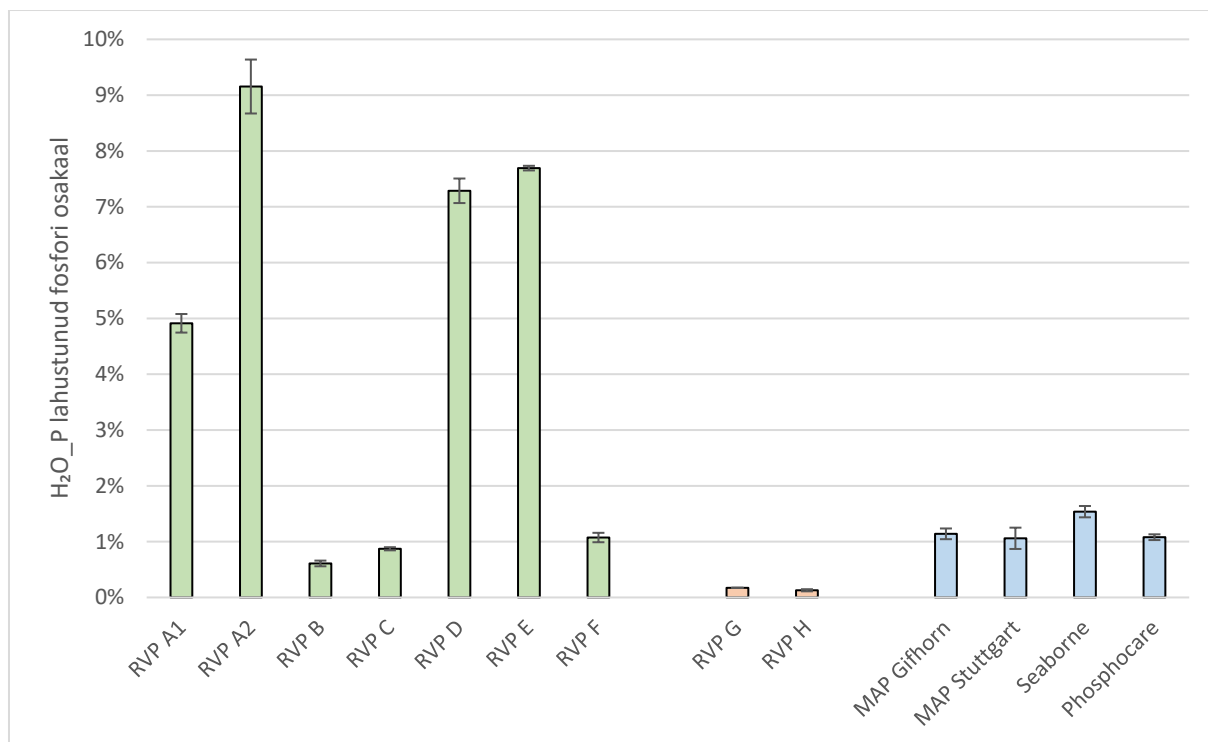
3.2.1 H₂O_P

Vees lahustamine ilma lisanduvate kemikaalideta on kõige lihtsam fosfori lahustamise meetodika, mida rakendatakse kõikidele fosforväetistele (Euroopa Parlament, 2003). Vees lahustunud fosfori osakaal on kasutatud meetodikate lõikes kõige madalam kõikide toodete puhul.

Antud meetodikat rakendati kahel erineval viisil, nii EL 3.1.6 meetodika kui ka Christiansen et al., 2020 kasutatud meetodika järgi. Mõlema puhul oli tegemist uuritava proovi loksutamisel deioniseeritud veega, kuid Christiansen et al., 2020 meetodika puhul intubeeriti väetis 1 ml veega 24 tunniks eesmärgiga väetise esmast hüdrofoobsust vähendada. Antud võrdlus on kujutatud joonisel 5. Kuna vees lahustuva fosfori osakaal on väga väike kõikide mõõdetud proovide puhul, siis kahe meetodika erinevust on raske hinnata. Kuigi Christiansen et al., 2020 meetodika puhul on proovid kauem veega kokkupuutes, on nendes sisalduva fosfori lahustuvus väiksem kui EL 3.1.6 meetodika puhul. Tegemist ei saanud olla ka mõõtmisveega, sest mõlemaid meetodikaid kontrolliti kahel erineval mõõtmisel. Kuna Euroopa Liidu meetodika oli lühema katse kestvusega, otsustati kasutada just seda ka teiste väetiselaadsete toodete fosfori vees lahustuvuse hindamiseks (Joonis 6).



Joonis 5. EL 3.1.6 ja Christiansen et al vees lahustunud fosfori osakaalude erinevused.



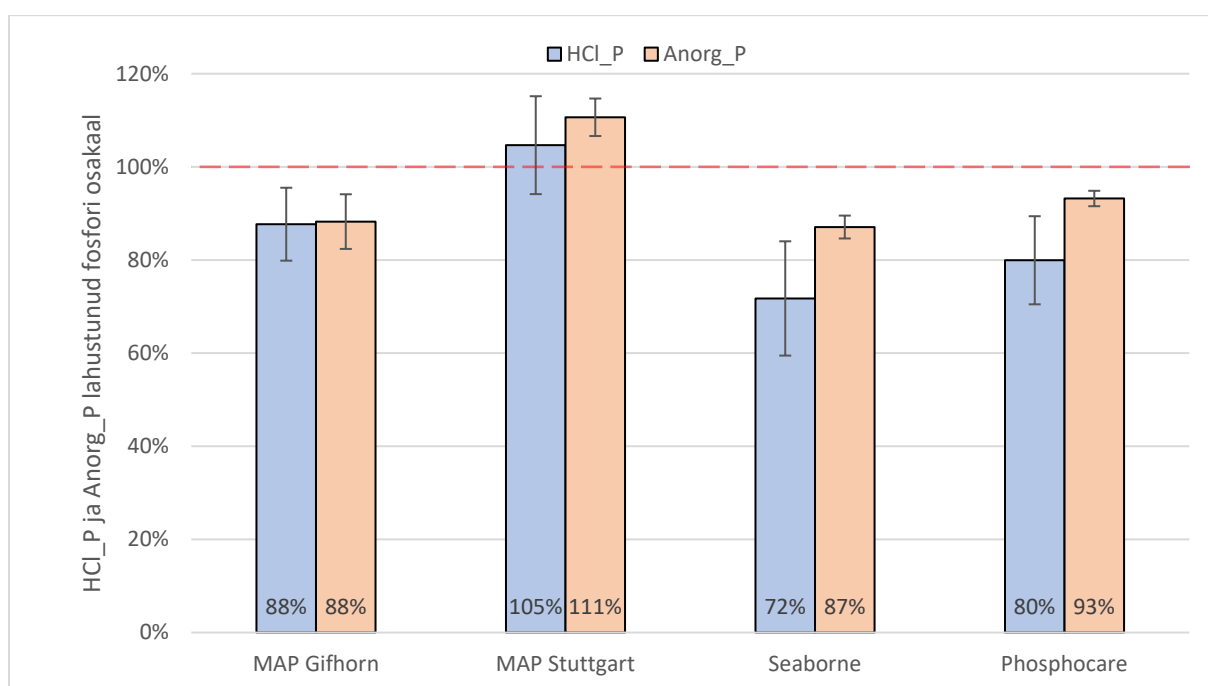
Joonis 6. Vees lahustunud fosfori osakaalu tahkes aines sisalduvast fosforist

Üldiselt olid kõikide uuritud toodete tulemused vees väga madalad, kuid näiteks RVP A1, A2, D ja E stabiliseeritud reoveesetest lahustus vette mitme protsendi võrra rohkem kui teistest toodetest. Selline erinevus võib tuleneda kompostimisperioodi pikkusest ning efektiivsusest. Pikema aja jooksul võib toimuda osaline fosfori mineralisatsioon, mis võib suurendada selle liikuvust ning seeläbi ka kõrgemat kättesaadavust taimedele.

Üldiselt on sarnased tulemused on saanud ka Pinnekamp et al., 2011 (struviidid 1%) ja Christiansen et al., 2020 (struviit 8%, töödeldud reoveesete 1-9% ja tuhk 5%). Madal fosfori lahustuvus vees võib tähendada seda, et looduskeskkonda jõuab fosfor aeglaselt, mistõttu ei sobi uuritud väetiselaadsed tooted lühiajaliseks fosforidefitsiidi parandamiseks (Pinnekamp et al., 2011). Suure tõenäosusega hakkab fosfor järk-järgult keskkonda lahustuma, kui taimed tarbivad kergesti kättesaadavates varudes oleva fosfori mullast ära (Möller et al., 2018). Võrreldes teistega võiksid RVP A, D ja E kompostid sobida rohkem ka lühiajaliseks mulla fosforisisalduse tõstmiseks.

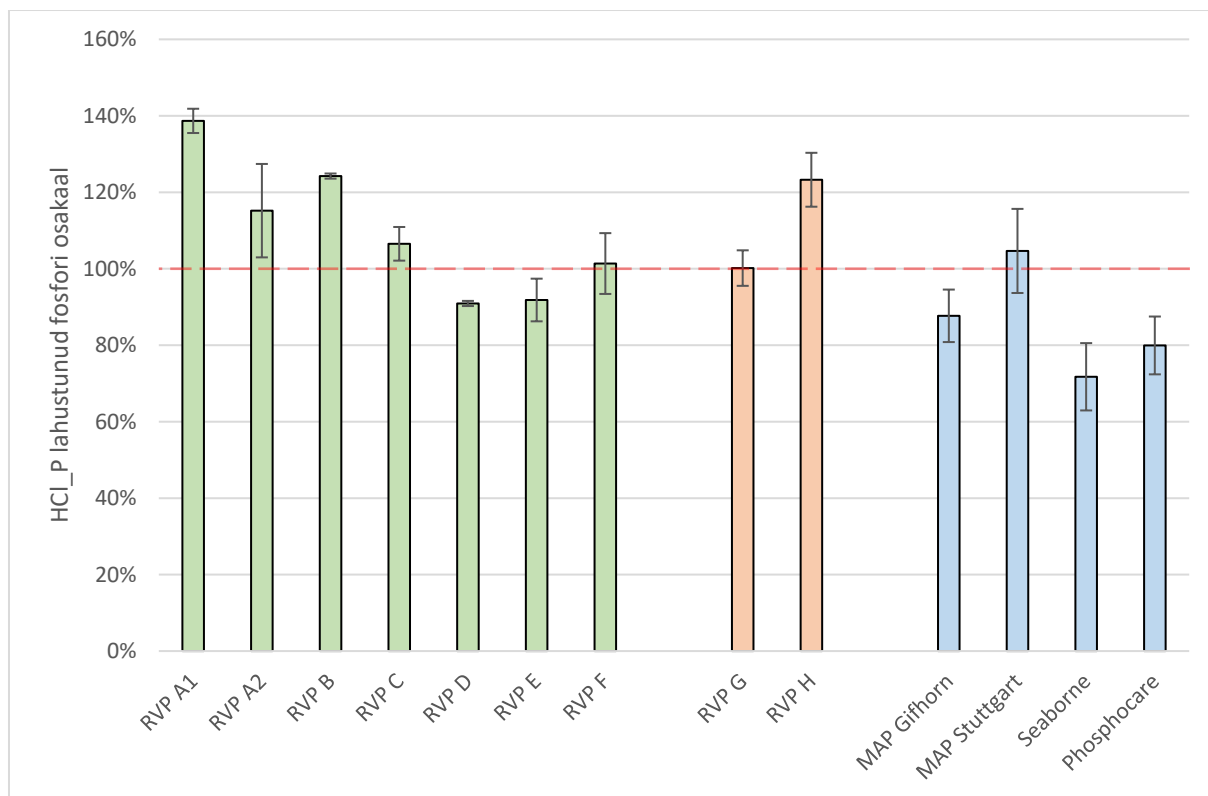
3.2.2 HCl_P ja Anorg_P

HCl_P põhineb suuresti Bray-1 mullatestil, kus kasutatakse 0,025 M HCl ja 0,12 M NH₄F lahust ning on soovitatud kasutada pigem neutraalsetes või happelistes muldades (Bray and Kurtz, 1945). Anorgaanilistes hapetes fosfori eraldamise meetodika (Anorg_P) pärineb Euroopa Parlamendi ja Nõukogu väetiste määrusest ning seda kasutatakse kõikide ühte põhitoitelementi sisaldavate anorgaaniliste väetiste hindamisel (Euroopa Parlament, 2003). Kuna meetodid iseloomustavad sarnast pH vahemikku, teostati nende vahel ka võrdlus (Joonis 7), et hinnata, kas HCl_P oluliselt lihtsama, kiirema ja odavama meetodika kasutus on antud töö kontekstis õigustatud või mitte.



Joonis 7. Struviitidest eraldatud fosfori osakaalude võrdlus väävel- ja lämmastikhappe meetodi (Anorg_P) ning vesinikkloriidhappe meetodi (HCl_P) vahel

Üldiselt näitasid struviitidega tehtud katsed mõlema meetodikaga sarnaseid tulemusi, kuid läbivalt oli Anorg_P meetodikaga saavutatud lahustatud fosfori sisaldused veidi kõrgemad ning meetodika standardhälve oli oluliselt madalam. Võrreldes teiste allikatega, saavutati läbivalt kõrgemad tulemused - Pinnekamp et al., 2011 hindas MAP Gifhorn Anorg_P osakaaluks 70%, MAP Stuttgart 75% ja Seaborne 90%. Üldiselt kuna ühe katse tegemine oli HCl_P meetodil katsetehniliselt oluliselt lihtsam ning tulemused võrreldavad, jätkati antud töös just HCl_P meetodiga. Teiste väetiselaadsete toodetega tehtud eralduskatsed on esitatud joonisel 8.



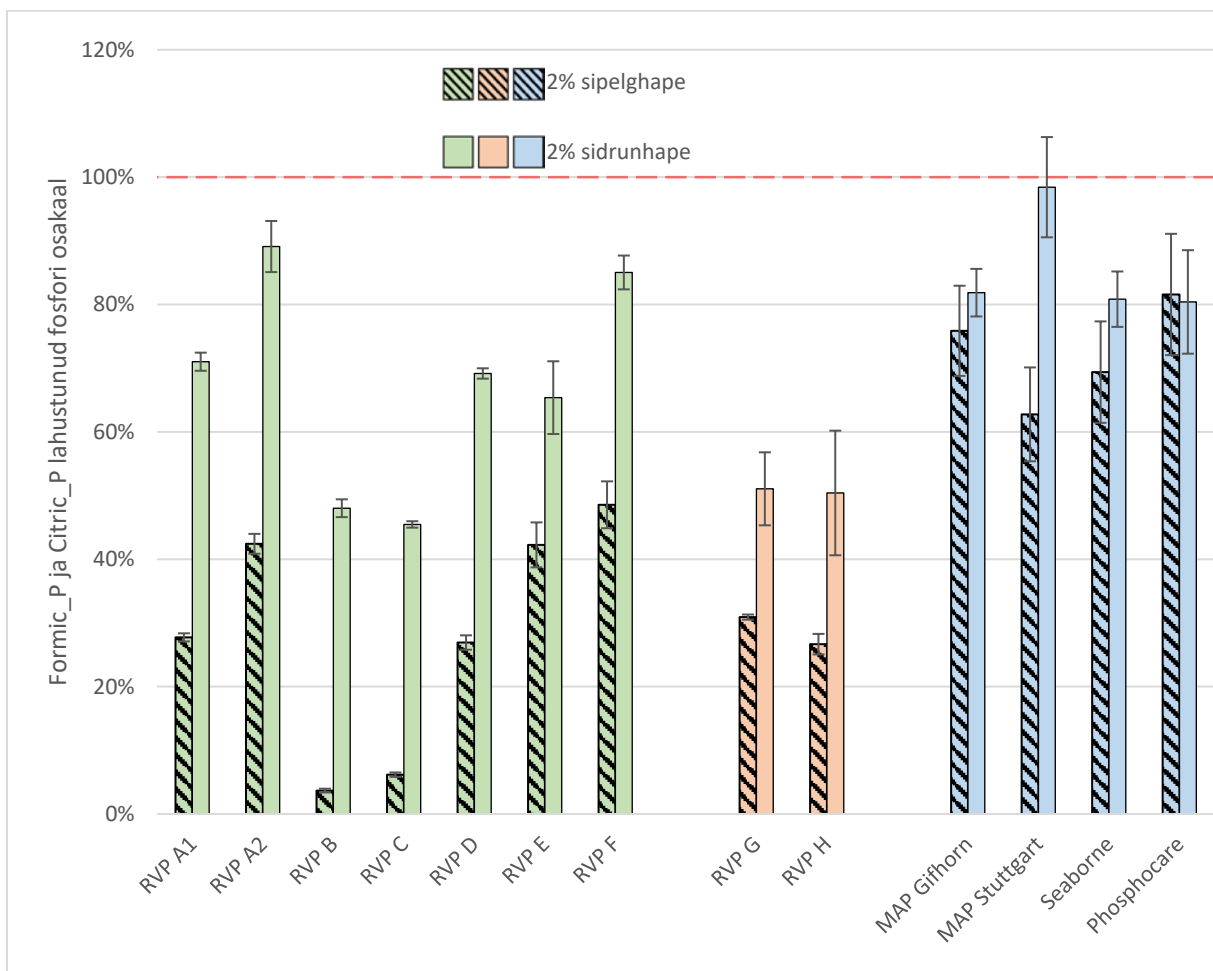
Joonis 8. 0,5M vesinikkloriidis lahustunud fosfori osakaal

Kuna tegemist on kõige happelisemas keskkonnas teostatud meetodikaga, siis on ka eraldatud fosfori osakaalud väga kõrged. Tugev hape suudab kompostides ja tuhas sisalduvad fosforiühendid mineraliseerida piisaval määral, mille tõttu on võimalik neid üldfosfori määramisel mõõta. Üle 100% tulemused saavutatakse osade väetiselaadsete toodete puhul tõenäoliselt selle tõttu, et fosforisisaldus tootes on ebahütlane; lisaks võib osa fosforist olla seotud keerulisematesse kompleksühenditesse, mida kasutatud mõõtmismetoodika (EVS-EN ISO 6878, 2004) ei suutnud täielikult oksüdeerida. Struviitide puhul ei tuvastatud 100% kõrgemaid tulemusi, seega võib struviitides sisalduv fosfor esineda sellisel kujul, mis on kasutatud määramismetoodikaga täielikult mõõdetav.

Üldiselt on näha, et 0,5M tugev hape suudab kõikides uuritud väetiselaadsetes toodetes peaaegu kogu sisalduva fosfori eraldada. Kõrge fosfori lahustuvus soolhappes võib tähendada ka seda, et suur osa fosforist on seotud kaltsiumisooladesse (Christiansen et al., 2020), kuid seda on keeruline ainult praeguste tulemuste põhjal väita. Fosfori kõrget lahustuvust tugevas happes kinnitati ka Christiansen et al., 2020, kus tuha ja struviidi fosfori lahustuvuse osakaaluks oli 100-110% ja töödeldud reoveesette osakaaluks 65-85%.

3.2.3 Formic_P ja Citric_P

Madalatesse pH vahemikku jäävad ka sipelg- ja sidrunhappel baseeruvad fosfori lahustamise meetodid. Mõlemad on katsetehniliselt sarnased ning ka kasutatud lahuste pH-d jäävad samasse suurusjärku - 2% sipelghappe pH oli 1,9 ja 2% sidrunhappe pH oli 2,1. Mõlema meetodika puhul lähtuti Euroopa Parlamendi ja Nõukogu määrusest väetiste kohta (EL 3.1.2 ja EL 3.1.3), kus 2% sipelghappega eraldatud fosfori määramise eesmärk on mõõta suuremate fosfaatkiivimi tükkides fosfori sisaldust ja 2% sidrunhappet rakendatakse erinevatele aluselisele rübudele (Euroopa Parlament, 2003). 2% sidrunhappe puhul katsetati ka Christiansen et al., 2020 kasutatud meetodikat, kus pärast loksutamist proov neutraliseeriti NaOH ja HCl-iga, kuid kuna tulemuste erinevus jäi 1-2% sisse, siis jätkati Euroopa Liidu määruse meetodikaga. Joonisel 9 on välja toodud mõlema fosfori ekstraheerimismetodikaga saadud tulemused.



Joonis 9. 2% sipelghappes ja 2% sidrunhappes lahustunud fosfori osakaal

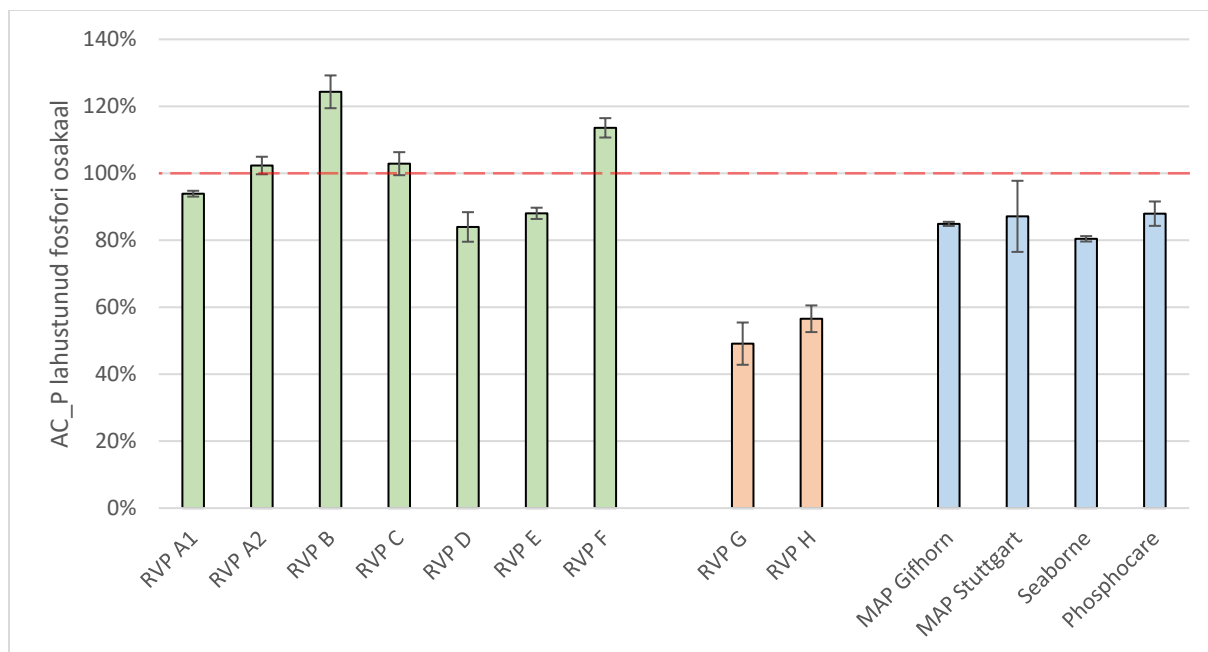
Mõlema meetodika puhul oli lahustunud fosfori osakaal struviitides suhteliselt kõrge (60-95%). Kompostide ja tuhade puhul tuli kahe meetodika erinevus oluliselt selgemini esile. 2% sidrunhappes lahustus fosforit oluliselt rohkem kui sipelghappes – kõigi uuritavate toodete puhul oli lahustunud fosfori osakaal 50% või kõrgem. 2% sipelghappe puhul oli suurim erinevus RVP B ja RVP C kompostide puhul (sipelghappes alla 5% ja sidrunhappes üle 45%). Selline erinevus ei tohiks tuleneda kompostimismetoodikast, vaid küsimus on pigem reoveesettes sisalduvates fosforiühendites, mis tuleneb näiteks puhasti fosforiärastuse tehnoloogiast (keemiline või bioloogiline), kuid kahjuks ei ole vastavate puhastite puhul informatsioon kättesaadav.

Metoodikate omavaheline erinevus võib tuleneda sipelghappe ja sidrunhappe keemilisest struktuurist. Sipelghappes on üks funktsionaalne karboksüülhappe rühm, sidrunhappes aga kolm, millest tulenevalt võib olla seletatav ka erinev fosfori lahustamisefektiivsus.

Pinnekamp et al., 2011 sai kasutades 2% sipelghappe meetodit sarnased tulemused MAP Stuttgart'i ja Seaborne puhul (vastavalt 70% ja 80%), kuid peaaegu kaks korda madalama tulemuse MAP Gifhorn'i puhul (45%). 2% sidrunhappes saavutati oluliselt madalamad tulemused (Gifhorn 50%, Stuttgart 60% ja Seaborne 65%) (Pinnekamp et al., 2011). Christiansen et al., 2020 seevastu leidis sarnaselt käesolevas magistritöös tehtud katsetele, et struviidis sisalduv fosfor lahustub sidrunhappes 101% ja kompostides 55-69%.

3.2.4 AC_P

AC_P ehk neutraalses ammooniumsitraadis lahustamise meetodika tugineb Euroopa Parlamendi väetise määruse meetodikale EL 3.1.4. Meetodika alusel on sätestatud mitmetele väetistele lahustunud fosfori piirsaldused. Neutraalne ammooniumsitraat valmistati kristallilisest sidrunhapest ja ammooniumhüdrosiidist. Meetodikaga saadud lahustunud fosfori tulemused on esitatud joonisel 10.

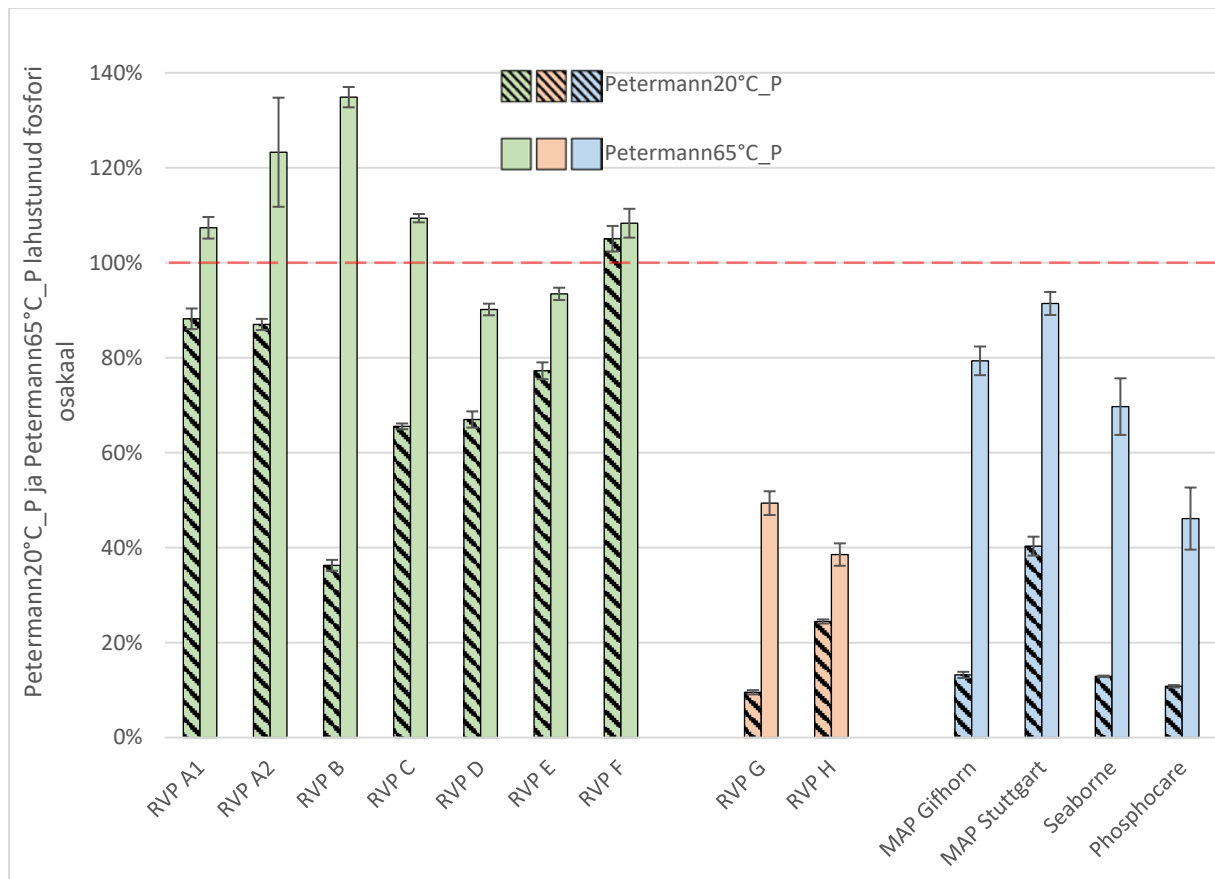


Joonis 10. Neutraalses ammooniumtsitraadis lahustunud fosfori osakaal

Antud ekstraheerimismeetodil tuli hästi välja tuhatatud proovide vähene lahustuvus võrreldes kompostide ja struviitidega. Kompostides (sh kuivatatud mudas) oli lahustunud fosfori osakaal 85-120%, kõikide struviitide puhul 80-90% ning tuhkades suurusjärgus 50%. Metoodika viidi läbi 65°C juures, mis võis oluliselt mõjutada fosfori lahustumist. Üldiselt töötas metoodika paremini orgaanilisi fosforiühendeid sisaldavate proovide korral ning koos Petermann65°C_P metoodikaga, mis toimus samuti kõrgemal temperatuuril, andis kõigi kompostide korral kõige kõrgemaid tulemusi. Kuna metoodika viidi läbi 65°C juures, siis on raske hinnata reaalset fosfori lahustuvust neutraalses keskkonnas toatemperatuuril. Christiansen et al., 2020 hindas struviidis sisalduva fosfori lahustuvuseks AC_P meetodil 53% ja töödeldud reoveesettes keskmiselt 86-91%, mis on struviidi puhul oluliselt madalam väärtus võrreldes antud töös saadud tulemustega.

3.2.5 Petermann20°C_P ja Petermann65°C_P

Petermanni lahuse valmistamine toimus EL 3.1.5.1 ja EL 3.1.5.2 alusel ja kasutati diammooniumtsitraati ja ammooniumhüdroksiidi. Metoodikad on kasutusel kõigi väetiste puhul, mis sisaldavad sadestatud $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ja peenestatud fosfaate. Petermann20°C_P viidi läbi toatemperatuuril ja Petermann65°C_P 65°C vesivannis. Mõlema metoodika tulemused on kujutatud joonisel 11.



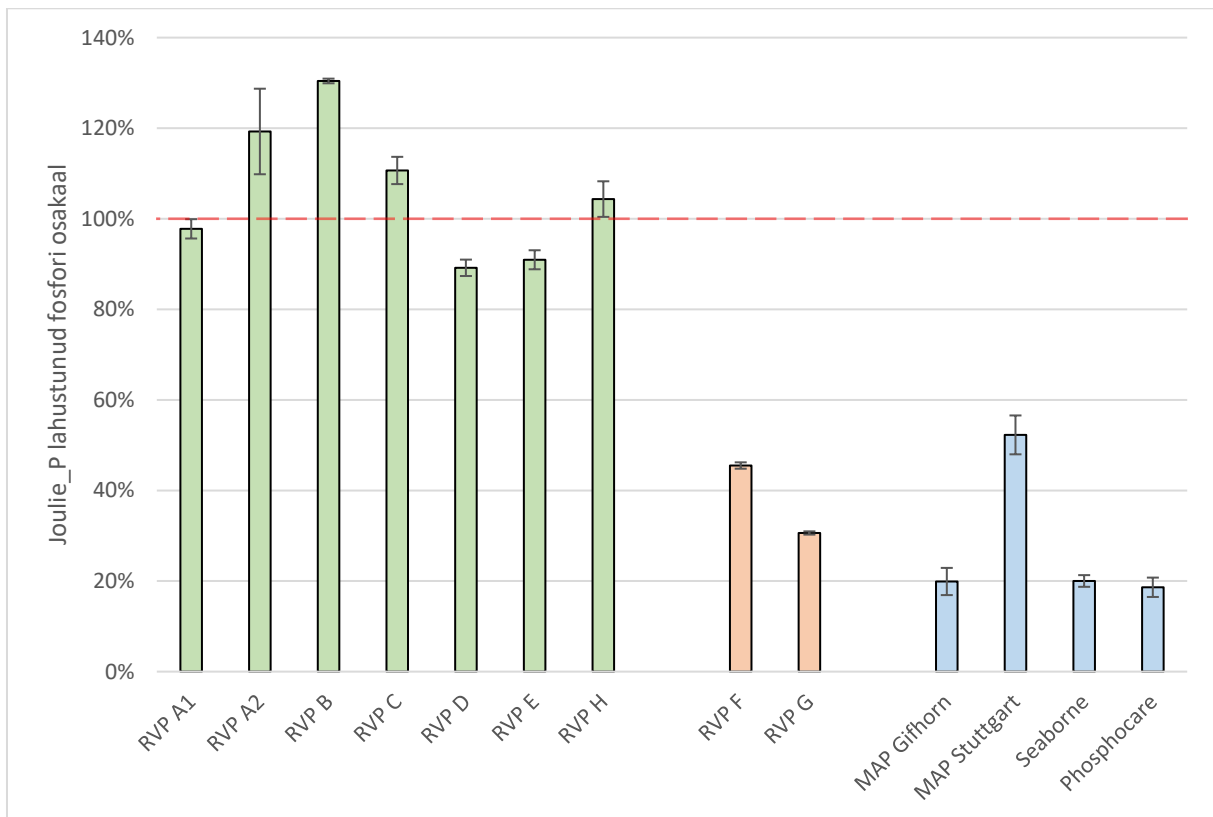
Joonis 11. Petermanni lahuses erinevatel temperatuuridel lahustunud fosfori osakaal

Fosfori lahustuvus sõltub märgatavalt temperatuurist. Ainsaks erandiks on RVP H kuivatatud muda, milles lahustus fosforit mõlemal temperatuuril üle 100%. See võib tuleneda muda eelnevast kuumtöötlemisest, mille tõttu uuesti temperatuuri tõstmine ei oma olulist efekti. Kõikide stabiliseeritud setete puhul oli kõrgema temperatuuri puhul eraldunud fosfori osakaal 90-130%. Struviitide puhul on näha, et MAP Stuttgart lahustus aluselises lahuses (nii toatemperatuuril kui ka 65°C juures) teistest struviitidest paremini (toatemperatuuril 4 korda rohkem). Petermann20°C_P puhul täheldati olulist tõusu tuhkadest lahustunud fosforis pärast nädalast toatemperatuuril seismist, mis võib tuleneda sellest, et fosfor eraldamine keerulisematest kompleksühenditest võib võtta rohkem aega kui meetodikas endas kasutatud 2 tundi.

Pinnekamp et al., 2011 sai fosfori lahustuvuseks Petermann65°C_P meetodikas sarnased tulemused (MAP Gifhorn 75% ja Seaborne 80%). MAP Stuttgart puhul lahustus fosforit ligikaudu kaks korda vähem (50%).

3.2.6 Joulie_P

Joulie_P meetodika tugineb EL 3.1.5.3 meetodikale, mille järgi valmistati ka leeliline lahus (pH 10,0). Meetodikat rakendatakse kõigi liht- ja kompleksväetiste puhul, kus fosfaadid esinevad kaltsiumalumofosfaatidena. Lahuse valmistamiseks kasutati diammooniumtsitraati ja ammooniumhüdrosiidi vastavalt EL 3.1.5.3 juhistele. Fosfori osakaalud erinevatest väetiselaadsetest toodetest on esitatud joonisel 12. Üldiselt lahustused aluselises keskkonnas sarnaselt Petermanni meetoditele oluliselt paremini stabiliseeritud reoveesetted, võrreldes struviitide ja tuhkadega oli lahustunud fosfori sisaldus isegi 2-3 korda kõrgem. Tuhkadest eraldus lahusesse kuni 40% neis sisalduvast fosforist. Kõigi setete ja tuhkade puhul oli Joulie lahusesse eraldunud fosfori osakaal põhimõtteliselt võrdne Petermann65°C_P meetodi tulemustega. Struviitide puhul oli tugev sarnasus aga pigem Petermann20°C_P meetodikaga. Üldiselt kompostide ja teiste stabiliseeritud reoveesetete jaoks võiks piisata kas Petermann65°C_P või Joulie_P meetodi rakendamisest. Arvestades Joulie_P meetodi pikka ajalist kestust, on soovitatav pigem Petermann65°C_P meetodika.



Joonis 12. Joulie_P meetodikaga lahustunud fosfori osakaal

3.3 Tehnoloogiate ja väetiselaadsete toodete võrdlus

Töö valim võimaldas koondada uuritavad väetiselaadsed tooted kolme kategooriasse (stabiliseeritud reoveesete, reoveesette tuhad ja struviit). Kuigi tegemist oli sarnase taustaga toodetega, erinesid kategooriate siseselt tulemused märkimisväärselt.

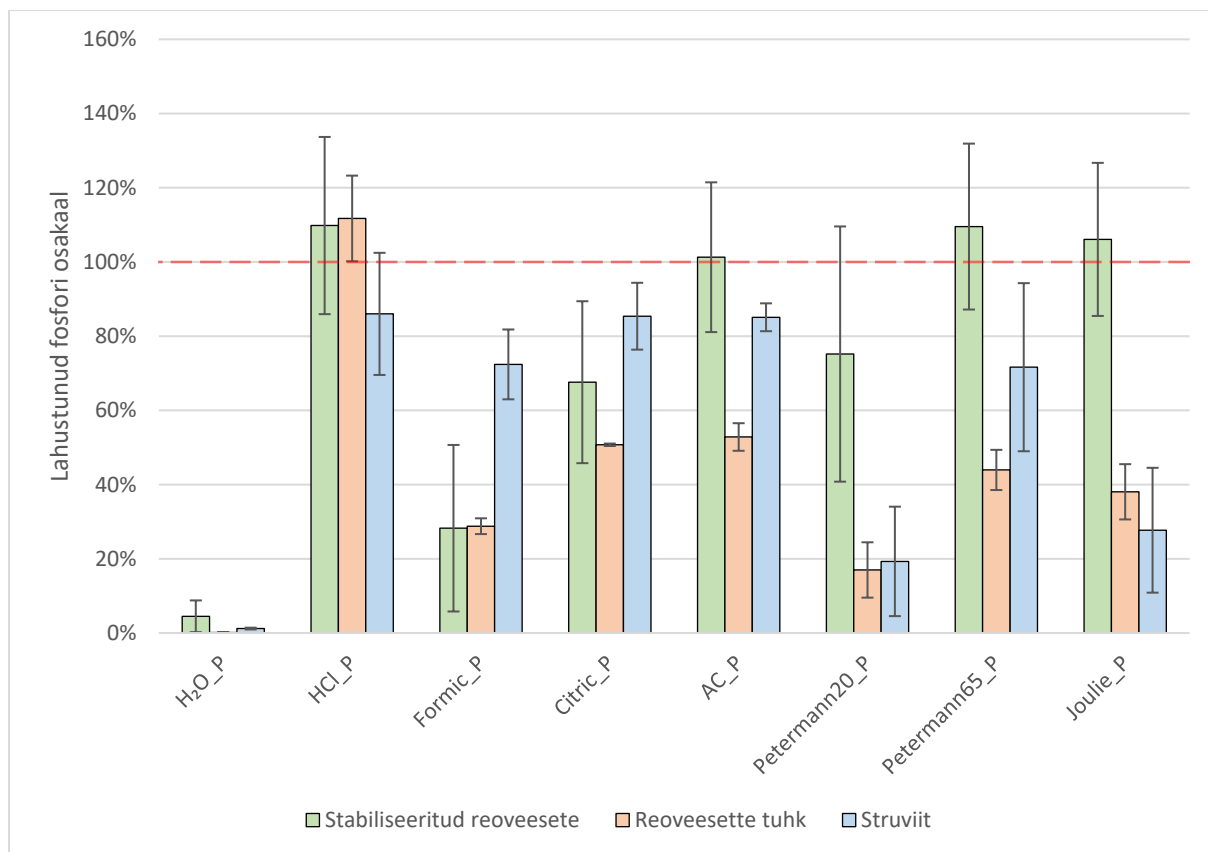
Stabiliseeritud reoveesetest oli RVP A1 ja A2 väetiselaadne toode kõrgeima lahustuvusega vees, sool- ja sidrunhappes (vastavalt A2 9%, A1 139% ja A2 89%). RVP B stabiliseeritud reoveesette oli kõrgeima fosfori lahustuvusega AC_P (124%), Petermann65°C_P (135%) ja Joulie_P (130%) meetodikates. RVP H kuivatatud sette fosfori eraldamise osakaal oli kõrgeim Formic_P (49%) ja Petermann20°C_P (105%) meetodikas. Üldiselt võib tulemustest järeldada, et hästi opereeritud aunkompostimise käigus toodetud settekompst on kõige paremini taimede jaoks omastatav, eeldatavasti kõrgema temperatuuri juures toimuva mineralisatsiooni tõttu.

Humifitseeritud kompostist (RVP E) eraldatud fosfori osakaal oli kõikide meetodikate piires kõige stabiilsem (40-90%). Väga sarnased tulemused andis ka RVP F kuivatatud muda, millest suudeti välja lahustada enamuste meetodikatega üle 100% (va H₂O_P, Formic_P ja Citric_P). Üldiselt oli stabiliseeritud reoveesetetel omavahel kõige suuremad erinevused.

Kuna valimis oli ainult kaks sarnaselt toodetud reoveesette tuhka ei ole sama suurt varieeruvust näha. Üldiselt saavutati kõigi meetoditega sarnased tulemused, suurim omavaheline erinevus kahe tuha vahel oli soolhappega lahustamisel (RVP G 23% kõrgem). Vahe oli sees ka aluselistes meetodikates (Petermann65°C_P ja Joulie_P), kus RVP F tuhast lahustunud fosfori osakaal oli keskmiselt 13% kõrgem.

Struviitide omavahelised tulemused varieerusid suuremates vahemikes samuti aluseliste meetodikatega, kusjuures MAP Stuttgart oli kõige kõrgema fosfori lahustuvusega nii kõigis aluselistes lahustes kui ka anorgaanilistes hapetes, soolhappes ja sidrunhappes. Samas oli MAP Stuttgart struviidi lahustuvus sipelghappes teistega võrreldes veidi madalam. Üheks võimalikuks kõrgema fosfori lahustuvuse põhjuseks võib olla MAP Stuttgart fosfori ekstraheerimise tehnoloogias kasutusel olev sidrunhape ja magneesiumoksiid.

Tootekategooriate üldiseks hindamiseks keskmistati kõikide tooteliikide tulemused erinevate meetodikatega (Joonis 13).



Joonis 13. Reoveest ja rooveesetest valmistatud väetiselaadsete tootekategooriate keskmistatud fosfori lahustuvuse osakaalud erinevates meetodikates (veajoontega on kujutatud kategoorias mõõdetud suurimad ja väikseimad tulemused)

Stabiliseeritud rooveesete tulemustes olid suurimad erinevused, mis tulenes osalt valimist, kuid mingil määral ka rakendatavast stabiliseerimistehnoloogiast ja roovee koostisest. Stabiliseeritud rooveesetted näitasid parimaid tulemusi just neutraalsete (H₂O_P, AC_P) ja aluseliste (Petermann20°C_P, Petermann65°C_P Joulie_P) meetodikatega. Nende tulemuste alusel võib järeldada, et sellised tooted sobivad kasutamiseks pigem neutraalsetes või aluselistes muldades. Meetodikate keskmisest efektiivsuse alusel võib ka eeldada, et pikema perioodi jooksul on aluselisemates tingimustes võimalik stabiliseeritud rooveesetetest kätte saada suurem osa sisalduvast fosforist, kuid selle kinnitamiseks on vajalik kasvukatse läbiviimine. Kõige vähem lahustus fosforit nõrgalt happelistes meetodikates (Formic_P, Citric_P).

Keskmiselt eraldati rooveesete tuhkadest meetodikateülevalt kõige väiksem osakaal fosforit (va HCl_P). Üldiselt leitakse, et tuhkade puhul on vajalik selle edasine töötlus, tagamaks fosfori parema lahustuvuse erinevates keskkondades. Seda on võimalik järeldada ka antud töö tulemustest, sest rooveesete tuhkadest fosfori keskmine lahustumine oli alla 50%

efektiivsusega. Reoveesette tuhastamine on kasutusel ainult suurtes puhastites, mille tõttu tekib neis tuhka tuhandeid tonne aastas. Kuna reoveesette tuha fosforisisaldus on küllaltki kõrge (7-14%), on selle kasutamine primaarse fosfori aseainena tavapäraste väetiste tootmisprotsessides väga suure potentsiaaliga.

Vastupidiselt stabiliseeritud reoveesetetele oli struviitidest lahustatud fosfori osakaalud kõrgemad just pigem neutraalsetes ja happelistes lahustes. Kõige madalamad tulemused (alla 30%) saavutati aluseliste meetoditega (Petermann20°C_P, Joulie_P). Kõigi happeliste ja neutraalsete (va H₂O_P) meetoditega suudeti lahustada suhteliselt sarnases koguses fosforit (keskmiselt 85%). Üldiselt oli keskmine eraldatud fosfori osakaal struviitides madalam kui stabiliseeritud setetes, mis võib tuleneda sellest, et struviitides on fosfor keemiliselt tugevamini seotud kui töödeldud reoveesetetes. Saadud tulemuste alusel võib eeldada, et struviidid on eelkõige kasutatavad happelisemates muldades, kuid selle kinnitamiseks on taaskord vajalik läbi viia kasvukatsed.

3.4 Metoodikate võrdlus kasvukatsetega

Kuigi käesoleva töö raames ei teostatud uuritud toodetega kasvukatseid, on seda tehtud erinevate teiste uuringute raames. Näiteks RVP B stabiliseeritud reoveesetega teostatud kasvukatse tulemused on 2020. aastal välja antud „Reoveesette tootestamise uuring“ lõpparuandes. Antud uuringus määrati settekompostis fosforisisalduseks 3,65% (Tenno et al., 2020), mis läheb on samas suurusjärgus käesolevas töös leitud tulemusega (2,6%). Taimset kättesaadavust mõõdeti AL_P (happelise) metoodikaga ning anti hinnang, et RVP B kompostis sisalduvast fosforist on taimedele kättesaadav 7,5% (Tenno et al., 2020). Antud tulemus läheb kõige paremini kokku 2% sipelghappes mõõdetud tulemusega (3,7%). Taimkatsete käigus segati kompost erinevates vahekordades näivleetunud mineraalmullaga ja leiti, et vähemalt mingisugune segamine mullaga on vajalik, et vähendada kompostis esialgset väga kõrget toitesoolade sisaldust ning tagada sobilik idanemispind taimedele. RVP B komposti (10% lahjendus mullaga) kasutamisel tuvastati, et taimed olid 10% pikemad ja suurema lehepinnaga kui kontrollpartiil, samas maapealse osa biomassi kasvu ei täheldatud (Tenno et al., 2020). Antud uuringu raames viidi läbi ka katsepõllul suvinisu kasvatamine. Kõikidest uuritud kompostidest andis RVP B kompost parimad tulemused võrreldes teiste kompostide ja kontrollpartiiga nii NDVI mõõtmisel kui ka keskmise saagikuse ja tera massi osas. Hinnati, et kuna RVP B kompostis sisaldus võrreldes teistega kõige rohkem fosforit ning kompost ise oli

happelise reaktsiooniga, siis põllu mineraalmulla hapestumine tõi kaasa kõrgendatud taimede toitainete kättesaadavuse mullast (Tenno et al., 2020). Kasvukatsetes kasutati ainult ühte mullatüüpi, mille tõttu on keeruline võrrelda, kas ühe või teise mulla kasutamisega oleksid tulemused olnud erinevad.

Christiansen et al., 2020 uuringus mõõdeti samuti taimkatsetega fosfori kättesaadavust erinevatest jätmetest. Leiti, et struviidi kasutamine tõi kaasa oluliselt suurema biomassi saagikuse ja biomassis sisalduva fosfori kontsentratsiooni suurenemise (Christiansen et al., 2020). Arvutati välja SPE, mis hindas taime poolt omastatava fosfori osakaalu kastutatud väetises. Töödeldud reoveesette puhul kõikus väärtus erinevate muldade puhul 10-40% ümber, struviidil oli SPE väärtus stabiilselt suurusjärgus 60% (Christiansen et al., 2020). Kuna uuringus kasutati kompostimata reoveesetet, ei ole nende tulemused antud töö tulemusega hästi võrreldavad.

Fosfori taimse kättesaadavuse uurimine käib käsikäes teiste toitainete kättesaadavuse uurimisega. Enamjaolt kasutatakse väetiste taimse kättesaadavuse uurimisel vanemaid ja kalibreeritumaid mullateste, mis lähtuvad erinevate regioonide muldade iseloomust ja pH-st, sealjuures muldade pH on ka erinev mullas endas esinevate horisontide vahel. Kuna ka reoveesetest valmistatud väetiselaadsete toodete koostis ja toitainete kättesaadavus oleneb nii reoveest kui ka väetise tootmistehnoloogiast, siis on keeruline uuringute tulemusi omavahel võrrelda. Laboratoorsete taimse kättesaadavuse meetodikate põhjal on võimalik teha eeldusi vastavate toodete rakendusvõimaluste kohta, kuid nende kinnitamiseks on kasvukatsed möödapääsmatud.

Kokkuvõte

Fosfor on taastumatu loodusvara ja fosforväetised hädavajalik osa põllumajandusest, mille tõttu on väga oluline tegeleda potentsiaalsete fosfori taaskasutamise võimalustega. Reovee kõrge toitainete sisaldus võimaldab rakendada sellele uusi tehnoloogiaid sekundaarse fosfori tagasi ringlusesse suunamiseks. Sekundaarne fosfor võib esineda väga erinevates vormides, millest kõik ei pruugi olla taimedele kättesaadavad. Oluline on teada, kui hästi on väetises sisalduv fosfor taimede poolt omastatav, et vältida põllumajanduses üleväetamist. Fosfori taimset kättesaadavust on määratud pikalt tavapäraest väetistest, kuid vähem sekundaarsest fosforist toodetud väetistest ja väetiselaadsetest toodetest.

Käesoleva magistritöö eesmärk oli võrrelda kasutuses olevaid fosfori taimse kättesaadavuse mõõtmise meetodikaid rakendades neid erinevatele reoveest ja reoveesetest valmistatud väetiselaadsetele toodetele. Lisaks sooviti anda hinnang uuritud toodete põllumajanduslikule kasutamisele. Kokku uuriti 13 erinevat reoveest või reoveesetest toodetud väetiselaadset toodet (stabiliseeritud reoveesete, reoveesete tuhki ja struviiti) ning kasutati 9 erinevat meetodikat nendes sisalduva fosfori taimse kättesaadavuse hindamiseks.

Üldiselt varieerusid mõõdetud tulemused suurel määral nii erinevate toodete kui rakendatud meetodikate lõikes. Töö käigus ei tuvastatud ühte õiget meetodit fosfori taimse kättesaadavuse hindamiseks uuritud toodetes, mis näitab, kui erinevate ühendite või kompleksidena võib sekundaarne fosfor esineda. Vette lahustus kõikidest uuritud toodetest alla 10% kogu sisalduvast fosforist, mistõttu ei sobi selliste tehnoloogiatega valmistatud väetiselaadsed tooted põllumajanduses kiireks fosfori puudujäägi lahendamiseks.

Tugevas happes (HCl_P) lahustus põhimõtteliselt kogu sisalduv fosfor, sest soolhape on tugev oksüdeerija ja suudab enamuses potentsiaalses väetises sisalduvastest ühenditest mineraliseerida. 2% sipelghappes erines lahustunud fosfori osakaal suurel määral (4-82%) ja 2% sidrunhappe puhul jäid kõikide toodete tulemused 50-98% vahele. Üldiselt olid nõrgalt happelistes keskkondades paremad struviitide tulemused.

Neutraalses ammooniumsitraadis lahustus enamuses stabiliseeritud reoveesettes sisalduvast fosforist ja reoveesete tuhki puhul jäi vahemik samasse suurusjärku (50%) sidrunhappes lahustamise tulemustega. Stabiliseeritud reoveesetete tulemused nii neutraalsete ja aluseliste lahustega kui kõrgematel temperatuuridel (AC_P ja Petermann65°C_P) olid üldiselt paremad.

Erinevad fosfori eraldamise meetodikad võimaldavad mingi täpsusega hinnata erinevates väetistes ja väetiselaadsetest toodetes sisalduva fosfori taimset kättesaadavust. Kahjuks ei ole antud meetodikad veel suure täpsusega rakendatavad, sest taaskasutatud fosforist väetiste ning väetiselaadsete toodete valmistamine on pigem uus ja vähem uuritud nähtus. Seetõttu on äärmiselt oluline tegeleda erinevate võimalike meetodikate edasise uurimise ja rakendamisega, sest lähitulevikus on sekundaarne fosfor ja selle taaskasutamine kõrgendatud tähelepanu all. Kui on võimalik laboratoorselt kiiresti ja efektiivselt määrata stabiliseeritud reoveesettes, tuhas või reoveest toodetud struviidis sisalduva fosfori taimset kättesaadavust, suudetakse anda täpsem hinnang konkreetsele fosfori taaskasutamise tehnoloogiale ja potentsiaalsele väetiselaadsele tootele ning vähendada väetamisest tingitud ohte keskkonnale.

Summary

Phosphorus is a finite resource and phosphorus fertilizers are a necessity in agriculture. Therefore, finding possible solutions for phosphorus recovery is of the utmost importance. High nutrient content of wastewater makes it a perfect target for implementing innovative secondary phosphorus recovery technologies. Secondary phosphorus can appear in very different chemical compounds, of which not all are accessible to plants. It is important to know the fraction of bioavailable phosphorus in fertilizers in order to avoid over-fertilization in agricultural practices. Measuring phosphorus bioavailability in traditional fertilizers relies on long-term experience and in-depth research, however this is not the case for fertilizers produced from secondary phosphorus.

The purpose of this thesis was to compare different phosphorus bioavailability measurement methodologies and evaluate the possibility of using them on different waste products. Additionally, an assessment was made on the possibility of using these products in agriculture. 13 major phosphorus rich waste products were selected (stabilized sewage sludge, sewage sludge ash and struvite) and 9 different phosphorus bioavailability methodologies were implemented on said products.

The proportion of extracted phosphorus varied greatly between different methods and waste products and there was no single method that was deemed as the best. This indicates the variation and complexity of secondary phosphorus fractions in products from different sources. Water soluble (H_2O_P) fraction of phosphorus remained under 10%, which negates the possibility of using waste products as a quick solution for phosphorus deficit in agriculture.

In strong acid extraction method (HCl_P) almost all of the contained phosphorus was extracted because of the strong oxidation and mineralization of different compounds. Formic acid extraction ($Formic_P$) results varied greatly (4-82%) and citric acid ($Citric_P$) extracted on average 50-98% of the total phosphorus. Struvites showed the best results in slightly acidic conditions.

In neutral ammonium citrate solution (AC_P) most of the total phosphorus in stabilized sewage sludge was extracted and the sewage sludge ash results were comparable with $Citric_P$ (50%). Stabilized sewage sludge showed the best results in neutral and alkaline conditions, as well as in higher temperatures (AC_P and $Petermann65^\circ C_P$).

Different phosphorus extraction methods enable us to assess the bioavailability of different waste products. These methods are not universally implementable on all waste products and have a low accuracy because technologies for secondary phosphorus recovery are novel. That is why it is imperative to continue assessing these phosphorus extraction methods, as secondary phosphorus and its reuse is an important topic and even so in the near future. If accurate methods are used for measuring the bioavailability of secondary phosphorus in waste products, assessments of different phosphorus recovery technologies and waste products will become easier and more thorough, which will in turn reduce possible environmental threats, such as over-fertilization and eutrofication

Kasutatud kirjandus

- Aarhusvand, 2014. PhosphorCare ® Produktblad - Phosphocare ® Tooteleht.
- Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G., Simon, F.-G., 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management* 29, 1122–1128. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.09.011>
- Ågren, G., 2006. Ideal nutrient productivities and nutrient proportions in plant growth. *Plant, Cell & Environment* 11, 613–620. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1988.tb01803.x>
- Alt, D., Peters, I., Fokken, H., 1994. Estimation of phosphorus availability in composts and compost/peat mixtures by different extraction methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 25, 2063–2080. <https://doi.org/10.1080/00103629409369172>
- Balslev, P., 2018. Phosphorus recovery at existing WWTP's - a step change from waste separation to fertilizer production.
- Barber, S.A., 1995. *Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach*, 2nd ed. ed. Wiley, New York.
- Barjenbruch, M., Kopplow, O., 2001. Sludge humification as sustainable and simple method of sewage sludge treatment 32, 419–424.
- Bould, C., 1975. *Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives*. By Epstein Emanuel. New York: John Wiley (1972), pp. 412, £3.85. *Experimental Agriculture* 11, 78–78. <https://doi.org/10.1017/S001447970000630X>
- Bray, R.H., Kurtz, L.T., 1945. Determination of Total, Organic and Available Forms of Phosphorus in Soils. *Soil Science* 59, 39–46. <https://doi.org/10.1097/00010694-194501000-00006>
- Brod, E., Haraldsen, T.K., Krogstad, T., 2014. Combined waste resources as compound fertiliser to spring cereals. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science* 64, 329–340. <https://doi.org/10.1080/09064710.2014.907928>
- Brod, E., Øgaard, A.F., Haraldsen, T.K., Krogstad, T., 2015. Waste products as alternative phosphorus fertilisers part II: predicting P fertilisation effects by chemical extraction. *Nutr Cycl Agroecosyst* 103, 187–199. <https://doi.org/10.1007/s10705-015-9731-4>

- Chapin, F.S., Vitousek, P.M., Van Cleve, K., 1986. The Nature of Nutrient Limitation in Plant Communities. *The American Naturalist* 127, 48–58.
- Christiansen, N.H., Sørensen, P., Labouriau, R., Christensen, B.T., Rubaek, G.H., 2020. Characterizing phosphorus availability in waste products by chemical extractions and plant uptake. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 183, 416–428. <https://doi.org/10.1002/jpln.202000015>
- Cieślik, B., Konieczka, P., 2017. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production* 142, 1728–1740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.116>
- Cisse, L., Mrabet, T., 2004. World Phosphate Production: Overview and Prospects. *Phosphorus Research Bulletin* 15, 21–25. https://doi.org/10.3363/prb1992.15.0_21
- Comber, S., Gardner, M., Georges, K., Blackwood, D., Gilmour, D., 2013. Domestic source of phosphorus to sewage treatment works. *Environmental Technology* 34, 1349–1358. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.747003>
- Comerford, N.B., 2005. Soil Factors Affecting Nutrient Bioavailability, in: BassiriRad, H. (Ed.), *Nutrient Acquisition by Plants: An Ecological Perspective*, Ecological Studies. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–14. https://doi.org/10.1007/3-540-27675-0_1
- Cordell, D., Drangert, J.-O., White, S., 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* 19, 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- Cornel, P., Schaum, C., 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science and Technology* 59, 1069–1076. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.045>
- Deevey, E.S., 1970. Mineral Cycles. *Scientific American* 223, 148–159.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van Der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., Meesschaert, B., 2015. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 336–384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>

- Donatello, S., Tong, D., Cheeseman, C.R., 2010. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste Management* 30, 1634–1642. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.04.009>
- Doyle, J.D., Parsons, S.A., 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Research* 36, 3925–3940. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00126-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00126-4)
- Düngemittelverordnung, 2009. DüMV - nichtamtliches Inhaltsverzeichnis [WWW Document]. URL https://www.gesetze-im-internet.de/d_mv_2012/ (accessed 5.26.21).
- Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J., Zessner, M., 2016. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of The Total Environment* 571, 522–542. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.019>
- Egnér, H., Riehm, H., Domingo, W.R., 1960. Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor-und Kaliumbestimmung. *Kungliga Lantbrukshögskolans Annaler* 26, 199–215.
- Euroopa Komisjon, 2019. Report on the implementation of the Circular Economy Action Plan.
- Euroopa Komisjon, 2014. ELi jaoks kriitilise tähtsusega toorainete nimekirja läbivaatamine ja tooraineid käsitleva algatuse rakendamine.
- Euroopa Parlament, 2003. Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus (EÜ) nr 2003/2003, 13. oktoober 2003, väetiste kohta [WWW Document]. URL <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2003/2003> (accessed 2.12.21).
- Eurostat, 2021. Sewage sludge production and disposal - Products Datasets - Eurostat [WWW Document]. URL http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_ww_spd&lang=en (accessed 5.25.21).
- EVS-EN 12880, 2001. EVS-EN 12880:2001, Characterization of sludges - Determination of dry residue and water content [WWW Document]. EVS. URL <https://www.evs.ee/et/evs-en-12880-2001> (accessed 5.28.21).
- EVS-EN ISO 6878, 2004. EVS-EN ISO 6878:2004, Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method [WWW Document]. EVS. URL <https://www.evs.ee/en/evs-en-iso-6878-2004> (accessed 5.28.21).

- Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019. World fertilizer trends and outlook to 2022. FOOD & AGRICULTURE ORG, Rome, Italy.
- Gu, A., Liu, L., Neethling, J.B., Stensel, H.D., Murthy, S., 2011. Treatability and fate of various phosphorus fractions in different wastewater treatment processes. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 63, 804–10. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.312>
- Hallas, J., Mackowiak, C., Wilkie, A., Harris, W., 2019. Struvite Phosphorus Recovery from Aerobically Digested Municipal Wastewater. *Sustainability* 11, 376. <https://doi.org/10.3390/su11020376>
- Harrison, A.F., 1987. Soil organic phosphorus: a review of world literature. CAB International, Wallingford, U.K.
- Havukainen, J., Nguyen, M.T., Hermann, L., Horttanainen, M., Mikkilä, M., Deviatkin, I., Linnanen, L., 2016. Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment. *Waste Management* 49, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.020>
- HELCOM, 2017. HELCOM Recommendation 38/1, Sewage Sludge Handling.
- HELCOM, 2007. HELCOM recommendation 28E/5, Municipal Wastewater Treatment.
- Hinsinger, P., Gobran, G.R., Gregory, P.J., Wenzel, W.W., 2005. Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes. *New Phytol* 168, 293–303. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2005.01512.x>
- Howarth, R.W., Jensen, H.S., Marino, R., Postma, H., 1995. Transport to and processing of P in near-shore and oceanic waters. *Phosphorus in the global environment: Transfers, cycles and management* 323–346.
- Isherwood, K.F., International Fertilizer Industry Association, UNEP. Industry and Environment, 2002. Mineral fertilizer use and the environment. International Fertilizer Industry Association : UNEP, Industry and Environment, Paris.
- Kamprath, E.J., Watson, M.E., 1980. Conventional Soil and Tissue Tests for Assessing the Phosphorus Status of Soils, in: *The Role of Phosphorus in Agriculture*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 433–469. <https://doi.org/10.2134/1980.roleofphosphorus.c17>

- KeM, 2019. Haljastuses, rekultiveerimisel ja põllumajanduses kasutatava reoveesette kvaliteedi piirväärtused ning kasutamise nõuded, RT I, 06.08.2019, 7 [WWW Document]. URL <https://www.riigiteataja.ee/akt/106082019007> (accessed 5.26.21).
- KeM, 2017. Reoveesetest toote valmistamise nõuded, Vastu võetud 19.07.2017 nr 24 RT I, 28.07.2017, 4 jõustumine 31.07.2017 [WWW Document]. URL <https://www.riigiteataja.ee/akt/128072017004?leiaKehtiv> (accessed 5.26.21).
- Kiper, J., Głowacka, A., Rucińska, T., 2019. Analysis of the Variability of the Composition of Sewage Sludge Before and After Drying Treatment – SEM Studies. *J. Ecol. Eng.* 20, 45–52. <https://doi.org/10.12911/22998993/109864>
- Kołecka, K., Gajewska, M., Stepnowski, P., Caban, M., 2019. Spatial distribution of pharmaceuticals in conventional wastewater treatment plant with Sludge Treatment Reed Beds technology. *Science of The Total Environment* 647, 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.439>
- Kratz, S., Haneklaus, S., Schnug, E., 2010. Chemical solubility and agricultural performance of P-containing recycling fertilizers. *Landbauforschung Völkenrode* 60, 227–240.
- Lemmiksoo, V., Tenno, T., Mölder, E., 2015. II Regionaalsete reoveesette käitlemise lahenduste väljatöötamine ja jäätmete lakkamise kriteeriumite väljatöötamine reoveesette kohta, II osa aruanne.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. Wiley, New York.
- Luyckx, L., Geerts, S., Van Caneghem, J., 2020. Closing the phosphorus cycle: Multi-criteria techno-economic optimization of phosphorus extraction from wastewater treatment sludge ash. *Science of The Total Environment* 713, 135543. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135543>
- Melcer, H., 2004. *Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modelling*. IWA Publishing.
- Mengel, K., 1997. Agronomic measures for better utilization of soil and fertilizer phosphates, in: van Ittersum, M.K., van de Geijn, S.C. (Eds.), *Developments in Crop Science, Perspectives for Agronomy*. Elsevier, pp. 277–289. [https://doi.org/10.1016/S0378-519X\(97\)80028-1](https://doi.org/10.1016/S0378-519X(97)80028-1)
- Meyer, C., Preyl, V., Steinmetz, H., Maier, W., Mohn, R.-E., Schönberger, H., 2019. The Stuttgart Process (Germany), in: Ohtake, H., Tsuneda, S. (Eds.), *Phosphorus Recovery*

- and Recycling. Springer Singapore, Singapore, pp. 283–295.
https://doi.org/10.1007/978-981-10-8031-9_19
- Möller, K., Oberson, A., Bünemann, E.K., Cooper, J., Friedel, J.K., Glæsner, N., Hörtenhuber, S., Løes, A.-K., Mäder, P., Meyer, G., Müller, T., Symanczik, S., Weissengruber, L., Wollmann, I., Magid, J., 2018. Improved Phosphorus Recycling in Organic Farming: Navigating Between Constraints, in: *Advances in Agronomy*. Elsevier, pp. 159–237.
<https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.10.004>
- Müller, J., Günther, L., Dockhorn, T., Dichtl, N., Phan, L.-C., Urban, I., Weichgrebe, D., Rosenwinkel, K.-H., Bayerle, N., Asg, S., Gifhorn, 2011. Nutrient Recycling from Sewage Sludge using the Seaborne Process.
- Munir, M.T., Li, B., Mardon, I., Young, B.R., Baroutian, S., 2019. Integrating wet oxidation and struvite precipitation for sewage sludge treatment and phosphorus recovery. *Journal of Cleaner Production* 232, 1043–1052. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.007>
- Nielsen, S., Willoughby, N., 2005. Sludge Treatment and Drying Reed Bed Systems in Denmark. *Water & Environment J* 19, 296–305. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2005.tb00566.x>
- OÜ aqua consult baltic, 2015. I Regionaalsete reoveesette kätlemise lahenduste väljatöötamine ja jäätmete lakkamise kriteeriumite väljatöötamine reoveesette kohta, I osa aruanne.
- Pedrazzi, L., 2018. Phosphogreen for struvite recovery - Suez European case study.
- Pinnekamp, J., Everding, W., Technische Hochschule Aachen (Eds.), 2011. Förderinitiative “Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor”: Schlusspräsentation der durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Vorhaben ; am 14. September 2011, Umweltforum Auferstehungskirche Berlin, Gewässerschutz, Wasser, Abwasser. Presented at the Schlusspräsentation der Projekt-Gesamtergebnisse der BMBF-BMU-Förderinitiative “P-Recycling,” Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, Aachen.
- P-Rex, 2015. P-Rex Technical Factsheet.
- Raudkivi, M., Tenno, T., 2021. Pallet of Solutions for Nutrient Recycling in the Baltic Sea Region.

- Roberts, T.L., 2014. Cadmium and phosphorous fertilizers: The issues and the science, in: *Procedia Engineering*. Elsevier Ltd, pp. 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.012>
- Saur Neptun Gdańsk S.A, 2017. Educational material prepared as part of the “Green sewage treatment plant” project.
- Schachtman, null, Reid, null, Ayling, null, 1998. Phosphorus Uptake by Plants: From Soil to Cell. *Plant Physiol* 116, 447–453. <https://doi.org/10.1104/pp.116.2.447>
- Schaum, C. (Ed.), 2018. Phosphorus: polluter and resource of the future: removal and recovery from wastewater, *Integrated environmental technology series*. IWA Publishing, London.
- Schipper, W.J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W.H., Temmink, B.G., Kiestra, F.D.G., Limbach, A.C.M., 2004. Phosphate Recycling in the Phosphorus Industry. *Phosphorus Research Bulletin* 15, 47–51. https://doi.org/10.3363/prb1992.15.0_47
- Schlesinger, W.H., 2005. *Biogeochemistry*. Elsevier.
- Schroder, J.J., Cordell, D., Smit, A.L., Rosemarin, A., 2010. Sustainable use of phosphorus : EU tender ENV.B1/ETU/2009/0025. Report / Plant Research International Plant Research International, 122.
- Slessarev, E.W., Lin, Y., Bingham, N.L., Johnson, J.E., Dai, Y., Schimel, J.P., Chadwick, O.A., 2016. Water balance creates a threshold in soil pH at the global scale. *Nature* 540, 567–569. <https://doi.org/10.1038/nature20139>
- Smil, V., 2000. Phosphorus in the Environment: Natural Flows and Human Interferences. *Annu. Rev. Energy. Environ.* 25, 53–88. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.25.1.53>
- Smith, S.E., Smith, F.A., Jakobsen, I., 2003. Mycorrhizal Fungi Can Dominate Phosphate Supply to Plants Irrespective of Growth Responses. *Plant Physiology* 133, 16–20. <https://doi.org/10.1104/pp.103.024380>
- Stumpf, D., Zhu, H., Heinzmann, B., Kraume, M., 2008. Phosphorus recovery in aerated systems by MAP precipitation: optimizing operational conditions. *Water Science and Technology* 58, 1977–1983. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.549>

- Syers, J.K., Johnston, A.E., Curtin, D., 2008. Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use: reconciling changing concepts of soil phosphorus behaviour with agronomic information, FAO fertilizer and plant nutrition bulletin. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Tenno, T., Kriipsalu, M., Lemmiksoo, V., Saaremäe, E., Orupõld, K., Raudkivi, M., Velling, S., Klein, K., 2020. Reoveesette tootestamise uuring, lõpparuanne.
- van Dijk, K.C., Lesschen, J.P., Oenema, O., 2016. Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. *Science of The Total Environment, Special Issue on Sustainable Phosphorus Taking stock: Phosphorus supply from natural and anthropogenic pools in the 21st Century* 542, 1078–1093. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.048>
- Vance, C.P., Uhde-Stone, C., Allan, D.L., 2003. Phosphorus acquisition and use: critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. *New Phytologist* 157, 423–447. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2003.00695.x>
- VDLUFA, 1995. VDLUFA Methods Book, Section III: Fertiliser Analysis, volume II.1 and volume II.2 of the VDLUFA Methods Book.
- Wang, T., Camps Arbestain, M., Hedley, M., Bishop, P., 2012. Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. *Plant and Soil* 357. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1131-9>
- White, P.J., Hammond, J. (Eds.), 2008. *The ecophysiology of plant-phosphorus interactions, Plant ecophysiology*. Springer, Dordrecht ; London.
- Ylivainio, K., Uusitalo, R., Turtola, E., 2008. Meat bone meal and fox manure as P sources for ryegrass (*Lolium multiflorum*) grown on a limed soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 81, 267–278. <https://doi.org/10.1007/s10705-007-9162-y>

Tänuavaldused

Täna kõiki, kes toetasid käesoleva magistr töö valmimist, eriti oma juhendajat Markus Raudkivi, kelle abita ei oleks see töö valminud.

Lisaks täna südamest:

Kristel Kroon

Christina Mürk

Anne Paaver

Katrin Silm

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Sander Hermet**,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Fosfori taimne kättesaadavus reoveest ja reoveesetest valmistatud väetiselaadsetes toodetes“, mille juhendaja on Markus Raudkivi, 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 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, 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.

Sander Hermet

01.06.2021