



**KESKKONNAINVESTEERINGUTE
KESKUS**



Reoveesette kääritatud jäägi ja põlevkivituha ringlussevõtt

Tulemuste aruanne



2021

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

Sisukord

1. Eessõna.....	3
2. Sisejuhatuse.....	3
2.1 Põlevkivituha ja reoveesette granuleerimisel tekkivate toodete määralus.....	3
2.2 Lendtuha kasutamine põllumajanduses.....	5
2.3 Reoveesette kasutamine põllumajanduses	6
2.4 Granuleerimine.....	8
2.5 Väetiste granuleerimine.....	9
2.6 Põlevkivi lendtuhk.....	10
2.7 Reoveesette kääritatud jääk	10
2.8 Valitud tööstusjääkide võrdlus	13
2.6 Varasemad tegevused.....	14
2.6 Projekti seotus ringmajanduse põhimõtetega	14
2.7 Olemasolev olukord	15
3. Reoveesette kääritatud jäägi ohutustamise katsed	16
3.1 Katsematerjali - Töötlemata reoveesette päritolu ja olek.....	16
3.2 Kasutatud helmindimunad ja nende produtseerimine	17
3.3. Reoveesette ohutustamiskatsed mineraalhapete ja kaaliumhüdroksiidiga.....	18
3.3.1 Töö käik.....	18
3.3.2 Bakterioloogilised ulemused	20
3.3.2 Keemilise töötuse parasitoloogilised tulemused	20
3.4 Reoveesette ohutustamiskatsed kuumutamiseega.....	23
4. Graanulite valmistamine	25
4.1 Algmaterjalid ja meetod	25
4.2 Granuleerimise tulemused.....	28
4.3 Granuleerimise tehnoloogiline skeem	28
5. Kokkuvõte ja järeldused.....	29
6. Kasutatud kirjandus.....	31

1. Eessõna

Sihtasutuse Keskkonnainvesteeringute Keskus (KIK) ja Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) vahel sõlmiti 14.05.2020 leping "Reoveesette kääritatud jäägi ja põlevkivituhha ringlussevõtt - granuleerimise piloottehase ettevalmistamine" täitmiseks. Projekt on lülitatud KIKi 2019 aasta Ringmajanduse programmi projektina nr 15811.

Käesoleva projekti eesmärk on uurida võimalust formeerida põlevkivituhast põllumajanduses kasutatav granuleeritud mullaparandaja või lisades sellele reoveesetel või reoveesette kääritatud jääki, teha kompleksist orgaanilis-mineraalne väetis. Selleks hinnatakse eelkõige reoveesette ohutustamise võimalusi ja selle kasutamist põlevkivituhha granuleerimisel lisaainena.

Projekti käivitamisel Partneri poolt tellitud tehnoloogilise arendusülesande formuleerimisel sooviti põlevkivituhha granuleerimistehnoloogias väljatöötamise kõrval uurida ka tuha koosgranuleerimise võimalust reoveesetega, või sellest ladustamisel/kääritamisel tekkinud jääkidega. Ainult põlevkivituhast koosnevate graanulite kasutusviis põllumajanduses piirduks peamiselt mulla happesuse reguleerimisega. NPK-elementide lisamine muudaks tuhagraanulid väetiseks, avardades selle kasutusvõimalust, kuid ei võimalda lisada tootele turupositsiooni jaoks olulist orgaanilisuse väidet. Kombinatsioon reoveesetega laiendaks põlevkivituhha kasutusvõimalusi ja mitmeotstarbeline väetisaine vähendaks põldude tallamist.

Uuringu vastutav täitja on PhD Janek Reinik ja täitjad PhD Natalja Irha ning PhD Allan Nurk KBFI Keemilise füüsika laborist. Projekti partner on RoxTrade OÜ.

Algmaterjali, graanulite ja setteproovide analüüsi viib läbi Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ. Kuna katsed geohelminide munadega vajavad eri-nõudeid ja -lube, siis need uuringud viiakse läbi Eesti Maaülikooli Kliinilise Veterinaaria Ühendlaboratooriumis.

2. Sisejuhatuse

2.1 Põlevkivituhha ja reoveesette granuleerimisel tekkivate toodete määratlus.

Euroopa Komisjoni Ringmajanduse paketi lisades [COM(2016)157 final] <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2016/ET/1-2016-157-ET-F1-1-ANNEX-1.PDF> on defineeritud võimalikud CE-märgisega väetistooted, nende põhilised nõuded ja piirangud.

Väetisained jaotuvad seitsmeks alatüübiks: a) **väetised**, b) **lubiaine**, c) **mullaparandusaine**, d) **kasvustrahvat**, e) **agronoomiline lisaaine**, f) **taimede biostimulaator**, g) **väetistoodete mehaaniline segu**.

Jaotistel a), c), f) on eristatavad alatüübid, peamiselt selle alusel, kas tegu on orgaanilise või mineraalse päritoluga toormega ja/või kas toode on tahke või vedel. Lisaained ja stimulaatorid jaotuvad vastavalt kas toime või toimija tüübi alusel.

Põlevkivituhk eraldi sobib CE-märgise jaoks ainult **lubiaine** definitsiooni alla. (Väetistoodet, mille otstarve on korrigeerida mulla happesust ning mis sisaldab toitaineid Ca või Mg okside,

hüdroksiide, karbonaate või silikaate). Eraldi tuleb kinnitada Cd, Cr_{VI}, Hg, Ni, Pb, ja As esinemist alla kehtestatud piirkoguste.

Võimalike kuluefektiivsemate lubiainete sortiment on avar ja seetõttu on kahtlane, kas ainult lubiainena sertifitseerimine tasub põlevkivituha granuleerimist.

Põlevkivituhka on pakutud välja **mullaparanusainena**. Definiitsioon – väetistoode, mida lisatakse mullale selle füüsikaliste või keemiliste omaduste, struktuuri või bioloogilise aktiivsuse säilitamiseks, parandamiseks või kaitsmiseks – lubab seda teha. Probleem on siinkohal selles, et põldude intensiivpõllunduse ja tugeva tallamise tulemusena on tänapäeval muldades häiritud eelkõige aeroobsed protsessid ja põllumajandajad ootavad eelkõige mulla struktuuri parandajaid. Põlevkivituhk on üks alternatiividest, kuid kuna granuleerimata, siis siiani väga ebamugav kasutada. Lendtuha väetisaineks töötlemisel on hea silmas pidada, et lubiainetes lubatud raskemetallide kontsentratsioonid on kõrgemad kui mullaparanusainete omad.

Väiksema hulga lisanditega koos granuleerituna, olgu selleks siis kasvõi osaliselt ka hügieniseeritud digestaat või mõni muu reoveest pärinev fraktsioon, on võimalik veelgi paremini sobitada mullaparanusaine kategooriasse. Sealjuures ei saa valmistist kahjuks deklareerida orgaanilise mullaparanus-ainena, sest orgaaniliseks mullaparanajaks loetakse toodet mis koosneb ainult orgaanilisest ainest või formatsioonist. Selline segu taandub **anorgaanilise mullaparanaja** kategooriasse. Vähemalt seni pole põlevkivituhk mullaparanajana turgudel edu omanud.

Tuha ja mingi struktuuriparanaja segu võib nimetada ka väetistoodete mehaaniliseks seguks, siis oleks toote kategooriaks „**mullaparanaja-lubiaine**“.

Reoveesetest saab praeguse tehnoloogilise lahenduse raames teha **kasvusubstraati**. Reoveesete segatakse humifitseerimisväljakutel selle stabiliseerumise soodustamiseks täiteainetega ja lastakse aegajalt segades mineraliseeruda vähemalt 3 aastat. Mineralisatsiooni käigus väheneb orgaanilise aine sisaldus ja kaob reoveesetele iseloomulik lõhn (loe: hais).

Näivald sobib **reoveesete** ja selle kääritatud jääk orgaaniliste väetiste kategooriasse. Tegelikult see nii ei ole. Reoveesetes on esindatud bioloogilise päritoluga süsinik ja seal leidub ka taimede toitaineid, seega esimene nõue, orgaanilisus, on täidetud. Probleem seisneb toitainete (ja ka süsiniku) väheses hulgas. Neid on liiga vähe ja sette tihendamisel, stabiliseerimisel ning ohutustamisel vähenevad kontsentratsioonid veelgi.

Orgaaniliste vedelväetiste nõuded on leebemad kui tahkete omad. Need on: a) kuivainesisaldus alla 40%, b) orgaanilise süsiniku sisaldus vähemalt 5%, c) vähemalt 2% üldlämmastikku, fosforit arvestatuna P₂O₅ ekvivalendis; 1%; ja K₂O ekvivalendis kaaliumit 2%. Osade reoveepuhastusjaamade sete vastab formaalselt neile kontsentratsioonidele, kuid selline sete ei ole kasutatav, kuna ei vasta sanitaarsetele ja keskkonnanalastele ohutusnõuetele pea kõigis punktides. Pärast stabiliseerimist ja/või kompostimist (enamasti eeldab ka täiteainetega segamist) ei ole sete enam piisavalt toitainete (vahel ka süsiniku-) rikas, et vastata väetise miinimumnormidele.

Orgaanilise tahke väetise kuivaine sisaldus massist peab olema vähemalt 40%. Makrotoitainete sisaldused: a) N 2,5%, b) P₂O₅ 2%, c) K₂O 2%. Siin kehtib sama loogika –

pärast nõuetekohast ohutustamist ei ole ainuüksi reoveesetest (ega digestaadist) võimalik formeerida EU turule sobivat orgaanilist väetist.

Loogilise jätkuna jõuame **tahkete orgaaniliste mineraalsete väetiste** juurde. Sellises tootes peab olema: a) vähemalt 60% kuivainet. b) summaarselt vähemalt N 2,5%, c) summas vähemalt P_2O_5 2%, d) ja K_2O kokku vähemalt 2%. Lõpuks, kuid mitte vähetähtsana, orgaanilise süsiniku sisaldus peab olema mitte väiksem kui 7,5%. Selline toode on võimalik **põlevkivituhha ja reoveesete koosgranuleerimisel** formeerida. Mineraalsete väetisainete lisamine võimaldab määrata NPK elementide koguse ja suhte kliendile sobivaks, põlevkivituhk annab lubiaine ja mikroelemendid ning võimaldab segu granuleerimist, reoveesete lisab bioloogilise süsiniku ja osa toitaineid orgaanilisel kujul.

Tehnoloogiliste probleemide tõttu on eelistatud, et vajaliku reoveesete osakaal oleks nii väike kui vajalik/võimalik. Seega, võtmeküsimuseks on säilitada reoveesete võimalikult kõrge süsinikusisaldus, teisisõnu, leida võimalus sette kiirmeetodil hügieniseerimiseks.

2.2 Lendtuha kasutamine põllumajanduses

Soojuselektrijaamadest suure koguse lendtuha ärajuhtimine neelab tuhatiikides suurtes kogustes vett, kulutab energiat ja maismaa-ressurssi. Kasvava energianõudluse rahuldamiseks jätkub soojuselektrijaamade tegevus ja on ette näha mitmesuguste lendtuha kõrvaldamisega seotud keskkonna-, majanduslike ja sotsiaalsete probleemide jätkuvat suurenemist. Lendtuha käitlemine jääb ka praeguse sajandi suureks mureks. Nii praegune kasvustrateegia kui ka Euroopa Liidu keskkonnapoliitika hõlmavad eesmärki parandada tekkivate jäätmete kasutamist (Euroopa jäätmete raamdirektiiv (2008/98 / EÜ). Lendtuhk on üks suurtest ringmajandamist ootavatest ressurssidest.

Lendtuhka, tahke kütuse (kivisüsi, puit, põlevkivi) põlemisel tekkivaid kõrvalsaadusi, on peetud selle mulla füüsikalistele, keemilistele ja bioloogilistele omadustele avalduva mõju tõttu mullaparanusaineks või isegi väetiseks, kuna on leitud et see suurendab taimedele saadaolevaid makro- ja mikrotoitaineid (Terasmaa, Sepp, 1994; Jianqiu jt, 1997; Clark jt, 2001; Hytönen, 2003; Pitman, 2006; Basu jt, 2009; Ramst, Orru, 2009; Pandey, Singh, 2010; Shaheen jt, 2014; Ram, Masto, 2014; Ots jt, 2017). Lendtuhka on palju kasutatud mullaomaduste parandajana Kreekas, Tais, Indias, USA-s, Jaapanis ja teistes riikides põllumajandusprobleemide lahendamisel. Tõestati, et lendtuhk on võimeline muutma pinnase struktuuri, puistetihedust, vee pidamisvõimet, juhtivust ja osakeste suurust (Agusta jt, 2017). Leeliseline lendtuhk võib tõsta mulla pH-taset. Samuti leiti, et see suurendab taimetoodangut, kuna see sisaldas arvestatavas koguses taimede kasvu jaoks olulisi K^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ja Fe^{3+} ioone. Need füüsikalised ja keemilised omadused on suurendanud lendtuha kasutamise potentsiaali neutraliseeriva lubiaine ja mullaomaduste parandajana. Lisaks mulla pH parandamisele pakuvad lendtuhk ka taimedele vajalikke toitaineid.

Võrreldes teiste sedatüüpi lubiainete või mullaparanajatega on lendtuha kasutamine põllumajanduses olnud piiratud. Kirjanduse andmed pulbrilise „värskes” tuha kasutamise kohta näitasid, et peenfraktsiooni (alla 4.75 mm läbimõõduga) suur sisaldus ja suur kogus tugevalt aluselisi ühendeid võivad põhjustada kahjulikke keskkonnamõjusid (Pitman, 2006; Basu jt, 2009; Skousen jt, 2013; Ram, Masto, 2014; Yao jt, 2015; Brännvall jt, 2015).

Seetõttu vajab lendtuhk granuleerimist, et tagada ohutus inimestele ja hõlbustada transporti. Granuleeritud tuhk on töötlemata tuhaga võrreldes märkimisväärselt mugavam ja ökonoomsem alternatiiv tuha ringlussevõtuks (Rasmusson jt, 2013; Pesonen jt, 2016; Agusta jt, 2017). Tuhka saab koos granuleerida orgaaniliste materjalidega (sõnnikud, kompostid, biosolid, reoveesetted jne) (Yunusa jt, 2012; Ram, Masto, 2014; Pesonen jt, 2016; Greinert jt, 2019).

Põllumajanduses lubja kasutamine aitab kaasa globaalsele soojenemisele, kuna valitsustevahelise kliimamuutuste töörühma (IPCC) eeldusel, et kogu põllumajandusliku lubja süsinik eraldub lõpuks atmosfääri süsinikuna. Eeldatakse, et lendtuha kasutamine lubja asemel põllumajanduses võib vähendada CO₂ netoheidet, vähendades seega ka globaalset soojenemist (Basu jt, 2009; Ukwattage jt, 2013).

2.3 Reoveesette kasutamine põllumajanduses

On kalkuleeritud, et Euroopas tekib iga inimese kohta ööpäevas, arvestatuna kuivkaalus umbes 90 grammi reoveesetet, mis teeb rohkem kui 30 kg aastas (Fyttili, Zabaniotou, 2008). Et EU riikide elanikkond oli 2019 aastal koos ühendkuningriigiga ca 513,5 miljonit, teeks see arvutuslikult 15,4 miljonit tonni reoveesetet aastas. Ametlik statistika annab 2016 aasta koguseks ca 8 miljonit tonni (<https://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/index.htm>). Kuna sete on tehnoloogiliselt reoveekäitluse vältimatu osa, siis pole mõeldav sellise koguse jäätmete tekitamine ilma sellele fraktsioonile keskkonda mittekahjustavate kasutusvõimaluste juurutamiseta. Teisisõnu, ringmajandus.

Reovee puhastamisel tekkivad setted on mistahes tehnoloogilise protsessi jaoks väga halvasti defineeritavad sisendid. Puhastusseadmetes parasjagu kasutusel olev tehnoloogiline protsess on asulati erinev ja neisse sisenev olme-, majandus- ja muu elutegevuse jääke sisaldav vesi varieerub, sõltudes kümnetest faktoritest.

Meie praeguse olmekorralduse ja tehnoloogilise taseme juures on reoveesete küllaltki probleemne, samas biolagunev, jääde, mitte kasutusvalmis toore. Settes on ladestunud, või võib olla ladestunud, mitmesuguseid olme- või tootmisprotsessidest pärinevaid ohutegureid. Enimmainitud neist on potentsiaalselt patogeensed bakterid, sooleparasiidid, oportunistlikult patogeensed seened ja viirused, antibiootikumide ja muude ravimite jäägid, raskemetallid. Tekkinud olukorras on mitmeti põimunud üheltpoolt tervishoiu ja keskkonnateaduse aspektid ja teiselt poolt Euroopa Liidu üldised globaalpoliitilised jätku- ja kasvusuutlikkuse vajadused. Nii on reoveesete ringlussevõtu soodustamiseks tehtud mitmesuguseid mõõndusi. Näiteks võivad EU liikmesriigid teatavate tingimuste korral lubada ka töötlemata reoveesete kasutamist, kui see ei ohusta inimeste ja loomade tervist (EN direktiiv 86/278). Nende sammude tulemusena, 2016 aastal kasutati reoveesetest põllumajanduse ca 4 miljonit tonni, ehk 50%. (<https://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/index.htm>)

Reoveesetet on püütud kasutada mitmeti. Mõte kasutada reoveepuhastite setteid orgaanilise väetisena on üsna pika ajalooga. Teemat on käsitletud mitmes rakenduslike ja keskkonnaalaste projektide aruannetes ja uurimistöödes. Eesti puhul võib näiteks tuua Aqua Consult Baltic OÜ aruande „Regionaalsete reoveesete käitlemise lahenduste väljatöötamine ja jäätmete lakkamise kriteeriumite väljatöötamine reoveesete kohta“ Keskkonnainvesteeringute Keskuse projektile nr 6849. (https://www.envir.ee/sites/default/files/reoveesete_too_ii_aruanne.pdf) (2015) ja AS Civitta Eesti / Alkranel OÜ aruande uuringule „Biolagunevatest jäätmetest ja/või reoveesetest

saadud materjalide kasutamise võimalused haljastustöid hõlmavates riigihangetes ja karjääride korrastamisel“

(https://www.envir.ee/sites/default/files/biolagunevatest_jaatmetest_materjalide_kasutamise_uuring.pdf)(2019). Lisaks on avalikuks teabeks üles laetud arvukalt magistri- ja doktoritöid vabariigi kolmest kõrgkoolist. Teemakohasest publitsistikast tasub kindlasti ära märkida ka artikkel „Reoveesette sobivusest põlluväetiseks“ veebiajakirjas Keskkonnatehnika (2017) (<https://keskkonnatehnika.ee/reoveesette-sobivusest-polluvaetiseks/>)

Seniste uuringute põhjal võib reoveesette põllumajanduslike väetistena kasutamise tulukusest jääda mõneti liialdatult optimistlik mulje. On tõsi, et reoveesete sisaldab paljusid taimedele vajalikke toiteelemente. Paraku on nende suhteline esindatus (kontsentratsioon) vastupidine nende vajadusega (kulunormidega) taimede jaoks. Taim vajab kõige rohkem esmajärgulisi makroelemente (N,P,K), vähemas hulgas teisejärgulisi makroelemente (Ca,Mg,S), oluliselt väiksemates kontsentratsioonides ($10^{-5} \dots 10^{-3}\%$) mikroelemente (B,Cu,Mo,Zn,Co,Se). Lisaks leidub taimedes jälgedena veel nn ultraelemente (Sr,Cd,Cs,Rb) ja mõningaid mikroelemente (Na,Cl), millede kontsentratsioonid peavad taime normaalseks toimimiseks olema madalad. Iga puudu jääv toiteelement muutub kasvu piiravaks, reeglina muutuvad sellisteks limiteerivateks faktoriteks just makroelementid. Töödeldud reoveesettes on tavapärasest rohkem ultra- ja mikroelemente, makroelementide kontsentratsioon aga oluliselt madalam kui teistes orgaaniliste väetistena kasutavates fraktsioonides, rääkimata tänapäevastest mineraalväetistest. Reoveesette agrotehnilisel kasutamisel ilmneksid põllumehe jaoks kõik need ebamugavused, majanduslikud varjuküljed ja logistilised probleemid mis sõnniku puhul, saadav saagikuse tõus on samas tagasihoidlikum. Seega, kuna majanduslikult tasuvat ja samas seadustega kokkusobivat reoveesette kuivatamise ja rikastamise tehnoloogiat sellest täisväärtusliku orgaanilise (või orgaanilis-mineraalse) väetise tegemiseks pole välja pakutud, kasutatakse reoveesetet põllumajanduses peamiselt komposti tegemise ühe toormena.

Reoveesetest tehtud komposti lubatud kasutusvaldkonnad on üsna piiratud ja loetletud EV määruse “Reoveesetest toote valmistamise nõuded“ ([RT I, 28.07.2017, 4](#), jõustunud 31.07.2017) paragrahvis nr 20. Määrus sätestab:

(1) Reoveesetest valmistatud toote kasutamiskohad on järgmised:

- 1) põllumajandusmaal, mida kasutatakse põllumajandustoodete tootmiseks ja lühikese raieringiga madalmetsa kasvatamiseks;
- 2) haljastuses kõrg- või madalhaljastuse rajamiseks või selle parandamiseks haljasaladel ja haljasvööndites;
- 3) rekultiveerimisel maavara kaevandamisega rikutud maa-ala või mõnel teisel viisil rikutud maa-ala korrastamiseks või taaskasutamiseks ettevalmistamisel või prügilate katmiseks.

Samas paragrahvis on nimetatud ka kasutamise korral rakenduvad piirangud:

(2) Maal, kus on kasutatud reoveesetest valmistatud toodet, ei tohi:

- 1) aasta jooksul pärast laotamist kasvatada köögivilja- või marjakultuure ning ravim- või maitsetaimi;
- 2) kahe kuu jooksul pärast laotamist karjatada loomi või varuda loomasööta.

Komposti tegemine reoveesetest on seadustega täpselt reguleeritud.

Kompostimine on reoveesette (valdavalt) aeroobne lagundamine mikro- ja makroorganismide abil, milleks lisatakse reoveesetele puukoort, saepuru, põhku, turvast või

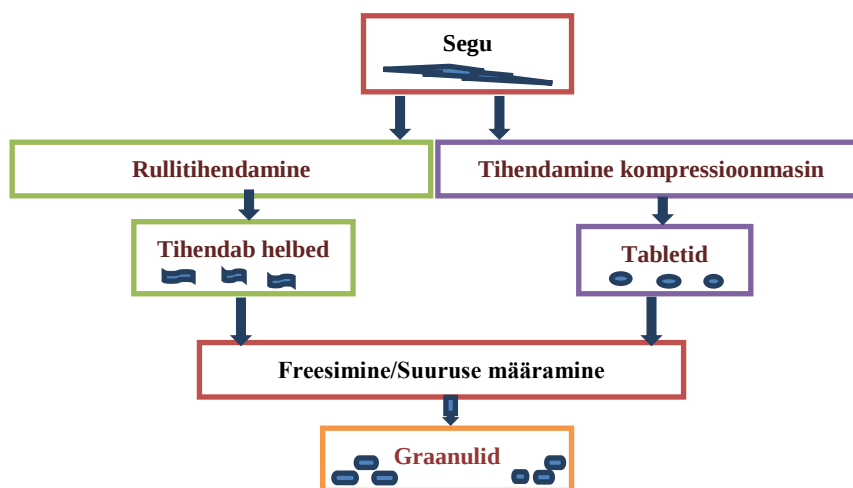
mõnda muud tugimaterjal. Komponente segatakse, soovitavalt korduvalt. Kompostimisel peab kompostitava materjali temperatuur olema vähemalt kuus päeva üle 60° C.

Kasutusloa saamiseks peab stabiliseerunud produkt sisaldama mitte üle 1000 CFU/g kohta kolibakterit (või alternatiivina enterokokke), 0 CFU/25g kohta *Salmonella spp.* ja ≤ 1 helmintide muna 10g materjali kohta. Sette stabilisatsioonitaseme hindamiseks kasutatakse viit võimalikku kriteeriumit, milledest vähemalt üks peab olema täidetud. Need on: a) hapnikutarve alla 10mg/g KA kohta mõõdetuna 98 tunni kohta, b) orgaanilise aine kontsentratsiooni vähemalt 38% vähenemine, c) OA/KA < 0,6, d) lenduvate rasvhapete kontsentratsioon < 0,43 KHT/g OA, c) biogaasi jääkpotsiaal < 0,25 l/g OA.

2.4 Granuleerimine

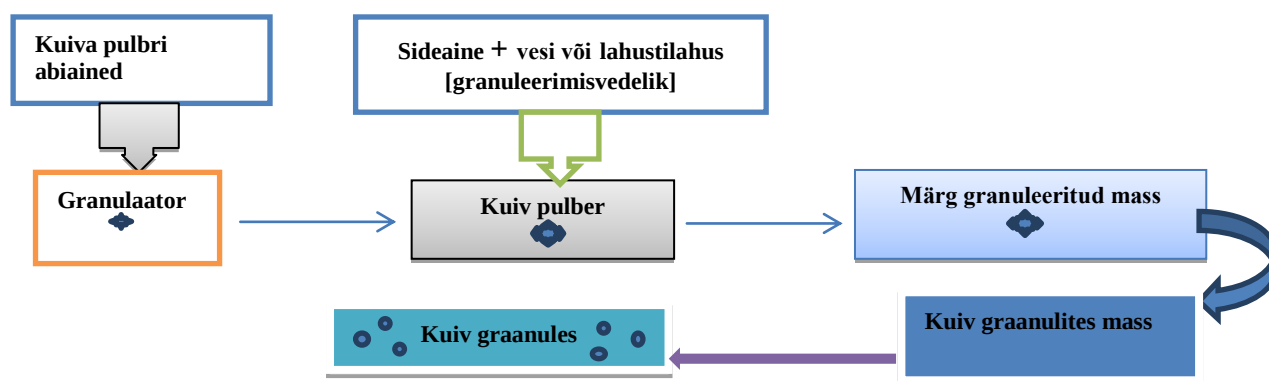
Granuleerimisprotsessi käigus muundatakse väikesed peened või jämedad osakesed suurteks aglomeraatideks, mida nimetatakse graanuliteks (Shanmugam, 2015). Granuleerimisprotsess muudab peened pulbrid vabalt voolavateks tolmuwabadeks graanuliteks, mida on lihtne kokku pressida. Sellegipoolest seab granuleerimine arvukalt väljakutseid, mis on tingitud moodustunud graanulite füüsikalise-keemilistest omadustest, nagu näiteks graanuli suurus, puistetihedus, poorsus, kõvadus, niiskus, kokkusurutavus jne ning aine füüsikaline ja keemiline stabiilsus (Shanmugam, 2015).

Granuleerimisprotsessi võib jagada kahte tüüpi: märg-granuleerimine, milles kasutatakse protsessis vedelikku, ja kuivgranuleerimine, mis ei vaja vedelikku (Skeem 1 ja Skeem 2). Praegu saadaolevate tehnoloogiate hulgas väärrib märkimist pihustuskuivatamine, rulltihendamine, suure nihkejõuga segamine ja keevkihis granuleerimine.



Skeem 1. Kuiv granuleerimine (S. Shanmugam, 2015)

Märg-granuleerimine teostatakse trumlis, taldrikul või mikseris. Selle granuleerimismeetodi peamised puudused on kõrge hind ja keerukus, lisaks granuleerimisele on vaja kuivatamist ja jahutamist.



Skeem 2. Märg granuleerimine (S. Shanmugam, 2015)

2.5 Väetiste granuleerimine

Pulbrina või kristasel kujul sisaldavad väetised palju tolmu, millega kaasnevad sellega seotud kaod (tolmuheide transpordil, ladudes, töökohtadel, toote halva voolavuse probleem, paakumine ladustamisel ja transportimisel, komponentide eraldumine, tuulest hajutamine põldudel töötlemise ajal). Seetõttu pressitakse enamik väetisi mitmesuguste sobivate omadustega osakesteks erinevate protsesside kaudu, mida tavaliselt nimetatakse "granuleerimiseks". Granuleeritud väetiste osakeste suurus on Ameerikas tavaliselt vahemikus 1-4 mm, samas kui Euroopas ja muudes piirkondades on osakeste suurus umbes 2–5 mm. Üldiselt on kompleksväetised segu mitmest komponendist. Lämmastik (N), fosfor (P_2O_5) ja kaalium (K_2O) on NPK väetiste komponendid. Lisaks nendele kolmele põhielemendile võib lisada teatud koguse abitoitaineid ja mikroelemente. Selline mitmesuguste toodete segu algpulbri kujul on vastuvõtlik sellistele probleemidele nagu homogeniseerimine, segregatsioon, ühtlus jt. See tekitab pinnase väetamise protsessi keerukamaks. Kui kõik vajalikud komponendid on juba iga graanuli koostises, viiakse see mulda ühe toiminguga.

Graanulite väetamine on tehnoloogiliselt kõige lihtsam viis (<https://aggeek.net/ru-blog/kak-proizvodyatsya-granulirovannye-udobreniya>). Granuleeritud väetistel on mitmeid eeliseid. Võrreldes pulbriliste väetistega on nende tarbimine ja mulda laotamise määr madalam. Lisaks on granuleeritud väetiste mõju põllukultuuridele tõhusam. Graanulid toidavad ühtlaselt mulda, luues toitainetsoone. Graanulites väetise lisamiseks võite kasutada nii tavalisi külvimasinaid kui ka spetsiaalseid laotureid.

Graanulid ise võivad olla kolme tüüpi, sõltuvalt valmistamisviisist. Esimene tüüp on graanulid, mis saadakse peenestamise teel. Ujukid pihustatakse tornidesse õhuvoolu ülespoole. Tsentrifugaalsed, staatilised ja vibratsiooni granulaatorid asetatakse torni lae alla ja hajutavad ujukid. Graanulid (*prilly*) on homogeensed.

Teist tüüpi graanulid saadakse trummel-granulaatori abil. Vedelad sulad, lahused või suspensioonid süstitakse trumliisse. Trumli olevad toorained nõrutatakse ja valtsitakse. See on trumli tavaline granuleerimine.

Kolmas meetod on tihendamine. Kõik komponendid jahvatatakse peeneks tolmuks. Ja siis "hulkuvad" nad suure surve all graanulitesse.

Kaks esimest tehnoloogiat on äärmiselt energiat kulutavad, nii et kolmas tehnoloogia - graanulite tihendamine - on levinud. Kuiva tihendamise korral pole vedelat keskkonda ega sideainet. Selle asemel avaldatakse väikestele väetiseosakestele kõrge rõhk, mis surutakse kokku nii, et osakeste pind on piisavalt lähedal, et molekulidevahelised ja elektrostaatilised jõud tekitaksid adhesiooni. Väetiste tihendamiseks kasutatavaid seadmeid nimetatakse rull- (rull) tihendajaks.

Nitraate ja ureat sisaldavate väetiste puhul tekitab lisaprobleeme nende lämmastikühendite hügroskoopsus. Transpordil ja ladustamisel viib õhuniiskusest seondunud vesi nende väetiste paakumisele. Selle vältimiseks kasutatakse pärast granulatsiooni väetisgraanulite täiendavat katmist vahade või graanulitel kattekiilet tekitavate kemikaalidega. Protsessis lisatakse tihti ka tolmulaadseks peenestatud tahkeid lisandeid (nt. tseoliit, väävel jms).

2.6 Põlevkivi lendtuhk

Põlevkivituhk sisaldab sõltuvalt põletustehnoloogiast 5-12% vaba lupja (CaO) mis pärineb karbonaatsete mineraalide osalisest kuni täielikust termilisest lagunemisest (Ots, 2004; Kirsimäe, 2015). Põlevkivituha keemilise koostise moodustavad peamiselt Al, Ca, Fe, P, K, Mg, Na, S ja Si; väiksema kontsentratsiooniga As, Ba, B, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Hg, Mn, Mo, Ni ja Zn ühendid (Bityukova jt, 2010; Reinik jt, 2013). CFB (nn keekihtkatla, ingl. k. Circulating Fluidize Bed) põlevkivituha proovis on valitud elementide sisaldus võrreldav Eesti pinnase andmetega (Petersell jt, 1997). Põlevkivituhk sisaldab mitmeid toitaineid nagu Ca, K, Mg, P, S. Seega on põlevkivituhk tsemenditehase klinkritolmu kõrval leidnud kasutust põldude lupjamisel ning toitainete allikaks turbamaades (Terasmaa, Sepp, 1994; Kuusik jt 2005; Ots jt, 2017). Värske uuring (Ots jt, 2017) kinnitab positiivset mõju okaspuude kasvule ammendatud turbaalal põlevkivituhaga töödeldud proovitükkidel. Kõrge leeliselisus, lahustuvate soolade sisaldus ja peenfraktsiooni kõrge sisaldus (peamiselt töötlemata CFB põlevkivituha korral) piiravad suurte tuhakoguste kasutamist (Kuusik jt, 2005; Adamson jt, 2010; Blinova jt, 2012; Irha jt, 2014).

Granuleeritud põlevkivituhk võib olla kasutatav oluliste toitainete Ca, K, Mg, Mn, P, S ja mikroelementide (Co, Cu, Cr, Fe, Mo, Ni, Zn) allikana. Põlevkivituhk toimib happeliste põldude neutraliseerijana, kuid selle põllule laotamine granuleerimata tuha kujul on tülikas ja tolmutamise tõttu ka ebaefektiivne. Kui põlevkivituhk granuleerida, väheneb selle tolmnemine ja seda on võimalik põllule laotada väetiselaoturiga.

Eesti Energia on tegeleb põlevkivituhale mahesertifikaadi taotlemisega ja lähiajal on võimalik, et see taotlus ka rahuldatakse. Viimane annab võimaluse põlevkivituhka kasutada ka mahepõllumajanduses mullaparandajana.

2.7 Reoveesette kääritatud jääk

Reoveesette kääritusproduktina mõistetakse tihti biogaasi tootmisjaamade kääritusjääki, nn digestaati. Taotluses käsitletakse reoveesette kääritatu jääki laiemas tähenduses ja on välditud terminit digestaat, kuna see kitsendaks lähteülesannet. Reovee puhastusjaamade eesmärgiks ei ole toota setet vaid võimalikult kuluefektiivselt puhastada

olmes kasutatud vett, mis muuhulgas transpordib käitlusjaamadesse meie fekaalid ja muu tahked jäägid.

Reovee töötlemise tähtsaks komponendiks on bioloogilised puhastusprotsessid. Oma olemuselt on bioloogiline puhastus mitmeetapiline kääritusprotsess. Reovees algab orgaanika anaeroobne lagunemine juba torustiku alguses ja jätkub läbi kogu puhastustsükli, sealhulgas ka ladustatud reoveesetesse või biogaasi tankides. Kogu protsessi vältel kaotab reovesi ja selle sette gaasidena orgaanikasse seotud süsinikku, lämmastikku ja väävli. Reoveesete vaesestub nende toiteelementide suhtes seda enam, mida pikem on olnud bioloogiline puhastusprotsess.

Kääritamisel lahkuvad mitmed süsiniku- lämmastiku- ja väävliühendid gaasidena. Üks neist tekkivates gaasides on metaan –kliimaaktivistidele ohtlik kasvuhõõnegaas, samas väga hea energiakandja. Siit tuleneb reovee ja selle sette üks enimsubsideeritud kasutusala – biogaasi tootmine.

Biogaasiks kääritamine on kompleksne ja mitmeetapiline bioloogiline protsess, mille ühe osana spetsiifilised, rangelt anaeroobsed metaanibakterid, kasutades elektronide lõppakseptorina süsinikku, toodavad ühe, käärituskeskonnast gaasina lahkuva komponendina, metaani. See kääritusmetabolismi „kõrvalharu“ vajab spetsiifilisi keskkonatingimusi ja on energeetiliselt soodustatud vaid piisava koguse süsinikuga seotud amino-/amido-lämmastiku olemasolul. Paralleelsete protsesside käigus tekib palju vaba ammoniaaki ja keskkonna pH muutub aluseliseks. Metaanikääritajate elutegevus aeglustub juba pH 7.5 juures. Seega, efektiivne biogaasi tootmine nõuab käärituskeskkonna parameetrite pidevat jälgimist ja korrigeerimist. Reovees sisalduva urea lagunemise produktid lenduvad juba reoveekäitkuse varajases faasis ja settes endas seega hiljem lämmastikuühendeid napib.

Kui asula puhastusseadmete reoveesetel on kasutatud biogaasi tootmiseks, siis suure tõenäosusega on sinna tulnud ühtteist lisada, näiteks sõnnikut.

Biogaasi tootmise käigus on seega osa lämmastikku ja orgaanilist süsinikku lendu lastud ja ülejäänud orgaaniline süsinik degradeeritud tasemele mis ei ole piisavalt struktuurne loomuliku huumusaine formeerimiseks. Lignotselluloosne süsinik tuleb sinna lisada.

Kokkuvõtvalt, mida lühema bioloogilise kääritumise tsükli on reoveesete läbinud, seda kõrgem on tema potentsiaal orgaanilis-mineraalse väetise toormena. Probleemiks on siinkohal eespool juba mainitud reoveesetega seotud riskifaktorid.

Loodusteaduslikke fakte tuleb ühildada kehtiva seadusandliku raamistikuga. Probleem seisneb selles, et COM(2016)157 loetleb muuhulgas ka seadusega lubatud väetisainete koostisosad. Selle direktiivi järgi sobiks reoveesete ainult pärast selle komposteerimist. Seega, tuleb uurida EV kehtivaid määrusi.

Keskkonnaministeeriumi määrusest “Reoveesetest toote valmistamise nõuded” tulenevalt, reoveesete, millel on vaid vähendatud veesidaldust või reoveesetel on lisatud tugimaterjale, kuid setet ja tugimaterjale ei ole regulaarselt segatud ning tugimaterjali ja sette segu temperatuur ei ole tõusnud üle 60° C ja säilinud sel temperatuuril vähemalt kuus päeva, loetakse töötlemata reoveeseteks.

Määrus loetleb reoveesetest või selle ja muude biolagunevate jäätmetega segamisel valmistatava toodetena komposti, kääritusjääki, või muud toodet (tekstis loetletud

kui näiteks biosüsi, kuivatussaadus või tuhk) (§8). Seega, ka töötlemata reoveesette segamine ja kuivatamine mingit tüüpi väetiseks on määrusega kooskõlas.

Määruses on öeldud (§ 12. Nõuded käitluskoha kohta):

- (1) Reoveesette või reoveesette ja biolagunevate jäätmete käitluskoha (edaspidi *käitluskoht*) peab ümbritsema piire, mis välistab kõrvaliste isikute ja loomade juurdepääsu käitluskohale. Kui käitluskoht jääb kanalisatsiooniehitiste veekaitsenõuetes sätestatud piirde sisse, ei pea käitluskoht olema eraldi piirdega ümbritsetud.
- (2) Jäätmete ladustamisala, jäätmete töötlemisala, reoveesette kompostimisala ja toote hoiustamisala peab olema varustatud nõrgvee ja sademevee kogumise süsteemiga ning vettpidava pinnakattega. Nendelt aladel tekkiv sademevesi ja nõrgvesi tuleb kokku koguda ja puhastada reoveepuhastis.
- (3) Jäätmete töötlemisala peab olema varustatud reoveesette käitlemise tehnoloogia kohase tehnikaga.
- (4) Vedelat reoveesettest valmistatud toodet tuleb hoida käitluskohas paiknevas hoidlas, mis vastab veeseaduses sõnniku- ja virtsahoidlatele kehtestatud veekaitse nõuetele.

Seega, reoveesette ladustamise ja töötlemise koht ei pea olema reoveekäitleja territooriumil, kuid tuleb tagada nõuetekohane keskkonna ja inimeste kaitse.

Määrus käsitleb ka töötlemise võimalikke meetodeid: „Reoveesettest valmistatud toote saamiseks võib reoveesetet töödelda bioloogiliselt, keemiliselt, termiliselt või muu asjakohase protsessi abil, mille tulemusel toode vastab käesoleva määruse lisas 2 esitatud ohutusnõuetele ja kvaliteedi piirväärtustele.“ Nendest kvaliteedi piirväärtustest on olulisemad sanitaar-hügieenilised nõuded.

Hügieen:	
Salmonellabakter	puudub 25 grammis
<i>Escherichia coli</i>	alla 10 PMÜ ¹ ühe grammi töödeldud sette märgkaalu kohta
Helmintide munad	mitte ühtegi muna 10 grammi töödeldud sette märgkaalu kohta

Bioloogilisest ja meditsiinilisest vaatepunktist vaadatuna on loetletud markerite ohutasemed erinevad.

Salmonellabakteritest on vaid väike osa serotüüpe arvestatavalt virulentsed. Klassikaline mikrobioloogiline väljakasvumeetod ei võimalda neil vahet teha. Ruraalse eluviisiga inimestel on salmonelloosi suhtes kujunenud arvestatav immuunsus.

E. coli on prevaleeriv bakter terve inimese soolestikus ja on testimise aluseks vaid kui mugav üldine marker fekaalse reostuse tuvastamiseks. Kolibakteri arvukus viitab võimalusele väliskeskkonna tingimuste suhtes sarnase taluvusega võimalike patogeenide esinemise antud proovis.

¹ PMÜ – pesa moodustav ühik, rahvusvaheliselt CFU

Helmintiaasid seevastu on rasked ja tüsistusi tekitavad haigused mis hilinevad diagnoosimise korral võivad lõppeda inimese surmaga. Osade helmintide vastsed on võimelised tungima läbi naha.

Seega, kuigi linnaline eluviis, elatustaseme tõus ja sadevete kanalisatsiooni järkjärguline lahutamine asulate reoveest, on viinud helmintiaasi-juhtumite arvukuse meil madalaks, tuleb parasiitseid usse pidada tõsiseks ohuks. Eelkõige puudutab see tehase töötajaid kes igapäevaselt puutuvad kokku toormena kasutatava reoveesetega.

2.8 Valitud tööstusjääkide võrdlus

Töös võrreldi erinevate tööstusjääkide omadusi, toitainete ja mikroelementide sisaldust (Tabel 1). Jäägid on erinevatel aegadel analüüsitud Eesti Keskkonnauuringute keskuse laboris.

Tabel 1. Toiteelementide üldsisaldused orgaanilises materjalis (EKUK, Taimekasvatuse instituut ja GBA laborid)

Näitaja	Ühik	Kuiv vetikas keskmiselt	Vetika ekstrakti- jääk	Sealäga	Reovee- sete	Puidu- tuhk	Põlevkivi- tuhk
Kuivaine	massi %	77	10	22	52	100	99
pH(H ₂ O)	pH ühik	6.5	5.7	7.3	8.0	12.4	13.2
N	mg/kg	36000	57000	21000	8700	130	<100
P	mg/kg	2000	1300	42000	3900	5700	530
K	mg/kg	20000	2700	4100	-	23000	12000
Mg	mg/kg	9000	6300	28000	-	14000	18000
Mn	mg/kg	250	1600	1000	-	450	250
Mo	mg/kg	1	0.78	6.8	-	4.0	10
Fe	mg/kg	550	1700	11000	-	6500	15180
Zn	mg/kg	42	90	2300	180	130	40
S	mg/kg	41000	26000	7300	-	2600	39000
Ca	mg/kg	16000	48000	59000	-	120000	284000
<i>E.Coli</i>	MPN/g	-	-	-	1100 - 1129600	-	-
Helmintide munad	muna/ 10 g	-	-	-	0-1	-	-

- pole analüüsitud

Tabelist 1 on näha, et lämmastiku ja fosfori sisaldus reoveesette kääritatud jäägis on madal, võrreldes sealäga.

2.6 Varasemad tegevused

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut on aastaid tegelenud nii põlevkivituhale kui teistele tööstusjäätmetele keskkonnaohutu kasutuse leidmisega:

- Aastal 2019 uuriti granuleeritud põlevkivituha kasutamise positiivset mõju talinisu saagikusele.
- Aastal 2018 töötati välja Kalanduse Teabekeskuse abiga vetikaekstrakti filterkoogist ja rannalt korjatud vetikate tormiheitest granuleeritud väetise valmistamise protsess ning retseptuur.
- Aastal 2016 hinnati KIKi projektiga nr. 9529 "Granuleeritud põlevkivi keevkihtkatla tuha kasutamine mullaparendajana - leostusuuring" granuleeritud põlevkivituha kasutamise keskkonnaohutust põlumajanduses, täpsemalt metsanduses. Töö tulemustena leiti, et granuleeritud põlevkivituhast ei leostu kahjulikke ühendeid keskkonda. Lisaks leiti, et väljatöötatud meliorant doosiga 2 kg/m² kiirendab arukase kasvu kuni 3 korda.
- Aastal 2015 töötati välja põlevkivituha keemilise granuleerimise meetod KIK projektiga nr 8932 Narva elektriijaamade keevkihtkatelde tuha granuleerimine, sorbendi süntees ja kasutamine heitvee puhastamisel. Tulemused olid positiivsed - väljatöötatud graanulitega on võimalik fenoolset heitvett puhastada samaaegselt nii fenoolidest kui BTEX-ühenditest.
- Aastal 2014 uuriti põlevkivi keevkihtkatelde tuha kasutamist tsemendi koostisosana: KIKi projekt nr. 7315 Narva Elektriijaama uute keevkihtkatelde lendtuha kasutamine tsemendi koostisosana - keskkonnaohutuse ja CEM II standardi nõuetele vastavus.

Hetkel osaleb KBFI Põllukultuuride Klaster erinevate mahevätiste väljatöötamise protsessis.

2.6 Projekti seotus ringmajanduse põhimõtetega

Projekt on seotud KKM 2006. a. määruse nr 13 paragrahv 7:

lg 1 ressursside tõhusam kasutamine, saaste vähendamist, keskkonnahoidlikke uuendusi;

- põlevkivituha kui saaste hulga vähendamine ja kasutamine mahepõllumajanduses;
- uue mahepõllumajanduses kasutatava väetise väljatöötamine.

lg 3 järgnevate punktidega:

1) tootmises heite- või jäätmeteket vähendavate või ringlusse võttu suurendavate terviklike tehniliste meetmete väljatöötamist või juurutamist;

2) toorainet või abimaterjale säästvate tehniliste meetmete väljatöötamine või juurutamine - granuleeritud väetise tootmine põlevkivitööstuse jäätmetest tooraine (lubjakivi)

asemel;

3) tootmises jäätmeteket vähendavate tehniliste meetmete väljatöötamine või juurutamine, - põlevkivituha kasutamine väetise valmistamisel.

Käesolevas töös uuritakse põlevkivituha granuleerimist koos reoveesette kääritatud jäägiga ja selle tegevuse ohutust.

Töö lõpptulemus mõjutab järgmiste seaduste ja EL direktiivide kohustuste täitmist:

- ELi prügiladirektiivi 1999/31/EÜ alusel kehtivad olemasolevate prügilate jaoks nõuded vedelatele ja sööbivate jäätmetele, mis on sätestatud direktiivi artiklites 14(d)i ja 5(a),(b) põlevkivituha alates 16. Juulist 2009, arvestades kokkulepitud vahetähtaegu nõuetekohase põlevkivituha ladustamise osas.
- Euroopa Parlamendi ja nõukogu 15.03.2006 direktiiviga 2006/21/EÜ sätestatakse meetmed, kord ja juhised, et vältida või vähendada kaevandustööstuse jäätmete käitlemise tulemusel tekkivat kahjulikku mõju keskkonnale, eriti veele, õhule, pinnasele, loomastikule ja taimestikule, ning sellest tulenevat ohtu inimese tervisele.
- Tööstusheite seadus sätestab nõuded, mis esitatakse peamistes tööstusvaldkondades tegutsemiseks, et vähendada ja vältida tööstusest pärinevat saastet. THSi eesmärk on saavutada keskkonna kui terviku kaitse kõrge tase, minimeerides saasteainete heidet õhku, vette ja pinnasesse ning jäätmeteket.
- Jäätmeseadus määratleb jäätmekäitluses olulised mõisted (jäätmekäitlus, jäätmetekke vältimine, taaskasutamine, kõrvaldamine), sätestab jäätmehoolduse üldpõhimõtted (kohustuse käidelda jäätmeid viisil, mis ei sea ohtu inimese tervist ega ohusta keskkonda).

2.7 Olemasolev olukord

Põlevkivituhk ladestatakse peamiselt tuhaväljadele - ca 6 milj. t a. Põllumajanduses kasutatakse tuhka vähe kuna tuha laotamine on ebaefektiivne. Eestis põlevkivituhka veel ei granuleerita.

Reoveesetet ja sette kääritatud jääki kasutatakse vähesel määral haljastuses kompostina

Mahepõllumajanduses kasutatavate väetiste valik on väike ja need on suhteliselt kallid võrreldes tavaväetistega. Maheväetiste kalliduse põhjustab eelkõige piisavalt kõrge orgaanilise lämmastiku sisaldusega maheväetis-toormete ülemaailmne defitsiit. Suhteliselt kergesti kuivatatavat ja granuleeritavat linnusõnnikut ei jätku kiiresti suureneva mahepõllumajandussektori varustamiseks. (Lähitulevikus võib puurikanade pidamise seadusega piiramine probleemi veelgi teravdada.) Klassikaliste maheväetiste, nagu granuleerimata sõnnik ja sealäga, kasutamise muudab kalliks eritehnika vajadus, lisaks on siin mitmeid keskkonnavalasid riske ja piiranguid, kuna lämmastikuühendid on hea lahustuvusega ja migreeruvad mullast kiiresti. Seega on olemas nõudlus odava ja efektiivse maheväetise järele. Hügieniseerimine ja granuleerimine oleks üks võimalus tõhustada põlevkivituha ja reoveesette riiglusesevõttu ja muuta need toormed majanduslikult toimivateks orgaanilis-mineraalseteks väetisteks. Sama ideoloogia alusel on võimalik toota väetisaineid mida saaks aktsepteerida maheväetistena.

3. Reoveesette kääritatud jäägi ohutustamise katsed

3.1 Katsematerjali - Töötlemata reoveesette päritolu ja olek

Projekti käigus analüüsiti ja kasutati erinevat tüüpi ja erineva päritoluga reoveesetteid. Allpool näiteks Pärnust pärineva reoveesette analüüs (vt all):

Proovivõtukoha valdaja: PAIKRE OÜ
Proovivõtukohat: Pärnumaa, Pärnu, PAIKRE OÜ, reoveesette aua
Proovi märgistus: 3699

Näitaja	Katsemeetod	Tulemus	Ühik
Kuivaine	EVS-EN 12880	51,9	%
Orgaanilise aine sisaldus	EVS-EN 12880	18,2	% KA
pH (H ₂ O)	ISO 10390	8,0	pH ühik
Üldlämmastik (N _{üld}) Kjeldahl	ISO 11261	8700	mg/kg KA
Fosfor (P)	STJnrMU91A	3900	mg/kg KA
Kaadmium (Cd)	STJnrMU91A	< 1	mg/kg KA
Kroom (Cr)	STJnrMU91A	21	mg/kg KA
Nikkel (Ni)	STJnrMU91A	28	mg/kg KA
Plii (Pb)	STJnrMU91A	8,9	mg/kg KA
Tsink (Zn)	STJnrMU91A	180	mg/kg KA
Vask (Cu)	STJnrMU91A	82	mg/kg KA
Elavhõbe (Hg)	STJnrMU84-2A	0,15	mg/kg KA
Escherichia coli *	CEN/TR 15214-2	1100	MPN/ 1 g
Helmintide munad *	STJnrB13 **	1	muna/ 10 g

* näitaja(d) on analüüsitud EKUK Kesklaboris; ** akrediteerimata meetod

Kommentaari: Metallide ja fosfori analüüsiks proov mineraliseeritud autoklaavis.

Selliste näitajatega sete on juba tihenenud ja suhteliselt stabiliseerunud, ületab vaid napilt ohutustamisele ettekirjutatud nõudeid. Orgaanilis-mineraalse väetise komponendina on sellisel reoveesetel aga juba vähe pakkuda, sest orgaanilise aine protsent mida toore tuhagraanulitesse lisada saab, jääb väheseks ning ka lämmastiku ja fosfori kontsentratsioonid on madalad.

Kuna projekti eesmärgiks oli püüda ohustada reoveesetet milles oleks perspektiivi olla piisavalt orgaanilise päritoluga lämmastikku ja fosforit sisaldavaks toormeks, võeti ohutustamiskatseteks vähem-mineraliseerunud reoveesete. Sellise reoveesette proov võeti Tallinna heitveepuhastusjaama kompostimisväljakult 9.06.2020 (Pilt 1).



Pilt 1. Värske reoveesette kääritatud jäägi kompostimisaun (taamal)

Võetud proovimaterjal oli savijas, fekaal-roisuse, kergelt ammoniakaalset aktsenti omava lõhnaga mass. Sette kuivainesisaldus oli hinnanguliselt 40-45%. Sellise reoveesette *E.coli* tiiter oli alles aukartusäratavalt kõrge, ca 1,13 miljonit kolooniat 1g proovi kohta (KUK, EE20001872, 11.06.2020). Parasiitide mune proovist ei leitud (vt all).

Proovivõtukoha valdaja: Tallinna Vesi AS
 Proovivõtukoht: Harju maakond, Tallinn, kompostiväljak
 Proovi märgistus: 2020-06-09-1

Näitaja	Katsemeetod	Tulemus	Ühik
Escherichia coli	CEN/TR 15214-2	1129600	MPN/ 1 g
Helmintide munad	STJnrB13 *	0	muna/10 g

* akrediteerimata meetod

3.2 Kasutatud helmindimunad ja nende produtseerimine

Töö käigus oli ette nähtud uurida mineraalhapete ja KOH lahuste mõju kolibakterite kõrval ka geohelmintide munadele. Kuna neid uuritavas proovis ei olnud, siis osadesse proovidesse lisati parasiitide munad. Katsete läbiviimiseks kasutati järgmisi helminte:

	Nimi (ld.k.)	nimi (e.k.)	esindatus
Solkmetest:			
	<i>Ascaris suum</i>	seasolge	++++
Kidaussidest:			
	<i>Strongyloides spp</i>	varbuss	++
Paelussidest:			
	<i>Trichuris sp</i>	trihhuur	+
	<i>Moniezia sp</i>	monieetsia	+

Kahe esimese liigi mune produtseeriti nii hobusesõnnikus (>2700 /g) kui lambasõnnikus (>4000 /g), mäletsejate paelusse ainult lambasõnnikus. +-märgid tähistavad munade suhtelist osakaalu kasutatud roojaproovides.

3.3. Reoveesette ohutustamiskatsed mineraalhapete ja kaaliumhüdroksiidiga

3.3.1 Töö käik

Kasutatud töötlemislahused:

- 3M KOH vesilahus,
- 6N Lämmastikhappe vesilahus,
- 6M Ortofosforhape.

Reoveesete jaotati duplitseeritud 100 g portsudena klaaspurkidesse. Kolm 8-purgilist seeriat läksid kemikaalidega töötlusesse ilma parasiidimunadega nakatamiseta, 2 seeriat nakatati kõigepealt parasiidimune sisaldavate sõnnikuproovidega, seejärel töödeldi samade kemikaalidega (Pilt 2).

Lämmastikhapet lisati proovidele lõppkontsentratsioonideni 0.083, 0.166, 0.25 ja 0.5 M. Ortofosforhapet 0.166 ja 0.5 M.

KOH lisati kontsentratsioonideni 0.135 ja 0.27 M.



Pilt 2. Katseseeriade ettevalmistamine

Ilma parasiidimunadeta, ainult kolibakteri tiitri jälgimiseks mõeldud seeriaid inkubeeriti üleöö toatemperatuuril, parasiidimunadega proove aga jahedas, $+4 - +6^{\circ}\text{C}$ juures.

Hapetega proovid neutraliseeriti seejärel 3M kaaliumleelisega, KOH-proovid aga 6M ortofosforhappega. pH neutraalsus bakterioloogia-sämplites kinnitati pH-meetriga (pH 6.8-7.4). Parasiidimunadega proove pärast neutraliseerimist pH suhtes eraldi ei kontrollitud ja neutraliseerija kulu arvestamisel kasutati teiste seeriade andmeid.

E. Coli arvukuse testid telliti EKUK laborilt standardiseeritud meetodil CEN/TR15214-2. Analüüsideks segati kõigi kolme korduse ühesugused duplikaatproovid kokku.

Kõigi helmindimunadega samplite töötlemine ja loendamine toimus Eesti Maaülikooli Kliinilise Veterinaaria Ühendlaboratooriumi laboris kvalifitseeritud töötajate abi ja juhendamisega (Pilt 3). Iga proov loeti kahes korduses. Seejärel proovid steriiliti.



Pilt 3. Ohutustamise katse helmindimunadele Maaülikooli Kliinilise Veterinaaria Ühendlaboratooriumis.

3.3.2 Bakterioloogilised ulemused

Tulemused (vt Tabel 2) näitasid, et antud meetodil on võimalik töötlemata ja väga kõrge kolitiitriga reoveesette kolibakteri tase viia stabiliseeritud kääritusjäägile ja orgaanilistele ning anorgaanilis-mineraalsetele väetistele kehtestatud normini (<1000 CFU/g).

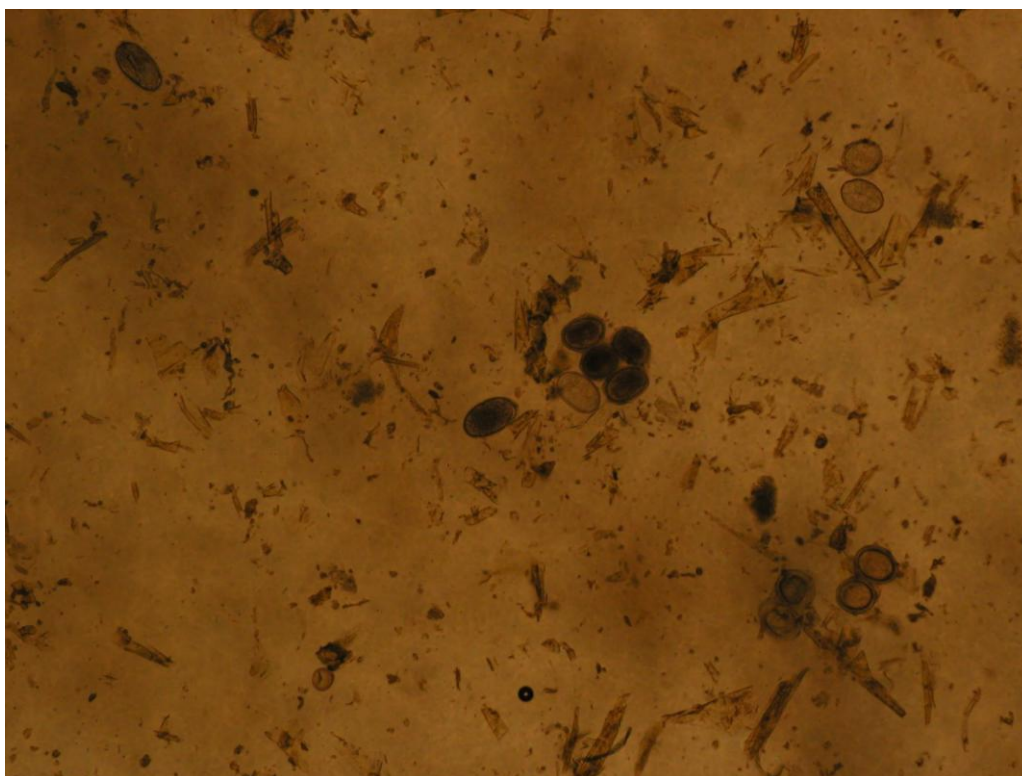
3.3.2 Keemilise töötluse parasitoloogilised tulemused

Tulemused näitasid (vt Tabel 2), et mõõdukates kontsentratsioonides mineraalhapped ja KOH ei ole võimalised ohutustama töötlemata reoveesetet kui see peaks olema kontamineerunud geohelmitide munadega.

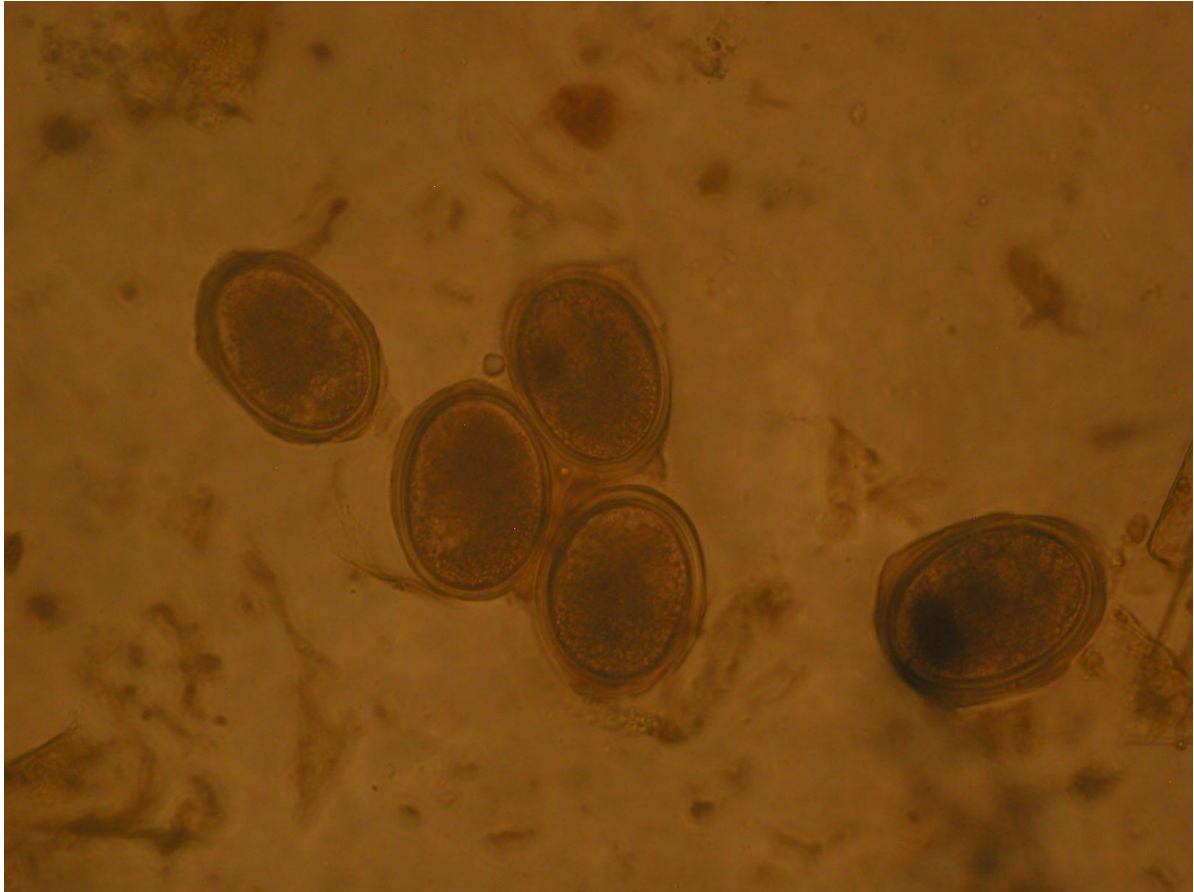
Tabel 2. Reoveesette kääritatud jäägi ohutustamise testide tulemused

	<i>E.coli</i> , MPN/1 g	Helmintide munad, muna / 10 g
Algne reoveesette jääk	1 129 600	0
Test 1 0.08 M HNO ₃	621	<1800
Test 2 0.17 M HNO ₃	132	<1700
Test 3 0.25 M HNO ₃	132	<1700
Test 4 0.50 M HNO ₃	<22	<1200
Test 5 0.17M H ₃ PO ₄	386	<800
Test 6 0.50 M H ₃ PO ₄	23	<800
Test 7 0.24M KOH	1637	<800
Test 8 0.72M KOH	450	<600
Test 9 60C° ca 48h	163 720	Ei lisatud

On võimalik, et tugeva keemilise töötamise korral näib helmindimuna küll pealtnäha terve kuid pole enam siiski arenguvõimeline. On rida floressentsvärvimis-meetodeid, mis võimaldavad eristada elusaid ja surnud rakke, kuid helmintide puhul on vähesed avaldatud fotod olnud väheveenvad. Kirjanduses leidub väiteid (Karkashan et al, 2015), et ka tavalise (ja oluliselt odavama) metüleensinisega värvimise meetodil on võimalik eristada elusaid ja surnud mune. Sarnaselt bakteritega, peaks surnud rakkudes metüleensinine seonduma nukleiinhapetega, elusates rakkudes värv aga valastub. Seda varianti projektis ka prooviti, kuid tulemused ei andnud julgust mingiks interpreteerimiseks. Võimalik, et osa mune oli tõesti hukkunud, kuid samas oli kõigis proovides näha ka munades arenevaid vastseid (Pilt 4 ja 5).

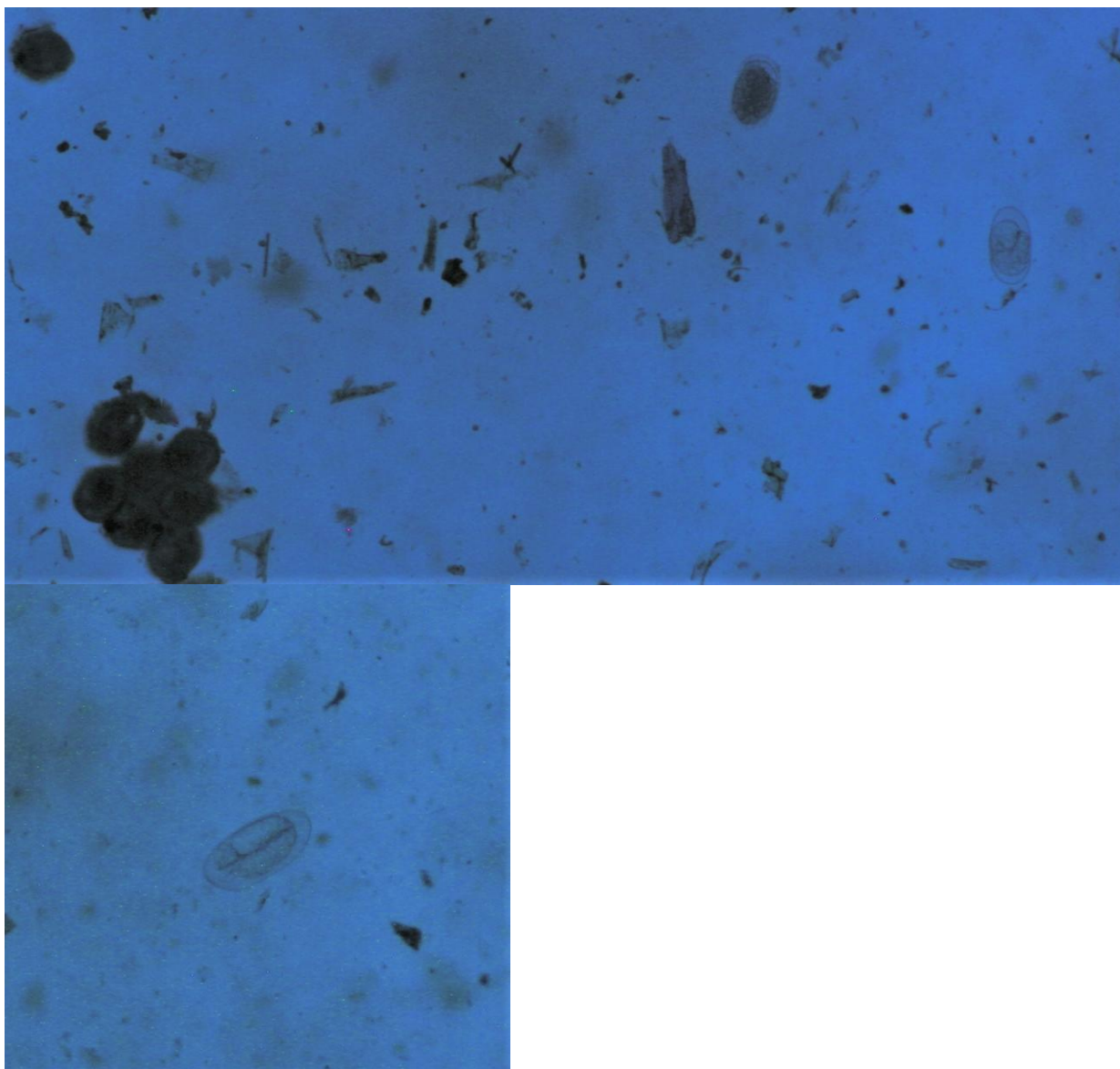


Pilt 4. Tüüpiline pilt nakatatud sõnnikuga segatud reoveesetest. Munakujulised objektid on parasiitide munad.



Pilt 5. Sama, suurema suurendusega.

Erinevas arengustaadiumis vastsete ilmnemine proovis oli samas positiivseks katsetulemuseks (Pilt 6). Spetsialistide-praktikute kinnitusel on see märk, et proovides valitsev keskkond oli soodne (piisavalt roojalaadne) et anda signaal koorumiseks. Puudu jäi vaid soojusest. Soojas toas või inkubaatoris oleks vastsete koorumine olnud massiline. Helmintide munad on teadaolevalt keemiliselt väga resistentsed, vastsed aga mitte. Kui vastsed ei leia peremeesorganismi, nad hukkuvad.



Pilt 6. Metüleensinisega värvitud proovid. Olemisel pildiosal paremal ja alumisel osal keskel on näha munas arenevat vastset.

3.4 Reoveesette ohutustamiskatsed kuumutamisega

Klassikaliseks reoveesette hügieniseerimise võtteks on selle aunades kuumaks laskmine. Sette orgaanilise materjali oksüdeerumisel tekkiv soojus kuumutab sette läbi ja mesofiilsed kolibakterid hukuvad. Seadustes kirjapandu põhjal piisab selleks 6-päevasest töötlustest kui temperatuur on „üle 60°C“.

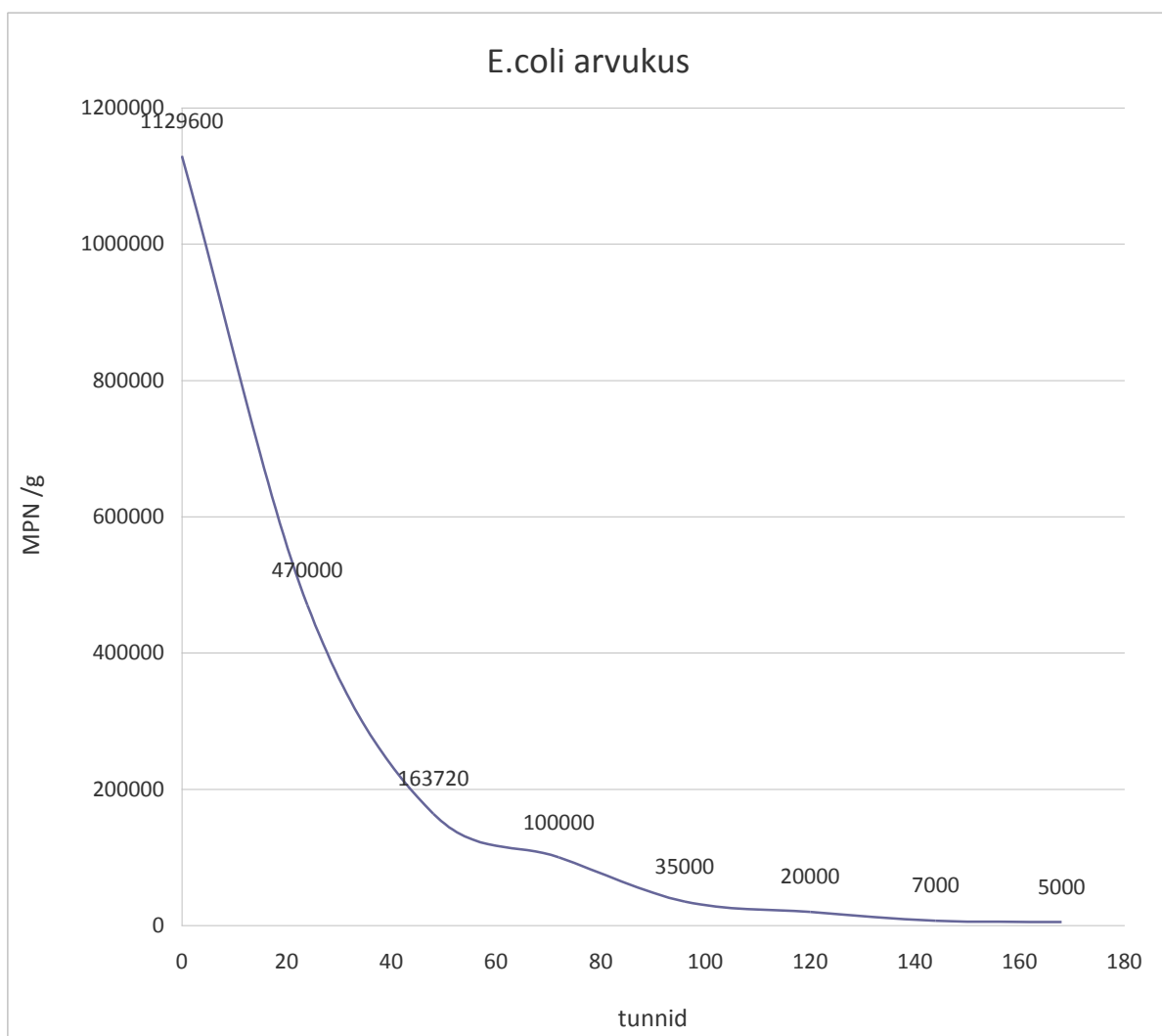
Projektis uuriti, kas kunstlik termineline töötluste efektiivsus oleks võrreldav keemilise hügieniseerimisega. Katse pidi näitama milline töötlus oleks tehnoloogilise protsessi esimese, ettevalmistava etapina (ja vahepealset kvaliteedikontrolli võimaldavana) kõige efektiivsem.

Reoveesete jaotati 100g portsionitena suletavatesse klaaspurkidesse ja asetati 1 kuni 7 päevaks inkubaatorisse 62°C juurde. Kahe ööpäevase inkubatsiooniga proovist osa lasti EKUK laboris analüüsida koos mieraalhapete/alusega töödeldud sãmplitega. Teistes

proovides analüüsiti *E.coli* ligikaudne arvukus võrdlusmeetodil. Võrdlemisel oli aluseks akrediteeritud laboris kinnitatud tulemustega proovidest võetud säilitusportsud ja algne töötlemata muda. Lahjenduste tegemisel ei kasutatud standardist erinevalt mitte filtreerimisi, vaid korduvat loksutamist ja lühiajalist setitamist. Modifitseeritud meetod on ebatäpsem, kuid annab suurusjärgulise täpsusega võrdlusandmeid. Lahjenduste väljaplaatimiseks ja bakterite arvukuse määramiseks kasutati EMB agariga Petri tasse.

Saadud tulemused olid esmapilgul intrigeerivad. *E. coli* hukkub laboritingimustes vedelkultuuris 60-kraadisel temperatuuril juba minutitega. Savilaadse konsistentsiga, üle 40% kuivaine sisaldusega, kõrge bakteritihedusega, seisvas ja suletud anumad olid tulemused hoopis teised. 48-tunnine inkubatsioon vähendas arvukust ainult ühe suurusjärgu (Joonis 1). Ka pikemaajalisem inkubeerimine ei viinud tiitrit keemilise töötlusega samale tasemele, jäädes 7 päevase kuumutamise järel hinnanguliselt 5000 CFU/g juurde.

Samasuguseid andmeid on ka kirjanduses. (Droffner, Brinton 1995; Singh et al., 2011) Artiklites nenditakse, et eraldi võetud ainult temperatuur ja selle toimimise aeg ei ole kolibakterite hukkumise piisavaks tagatiseks. Protsess on kompleksne ja toimib hulk tegureid mis seda olulisel määral kas kiirendavad või aeglustavad.



Joonis 1. *E. Coli* arvukuse sõltuvus kuumutamise ajast

*Keskkonnaministri 30. detsembri 2002.a. määruses nr. 78 "Reoveesette põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded" kehtestatud lubatud piirväärtused on *E. Colile* 1000 MPN/1g kohta.

4. Graanulite valmistamine

4.1 Algmaterjalid ja meetod

Reoveesette kääritatud jäägi proov (Pilt 7) ja põlevkivituhk segati kokku sobiva niiskusesisalduseni (pilt 8) ja segu asutati granuleerimiseks taldrikgranulaatorile. Protsessi käigus moodustunud graanulid kuivatati kuivatis (Pilt 9). Valmis graanulid sõeluti fraktsiooni (< 2 mm) ja säilitati MiniGrip® kilekottides edaspidisteks testideks (Pilt 10).



Pilt 7. Reoveesette kääritusjääk ja põlevkivituhk



Pilt 8. Põlevkivituha segamine reoveesette kääritatud jäägiga ja granuleerimine



Pilt 9. Reoveesette kääritatud jäägiga granuleeritud põlevkivituha graanulite kuivati



Pilt 10. Reoveesette kääritatud jäägiga granuleeritud põlevkivituha kuivatatud graanulid

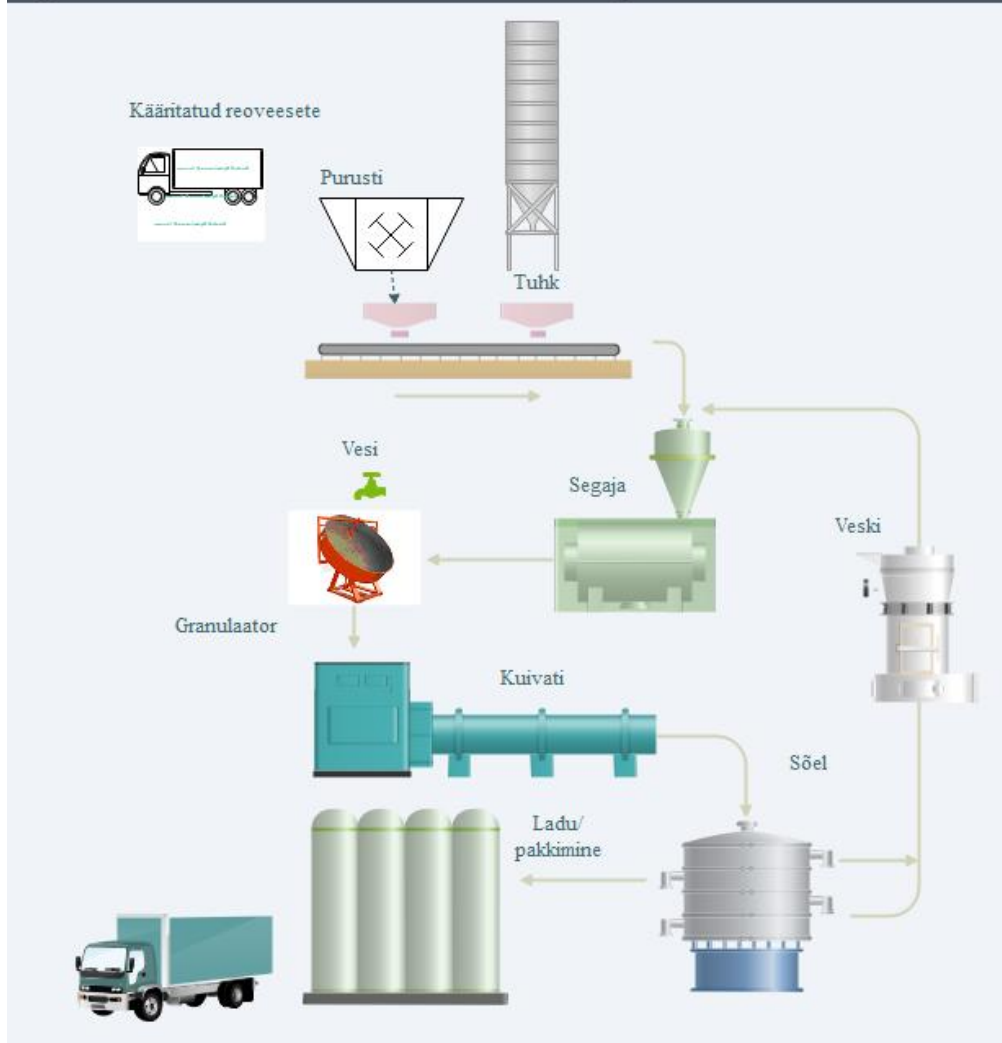
4.2 Granuleerimise tulemused

Reoveesette kääritatud jäägiga granuleeritud põlevkivituha graanulid ei tule, vähemalt laboratoorsel taldrikgranulaatoril, ümarad, seoses reoveesette omadustega. Valmistatud graanulid on keskmise tugevusega ja lahustuvad vees. Vastupidavus on nõrk.

4.3 Granuleerimise tehnoloogiline skeem

Kääritatud reoveesette ja põlevkivituha granuleerimise põhimõtteline tehnoloogiline skeem on toodud alljärgneval Joonisel 2.

Kääritatud reoveesete ja põlevkivituha granuleerimise tehnoloogiline skeem



Joonis 2. Kääritatud reoveesete ja põlevkivituha granuleerimise tehnoloogiline skeem

5. Kokkuvõte ja järeldused

- Käesolevas töös näidati, et põlevkivituha on võimalik granuleerida mullaparendajat koos reoveesete kääritatud jäägiga.
- Selleks, et saavutada ühtlased ja ümarad graanulid tuleb reoveesete eelnevalt kuivatada ja peenestada.
- Selleks, et graanulid saavutaksid piisava vastupidavuse ja tugevuse on vaja kasutada sideaineid.
- Valmistatud graanulid on soovitatav graanulid katta paakumisvastase ainega.

- Töötlemata reoveesete on võrreldes muude alternatiivsete orgaaniliste toormetega tagasihoidliku toitainete sisaldusega.
- Kui töötlemata reoveesetet tahetakse kasutada väetisaine koostisesse granuleerituna, on seda eelnevalt võimalik töödelda nii, et see vastab sanitaarnõuetele. Väetise formeerimisel tuleb tootele suure tõenäosusega lisada NPK elemente mineraalsete ainetena. Osa sellest võibki saada lisatud juba reoveesetele, seda kas lämmastik- või fosforhappena.
- Hügieniseerimisega piisab juba 0.5M happe lõppkontsentratsioonist. Kuigi ka variant, kus esmalt lisati KOH, andis tulemusi, on see vähem soovitatav.
- Kui sete peaks esmasel kontrollimisel sisaldama helmintide mune, tuleb setet vähemalt paari ööpäeva jooksul inkubeerida 25- 35°C juures. Seda on võimalik teha kas enne või pärast happe lisamist. Helmintide munadega reostunud sette käitlemisel tuleb olla väga ettevaatlik, sest koorumiseks ebasobivatesse tingimustesse (liiga kuiv) sattunud munad püsivad elusad määramata aja.
- Tööks veel töötlemata reoveesetega kinnises ruumis on vajalik kaitserõivastus ja gaasimask.
- Käeolevas töös näidati, et töötlemata reoveesete ja reoveesete kääritusjäägi *E.coli* sisaldust on võimalik viia piirnormidesse lühiajalise keemilise töötlustega.
- Reoveesete kasutamine väetise tootmisel on seotud riskidega töötajate tervisele, samas kui reoveesete enda toitainete sisaldus on suhtelistelt madal. Seetõttu vajab reoveesete kasutamise tasuvus põlevkivituha granuleerimise lisaainena majanduslikku analüüsi.
- Töö jätk võib olla reoveesete kääritatud jäägiga granuleeritud põlevkivituha kasutavise mõju uurimine taimekasvule katselappidel.

6. Kasutatud kirjandus

- Adamson J, Irha N, Adamson K, Steinnes E, Kirso U (2010) Effect of oil shale ash application on leaching behavior of arable soils: an experimental study. *Oil Shale* 27:250–257
- Agusta H, Nisya F N, Iman R N, Bilad D B C (2017) Granulation of coal fly ash by using different types of granule agents. A Conference on Biomass: Technology, Application, and Sustainable Development IOP Publishing IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 65 012023 doi :10.1088/1755-1315/65/1/012023
- Basu M, Pande M, Bhadoria P B S, Mahapatra S C (2009) Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. *Prog. Natur. Sci.* 19, 1173–1186
- Bitjukova L, Mõtlep R, Kirsimäe K (2010) Composition of pulverized firing and circulating fluidized-bed boiler oil shale ashes in Narva Thermal Power Plants, Estonia. *Oil Shale* 27, 339–353
- Blinova I, Bitjukova L, Kasemets K, Ivask A, Käkinen A, Kurvet I, Bondarenko O, Kanarbik L, Sihtmäe M, Aruoja V, Schvede H, Kahru A (2012) Environmental hazard of oil shale combustion fly ash. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 192–200
- Brännvall E, Wolters M, Sjöblom R, Kumpiene J. (2015) Elements availability in soil fertilized with pelletized fly ash and biosolid. *J. Environ. Manage.* 159, 27–36
- Clark R B, Ritchey K D, Baligar V C (2001) Benefits and constraints for use of FGD products on agricultural land. *Fuel* 80, 821–828
- Droffner M L, Brinton W F (1995) Survival of *E. coli* and *Salmonella* populations in aerobic thermophilic composts as measured with DNA gene probes. *Zentralbl Hyg Umweltmed* 197(5):387–97.
- Euroopa Nõukogu direktiiv (1986/278 EMÜ) Keskkonna ja eelkõige pinnase kaitsmise kohta reoveesetete kasutamisel põllumajanduses Euroopa Ühenduste Teataja 181/6 265–274.
- Euroopa jätmete raamdirektiiv (2008/98 EÜ). European Commission, Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the council of 19 november 2008 on waste and repealing certain directives, *Off. J. Eur. Union* 51 (2008) 3–30
- Fytli D, Zabaniotou A (2008) Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 12, pp. 116–140,
- Greinert A, Mrowczynska M, Szefer W (2019) Study of the possibilities of natural use of ash granulate obtained from the combustion of pellets from plant biomass. *Energies*, 12, 2569; doi:10.3390/en12132569
- Huotari N, Tillman-Sutela E, Moilanen M, Laiho R (2015) Recycling of ash – For the good of the environment? *For Ecol Manage* 348:226–240

- Hytönen J (2003) Effects of wood, peat and coal ash fertilization on Scots pine foliar nutrient concentrations and growth on afforested former agricultural peat soils. *Silva Fenn* 37:219–234
- Irha N, Uibu M, Jefimova J, Raado L-M, Hain T, Kuusik R (2014) Leaching behavior of Estonian oil shale ash-based construction mortars. *Oil Shale* 31:394–411
- Jianqiu W, Jialin X, Hongqi W, Lihua L (1997) Agricultural utilization of Maoming oil shale ash. *Oil Shale* 15:316-328
- Karkashan A, Khallaf B, Morris J, Thurbon N, Rouch D, Smith S R, et al., (2015) Comparison of methodologies for enumerating and detecting the viability of *Ascaris* eggs in sewage sludge by standard incubation-microscopy, the BacLight Live/Dead viability assay and other vital dyes, *Water Res.* 68 533–544.
- Kirsimäe K (2015) What shall we do with oil shale processing solid waste? *Oil Shale* 32:201–203
- Kuusik R, Uibo M, Kirsimäe K (2005) Characterization of oil shale ashes formed at industrial-scale CFBC boilers. *Oil Shale* 22:407–420
- Ots A (2004) *Oil Shale Fuel Combustion*. Tallinna Raamatutrükikoda, Tallinn
- Ots K, Tilk M, Aguraijuja K (2017) The effect of oil shale ash and mixtures of wood ash and oil shale ash on the above- and belowground biomass formation of Silver birch and Scots pine seedlings on a cutaway peatland. *Ecol Eng* 108:296–306
- Pesonen J, Kuokkanen V, Kuokkanen T, Illikainen M (2016) Co-granulation of bio-ash with sewage sludge and lime for fertilizer use. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4:4817–4821.
- Pandey V C, Singh N (2010) Impact of fly ash incorporation in soil system. *Agric Ecosyst Environ* 136:16-27
- Petersell V, Ressar H, Carlsson M, Möttus V, Enel M, Mardla A, Täht K (1997) *The geochemical atlas of the humus horizon of Estonian soil*. Geological Survey of Estonia, Tallinn-Uppsala
- Rasmusson H, Sarenbo S, Claesson T (2013) Ash products and their economic profitability. *Open Waste Manage. J.* 6:1-5.
- Pitman R M (2006) Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts. *Forestry* 79:563-588
- Ram L C, Mastro R E (2014) Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth-Sci Rev* 128:52-74
- Ramst R, Orru M (2009) Revegetation of cutaway peatlands in Estonia. *Estonian Combustible Natural Resources and Wastes* 1–2, 6–7 (in Estonian)

Reinik J, Irha N, Steinnes E, Urb G, Jefimova J, Piirisalu E, Loosaar J (2013) Changes in trace element contents in ashes of oil shale fueled PF and CFB boilers during operation. *Fuel Process Technol* 115:174–181

Shaheen S M, Hooda P S, Tsadilas C D (2014) Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements - A review. *J Environ Manage* 145:249-267

Shanmugam S (2015) Granulation techniques and technologies: recent progresses. *Bioimpacts*. 2015; 5(1): 55–63. Published online 2015 Feb 18. doi: 10.15171/bi.2015.04

Singh R, Kim, J., Shepherd M W Jr., Luo F, and Jiang X (2011) Determining Thermal Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 in Fresh Compost by Simulating Early Phases of the Composting Process. *Applied And Environmental Microbiology* Vol. 77, No. 12, 4126–4135

Skousen J, Yang J E, Lee J-S, Ziemkiewicz P (2013) Review of fly ash as a soil amendment. *Geosys Eng* 16:249-256

Terasmaa T, Sepp S (1994) Liming with powdered oil-shale ash in a heavily damaged forest ecosystem. 1. The effect on forest soil in a pine stand. *Proc Estonian Acad Sci Ecol* 4:101-108

Ukwattage N L, Ranjith P G, Bouazza M (2013) The use of coal combustion fly ash as a soil amendment in agricultural lands (with comments on its potential to improve food security and sequester carbon). *Fuel* 109:400–408

Yunusa I A M, Loganathan P, Nissanka S P, Manoharan V, Burchett M D, Skilbeck C G, Eamus D (2012) Application of Coal Fly Ash in Agriculture: A Strategic Perspective. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 42, 559-600