

Tallinna Tehnikaülikool

Matemaatika-Loodusteaduskond

Keemiainstituut

**Fosfori sidumine olmereoveest hüdratiseeritud
põlevkivituhaga ja seda mõjutavad tegurid mudelsegude
baasil**

Magistritöö

Mart Kivistik

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu

Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium, vanemteadur

Rakenduskeemia ja biotehnoloogia õppekava YASM(02/12)

Tallinn 2016

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus ning kinnitan, et esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud. Kinnitan, et antud töö koostamisel olen kõikide teiste autorite seisukohtadele, probleemipüstitustele, kogutud arvandmetele jmt viidanud.

Autor: Mart Kivistik

(allkiri ja kuupäev)

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu

Töö vastab magistritööle esitatavatele nõuetele.

(allkiri ja kuupäev)

Kaitsmiskomisjoni esimees:

Lubatud kaitsmisele

.....

(nimi, allkiri, kuupäev)

SISUKORD

Lühendid.....	4
Sissejuhatus	5
1. Kirjandus ülevaade	6
1.1. Fosfori tähtsus tänapäeval	6
1.2. Fosfori tsükkel	6
1.3. Veepuhastusjaamades kasutusel olevad fosfori sidumise tehnoloogiad.....	7
1.4. Ülevaade reovetes sisalduva fosfori eraldamise võimalustest.....	8
1.4.1. NuReSys.....	8
1.4.2. Crystalactor	10
1.4.3. Ash Dec (OutoDec).....	11
1.4.4. Fosfori sidumissüsteemide tasuvus ja sõltuvus poliitikast.....	12
1.5. Fosfori ühendid olmereovees.....	13
1.6. Ca- fosfaadid ja nende omadused	14
1.7. Apatiidi tekkimist mõjutavad tegurid	17
2. Kasutatud uurimismeetodid ja materjalid.....	20
2.1. Töö eesmärk	20
2.2. Katse kirjeldus	20
2.3. Hüdratiseeritud põlevkivituha omadused	21
2.4. Analüüsi meetodikad	22
3. Katsetulemuste analüüs.....	22
3.1. Hüdratiseeritud põlevkivituha võime siduda fosforit	22
3.1.1. Ortofosfaadi sadenemine.....	22
3.1.2. Temperatuuri mõju fosfori sadenemisele	26
3.1.3. Pindaktiivsete ainete mõju fosfori sadenemisele	28
3.2. Fosfori sidumine pesupulbri lahusest	30

3.3. Järeldused	34
Kokkuvõte	35
Resümee	37
Kasutatud kirjanuds	39
Lisad	43

LÜHENDID

HAP	hüdroksüülapatiit
OCP	oktakaltsiumfosfaat
DCPD	dikaltsium dihüdraat
TCP	trikaltsiumfosfaat
EDS	energia dispersiivne röntgen spektroskoopia
FTIR	Fourier teisendusega infrapunaspektroskoopia
HPKT	hüdratiseeritud põlevkivituhk
SEM	skaneeriv elektronmikroskoopia

SISSEJUHATUS

Fosfori hajumine looduses on muutumas järjest põletavamaks probleemiks. Umbes 95% kogu kaevandatavast fosforiidist kasutatakse põllumajanduses fosforväetiste, pestitsiidide ja loomadele toidulisandite tootmiseks. Põllunduses rakendatavast fosforist läheb ligi 90% mineraalväetiste tootmiseks, see element on üks kolmest peamisest taimedele vajalikust toitainest lämmastiku ja kaaliumi kõrval. Maailma rahvaarvu kasvamisega kaasneb nõudluse suurenemine kvaliteetse toidu järele, mis tekitab vajaduse väetiste kasutamiseks, millest tulenevalt ei saa alahinnata fosfori tähtsust tänapäeva põllumajanduses. Nii põllumajandusest kui ka inimeste elutegevuse tulemusel pääseb üha rohkem fosforit looduskeskkonda, mis põhjustab veekogude eutrofeerumist. Kui tööstuslike tootmiste jaoks on jäätmete fosforärastamiseks väljatöötatud mitmeid lahendusi, siis väikese fosfori sisaldusega munitsipaalheitmete efektiivne fosforärastamine on senini problemaatiline.[1]

Madala fosfori sisaldusega heitvete puhastamise üks võimalusi on siduda fosfor vähelahustuvasse ühendisse sorptsiooni teel. Püsivaim looduslik fosfaat on apatiit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{Br})$. Seega Eestis suures mahus ladestatud ja suhteliselt lahustuv põlevkivituhk võiks leida kasutust fosfori sidujana olmereoveest.

Käesolev uurimus on teostatud riikliku meetme KESTA projekti „Fosforärastustehnoloogiad märgalapuhastites: põlevkivituhasette filtersüsteemide omadused ja pikaajaline toimimine“ raames koostöös Tartu ülikooli ökoloogia ja maateaduste instituudiga.

1. KIRJANDUS ÜLEVAADE

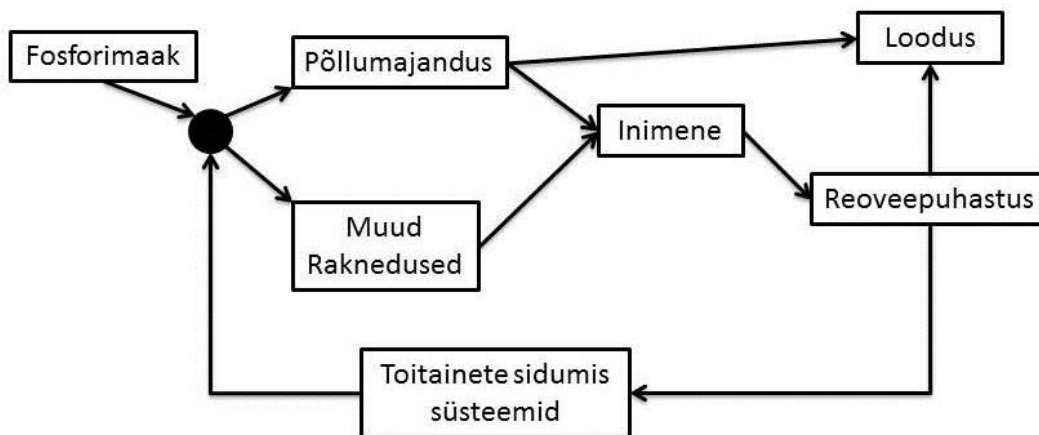
1.1. Fosfori tähtsus tänapäeval

Nõudlus fosforil baseeruvate väetiste järele kasvab, tulenevalt rahvaarvu kasvust tingitud suurenenud toiduainete vajadusest. Arvatakse, et 2035. aastaks ületab nõudlus olemasolevad ressursid, mis omakorda põhjustab ülemaailmse fosfori vaevuse. Eeldades, et kaevandamine ja nõudlus kasvab, on hinnanguliselt jäänud fosfori varusid 372 aastaks. [1] Kõrgema kvaliteediga maak kaevandatakse üldjuhul esimesena, millest tulenevalt langeb hiljem maavara kvaliteet. Madalama kvaliteediga fosfori maak sisaldab lisand mineraale, mis suurendab rikastamise ja transpordi kulusid. Kulude kasvuga suureneb ka toote hind, see sunnib otsima alternatiivseid võimalusi lähteaine hankimiseks. Tehnoloogia arenemine võimaldab kaevandada fosfori- maardlaid, mis on raskemini kättesaadavad ja ka siduda juba kasutuses olevat fosforit ja seda taaskasutada. [2]

Inimtegevuse ja tööstuste kasvuga on suurenenud toitainete vabanemine loodusesse, kus nende liig põhjustab keskkonnaprobleeme. Väetiste suuremahuline kasutamine põllumajanduses ja suure elanikkonnaga linnade reovesi viivad üha rohkem toitained vabasse loodusesse, kui ei rakendata nende sidumiseks vastavaid tehnoloogiaid. Fosfori pääsemine jõgedesse ja järvedesse omab tugevat mõju vee ökosüsteemile, põhjustades eutrofeerumist. Jõgede poolt ookeanidesse kantud toitained, peamiselt fosfor ja lämmastik, põhjustavad surnud tsoone. Ookeanite surnud tsoonid on alad, kus fütoplanktoni, nagu rohevetikas, massiline õitseng on tarbinud ära kogu hapniku, mis põhjustab põhjalähedaste organismide kadumise ja üldise liigirohkuse vähenemist. [3]

1.2. Fosfori tsükkel

Fosfori tsüklisse siseneb fosfor maagist, millest valmistatakse väetis põllumajandusele ja vähesel määral muudest tööstusharudest. Fosfor võib vabaneda loodusesse peamiselt kahest allikast: põllumajandusest ja puhastamata reoveest, mis on näidatud joonisel 1.2.1. Põllumajanduses kasutatakse väetisi, et tagada suurem saagikus ja kõrge toodangu kvaliteet. Sademed uhuvad põllult toitained loodusesse, veekogudesse.



Joonis 1.2.1 Fosfori tsükkel [4]

Ka veepuhastusjaamadest jõuab fosfor vabasse loodusesse kahel juhul: ülekoormatuse korral ja keemilise sadestamisel saaduse aktiivmuda ladustamisel prügilatesse. Ülekoormus võib olla põhjustatud suurvee pääsemisest kanalisatsiooni süsteemi. Sellisel juhul veepuhastusjaamas, kas rakendub ainult esimene puhastus etapp või juhitakse liigne reovesi otse loodusesse. Prügilatesse ladestatud aktiivmudast imbub fosfor aeglaselt loodusesse ning see ei ole jätkusuutlik strateegia arvestades, et fosforiit on taastumatu maavara. P on võimalik suunata tagasi tsüklisse nii vedel kui tahkest faasist. Fosfori kinnipüüdmiseks on väljatöötatud palju erinevaid tehnoloogiaid, kuid üldist kasutust pole need veel leidnud. Fosfaatse maagi kaevandamine on veel odavam, kui fosfori sidumissüsteemide kasutamine, mille produktide hind ei suuda tooraine hinnaga konkureerida, kui see ei ole riiklikul tasandil reguleeritud.[4]

1.3. Veepuhastusjaamades kasutusel olevad fosfori sidumise tehnoloogiad

Veepuhastusjaamades seotakse 11% fosforist juba esmase töötamise käigus, settebasseinides. Järgneva mittespetsiifilise bioloogilise töötamise käigus seotakse kuni 20% fosforit biomassiga ja viiakse süsteemist välja aktiivmudana.[5] Kolmanda töötlemise astme saab jagada kaheks: keemiliseks ja bioloogiliseks.

Bioloogilises veepuhastuses kasutatakse fosforit akumulatsioonivaid organisme, mis sadenevad ja eraldatakse aktiivmudana. Biomassi seotud fosforit saab seejärel taaskasutada väetisena. Mikroorganismide kasutamine on keeruline, kuna reovee koostis pidevalt muutub ja tuleb tagada optimaalsed tingimused biomassi kasvuks.

Võimalik on saavutada fosfori kontsentratsioon alla 0.1 mg/L efluendis. [6]
Vastavalt seaduse muudatusele on alates 2013. aastast üldfosfori piirnormi (0,50 mg /l). [7]

Keemilises töötlemises kasutatakse metallide sooli, et saavutada madal fosfori sisaldus äravoolus. Laialdasemalt levinud on alumiiniumi (Al(III)), rauda (Fe(III)) ja vähem kasutust on leidnud kaltsiumi (Ca(II)) ja magneesiumi (Mg(II)) soolad. Kasutades raua ioone (FeCl_3) tekkib reovees tasakaal, mis on kirjeldatav järgmise reaktsiooni võrrandiga $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_n\text{PO}_4^{3-n} \leftrightarrow \text{FePO}_4 + n\text{H}^+$. Keemilise sadestamise miinuseks on kemikaalide ääretu kulu ja tekkiva aktiivmuda suur kogus. Lisaks sellele, ei ole raud ja alumiinium fosfaadid taimedele hästi kättesaadavad neutraalse pH juures. Aktiivmuda sisaldab lisaks orgaanilisi toksilisi aineid ja raskmetalle, millest tulenevalt ei saa muda fosfori allikana taaskasutada ja ladustatakse prügilatesse. [4]

1.4. Ülevaade reovetes sisalduva fosfori eraldamise võimalustest

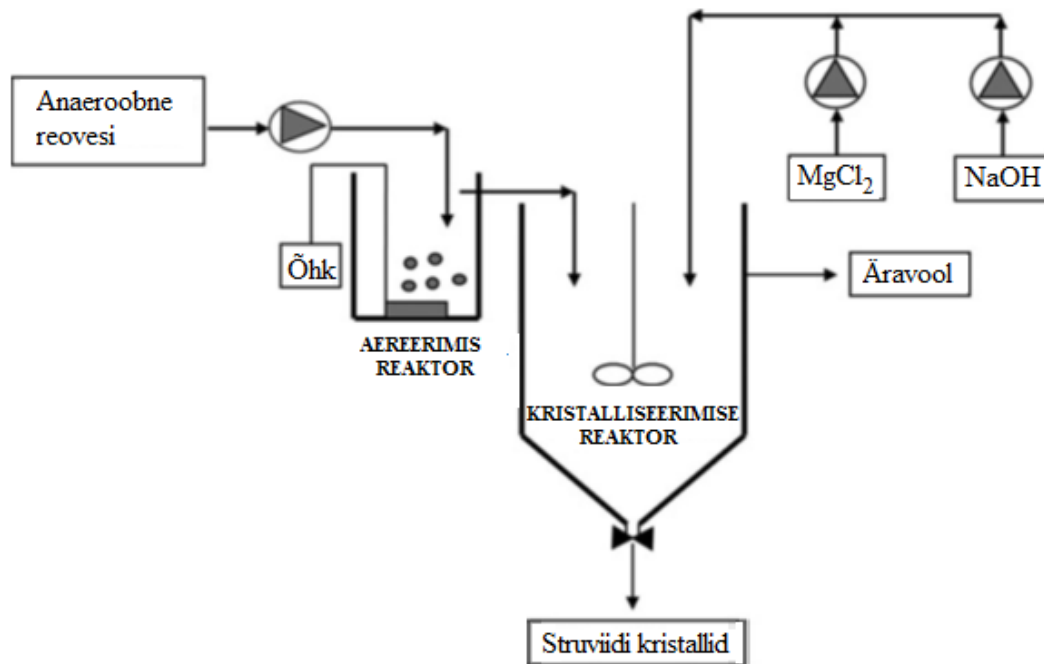
Paljudes reoveepuhastusjaamades seotakse fosforit kujul, mis ei võimalda seda enam uuesti kasutada. Enamik fosfori sidumissüsteeme on üles ehitatud fosfori sidumisele vedel faasist, kuna see on tehnoloogiliselt lihtsam ja vähem energia nõudlikum. Ühiseks jooneks erinevatel tehnoloogiatel on tahe siduda fosfor kujul, mida on võimalik vähese vaevaga taaskasutada, näiteks väetise tootmiseks. Järgnevalt on toodud kolm fosfori sidumise tehnoloogiat:

- „Nutrient Recycle System“ on üks Euroopa edukamaid projekte, kus fosfor seotakse struviidina
- Crystalactor-i kasutus on vähenenud kuna Hollandis võeti kasutusele fosfori vabad detergendid, kuid tehnoloogia põhineb kaltsiumfosfaadi tekkimisel.
- Ash Dec on näite energia mahukast tehnoloogiast fosfori vabastamiseks aktiivmudast.

1.4.1. NuReSys

„Nutrient Recycle System“, lühidalt NuReSys on Belgia firma Akwadok süsteem fosfori eraldamiseks magneesium ammoonium fosfaadina ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ehk struviidina. Esimene jaam võeti kasutusele 2006 aastal Saksamaal, see eraldab

fosforit piimatööstuse tehase reovee puhastussüsteemi osana. Samal aastal alustas tööd jaam ka Belgias, asendades vana süsteemi, kus kasutati FeCl_3 . Mõlemal juhul suunati seotud fosfor taaskasutusse. [8], [9] NuReSys süsteemi on rakendatud erinevates reovee puhastusjaamades, kuid ülesehitus on jäänud samaks. Puhastusjaama skeem on toodud joonisel 1.4.1.1.



Joonis 1.4.1.1 NuReSys skeem [8]

Veepuhastusjaama anaeroobsest puhastuse etapist pumbatakse töödeldav reovesi aereerimisreaktorisse, kus tõstetakse pH-d. Sellele järgneb kristalliseerimise reaktor, kus NaOH lisamisega lõplikult korrigeeritakse ja hoitakse pH vahemikus 8.5 – 8.7. Magneesiumi allikana kasutatakse MgCl_2 , mille lisamist kontrollitakse vastavalt sissevoolu kiirusele. Reaktorit segab ülevalt sisestatud tiivik segisti. Tekkinud struviidi kristallid kogutakse laminaarsetitiga ja suunatakse veest eraldamise paaki.

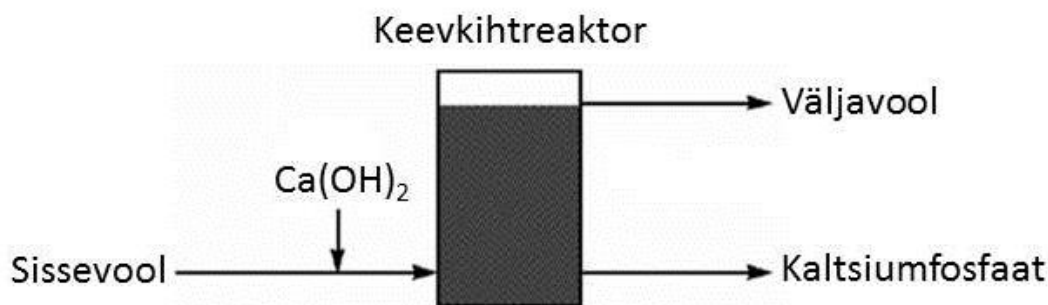
NuReSys esimese süsteemi sissejooks tuli piimatööstuse tehase reovee puhastussüsteemist, anaeroobse ülesvooluga heljuvkihtprotsess reaktorist. Suudeti saavutada väga kõrge fosfori sidumise efektiivsus 70 – 75 %, kuid struviidi kristallid ei moodustunud. Põhjuseks oli amorfse kaltsium magneesium fosfaadi teke, kuid see ei settinud ja polnud seega kokku kogutav. Lisaks sellele ei langenud ammoniaagi kontsentratsioon ja aereerimise reaktoris tõusis pH kõrgemale soovitud tasemest, mis ei olnud struviidi moodustumiseks optimaalne. Peale kaltsiumi ja fosfaadi molaarsuhte alandamist 2.69-lt 1.36- le, hakkas süsteem taas tööle ja

moodustusid 2 – 6 mm struviidi kristallid. Sissejooksu kiirus oli 100 m³/h, fosfori sisaldus oli keskmiselt 64 mg/L ja väljajooksus 14 mg/L, mis vastab 78 % sidumise efektiivsusele. [8] Saadud struviidi kristallid olid taaskasutatavad, nii otse väetisena kui selle tootmiseks. Bauer et al. uuris kogutud struviidi taimedele kätte saadavust ja leidis, et 99% oli ära seotud. Lisaks sellele tähendas, et kristallid suurusega 0.5 – 1.0 mm on sobilikud kiirväetisteks ja 2.0 – 4.0 mm kristallid on sobilikud kasutada pikaajalise toimega väetistena. [10]

1.4.2. Crystalactor

Tehnoloogia arendati 1980 ndatel välja Hollandis, et eemaldada veekaredust joogiveest. Kuid peagi hakati seda rakendama ka teiste elementide eraldamiseks nagu fosfor ja raskmetallid, millega koos laienes tehnoloogia kasutusvaldkond tööstuslikele reovetele. Aastal 1988 avati esimene täismahus töötav jaam Westerbork-is, Hollandis. Jaam töötles munitsipaalreovett ja suudeti saavutada 1 mgP / L efluendis, kusjuures ei tekkinud aktiivmuda ja produkt läks taaskasutusse. Fosforivabade puhastusainete turule tulek vähendas P sisaldust reovees ja muutis tehnoloogia majanduslikult vähe atraktiivseks ja jaam suleti. Aastal 1993 avati veel 2 jaama, millest Geestmarambacht- i jaam Hollandis töötab tänaseni, tootes 200 – 300 tonni 13% P sisaldusega graanuleid aastas, mida kasutatakse väetiseid ja fosforil baseeruvate toodete valmistamiseks firmas „Thermphos“. [4]

Crystalator tehnoloogia põhineb keevkihtreaktoril, mis on täidetud liivaga, mille skeem on toodud joonisel 1.4.2.1. Võimentatud bioloogilise fosfori ärastussüsteemis (EBPR) viiakse fosfori kontsentratsioon 60 – 80 mg/L ja efluent kogutakse puhverpaakidesse. Karbonaat eraldatakse eelprotsessis, kus lisatakse H₂SO₄ ja vee pH viiakse 3.5-le, sest CO₃²⁻ inhibeerib fosfori sadenemist. Seejärel juhatakse efluent suurel kiirusel reaktorisse, et hoida olemasolevaid graanuleid keevkihis. Süsteemi lisatakse Ca(OH)₂ -d, et viia pH 9 -le ja optimeeritakse kristalliseerumise tingimused, et elimineerida kaassadenemist. Kaltsiumfosfaadi graanulite suuruse kasvades vajuvad need reaktori põhja, kust need regulaarselt eemaldatakse, samal ajal kui süsteem töötab. Protsessi jätkamiseks lisatakse uusi idukristalle. [11] Crystalator protsess ei ole kogunud suurt populaarsust, kuna nõuab kõrget opereerimise pH-d, et tagada fosfori sadenemine, protsess on keerukas, kaltsium ioone tuleb üle doseerida ja investeerimise maksumus on kõrge. [4]



Joonis 1.4.2.1 Crystalactor skeem

1.4.3. Ash Dec (AutoDec)

Veepuhastusjaamades põletatakse tekkinud aktiivmuda, et vähendada selle ruumala, elimineerides orgaanilise osa. Tekkinud tuhk sisaldab toitaineid ja anorgaanilisi jääke. Kuna see tuhk sisaldab raskmetalle ja fosfor on faasis, mis ei ole taimedele omastatav, ei kasutata seda otse põllumajanduses. Tekkinud aktiivmuda tuhast eraldatakse fosfor moel, mis võimaldab seda taaskasutada. On kaks võimalust: kuiv termiline ja märg keemiline protsess.

Ash Dec on tehnoloogia mis, töötleb tuhka termokeemiliselt, et viia raskmetallide kontsentratsioon lubatud piiridesse. Esmalt aktiivmuda põletatakse, et hävitata täielikult orgaanilised toksilised ained. Tekkinud tuhk on fosfori ja raskmetallide rikas. Järgneb termokeemiline etapp, kus tuhale segatakse juurde kloori doonoreid ($MgCl_2$ ja $CaCl_2$) ja kuumutatakse 20 kuni 30 minutit 1000 kraadi juures. Soolad reageerivad raskmetallidega, nagu elavhõbe, kaadmium, vask, tsink, plii ja lenduvad. Lisatud soola kogus sõltub raskmetallide kontsentratsioonist ja piirist, mida soovitakse saavutada. Peale termokeemilist töötlust puhastatud tuhk segatakse teiste toitainetega ja granuleeritakse. Produkti müüakse väetisena. [12]

Lisaks loetletud meetoditele on uuritud fosfori sidujana ka erinevaid kaltsiumi ühendeid: $Ca(OH)_2$ [13], [14], kaltsiiti [15], ksonotliiti [16], loomade luid [17], apatiiti [18], tobermoriiti [19], lendtuhka [20]–[22] ja põlevkivituhka [23]. Tahkete kaltsiumi ühendite kasutamisel on nende efektiivsus sõltuv ühendi lahustuvusest.

1.4.4. Fosfori sidumissüsteemide tasuvus ja sõltuvus poliitikast

Ülemaailmselt ei ole strateegiat fosfor sidumiseks ja taaskasutamiseks. Hetkel on see lahendatud riigi tasandil. Sellest tulenevalt on välja töötatud palju erinevaid sidumise või töötlemise süsteeme vastavalt riigi vajadusele, kuid laialdast kasutus ei ole need tehnoloogiad siiski leidnud. Euroopas kasutatakse fosfori sidumise tehnoloogiaid Hollandis, Belgias, Saksamaal ja Austrias, kus süsteemide töösse rakendamist toetavad tugevalt riiklikud regulatsioonid ja tööstus, kus on võimalik taaskasutada seotud fosforit. Riiklikul tasandil peab olema produkt klassifitseeritud kui väetis või tooraine selle tootmiseks, sest Euroopa Liidus on struviit liigitatud kui jääkaine, mille käitlemine on seaduslikult keeruline. Väheste süsteemide produktid on sertifitseeritud kui väetised. Üheks selliseks on NuReSys toodetav struviit, mida müüakse nime all BioSTRU. Üldiselt kasutatakse sidumissüsteemide saadusi riikides, kus neid töödetakse, millest tulenevalt on turg väike. Eelduseks, et sidumise protsessi produkt läheb uuesti kasutusse, on kõrge kvaliteet. Saadus peab omama kõrget puhtus ja olema kergesti edasi toodeldav väetiseks või mõneks muuks tooteks. 2012 aasta märtsi seisuga oli struviidi maksumus 2.6 EUR * Kg/ P ja NuReSys süsteemiga kulus kilogrammi P tootmiseks 0.38 kuni 0.46 EUR, seega võiks müük katta kogu tootmiskulu ja isegi toota kasumit. [4]

Traditsiooniliselt kasutatakse veepuhastusjaamades fosfori eraldamiseks metalli soolasi, näiteks $FeCl_3$. Fosfori sidumissüsteemide rakendamine vähendab aktiivmuda kuivmassi 2 – 8%. [24] Riigid, kus on rangelt reguleeritud aktiivmuda koostis või selle kasutamine põllumajanduses keelustatud, ladustatakse see prügilatesse. See põhjustab taastumatu maavara paigutamise olekusse, kus seda ei saa enam lihtsalt taaskasutada. Veelgi enam, fosfor võib sealt imenduda vabasse loodusesse, kus toitainete sidumine on keeruline ja põhjustada keskkonna probleeme.

Sidumissüsteemide kasutamine võib siiski olla tulusam, kui hetkel kasutusel olevad (vt ptk 1.2), arvestades kasutusel olevatest tehnoloogiatest tekkiva aktiivmuda ladustamis, töötlemis ja kemikaalide kulu. [25] Sidumissüsteemid muudab kalliks kasutatavad kemikaalid, kuid kasutades jääk või kõrvalprodukte tööstusharudest, kus toodetakse magneesiumi ja kõrvalproduktina tekib magneesiumhüdroksiidi või magneesiumkloriidi saaks sidumist soodsamaks muuta.

See võiks muuta tehnoloogia tasuvamaks hetkel kasutuses olevatest P ärastustehnoloogiatest. [4]

1.5. Fosfori ühendid olmereovees

Tihedalt asustatud piirkondades on reovee fosfori allikaks peamiselt olmereovesi. 1988 aastal Hollandis mõõdeti olmereovees sisalduva fosfori koguseks 18 miljonit tonni, kuid ainult 4,2 tonni tuli tööstuslikust reoveest. Olmereovee osakaal kogu fosfori kogusest oli ligi 80%. [26] Peamiseks fosfori allikaks on väljaheited, detergendid ja teised majapidamise puhastusvahendid. Tabelis 1.5.1 on toodud USA reovee koostis, aastal 1991. Tulemused on kogutud piirkondadest, kus detergentide fosfori sisaldus ei ole reguleeritud. [27]

Fosfaadid munitsipaalreovees esinevad peamiselt lahustunud kujul ja dissotseeruvad vees kergesti.

Orgaaniline fosfor -P-O-C sidemega on reovees tavaliselt, kas lahustunud või hõljumina. Need ühendid lagundatakse töötlemisel, kas keemiliselt või bioloogiliselt ortofosfaadiks. Orgaanilise fosfori osakaal on umbes 4% ja tüüpilised vormid on fosfolipiidid (raku seina lipiidid), fosforammidid, toksilised fosfoesterid, fosfo-orgaanilised insektitsiidid ja nukelodiidid.

Tabel 1.5.1 Fosfori vormid reovees [27]

Fosfori struktuur	Konsentratsioon (mg P/L)
Ortofosfaat	3-4
Kondenseeritud fosfaadid	2 -3
Orgaaniline fosfor	1

Kondenseeritud anorgaanilised fosfaadid milledes -P-O-P- sidemega rühmad moodustavad ahelaid nn. polüfosfaate ja tsüklilisi metafosfaate, näiteks tripolüfosfaat, pürofosfaat ja trimetafosfaat. Polüfosfaadid on põhilised detergentide ja vee pehmedajate koostisosad, need omakorda on kõige tavalisemad kondenseeritud polüfosfaadide allikad reovees.

Lisaks sellele sisaldab munitsipaalreovesi anorgaanilist ortofosfaat PO_4^{3-} ioone, mille allikateks on erinevad karastusjoogid. [26]

1.6. Ca- fosfaadid ja nende omadused

Kaltsiumfosfaate leidub laialdaselt nii looduses, kui ka elus organismides. Ca – fosfaadi maardlaid on maailma erinevates regioonides, neis esineb fosfor peamiselt apatiidi, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ või fosforiidina. Kuna mõlemad on sette kivimid, apatiite on ka vulkaanilist päritolu, siis esineb harva täiesti ühefaasilisi ehk monokristalseid fosfaate. Lisandite suurest hulgast tuleneb ka fosfaatide keemilise koostise ja välimuse suur varieerumine. Maailma suurimad loodusliku apatiidi maardlad paiknevad Venemaal (Koola poolsaarel), Brasiilias, Zambias, Maroko ja fosforiiti leidub Venemaal (Moskva lähistel), Kasahstanis, USA-s (Florida, Tennessee), Hiinas, Austraalias ja ookeanite põhjas aga ka Eestis.

Definitsiooni alusel sisaldavad kõik kaltsiumfosfaadid kolme komponenti: kaltsiumit, fosforit ja hapnikku. Looduslikud kaltsiumfosfaadid esinevad väikeste polükristalliliste struktuuridena ja suured mono- kristallid on haruldased. Apatiidi kristall struktuur on heksakonaalne, kus

kaltsium võib olla asendatud osaliselt Sr, Ba, Mg, Mn, K, Na, Fe jt.

Ortofosfaat võib olla asendatud osaliselt AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , VO_4^{3-} ioonidega ja

anioon võib olla asendatud osaliselt floori, hüdrosiid, kloriid, bromiid, karbonaat iooniga. [28]

Apatiidi kristallstruktuuri võivad seonduda pooled perioodilisuse tabeli elementidest, see on põhjustatud struktuuri poorsest omadusest ja sellest tulenevalt on apatiidi mineraalide grupp väga mitmekesine. [29] Pildil 1.6.1 on toodud hüdrosüül- ja floorapatiit.



Pilt 1.6.1. Hüdrosüülapatiit vasakul [30] ja floor- apatiit paremal [31]

Süsteemis, mis koosneb kolmest ühendist $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ on teadaolevat 11 kaltsiumfosfaati, mille Ca/ P moolsuhe jääb vahemikku 0.5 kuni 2.0. Kõige olulisemad omadused on lahustuvus vees, happelisus või aluseliskus ja Ca / P moolsuhe. Need parameetrid on tugevas sõltuvuses pH-st. Mida madalam on Ca/ P väärtus, seda suurem on veeslahustuvus ja madalam pH vahemik, kus ühend on stabiilne. Tabelis 1.6.1 on toodud kaltsiumfosfaadid koos eelpool kirjeldatud parameetritega.

Tabel 1.6.1. Kaltsiumfosfaatide omadused. [32]

Ca/P moolsuhe	Ühendi nimetus	Keemiline valem	Lahustuvus 25 C°, g/L	Stabiilne pH vahemikus
0,5	Monokaltsiumfosfaat monohüdraat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18	0,0 - 2,0
0,5	Monokaltsiumfosfaat anhüdraat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	17	c
1,0	Dikaltsiumfosfaat dihüdraat	$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,088	2,0 - 6,0
1,0	Dikaltsiumfosfaat anhüdraat	CaHPO_4	0,048	c
1,33	Oktakaltsiumfosfaat	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0081	5,5 - 7,0
1,5	Trikaltsium fosfaat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,0025	a
1,2 – 2,2	Amorfne kaltsiumfosfaat	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O},$ 15 – 20 % H_2O	b	~ 5 – 12 ^d
1,5 – 1,67	Kaltsium defitsiitne hüdroksüül- apatiit	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$	0,0094	6,5 – 9,5
1,67	Hüdroksüülapatiit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	0,0003	9,5 - 12
1,67	Floorapatiit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	0,0002	7 - 12
2,0	Tetrakaltsiumfosfaat	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	0,0007	a

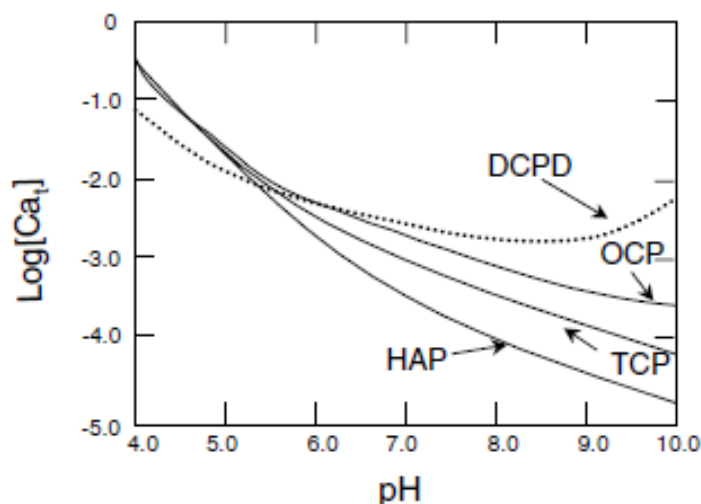
- a. Ühendeid ei ole võimalik sadestada vesi keskkonnas
- b. Ei ole võimalik täpselt mõõta, väärtus jääb vahemikku 25,7 – 32,7 g/L
- c. Stabiilne temperatuuri üle 100 C°
- d. Alati ebastabiilne

1.7. Apatiidi tekkimist mõjutavad tegurid

Lahuses, mis sisaldab Ca ja fosfaati võib tekkida palju faase olenevalt keskkonna koostisest ja pH- st. Milline kaltsium fosfaat täpsel sadeneb sõltub sellest, millised on keskkonna kineetilised ja termodünaamilised parameetrid. Kui arvestada ainult termodünaamilisi faktoreid, siis on kõige stabiilsem faas aluselises lahuses hüdroksüülapatiit (HAP). Sadenenud kaltsiumfosfaadid, andes piisavalt aega, kristalliseeruvad hüdroksüülapatiidiks. Oktakaltsiumfosfaat (OCP) ja dikaltsiumfosfaat dihüdraat (DCPD) on vaheühendid kõige stabiilsema oleku tekkimiseks. [33]

Hüdrkosüapatiidi lagunemise kiirust suurendavad äädik-, piim-, ja fosforhappe sisaldumine lahuses ja oktakaltsiumfosfaadi lagunemine on sõltuvuses Ca/P molaar suhtest ehk Ca küllastumise astmest. Joonisel 1.7.1 on toodud nelja kaltsium fosfaadi lahustuvus isothermide sõltuvus kaltsiumi ja vesiniku ionide kontsentratsioonide suhtest. Lahustunud katioonid põhjustavad HAP-i lagunemist ja ümber kristalliseerumist näiteks plii- või kaadmiumfosfaatideks. Orgaaniliste ühendite esinemine keskkonnas peamiselt inhibeerib Ca- fosfaatide teket. Humiid-, fulvo- ja parkhappe vähendavad dikaltsiumfosfaadi dihüdraadi (DCPD) ja oktakaltsiumfosfaadi sadenemist absorbeerudes kristalli kasvu piirkondadele. [34] Aminohapped hüdrofoobse mittepolaarse rühmaga vähendavad HAP-i tekkimist, mille põhjuseks võib olla molekuli afiinsus seonduda kristalli pinnale. [35]

Tuumastumine võib toimuda kahel viisil: homogeenelt, individuaalsed kristallid tekivad spontaanselt või heterogeenselt, kristalli kasvamine kandja pinnale. Heterogeene tuumastumine on madalama energia vajadusega ja kirjeldab paremini reovee keskkonda, kus leidub palju erinevaid pindu, millel võib alata sadenemine.



Joonis 1.7.1. Ca fosfaatide lahustuvus isotermid. HAP – hüdroksüülapatiit, TCP – trikalsiumfosfaat, OCP – okatakalsiumfosfaat, DCPD- dikalsiumfosfaat dihüdraat. [33]

Kristalli kasvamine järgneb tuumastumisele ja see koosneb mitmest etapist: molekuli difundeerumine lahusest idukristalli pinnale, absorbeerumine, millele järgneb energeetiliselt kõige sobivamasse positsiooni jõudmine. Kaltsiumfosfaadi tuumastumist polümeersele kandjale soodustavad karboksüül- (ROO^-) ja fosfoon- ($\text{RPO}(\text{OH})_2$) funktsionaalrühmade esinemine. Mineraalse faasi tekkimise initsiaatoriks on ioonse sideme tekkimine polümeeri funktsionaalse rühma ja kaltsiumi vahel. [36] Fosfori sidumissüsteemis Crystalator kasutakse silikaatliiva Ca- fosfaadi sadestamiseks (vt ptk 1.4.2).

Kineetilised faktorid võivad omada isegi tugevamat mõju kui termodünaamilised, määramaks milline faas sadeneb. Faas, mille sadenemise kineetika on aeglane, kuid stabiilsem, ei pruugi sadeneda. Selle asemel sadeneb faas, mille tuumastumine on kiirem või ei toimu sadenemise üldse, kuni keskkond ei muutu või ei lisata süsteemi initsiaatorit, idukristalle. Reovee keskkonnas on vaja saavutada üleküllastumus, et algatada sadenemine. Varieeruvatel kontsentratsioonidel ja raskesti kontrollitavates keskkonna tingimustes võib toimuda samaaegne sadenemine või idukristallide kattumine teise faasiga, peatades nii selle kasvu. Kaltsium fosfaatide sadenemist mõjutab lahuse ioontugevus, kallutades seda kindla vormi tekkimise suunas või pärssides protsessi täielikult. Enamus fosfaadi sadestamis katseid on tehtud madala ioontugevusega keskkonnas, kuid reovees on Ca fosfaatide sadenemise võimekus madalam, mida tuleb arvestada pilootseadmete väljatöötamisel. [33]

Üleküllastunud keskkonnas, kus pH on kõrgem kui neutraalne, on hüdroksüapatiidi mediaadiks amorfne Ca- fosfaat (ACP). ACP võib, kas otse või üle oktakaltsiumfosfaadi ümber kristalliseeruda hüdroksüapatiidiks. Seda protsessi võivad inhibeerida teised ioonid, näiteks karbonaat (CO_3^{2-}) ja Mg^{2+} , seondudes idukristalli pinnale ja blokeerides kristalli kasvu. Samaaegsel Mg ja Ca fosfaadi sadenemisega tekkib esmalt ACP ja seejärel HAP. Apatiidi kristalli struktuur on võimeline siduma väikse koguse Mg ioone, aga see vähendab kristalli kasvu kiirust.[37] Süsinik dioksiidi sisaldus bokeerib tuumastumispiirkondi ja kõrge kontsentratsiooni juures kutsus esile kaltsiumkarbonaadi sadenemise. Karbonaadi mõju kaltsiumfosfaadi sadenemisele sõltub küllastumusest, kõrgelt küllastunud lahuses kiirendab sadenemist ja madalal takistab. [38]

Mõistmaks põlevkivituhas sisalduva kaltsiumi fosfori sadestamise võimekust on vaja mõista esmalt erinevate ionide mõju tuumastumisele ja kristalli kasvule. Vältimaks fosfori eri faaside samaaegset sadenemist on vaja leida kindlad keskkonna tingimused, küllastumisaste, pH ja temperatuur või sobilik polümeer, et initsieerida sadenemist. Teisalt tuleb hinnata ka orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite segavat mõju sadenemisele, näiteks Mg ja karbonaat.

2. KASUTATUD UURIMISMEETODID JA MATERJALID

2.1. Töö eesmärk

Uurida hüdratiseeritud põlevkivituhha kasutamisel fosfori sidujana tekkivate ühendite mineraalset ja keemilist koostist sõltuvalt seotava fosfori ühendi tüübist, keskkonna temperatuurist ja ajast.

2.2. Katse kirjeldus

Hüdratiseeritud põlevkivituhka leostati, et tekkiks küllastatud Ca^{2+} lahus. Selleks kaaluti 250 g põlevkivituhka, mis viidi 3 liitrisse klaaspudelis. Pudeli täideti seejärel destilleeritud veega ja segati lahust 6 tunni rullsegajal. Peale protsessi lõppu lasti lahusel seista vähemalt 24 tundi ja seejärel filtreeriti lahus, et eraldada tahke faas.

Sadestamiseks kasutati automatiseeritud süsteemi, mis koosneb peristaltilisest pumbast ja seda juhtivast arvutist. Mõõdeti välja 1 liiter tuha leovett, mis viidi sadestus anumasse, kuhu lisati 1 tunni jooksul pidevalt magnetsegajaga segades fosfori lahust. Saadud segu seisis 24 h, 90 või 360 päeva, misjärel filtreeriti. Filtraadi ja sademe koostis-analüüsiti. Sade kuivatati külmkapis ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Keemilise koostise analüüsimiseks lahustati 100 mg tahkist 5 ml HCl-s 1:1 ja viidi maht destilleeritud veega 100 ml-le.

Sadenemise sõltuvuse uurimiseks temperatuurist kasutati sadestamiseks programmeeritavat reaktorit LARA, mis hoidis reaktsiooni vältel keskkonna temperatuuril 5, 20 või $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reaktoris segati HPKT leovett ankursegajaga kiirusel 100 p/min, fosfori lahust lisati poole tunni vältel. Katsetes, mis teostati $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures, hoiti sadestamis anumad enne filtreerimist külmkapis temperatuuril $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fosforit sisaldavate lahuste valmistamiseks kasutati NaH_2PO_4 (Lachner, cz), pesupulbrit „Ворсинка“ [39] ja fosforivaba pesuvahendit „Fairy“ [40]. Pesupulber „Ворсинка“ koostis: alla 5% mitteioonsed pindaktiivsed ained, 5 – 15% anioonsed pindaktiivsed ained, 15 – 30% fosfaadid. Laboris määratud üldfosfori sisaldus $w\% = 10,2\%$. Pesupulbri infrapunane spekter on toodud lisa 1. Pesuvahendi „Fairy“ koostis: 15 – 30% anioonsed ja 5 – 15% mitte ioonsed pindaktiivsed ained. Fairy FTIR spekter on toodud lisa 2.

Sadestus reaktsioonil kasutatud lahuste komponendid ja kontsentratsioonid on toodud lisas 3. Samas tabelis on ka info filtraadi ja sademe kohta. Tabel on jagatud neljaks, esimene osa on üld infot, järgnevad osad sisaldavad infot sadestus reaktsiooni, filtraadi ja sademe keemilise koostise kohta. Nimed sisaldavad rooma numbrit, mis näitab reaktsiooni kestvust vastavalt I – 1 päev; II – 90 päeva ja III – 360 päeva, araabia numbrid tähistavad erinevaid katseid.

2.3. Hüdratiseeritud põlevkivituha omadused

Eesti elektrijaamades põletatakse põlevkivi (kukersiiti), mille jääkproduktiks on kaltsiumirikas hüdratiseeritud põlevkivituhk (HPKT). Põlevkivi on algselt juba lubjarikas, milles kaltsiidi ja dolomiidi sisaldus on 40 – 60 %. Sellest tulenevalt on põletamise protsessist tekkival tuhal kõrge CaO ja CaSO₄ sisaldus. Tuhk kantakse ladustamisaladele vees suspendeeritult, vahekorras 1: 20. Transpordi käigus tuhk reageerib veega ja tekkib hüdratiseeritud põlevkivituhk. [23] Hüdratiseeritud põlevkivituha mineraalkoostis on toodud tabelis 2.3.1. HPKT kaltsiumoksiidi üldsisaldus on 42,25%, millest vabas olekus on 8,82%.

Tabel 2.3.1. Hüdratiseeritud põlevkivituha röntgenanalüüs (Tartu, det 2012)

Quartz	Calcite	Portlandite	Melilite	β-C2S	Merwinite	Adulari
5,0	7,3	31,7	9,6	11,6	3,3	2,6
Jarosite	Jasmundite	Bredigite	Wollastonite	Gypsum	Periclase	Hematite
3,6	1,4	2,5	4,3	2,8	3,9	0,6

Hüdratiseeritud põlevkivituhka kasutati leovee valmistamiseks, millega teostati sadestamised. Leovee keemiline analüüs on toodud tabelis 2.3.2 ja pH oli vahemikus 12,3 – 12,5.

Tabel 2.3.2. Hüdratiseeritud põlevkivituha leovee keemiline koostis

Ca, g/L	Mg, g/L	K, g/L	Na, mg/L	F, mg/L
0,62 - 0,75	0,01 - 0,05	7,53	0,92 - 6,18	0,1 - 0,2

2.4. Analüüsi meetodikad

Fosfori sisalduse mõõtmised teostati kahe kiirelise Biochrom Libra S70PC spektromeetriga lainepikkusel $\lambda = 430$. Meetod põhineb kollase ortofosfaadi-molübdeenvanaadium kompleksi tekkel. [41], [42]

Ca kontsentratsioonid mõõdeti aatomabsorptsioon spektromeetriga SpectraAA 55 B õhk- atsetüleenleegis, vastavalt lainepikkusel $\lambda = 422,7$.

pH mõõdeti Mettler Toledo elektroodiga DG- 112 Pro, kalibreeritud Mettler Toledo puhverlahustega (4,01; 7,00; 9,21).

Termiline analüüs teostati seadmega LabSys TG/DTA/TGA Setaram Ar+20% O₂ voolus 60 ml/min tõstes temperatuuri 10 °C/ min Pt tiiglis. Eralduvaid gaase analüüsiti Mass spektromeetriga Quadstar QMG220: m/z 18 (H₂O) ja 44 (CO₂)

FTIR spektrid registreeriti seadmega Bruker-Alfa ATR.

Röntgendifraktsioon analüüs ja SEM – viidi läbi Tartu ülikooli ökoloogia ja maateaduste instituudis

Transmissioon elektronmikroskoopilised mõõtmised teostati Tampere Tehnikaülikoolis.

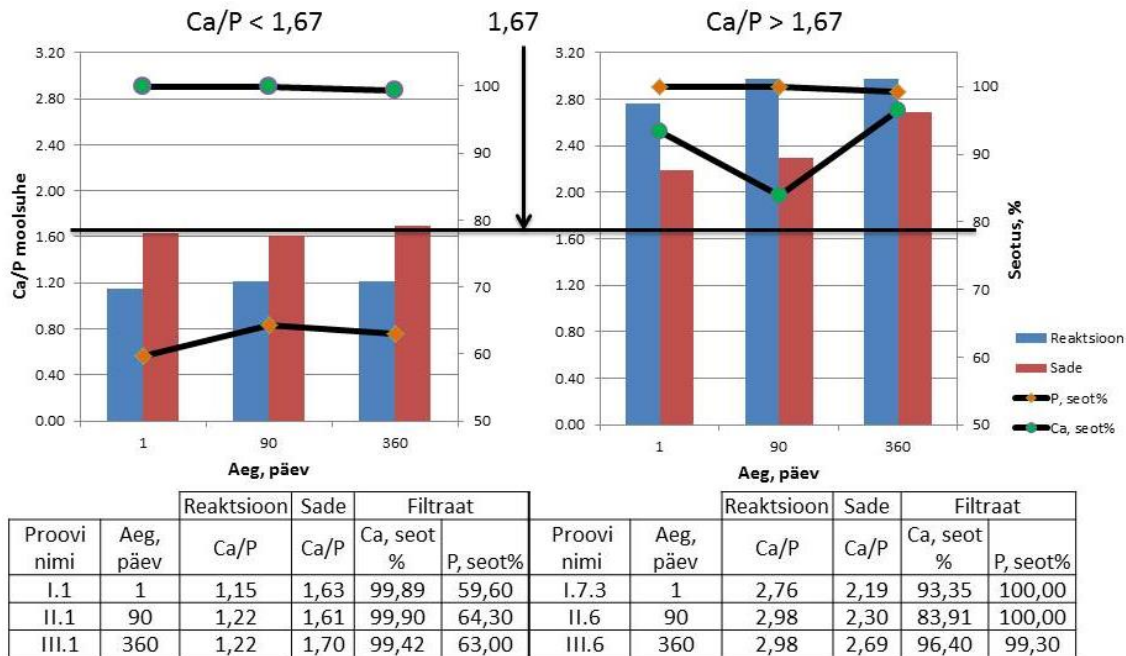
3. KATSETULEMUSTE ANALÜÜS

3.1. Hüdratiseeritud põlevkivituha võime siduda fosforit

3.1.1. Ortofosfaadi sadenemine

Põlevkivituha võime analüüsimiseks siduda fosforit vedelfaasist teostati esmalt katsed kõige lihtsama mudelseguga. Valmistati erineva kontsentratsiooniga fosfori lahused, kasutades NaH₂PO₄ soola. HPKT loevett mõõdeti sadestus anumasse üks liiter, kuhu hakati lisama fosforit sisaldavat lahust, kasutades peristaltilist pumpa, segu pidevalt magnetsegajaga segades. Viidi läbi kaks seeriat erineva Ca/P suhtega süsteemis: üks Ca/P 1,2 ja teine ~3. Sadestusanumas toimus koheselt reaktsioon, iga tilga lisamisega oli võimalik märgata valge sademe tekkimist ja protsessi lõppedes oli anuma põhi kaetud valge suspensiooniga.

Anumad suleti hermeetiliselt ja jäeti seisma ettenähtud ajaks. Graafikul 3.1.1.1 on toodud fosfori sidumise muutus ajas kaltsiumi defitsiidi ja liia tingimustes keskkonnas.

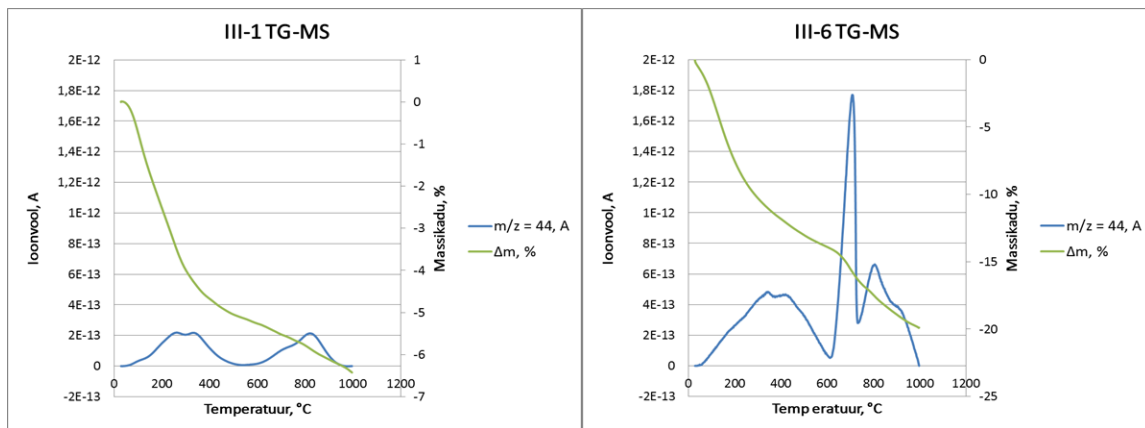


Graafik. 3.1.1.1: Fosfori sidumise muutus ajas, kaltsiumi defitsiidi ja liia tingimustes

Tulpdiagrammina on toodud kaltsiumi ja fosfori moolsuhted sadestamis reaktsioonis ja sademes. Tulpadest jookseb läbi tume horisontaalne joon tähistamaks väärtust 1,67, mis vastab Ca/ P moolsuhtele hüdroksüülapatiidis, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Selle alusel on jagatud katse kaheks: kaltsium defitsiitseks, $\text{Ca/P} < 1,67$ ja kaltsium liias, $\text{Ca/P} > 1,67$. Mõlemal juhul teostati sidumisvõime ja kristalli kasvu sõltuvuse uuring ajast. Graafikul 3.1.1.1 on joondiagrammina antud Ca ja P sidumisprotsendid. Olukorras, kus Ca/P suhe on väiksem kui 1,67 on fosfor jäänud lahusesse, olles seotud 59,6 – 64,3 % ulatuses, selle juures on kaltsium seotud üle 99%. Samas kui Ca/P suhe on suurem kui 1,67, on fosforil sidumisprotsent üle 99% ja kaltsiumi sidumisprotsent üle 93%, välja arvatud katse II.6 puhul. Proovi II.6 on Ca sidumisprotsent madalam, kuna katse keskkond oli saastunud orgaanilise ühendiga, mis pärines pumbavoolikust, mida on näha infrapuna spektrist, mis on toodud lisas 4. Moolsuhte muutumine ajas näitab, et fosfor seotakse tahkesse faasi juba esimese 24 h jooksul Ca liia korral keskkonnas ja kasvab kuni 2,69, millest järeldub, et kaltsiumi sadenemine jätkub peale fosfori ammendumist. See näitab, et apatiidi sadenemise

limiteerivaks faktoriks on fosfori sisaldus ja kaltsium sadeneb välja ka muu faasina. Selleks faasiks on kaltsiumkarbonaat, mille mõju apatiidi sadenemisele on kirjeldatud ptk 1.7.

Samas kaltsium defitsiitses keskkonnas toimub esimese 24 tunni jooksul kaltsiumi täielik sadenemine ja 90 päeva möödudes kasvab fosfori sidumisprotsent filtraadist 4,7 % võrra, kus juures Ca/P moolsuhe jääb sademes peaaegu muutumatuks. See võib olla põhjustatud apatiidi faasi kasvust ja CaCO_3 lagunemisest.



Graafik 3.1.1.2 Termiline analüüs: massikadu (TG) ja $m/z=44$ (CO_2) eraldumine sõltuvalt temperatuurist.

Karbonaadi sisalduse varieerumist sademetes näitas ka termiline analüüs. Termilise analüüsi tulemused ühe aasta seisnud proovidele III- 1 ja III-6 on toodud graafikul 3.1.1.2. Sadet kuumutati ja eralduvaid gaase analüüsiti mass-spektromeetriga. Tegemist on lennuaja analüsaatoriga (time of flight) ja eraldi ioniseerimist ei toimu. Seega ühendite molaarmassid ja massilaengu suhted on võrdsed. Massi - laengu suhtele 44 vastab seega süsinikdioksiid (CO_2). Kaltsium defitsiitses keskkonnas on Ca/P suhe 1,7 ja Ca üleküllastunud keskkonnas vastavalt 2,69. Mõlemast proovist toimub CO_2 eraldumine samades temperatuuri vahemikes, kuid proovi III-6 puhul on see tunduvalt intensiivsem, mida kajastab ka suurem massi kadu, mis on 18,89%. Temperatuuril 700 °C toimub intensiivne CO_2 eraldumine, mis vastab CaCO_3 lagunemisele. See näitab, et aluselistes tingimustes toimub kaltsiumkarbonaadi ja hüdroksüülapatiidi kaassadenemine, kusjuures see ei mõjuta fosfori sidumise efektiivsust.

Karbonaadi faasi kadumist ja ühtsema faasi teket on võimalik näha ka võrreldes sademete morfoloogiat. Võrreldes SEM mikrograafe, mis on lisas 5, proovidel I- 1 ja I.7.3 on näha suurt sarnasust, kuigi esimesel juhul oli sadestus-

keskkonna Ca/P moolsuhe 1,15 ja teisel juhul 2,76. Mõlemal juhul on tegemist väikeste apatiidi kristallidega, mis on kaetud teise faasiga, millest saab jällegi kinnitust, et kaltsium karbonaat ja apatiit sadenevad koos. Uurides sademe morfoloogia muutumist ajas kaltsium defitsiitses keskkonnas on võimalik näha kristallide kasvu ja amorfse faaside kadumist. See võib olla põhjustatud termodünaamiliselt kõige stabiilsema faasi kasvamisest, milleks on hüdroksüülapatiit. Kuid vaadates proovi III-1 mikrograafi lisas 5, võib näha, et 360 päeva möödudes ei tekki täiesti ühefaasilist sadet. Sama proovi transmissioon elektronmikroskoopia pilt (lisa 6), mille suurendus on 1000 korda suurem, näitab pikliku kujuga osakesi, mis on omased heksagonaalse struktuuriga apatiidi kristallile.

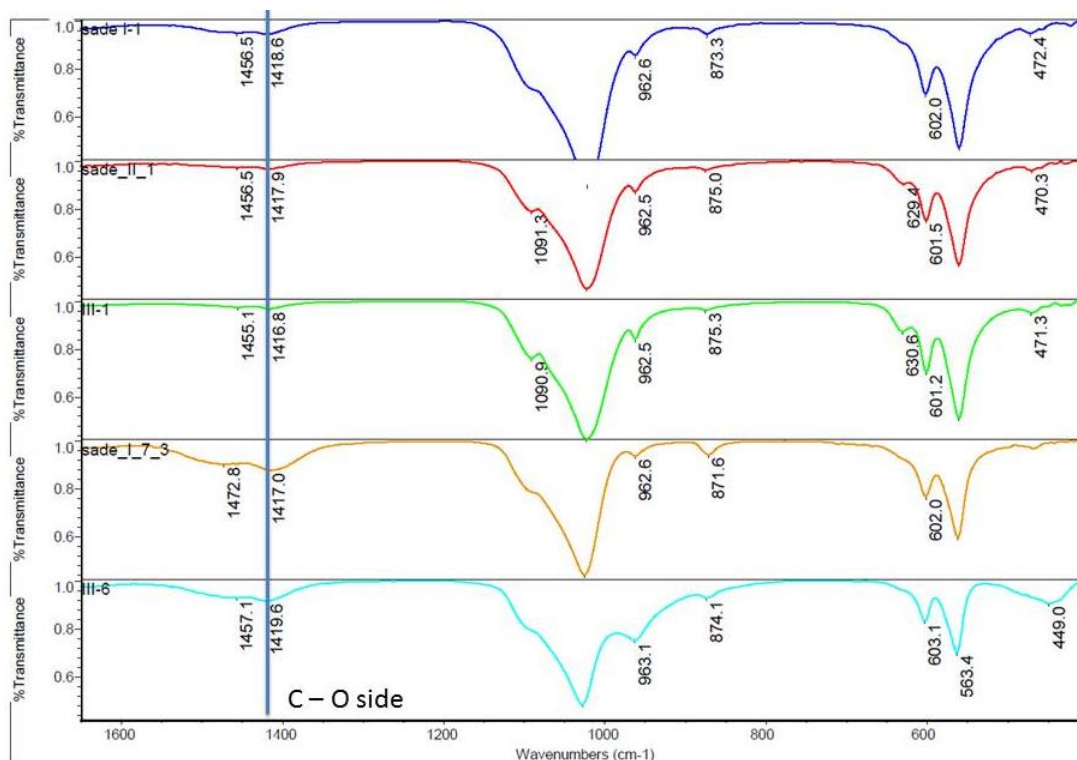
Röntgendifraktsioon analüüsi tulemused näitavad, et proovide I-1; II-1, II-6 ja I.7.3 puhul on tegemist apatiidiga, mille kristallide suurused varieeruvad 11,0 - 20,0 nm. Tabelis 3.1.1.1 on toodud proovide kristall suurused koos kasvu aja ja sademe Ca/P moolsuhtega. Kõige väiksemad kristallid on tekkinud proovis I.7.3. Tegemist on lühikese kasvuajaga kaltsiumist küllastatud keskkonna sademega, millest võib järeldada karbonaadi segavat mõju kristalli kasvule. Põhjuseks võib olla idukristallide kattumine teise faasiga. Proovi I.1, kus Ca ioone on vähe, on kristall sama ajaga kasvanud umbes poole suuremaks. Lisaks sellele on näha proovide II.6 ja II.1 puhul, et erinevates keskkondades 90 päeva möödudes, kristalli suurused ei ole võrdsed, vastavalt 17,6 ja 20,0 nm, kuid kaltsiumi liias on kristalli kasvanud rohkem. Röntgendifraktsioon faasi koostise analüüs näitab mõlemale sademele 100% apatiidi faasi, kuid ei saa järeldada, et proovis II.6 on karbonaadi segav mõju olnud tugevam, kuna katse keskkond oli saastunud.

Tabel 3.1.1.1. Röntgendifraktsioon analüüsiga määratud kristalli suurus

Proovi nimi	Aeg, päev	Ca/P mool suhe	Kristalli suurus, nm
I.7.3	1	2,19	11,0
II.6	90	2,30	17,6
I.1	1	1,63	19,4
II.1	90	1,61	20,0

Kaltsium defitsiitses keskkonnas toimub CO₃ ja PO₄ konkureerimine Ca aatomitele. Infrapunaskoopia graafikul 3.1.1.3 näeme kaltsium defitsiitses

keskkonnas karbonaadi faasi ajas vähenemist, proovi 1 korral. Laine pikkusel 1417 cm^{-1} esinev piik vastab C- O sidemele, mis näitab karbonaadi sisaldust sademes [43]. Põhjus, mis röntgen difraktsioon analüüs proovile I.1, II.1 ja I.7.3 ei näita kaltsiidi sisaldust on selle faasi amorfisuses. Aasta möödudes on proovi III-1 graafikul ikka väga madala intensiivsusega piigid, mis kinnitab termilise analüüsi tulemusi, et kaltsiumkarbonaat ja apatiit sadenenvad koos ja ajamöödudes karbonaatne faas ei kristalliseeru täielikult ümber. Proovi III-6 sama piigi intensiivsus on tugevam, mis näitab karbonaatse faasi suuremat osakaalu, mis on ka põhjuseks termilises analüüsis suuremale massi kaole.

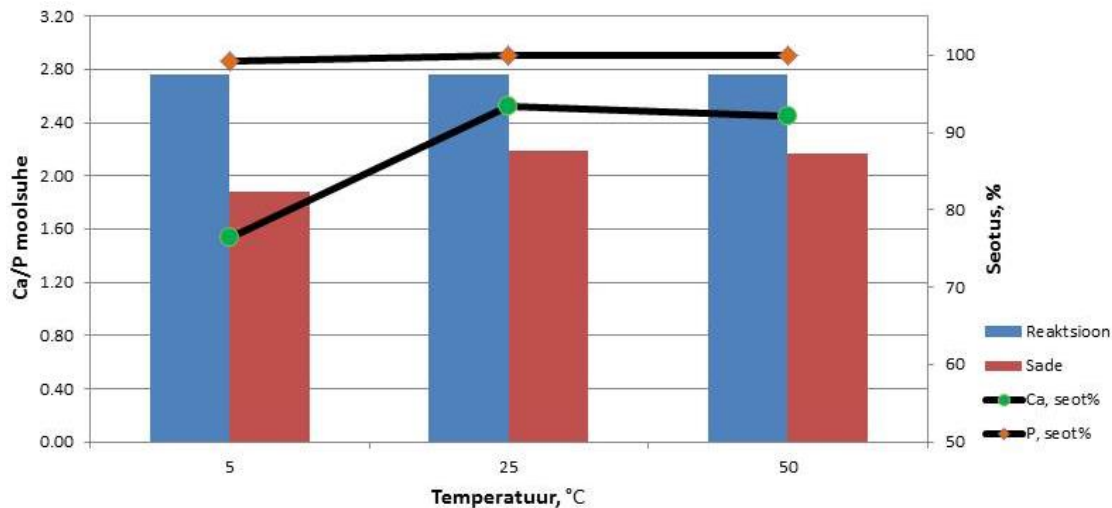


Graafik 3.1.1.3 FTIR spektrid katsetele 1; 6 ja 7

3.1.2. Temperatuuri mõju fosfori sadenemisele

Uurimaks hüdratiseeritud põlevkivituha leovee võimet siduda fosforit erinevatel temperatuuridel teostati katsed kolmel erineval temperatuuril: 5, 20 ja 50 °C, mis on toodud graafikul 3.1.2.1. Sadestamised teostati kasutades reaktorit LARA. Proove I.7.1 ja II.7.1 hoiti külmkapis vastavalt 1 ja 90 päeva, teised proovid seisis toatemperatuuril. Kõikide katsete puhul on reaktsioonisegus Ca/P suhe

suurem kui 1,67, millest tulenevalt toimub reaktsioon kuni fosfori ammendumiseni. Proovide I.7.3 ja I.7.4 sademe Ca/P moolsuhe ja Ca sidumisprotsent on sarnased, kuid katsel mis on tehtud +5°C juures on fosfori sidumisprotsent ja sellest tulenevalt on ka Ca/P suhe madalam.



Proovi nimi	Temperatuur, °C	Reaktsioon	Sade	Filtraat	
		Ca/P	Ca/P	Ca, seot %	P, seot%
I.7.1	5	2,76	1,88	76,46	99,31
II.7.1	5	2,76		99,20	100,00
I.7.3	25	2,76	2,19	93,35	100,00
I.7.4	50	2,76	2,17	92,02	100,00

Graafik 3.1.2.1. Fosfori sidumisefektiivsuse sõltuvus temperatuurist

1 ja 90 päeva seisnud proovide (I.7.1 ja II.7.1) Ca sidumisprotsent on erinev. Ühe päeva seisnud proovis pole kaltsium täielikult välja sadenenud, kuid SEM mikrograafid on sarnane 90 päeva sademega. Võrreldes teiste proovide SEM mikrograafe, mis on toodud lisa 7, on näha erinevusi võrreldes 25 ja 50 °C juures saadud sademetega, kus pind on ebatasane ja kaetud teise faasiga. 5 °C juures saadud sademe pind on sile. See võib olla tingitud kaltsiumkarbonaadi sadenemis kiiruse vähenemisest madalal temperatuuril. 90 päeva möödudes ei ole külmas seisnud proovi II.7.1 morfoloogia muutunud, mille põhjuseks võib olla teine kristalli kasvamis tsükkel.

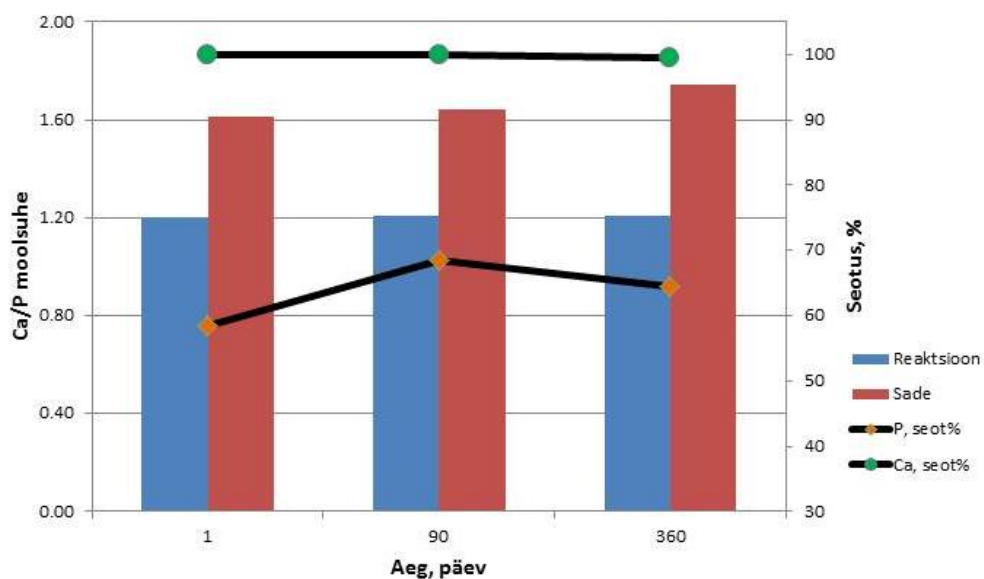
Tabel 3.1.2.1 Röntgendifraktsioon analüüsiga määratud kristalli suurused ja mineraloogiline koostis

Proovi nimi	Temperatuur, °C	Aeg, päev	Ca/P	Kristalli suurus, nm	Apatiit, %	Kaltsiit, %
I.7.1	5	1	1,88	13,7	100,0	0,0
II.7.1	5	90		14,9	100,0	0,0
I.7.3	20	1	2,19	11,0	96,0	4,0
II.7.3	20	90		20,2	97,1	2,9
I.7.4	50	1	2,17	24,7	97,3	2,7

Temperatuuri mõju on märgata nii faasi koostises, kui ka kristalli suuruses (tabelis 3.1.2.1). Kõige väiksemad kristallid ja väikseim apatiidi faasi osakaal on proovil I.7.3, mis on teostatud 20 kraadi juures ja lastud seista 24 tundi. Proov II.7.3 on tehtud samades tingimustes, kuid seismise aeg on 90 päeva, mille tulemusena on kasvanud kristallid ja vähenenud kaltsiidi osakaal, millest võib järeldada, et kaltsiit kristalliseerub mingil määral ümber hüdroksüül apatiidiks. Sademed, mis on saadud ja hoiustatud 5 °C juures koosnevad 100 % apatiidist ja kristallid on suuremad kui toatemperatuuril teostatud katsetest. Kõige suuremad kristallid saadi kui sadestamine toimus 50 °C juures, kuid sade sisaldab kaltsiitset faasi. Temperatuur mõjutab tugevalt kristalli suurust, mis on vähim 20°C juures ja faasi koostist, mis on 100 % apatiit 5 °C juures teostatud katses.

3.1.3. Pindaktiivsete ainete mõju fosfori sadenemisele

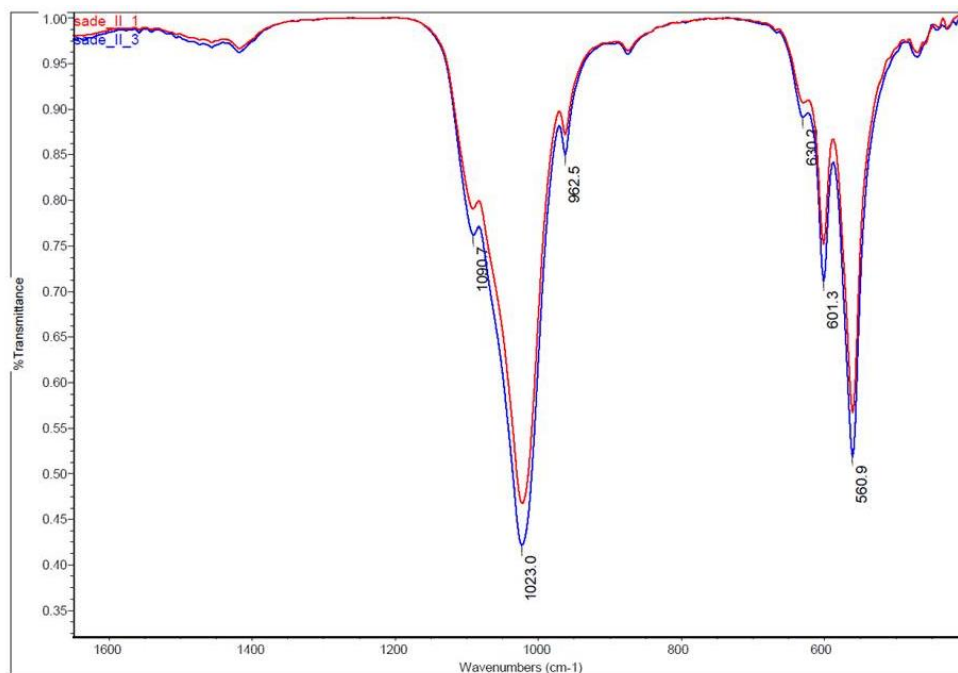
Määramaks pindaktiivsete pesuvahendite mõju HPKT leovee võimele siduda fosforit teostati sadestamine, kus fosfori lahusele lisati 2,07g nõudepesuvahendit „Fairy“. Tulemused on toodud graafikul 3.1.3.1. Võrreldes tulemusi puhta Na-fosfaadi lahuse katsetega (katse 1) on tulemused väga sarnased. Kaltsium seotakse täielikult 24 tunni jooksul ja fosfori sidumine ajas kasvab. Moodustunud kristallid on proovides Fairyga 1 päeva ja 90 päeva möödumisel vastavalt 23 ja 20 nm, mis on esimesel juhul 3 nm suuremad, kui katse 1 korral. SEM mikrograaf proovile II.3, lisas 8, näitab morfoloogiat, mis on väga sarnane puhtale proovile. Võib järeldada, et pindaktiivsed ained antud kontsentratsioonis ei mõjuta HPKT leovee võimet siduda fosforit.



Proovi nimi	Aeg, päeva	Reaktsioon	Sade	Filtraat	
		Ca/P	Ca/P	Ca, seot %	P, seot %
I.3	1	1,20	1,61	99,9	58,4
II.3	90	1,21	1,64	99,9	68,4
III.3	360	1,21	1,74	99,5	64,5

Graafik 3.1.3.1 Fairy mõju fosfori sidumisele

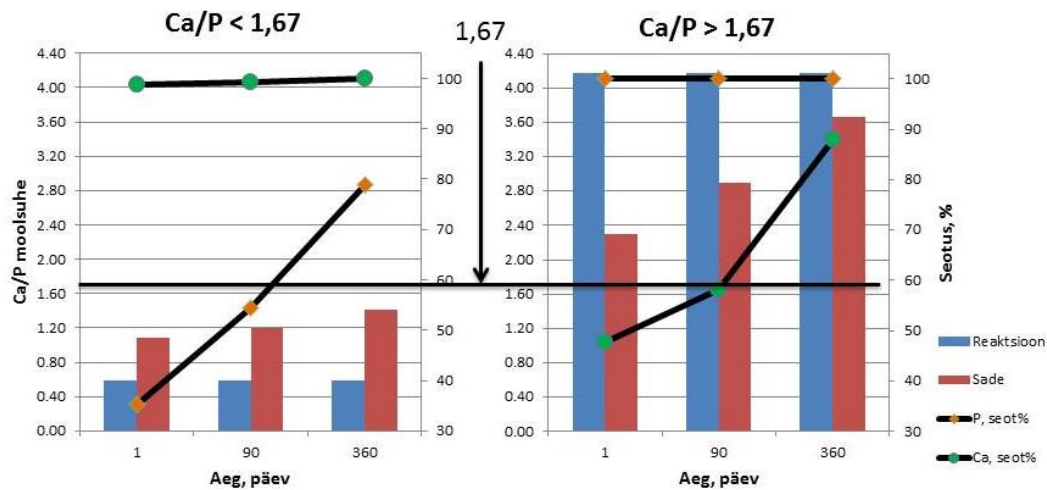
Võrreldes graafikul 3.1.3.2 proovide II.1 ja II.3 FTIR spektreid näeme täielikku kokku langemist, mis kinnitab, et pindaktiivsed ained ei mõjuta sademe koostist.



Graafik 3.1.3.2 FTIR spektrid katsetele 1 ja 3

3.2. Fosfori sidumine pesupulbri lahusest

Hindamaks detergentide mõju ja polüfosfaatide sadenemist tuhaleovees ning tekkiva sademe faasikoostisele teostati sadestamised kasutades fosforit sisaldava pesupulbri „Ворсинка“ lahust.

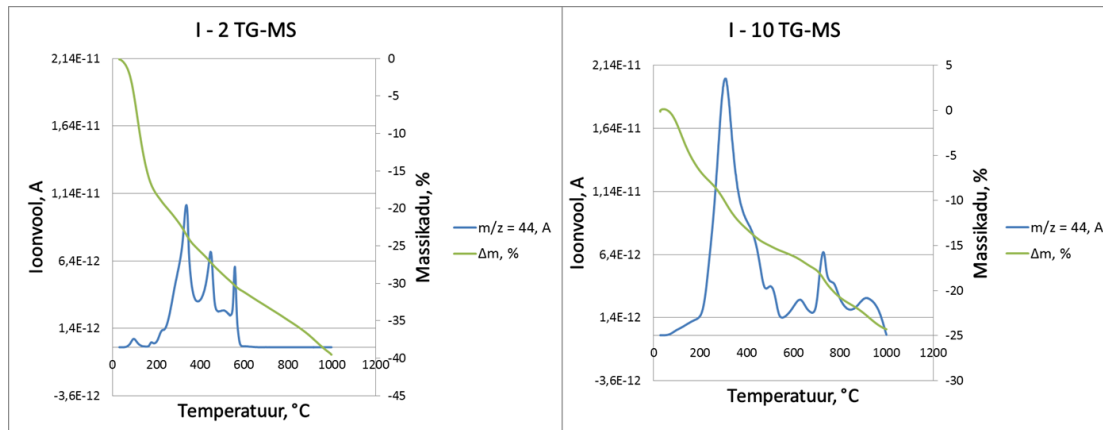


Proovi nimi	Aeg, päeva	Reaktsioon		Filtraat		Proovi nimi	Aeg, päeva	Reaktsioon		Filtraat	
		Ca/P	Sade Ca/P	Ca, seot %	P, seot %			Ca/P	Sade Ca/P	Ca, seot %	P, seot %
I.2	1	0,59	1,08	98,7	35,4	I.10	1	4,18	2,30	47,7	100,0
II.2	90	0,59	1,20	99,2	54,5	II.10	90	4,18	2,89	58,2	100,0
III.2	360	0,59	1,41	100,0	78,8	III.10	360	4,18	3,66	88,0	100,0

Graafik 3.1.1 Detergentide mõju fosfori sidumisvõimele sõltuvuses ajast.

Graafikul 3.2.1 on tulpdiagrammina toodud katsete 2 ja 10 komponentide ja sademete Ca/P moolsuhted ning joondiagrammina Ca ja P sidumisprotsendid sõltuvalt sadenemis ajast 1, 90 ja 360 päeva. Katses 2 kasutati ainult pesupulbrit ja katses 10 kasutati pesupulbrit ja NaH₂PO₄ fosfori allikatena. Sarnaselt eelmises peatükis kirjeldatud katsetele, vaadeldi Ca defitsiitset ja Ca liiaga süsteemi. Mõlemas keskkonnas toimub reaktsioon kuni ühe substraadi ammendumiseni, mida on näha sidumisprotsendist. Kaltsium defitsiitses (Ca/P < 1,67) katses 2 toimub ajas fosfori sidumisprotsendi ja Ca/P moolsuhte kasv, kuigi juba 24 h jooksul on seotud kogu Ca. Seega võib järeldada, et kaltsium sadeneb esmalt mingis faasis, mis hakkab transformeeruma. Vastupidist efekti võib näha kaltsiumi liia korral (Ca/P > 1,67) katses 10. Fosfor seotakse esimese 24 tunni jooksul sademesse, kus Ca/P moolsuhe on 2,30. Aja möödudes kasvab Ca sidumisprotsent stabiilselt, millega koos ka sademe Ca/P suhe. Sellest võib järeldada, et suureneb kas

kaltsiumkarbonaadi osa sademes või seob fosfaatne sade, eeldatavalt apatiit, endaga karbonaati.



Graafik 3.2.2 Termiline analüüs: massikadu (TG) ja $m/z=44$ (CO_2) eraldumine sõltuvalt temperatuurist.

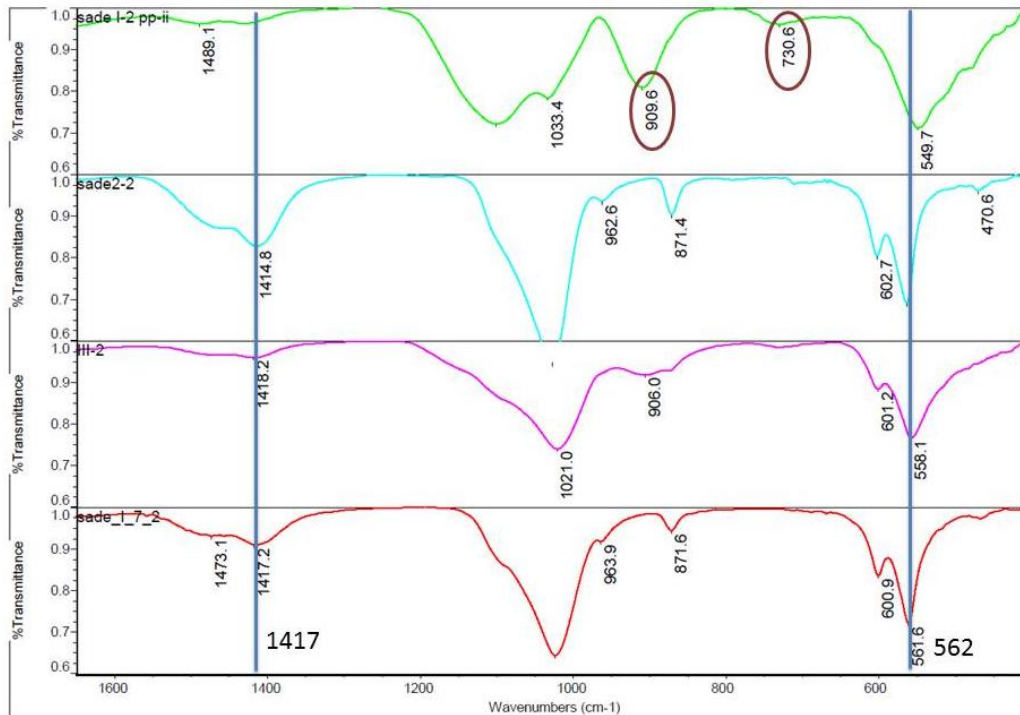
Termilise analüüsi tulemused näitavad mõlemal juhul väga suurt massi kadu juba temperatuuridel kuni 600 °C, mis on vastavalt 31.18% (I-2) ja 16.18% (I-10) %. See näitab suurt orgaanilise aine ja vee sisaldust sademes. CO_2 eraldumine lõpeb katses I – 2 400 °C juures. Seega proovis kaltsiumkarbonaati pole, kuna selle lagunemine toimub 650 - 700 °C vahel. CO_2 eraldumine ($m/z=44$) sademest I – 10 on intensiivsem ja toimub ka kõrgematel temperatuuridel, mis viitab kaltsiumkarbonaadi sisaldusele.

Tabel 3.2.1 Pesupulbri sademete kristalli suurus ja faasikoostis

Proovi nimi	Aeg, päev	Ca/P	Kristalli suurus, nm	Apatiit, %	Kaltsiit, %
I.2	1	1,08	Amorfne	-	-
II.2	90	1,20	Amorfne	-	-
I.10	1	2,30	1,3	-	1,3
II.10	90	2,89	4,6	95,4	4,6

Röntgendifraktsioon analüüsi tulemused, mis on toodud tabelis 3.2.1, kinnitavad termilise analüüsi tulemusi. Proov I.2 on amorfne. Kaltsium defitsiitses keskkonnas pesupulber ei sadene HPKT leoveest korrapärase struktuuriga kristallidena ei 24tunni ega 90 päeva jooksul. Kaltsiumi liia korral toimub fosfori sidumine nano -kristallsesse faasi, mis 90 päeva möödudes sisaldab 95,4% apatiidi

faasi. Lisaks sellele on tekkinud kaltsiiti, mis on kooskõlas sademe keemilise analüüsi tulemustega, kus Ca/P moolsuhe on tõusnud 2,30-lt 2,89-le.



Graafik 3.2.3 Ca/P suhte 0,59 juures tekkinud pesupulbri sademete FTIR spektrid (Katse 2)

Graafikul 3.2.3 on toodud kaltsium defitsiitses keskkonnas sadenenud materjali infrapuna spekter. Joonise kõige üleval on 24 tundi seisnud sade ja sellele järgnevad 90 ja 360 päeva seisnud sademed. Viimane hüdroksüülapatiidi spekter on võrdluseks. Ühe päeva seisnud sademe spektris on näha piigid lainearvudel 730, 910 ja 1090 cm^{-1} , mis vastavad sidemetele polüfosfaatides. Aja möödudes need piigid kaovad ja tekkib apatiidile omane PO_4 rühma piik apatiidis lainearvul 962 cm^{-1} . Aasta möödudes see piik kattub piigiga 1021 cm^{-1} . Öö-päeva seisnud sademes puudub karbonaadile iseloomulik piik 1417 cm^{-1} juures, mis kinnitab, et karbonaati ei tekkinud. Muutused toimuvad ka piirkonnas 500-605 cm^{-1} , kus esialgne PO_4 piik 550 cm^{-1} aja jooksul lõhustub kaheks piigiks 561 ja 600 cm^{-1} , mis on iseloomulik Ca- ortofosfaadile. Need piigid ajas kasvavad. 90 päeva möödudes tekkivad karbonaadile iseloomulikud piigid 871, 1412 ja 1470 cm^{-1} , mis hiljem taanduvad. Kuna tegemist on kaltsium defitsiitse keskkonnaga, siis kaltsiumkarbonaat lahustub ja kristalliseerub ümber apatiidiks. Lisas 9 on toodud proovi 10 spekter, kaltsiumi liias keskkonnas ei esine polüfosfaatidele omaseid piike 24 tunni möödudes. Kui pesupulbrile on lisatud NaH_2PO_4 siis juba esimese ööpäeva jooksul tekkib apatiidile

omane PO_4 piik 962 cm^{-1} , mis ajas kasvab ja 360 päeva möödudes piigid kattuvad, moodustades ühe suure piigi. [43]

3.3. Järeldused

Mudelsüsteemide uurimisel, mis koosnesid küllastatud põlevkivituha leoveest ja ortofosfaat- või/ja polüfosfaatiooni sisaldavatest lahustest, mille $\text{pH} > 10$, katsetes 1, 90 ja 360 päeva jooksu ilmnes, et:

- ortofosfaat- ja polüfosfaatioonid seotakse sademesse täielikult $\text{Ca/P} > 1,67$ korral süsteemis juba 24 h jooksul. $\text{Ca/P} < 1,67$ juures täielikku fosforärastamist ei toimu.
- Ortofosfaatioonid sadenevad tuha leovees sõltumata Ca/P suhtest süsteemis karbonaat-asendatud hüdroksüülapatiidina,
- Sademetes Ca/P moolsuhte suurenemine seismisel on tingitud kaltsiumkarbonaadi sadenemisest.
- Sadestus keskkonna temperatuur mõjutab tugevalt kristallide suurust, mis on 11,0 nm 20°C ja 24,7 nm 50 °C juures teostatud katsetes. Sadestamise temperatuur mõjutab ka karbonaatse faasi osakaalu sademes, mis on suurim toa temperatuuril ja vähim +5 °C juures.
- Nõudepesu vahend Fairy ei mõjuta tuha leovees tekkinud sademe koostist.
- Pesupulbris sisalduvad polüfosfaadid sadenevad esmalt Ca-polüfosfaadina, mis seismisel lahuses 90 päeva jooksul transformeerub osaliselt ümber karbonaatapatiidiks. Pesupulbri ja NaPO_4 segu korral kaltsium küllas keskkonnas on apatiidi faas domineeriv, mis ei võimalda polüfosfaatset faasi tuvastada.

KOKKUVÕTE

Kaltsiumist küllastatud hüdratiseeritud põlevkivituha leovee fosfori sidumise võime uurimisel teostati ortofosfaat- ja polüfosfaatioonide sadestuskatsed erinevatel kaltsiumi-fosfori küllastusastmetel sõltuvuses ajas. Kaltsiumi ja fosfori kontsentratsioonid valiti lähtudes apatiidi moolsuhtest. Lisaks uuriti temperatuuri ja pindaktiivsete ainete mõju ortofosfaatioonide eraldamisele. Määrati nii lahuse kui ka sademe koostis, millede analüüsides tehti järgmised järeldused:

Kõige lihtsamal süsteemis, kus fosfor oli ortofosfaat ioonina ilmnas, et kui Ca/P suhe on suurem kui 1,67, siis fosfor seotakse täielikult 24 tunni jooksul, kui Ca/P suhe on väiksem kui 1,67, siis täielikku fosfori sidumist sademesse ei toimu. Viimasel juhul saavutatakse tasakaal 90 päeva jooksul. Fosfori sidumisprotsent kasvab 4,7 % võrra, mille põhjuseks on termodünaamiliselt kõige stabiilsema apatiitse faasi sisalduse kasv ja CaCO₃ lagunemine. Seega apatiidi sadenemist limiteerivaks faktoriks on fosfori sisaldus ja kaltsium sadeneb välja ka kaltsiumkarbonaadina.

Mõlema kaltsiumi –fosfori suhte puhul toimub kaltsiumkarbonaadi ja apatiidi üheaegne sadenemine. Ööpäeva jooksul tekivad suuremad apatiidi kristallid Ca defitsiitses keskkonnas või +5 kraadi juures. Toa temperatuuril ja Ca liias keskkonnas kristallide kasv aeglustub, mille põhjuseks on idukristallide kattumine teise faasiga. Kaltsiumi liias keskkonnas on kolme kuu möödudes kristallid kasvanud enim, 6,6 nm, isegi siis kui katse keskkond on orgaaniliste ühenditega reostunud.

Sadestuskeskkonna temperatuur mõjutab peale kristalli suuruse ka kaltsiitse faasi osakaalu sademes, mis on suurim toa temperatuuril ja vähim +5 kraadi juures.

CO₃²⁻ ja PO₄³⁻ ioonid konkureerivad Ca aatomitele, mida näitab kaltsium defitsiitses keskkonnas algselt tekkinud karbonaatse faasi kadumine ajas. Aasta möödudes ei toimu täielikku kaltsiumkarbonaadi lahustumist ja ümber kristalliseerumist.

Pindaktiivsed ained ei mõjuta sademe koostist, fosfori sidumisvõimet ega kristallis suurust.

Polüfosfaatide sidumisvõime ja kristalli kasvu sõltuvuse ajast uurimisel samadel tingimustel toimub ühe substraadi sidumine täielikult sademesse esimese 24 tunni jooksul ja teise sadenemine ajas kasvab. Erinevalt ortofosfaatidest,

kaltsium defitsiitses keskkonnas fosfori sidumine jätkub peale 90 päeva möödumist. Kaltsium sadeneb esmalt polüfosfaadina, mis hakkab transformeeruma.

Ööpäevga, kaltsium defitsiitses keskkonnas, tekib amorfne sade, milles 90 päeva möödudes suureneb karbonaadi sisaldus. Aasta jooksul kasvab fosfori sidumine 78,8%- ni, väheneb karbonaadi sisaldus ja formeerub apatiit.

Polüfosfaatide sidumine kaltsiumi liia keskkonnas toimub sarnaselt ortofosfaatidele. Fosfor seotakse täielikult 24 tunni jooksul ja ajas toimub pidevalt kaltsiumi seondumise kasv. Kolme kuu möödudes moodustuvad nano kristallid, mille faasi koostis on 95,4 % apatiiti ja 4,6% kaltsiiti.

Rakendades hüdratiseeritud põlevkivi tuhka heitveest fosfori sidumiseks tuleb arvestada keskkonna keemilist koostis ja fosfori üldsisaldust, et leida kõige optimaalsem reaktsiooniaja ja küllastusastme vaheline suhe. Mudelsegudega tehtud katsete tulemusi saab kasutada edasiste uuringute planeerimiseks ja reaalsetes rakendustes toimuvate protsesside mõistmiseks.

RESÜMEE

Phosphorus is one of three growth limiting nutrients aside of nitrogen and potassium. Phosphorus rock is mined and refined to fertilizers and used extensively in agriculture. In municipal sewage the main source of that nutrient comes from detergents. When appropriate recovery technologies are not applied phosphorus is released in water bodies causing environmental problems as well as irreversible loss of valuable nutrient. Many technologies have been developed to recover and reuse phosphorus but none are widely used for municipal wastes.

The aim of the present study was to define Estonian oil shale ash usability as a calcium source in order to bind phosphorus and characterise formed solid phase.

Estonian oil shale ash was used as a source of calcium in phosphorus precipitation experiments to determine its capability to recover orthophosphate and polyphosphate. Experiments were carried out at different Ca/P molar ratios and crystallisation periods. Tests with orthophosphates were carried out also at different temperatures and in the presence of surface active compound “Fairy”. From the analysis of filtrates and solid phases following conclusions were made.

Orthophosphate ions recovery tests were performed in calcium deficient and supersaturation conditions in regard of apatite formation with Ca/P molar ratio of 1,67. In calcium supersaturated environment all phosphorus was bound in solid phase during the first 24 hours, but calcium precipitation continued. Tests carried out in calcium deficient conditions showed that calcium was bound in solid phase in the first 24 hours and phosphorus binding continued for 90 days after that it stopped. In both mixtures calcium carbonate was also formed, but in calcium deficient environment it almost dissolved in 360 days. Therefore, apatite precipitation was phosphorus limited reaction.

Temperature of the precipitation reaction affected the crystals size and phase composition. Pure apatite phase formed only at 5 °C. The biggest crystals were grown at 50 °C. The smallest crystals and the highest calcite phase content were found in the precipitate formed at room temperature.

Surface active compounds do not affect the phosphorus recovery efficiency and it was also not bound into solid phase.

Polyphosphate ions recovery in calcium supersaturated conditions follow the same path as orthophosphate ions. In calcium deficient condition (Ca/P < 1.67) the

reaction did not stop in 90 days and phosphorus binding was continued that is explained by the transformation of the phases formed at first into apatite.

Phosphorus recovery by utilizing Estonian oil shale ash is strongly dependent on the chemical composition of the reaction environment. In order to achieve the highest efficiency it is important to find the optimal calcium saturation and reaction time. Based on the finding in this thesis future experiments can be planned and understand what phases have precipitated in given conditions.

KASUTATUD KIRJANUDES

- [1] L. Cisse, T. Mrabet, R. Abdelkader, and A. Mazini, “World Phosphate Production : Overview and Prospects Abstract , however , is always phosphate rock for direct processing and direct application was estimated to 125,” vol. 15, pp. 21–25, 2004.
- [2] D. P. Van Vuuren, a. F. Bouwman, and a. H. W. Beusen, “Phosphorus demand for the 1970-2100 period: A scenario analysis of resource depletion,” *Glob. Environ. Chang.*, vol. 20, no. 3, pp. 428–439, 2010.
- [3] R. Dils, S. Leaf, R. Robinson, and N. Sweet, “Phosphorus in the Environment – Why Should Recovery Be a Policy Issue?,” 2001.
- [4] E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, W. Verstraete, K. Rabaey, and B. Meesschaert, “Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 4, pp. 336–384, 2015.
- [5] S. A. Parsons and J. A. Smith, “Phosphorus Removal and Recovery from Municipal Wastewaters,” *Elements*, vol. 4, no. 2, pp. 109–112, Apr. 2008.
- [6] B. S. Akin and A. Ugurlu, “Biological removal of carbon, nitrogen, and phosphorus in a sequencing batch reactor.,” *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, vol. 38, no. 8, pp. 1479–1488, 2003.
- [7] “Keskkonnaaruanne 2014.” [Online]. Available: http://www.tallinnavesi.ee/images/stories/keskkond/emas_2014_est.pdf. [Accessed: 03-May-2016].
- [8] W. Moerman, M. Carballa, A. Vandekerckhove, D. Derycke, and W. Verstraete, “Phosphate removal in agro-industry: pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization.,” *Water Res.*, vol. 43, no. 7, pp. 1887–92, Apr. 2009.
- [9] “AGRISTO | Nuresys.” [Online]. Available: <http://nuresys.be.apache22.hostbasket.com/?project=agrsto>. [Accessed: 05-Oct-2015].
- [10] P. J. Bauer, A. A. Szogi, and M. B. Vanotti, “Agronomic Effectiveness of Calcium Phosphate Recovered from Liquid Swine Manure,” *Agron. J.*, vol. 99, no. 5, p. 1352, Sep. 2007.
- [11] A. Giesen, “Crystallisation Process Enables Environmental Friendly Phosphate Removal at Low Costs,” *Environ. Technol.*, vol. 20, no. 7, pp. 769–775, May 2010.

- [12] C. Adam, B. Peplinski, M. Michaelis, G. Kley, and F.-G. Simon, "Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery.," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 3, pp. 1122–8, Mar. 2009.
- [13] A. A. Szogi and M. B. Vanotti, "Removal of phosphorus from livestock effluents.," *J. Environ. Qual.*, vol. 38, no. 2, pp. 576–86, Jan. 2009.
- [14] K. Hosni, S. Ben Moussa, A. Chachi, and M. Ben Amor, "The removal of PO₄³⁻ by calcium hydroxide from synthetic wastewater: optimisation of the operating conditions," *Desalination*, vol. 223, no. 1–3, pp. 337–343, Mar. 2008.
- [15] Y. Song, P. G. Weidler, U. Berg, R. Nüesch, and D. Donnert, "Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery.," *Chemosphere*, vol. 63, no. 2, pp. 236–43, Apr. 2006.
- [16] X. CHEN, H. KONG, D. WU, X. WANG, and Y. LIN, "Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal," *J. Environ. Sci.*, vol. 21, no. 5, pp. 575–580, Jan. 2009.
- [17] H. Jang and S.-H. Kang, "Phosphorus removal using cow bone in hydroxyapatite crystallization," *Water Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 1324–1330, Mar. 2002.
- [18] N. Bellier, F. Chazarenc, and Y. Comeau, "Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite.," *Water Res.*, vol. 40, no. 15, pp. 2965–71, Aug. 2006.
- [19] U. Berg, D. Donnert, P. G. Weidler, E. Kaschka, G. Knoll, and R. Nüesch, "Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallisation of calcium phosphate," *Water Sci. Technol.*, vol. 53, no. 3, pp. 131–138, 2006.
- [20] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, and P. Chularuengoaksorn, "Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2469–2476, Sep. 2008.
- [21] S. G. Lu, S. Q. Bai, L. Zhu, and H. D. Shan, "Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 95–101, Jan. 2009.
- [22] D. Grubb, "Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash," *J. Hazard. Mater.*, vol. 76, no. 2–3, pp. 217–236, Sep. 2000.
- [23] M. Kõiv, M. Liira, U. Mander, R. Mõtsep, C. Vohla, and K. Kirsimäe, "Phosphorus removal using Ca-rich hydrated oil shale ash as filter material--the effect of different phosphorus loadings and wastewater compositions.," *Water Res.*, vol. 44, no. 18, pp. 5232–9, Oct. 2010.

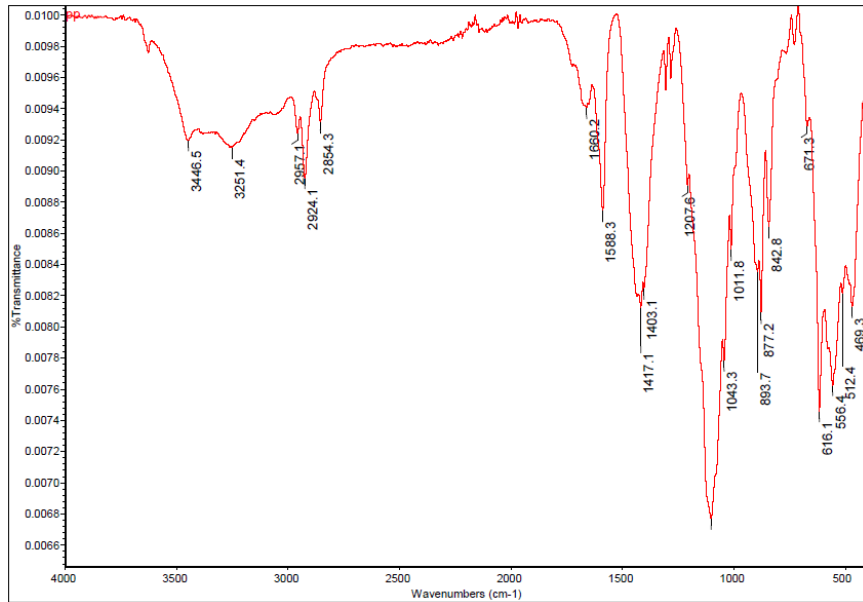
- [24] N. Jeanmaire and T. Evans, "Technico-economic feasibility of P-recovery from municipal wastewaters.," *Environ. Technol.*, vol. 22, no. 11, pp. 1355–61, Nov. 2001.
- [25] M. Molinos-Senante, F. Hernández-Sancho, R. Sala-Garrido, and M. Garrido-Baserba, "Economic Feasibility Study for Phosphorus Recovery Processes," *Ambio*, vol. 40, no. 4, pp. 408–416, Oct. 2010.
- [26] S. Rybicki, E. Płaza, E. Levlín, and B. Hultman, "Advanced Wastewater Treatment Report No 1," *Phosphorus Remov. From Wastewater A Lit. Rev. Div. Water Resour. Eng. Dep. Civ. Environ. Eng. R. Inst. Technol. Stock. Sweden*, 1997.
- [27] R. I. Sedlak, *Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice, Second Edition*, vol. 7. CRC Press, 1991.
- [28] Y. Pan and M. E. Fleet, "Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 48, no. 1, pp. 13–49, Jan. 2002.
- [29] T. White, "Apatite - An Adaptive Framework Structure," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 57, no. 1, pp. 307–401, Jan. 2005.
- [30] "No. 33794: Apatite-(CaOH) from Okksoykollen, near Snarum, Modum, Norway in Online Mineral Museum." [Online]. Available: <http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=33794>. [Accessed: 04-May-2016].
- [31] "No. 38748: Fluorapatite from Sapo Mine, Conselheiro Pena, Minas Gerais, Brazil in Online Mineral Museum." [Online]. Available: <http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=38748>. [Accessed: 04-May-2016].
- [32] S. V. Dorozhkin, "Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine," *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 2, pp. 399–498, Apr. 2009.
- [33] E. Valsami-Jones, "Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters," *Mineral. Mag.*, vol. 65, no. 5, pp. 611–620, Oct. 2001.
- [34] P. R. Grossl and W. P. Inskeep, "Kinetics of octacalcium phosphate crystal growth in the presence of organic acids," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 56, no. 5, pp. 1955–1961, May 1992.
- [35] S. Koutsopoulos and E. Dalas, "The Crystallization of Hydroxyapatite in the Presence of Lysine," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 231, no. 2, pp. 207–212, Nov. 2000.

- [36] E. Dalas, J. K. Kallitsis, and P. G. Koutsoukos, "Crystallization of hydroxyapatite on polymers," *Langmuir*, vol. 7, no. 8, pp. 1822–1826, Aug. 1991.
- [37] W. Kibalczyk, J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, A. Zielenkiewicz, and W. Zielenkiewicz, "The effect of magnesium ions on the precipitation of calcium phosphates," *J. Cryst. Growth*, vol. 106, no. 2–3, pp. 355–366, Nov. 1990.
- [38] J. Kaposos and P. G. Koutsoukos, "Formation of Calcium Phosphates in Aqueous Solutions in the Presence of Carbonate Ions," *Langmuir*, vol. 15, no. 19, pp. 6557–6562, Sep. 1999.
- [39] "Серия специальных средств «Ворсинка»." [Online]. Available: http://www.nevcos.ru/catalog/vorsinka/?sphrase_id=4964. [Accessed: 04-May-2016].
- [40] "Washing-up liquid 'Faily.'" [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Fairy_\(brand\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Fairy_(brand)). [Accessed: 04-May-2016].
- [41] S. Cooperative and S. Bulletin, *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*, vol. 408, no. 0172–8083; 3. 2000.
- [42] W. HORWITZ, "Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists.," no. 10th edition, 1965.
- [43] M. E. Fleet, *Carbonated Hydroxyapatite: Materials, Synthesis, and Applications*. Pan Stanford Publishing, 2014.

LISAD

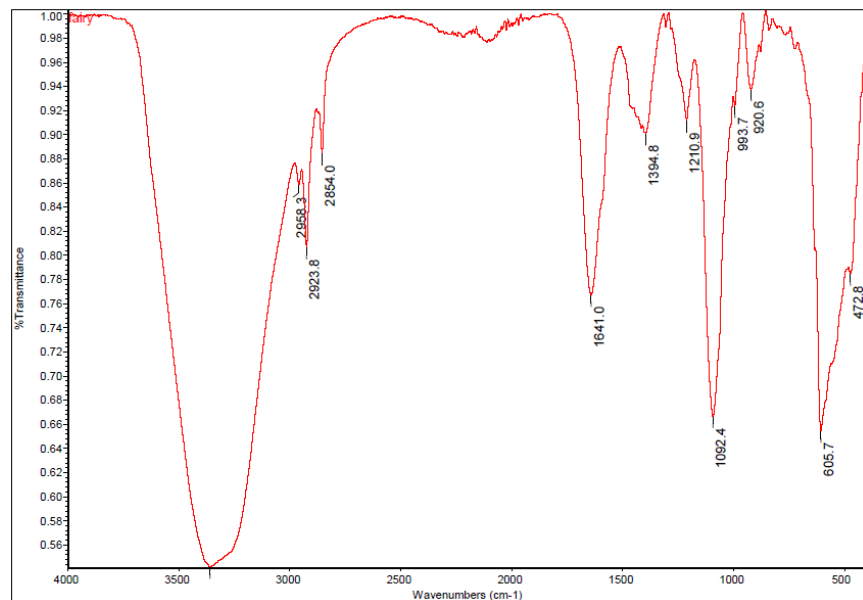
Lisa 1.

Pesupulbri „Ворсинка“ FTIR spekter.



Lisa 2.

Pesuvahendi „Fairy“ FTIR spekter



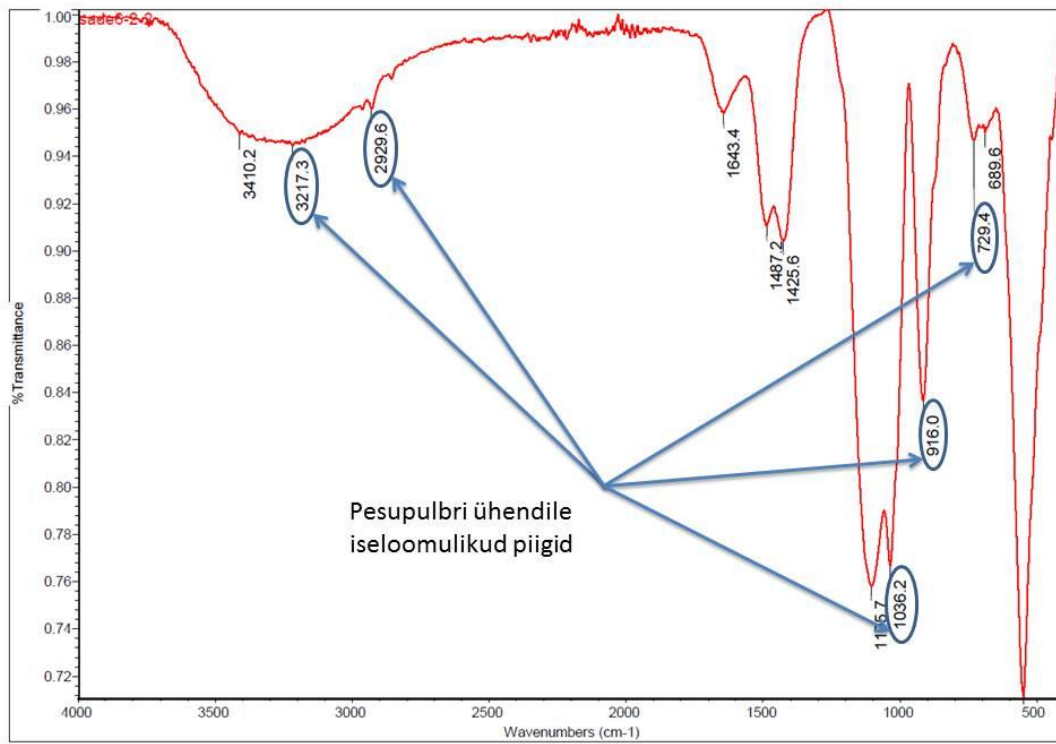
Lisa 3.

Kasutatud lahuste, filtraadi ja sademe Ca ja P sisaldused.

Katse	Temperatuur, °C	Reaktsiooni aeg, päev	Reaktsioon						Filtraat						Sade		
			Fosfori lahus			Tuhalahu			Ca/P moolsuhe	P, g/L	P seot, %	Ca, g/l	Ca seot, %	P, g/L	Ca, g/l	Ca/P moolsuh	
			Komponentid	P, g/L	V, ml	Ca, g/l	V, ml										
I.1	25	1	NaH ₂ PO ₄	0,66	531	0,52	1000	1,15	0,0930	59,62	0,0004	99,89	0,3325	0,6978	1,63		
III.1	25	90	NaH ₂ PO ₄	0,66	500	0,52	1000	1,22	0,0790	64,31	0,0004	99,90	0,3474	0,7205	1,61		
III.1	25	360	NaH ₂ PO ₄	0,66	500	0,52	1000	1,22	0,0818	63,04	0,0020	99,42	0,4027	0,8831	1,70		
III.6	25	90	NaH ₂ PO ₄	0,22	500	0,41	1000	2,98	0,0000	100,00	0,0443	83,91	0,2378	0,7054	2,30		
III.6	25	360	NaH ₂ PO ₄	0,22	500	0,41	1000	2,98	0,0005	99,30	0,0099	96,40	0,1571	0,5445	2,69		
I.7.1	5	1	NaH ₂ PO ₄	0,26	250	0,46	500	2,76	0,0006	99,31	0,0725	76,46	0,2944	0,7145	1,88		
III.7.1	5	90	NaH ₂ PO ₄	0,26	250	0,46	500	2,76	0,0000	100,00	0,0025	99,19					
I.7.3	25	1	NaH ₂ PO ₄	0,26	250	0,46	500	2,76	0,0000	100,00	0,0205	93,35	0,2588	0,7326	2,19		
III.7.3	25	90	NaH ₂ PO ₄	0,26	250	0,46	500	2,76									
I.7.4	50	1	NaH ₂ PO ₄	0,26	250	0,46	500	2,76	0,0000	100,00	0,0246	92,02	0,2708	0,7591	2,17		
I.2	25	1	Pesupulber	1,08	501	0,41	1000	0,59	0,2330	35,44	0,0035	98,72	0,3640	0,5079	1,08		
III.2	25	90	Pesupulber	1,08	500	0,41	1000	0,59	0,1641	54,45	0,0023	99,16	0,3151	0,4874	1,20		
III.2	25	360	Pesupulber	1,08	500	0,41	1000	0,59	0,0765	78,77	0,0000	100,00	0,4278	0,7758	1,41		
I.10	25	1	NaH ₂ PO ₄ + Pesupulber 1:1	0,20	499	0,54	1000	4,18	0,0000	100,00	0,1879	47,74	0,2232	0,6604	2,30		
III.10	25	90	NaH ₂ PO ₄ + Pesupulber 1:1	0,20	499	0,54	1000	4,18	0,0000	100,00	0,1503	58,20	0,1951	0,7270	2,89		
III.10	25	360	NaH ₂ PO ₄ + Pesupulber 1:1	0,20	499	0,54	1000	4,18	0,0000	100,00	0,0433	87,96	0,0470	0,2220	3,66		
I.3	25	1	NaH ₂ PO ₄ + Fairy 0.33 g/L	0,67	502	0,67	1000	1,20	0,0930	58,36	0,0002	99,94	0,3297	0,6845	1,61		
III.3	25	90	NaH ₂ PO ₄ + Fairy 0.33 g/L	0,67	500	0,67	1000	1,21	0,0704	68,41	0,0004	99,90	0,3342	0,7061	1,64		
III.3	25	360	NaH ₂ PO ₄ + Fairy 0.33 g/L	0,67	500	0,67	1000	1,21	0,0791	64,51	0,0018	99,48	0,4620	1,0389	1,74		

Lisa 4.

Proovi II-6 infrapuna spekter.

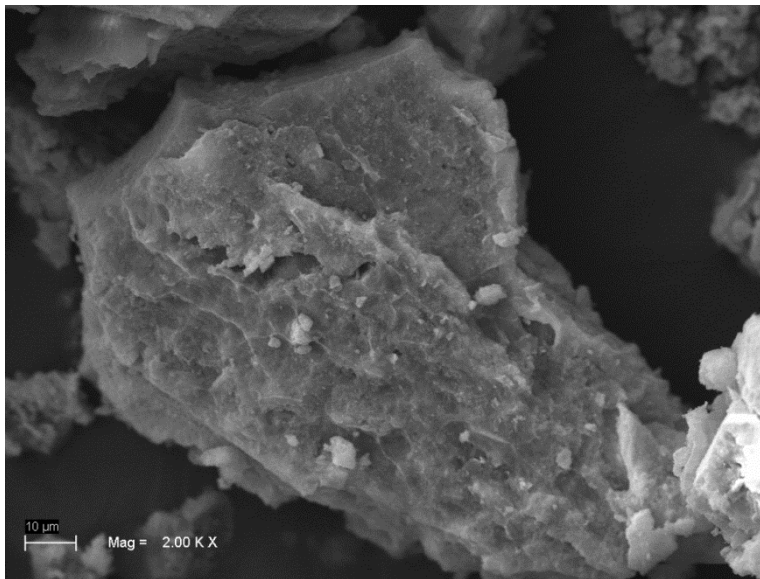


Lisa 5.

Proovi I-1 Skaneeriva elektronmikroskoopia mikrograaf.

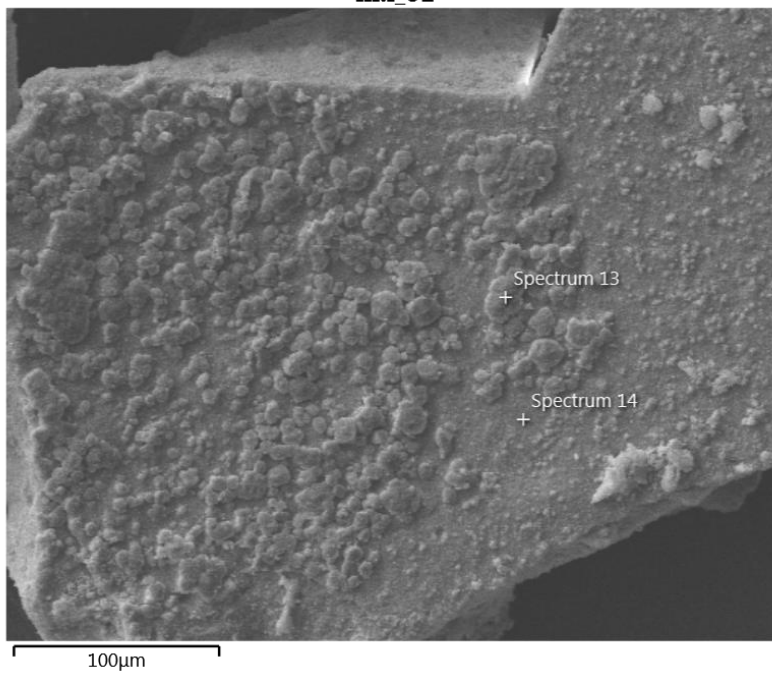


Proovi II-1 Skaneeriva elektronmikroskoopia mikrograaf.



Proovi III-1 Skaneeriva elektronmikroskoopia mikrograaf.

III.1_01

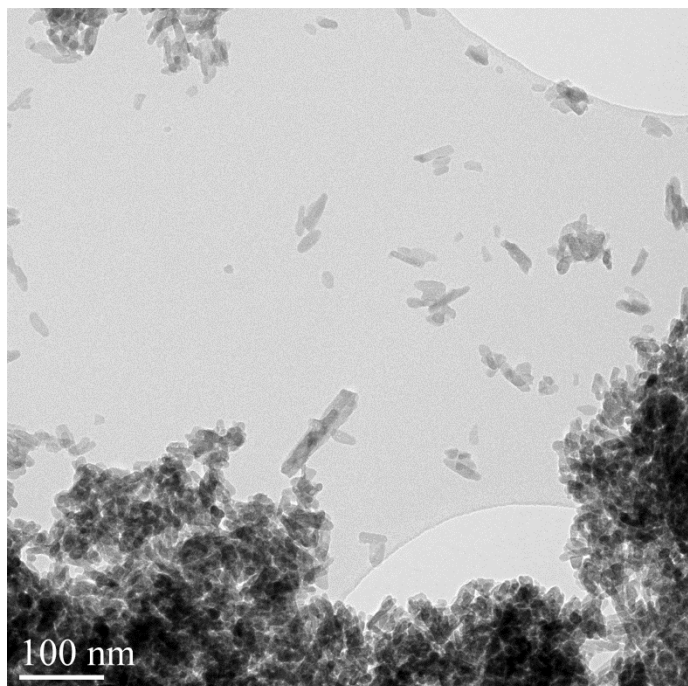


Proovi I.7.1 SEM mikrograaf.



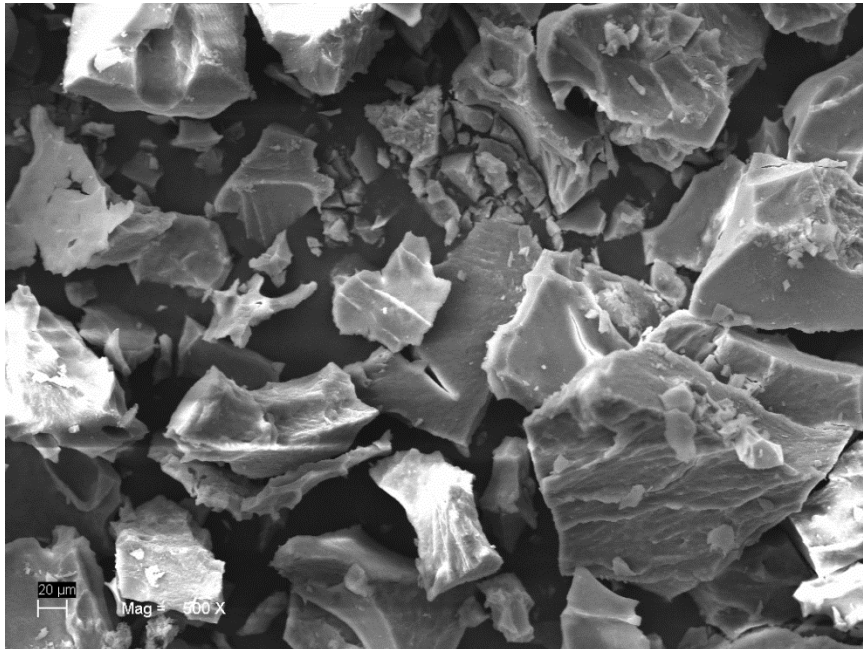
Lisa 6.

Proovi III-1 Transmissioon elektronmikroskoopia mikrograaf.



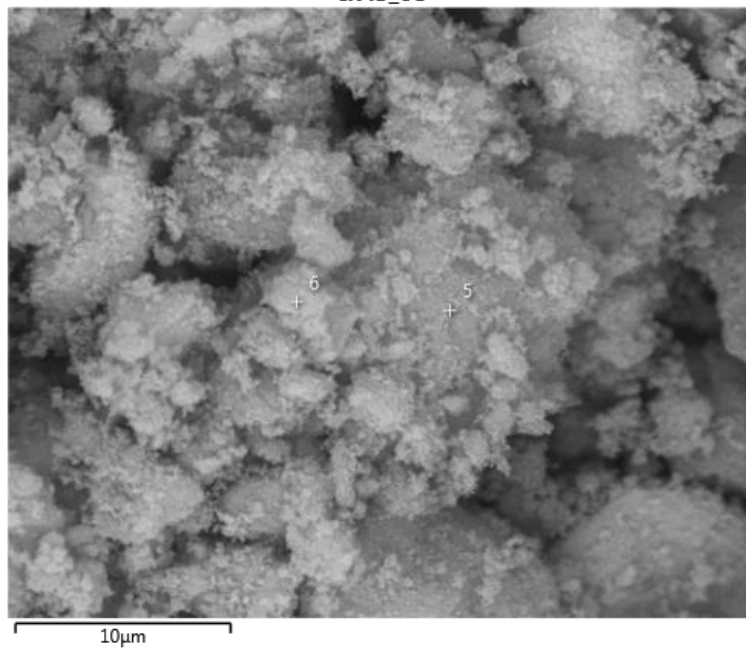
Lisa 7.

Proovi I.7.1 Skaneeriva elektronmikroskoopia mikrograaf.

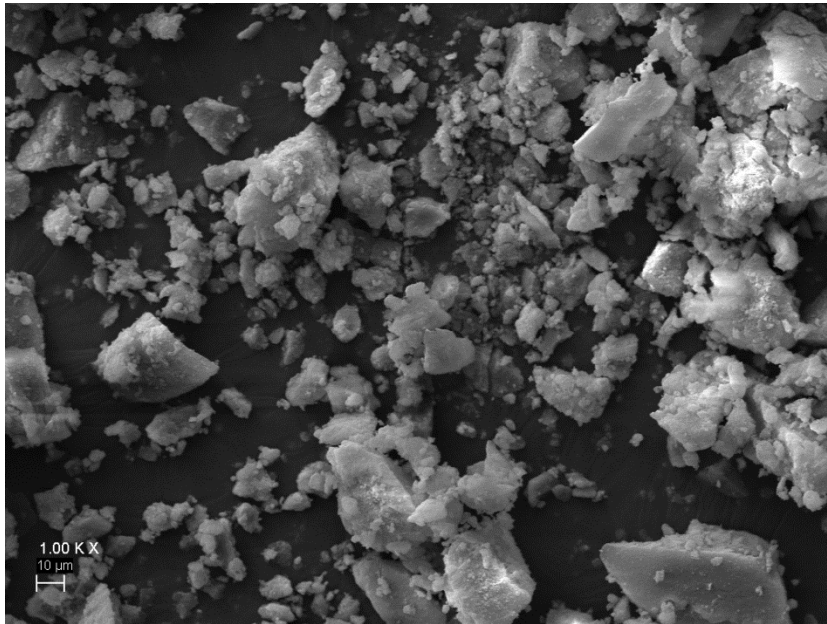


Proovi I.7.3 Skaneeriva elektronmikroskoopia mikrograaf.

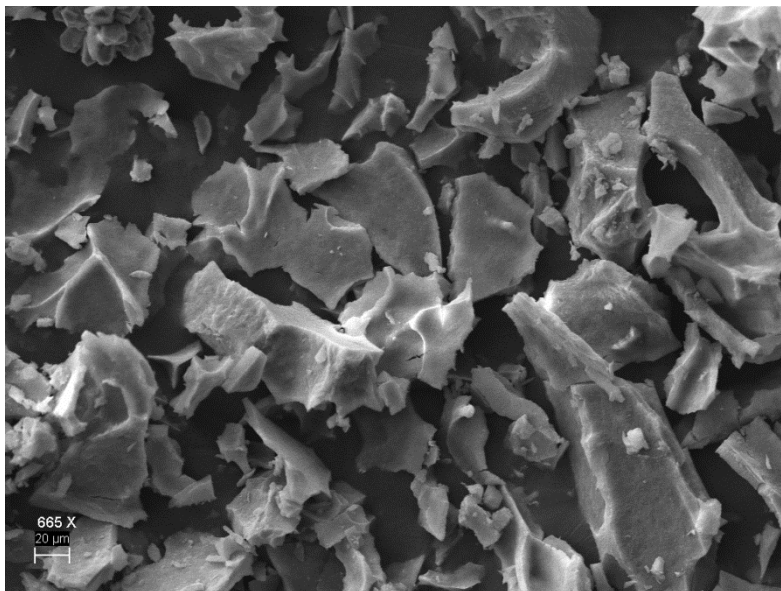
I.7.3.08



Proovi I.7.4 Skaneeriva elektronmikroskoopia mikrograaf.

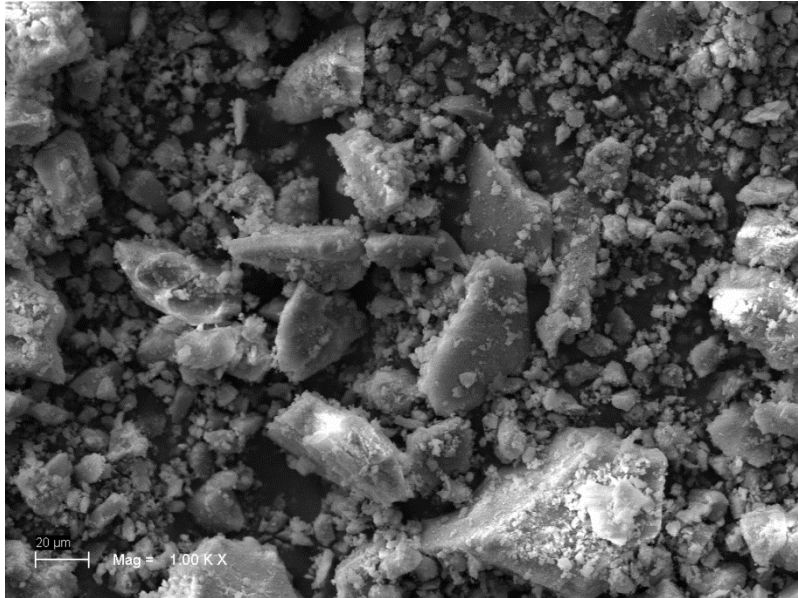


Proovi II.7.1 Skaneeriva elektronmikroskoopia mikrograaf.



Lisa 8.

Proovi II.3 Skaneeriva elektronmikroskoopia mikrograaf.



Lisa 9.

FTIR spektrid proovi 10 sadenemisest kaltsium liias keskkonnas

