

TARTU ÜLIKOOL

Ökoloogia ja Maateaduste Instituut

Geoloogia osakond

Kristjan Tamm

Fosfori sidumise vorm ja dünaamika Nõo põlevkivituhasette filtrites

Magistritöö geoloogias (30 EAP)

Juhendajad:

MSc Päärn Paiste

PhD Margit Kõiv-Vainik

Tartu 2016

Infoleht

Fosfori sidumise vorm ja dünaamika Nõo põlevkivituhasete filtrites

Käesoleva magistritöö raames uuriti Nõo täismahulises horisontaalvoolulistes pinnasfiltrites kasutatud hüdratiseerunud põlevkivituha fosforisidumisvõimet ja seotud fosfaatsete vormide ajalisi ja filtrisiseseid lateraalseid muutusi süsteemi eluea jooksul. Tegemist on teadaolevalt esimese katsega kvantifitseerida ja iseloomustada reaktiivse pinnasfiltri eluea jooksul materjali pinnal ja sees toimuvaid fosfori kontsentratsioonide ning seotud fosfaatsete vormide käitumise muutuseid. Materjaliproovide analüüsid teostati kasutades XRF, ATR-FTIR ja Hedley et al., (1982) baseeruvat ekstraheerimismetoodikat. Kõigi analüüsimeetoditega saadud võrreldavad tulemused korreleerusid omavahel hästi. Tulemuste alusel võib väita, et filtri eluea jooksul toimuvad progresseeruvad filterkehasse seotud fosfaatsete faaside muutused ning ATR-FTIR meetodika on sobilik, iseloomustamaks materjali pinnal toimuvaid fosfaatsete vormidega seotud muutuseid.

Märksõnad: ATR-FTIR, fosfori eemaldamine, põlevkivituhk, pinnasfiltrid

CERCS teadusalade kood: P420 Petroloogia, mineraloogia, geokeemia

The phosphorus binding form and dynamics in Nõo oil shale ash filters

This master thesis addresses the phosphorus binding ability of hydrated oil shale ash used in full-scale horizontal flow subsurface filters and the temporal and lateral changes of the bound phosphate forms in the system during its lifetime. This is the first attempt to quantify and characterize the behavioral changes of the concentrations of phosphorus and phosphate-related forms occurring inside the filter body and on the surface of the reactive subsurface filter material during the lifetime of the filter. Analysis of the material samples was performed using XRF, ATR-FTIR and an extraction methodology based on (Hedley et al., 1982). The comparable results obtained with all the analysis methods correlated with each other relatively well. Based on the results of this thesis, it can be argued that during the lifetime of the filter the progressive changes of the phosphate phases bound to the filter body are taking place and ATR-FTIR methodology is suitable to characterize the changes of the phosphate forms taking place on the surface of the material.

Keywords: ATR-FTIR, phosphorus removal, oil shale ash, subsurface filters

CERCS research field code: P420 Petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

Sissejuhatus	4
1. Teoreetiline taust	5
1.1. Fosforiprobleem	5
1.2. Tehismärgalad ning horisontaalvoolulised ja vertikaalvoolulised filtersüsteemid	6
1.3. Tehismärgalade vähene efektiivsus fosfori eemaldamisel.....	8
1.4. Fosfori eemaldamine aktiivsete filtermaterjalidega	8
1.5. Kaltsiumirikkad aktiivsed filtermaterjalid.....	10
1.6. Hüdratiseerunud põlevkivituhk.....	11
1.7. Põlevkivituha ja tuhasetete koostis.....	11
1.8. Hüdratiseerunud põlevkivituha efektiivsus fosfori eemaldamisel	12
1.9. Fosfori sidumismehhanismid hüdratiseerunud põlevkivituhas	13
1.10. Fosforiga küllastunud filtermaterjali taaskasutus	14
1.11. Fosfori astmeline ekstraheerimine.....	14
2. Materjalid ja meetodika	16
2.1. Nõo täismõõduline välikatse	16
2.2. Proovivõtt, proovide ettevalmistus ja analüüsimeetodid	20
2.3. Fosfori ekstraheerimine	21
2.4. Täieliku sisepeegeldumise Fourier teisenduse infrapuna spektroskoopia (ATR-FTIR).....	22
3. Tulemused ja järeldused	23
3.1. Keemilise koostise muutused – XRF analüüsid	23
3.2. Materjali pinnakihi SEM-EDS tulemused.....	26
3.3. Fosfori ekstraheerimine filtermaterjalist	28
3.4. ATR-FTIR meetodi tulemused.....	31
3.5. ATR-FTIR – spektrite neeldumismaksimumide dünaamiliste muutuste kirjeldamine	34
4. Analüüsimeetodite võrdlus	37
Kokkuvõte.....	42
Summary	43
Kasutatud kirjandus.....	44
Lisad.....	51

Sissejuhatus

Inimasustuse kasvamisega maailmas kaasnevad probleemid nagu puuduv reoveepuhastus või selle vähene efektiivsus ja sellest tulenev pinnaveekogude reostumine ja eutrofeerumine eelkõige kõrgete fosfori sisalduste tõttu. Kuigi konventsionaalsetes puhastussüsteemides on fosforiärastus piisav on peamiseks probleemiallikaks väikeasustustega seotud reoveepuhastus, mille puhul poleks majanduslikult otstarbekas rajada eraldi veepuhastusjaamasid. Alternatiivina on uuritud tehismärgala tüüpi reaktiivseid filtersüsteeme, kombineeritult erinevate filtermaterjalidega, mis suudaks fosfori lahusest raskesti lahustuva kaltsiumfosfaadina välja sadestada. Kuigi nii avaveeliste kui ka pinnasisese voolamisega tehismärgaladele on kasutuspiirangud tihedalt asustatud aladel, tuleb nende kasulikus ilmsiks väikesemahuliste reoveeallikate korral, mis jäävad tsentraalsest kanalisatsioonist kaugemale. Varasemad uuringud näitavad metallurgiliste tööstusjääkide ning põletustuhkade baasil rajatud reaktiivsed filtersüsteemide paljulubavat suutlikust fosfori eemaldamisel. Kuigi erinevates labori- ja välikatsetes on kirjeldatud ka filtermaterjali muutusi on siiani neid kajastatud n.ö. *black box* meetodika alusel, mille puhul on võrreldud algmaterjali ja filtri eluaja lõpus kogutud materjalide vahelist muutust, kirjeldamata filtri eluea jooksul toimuvaid muutusi. Puuduvad reaalse reoveesisendiga täismõõdulised katsed ning teadusuuringud, mis kajastaks süsteemi eluea jooksul filtermaterjali pinnal toimuvaid muutusi.

Käesoleva töö eesmärgiks oli kindlaks määrata Nõo täismahulistes horisontaalvoolulistes pinnasfiltrites kasutatud hüdratiseerunud põlevkivituha pikaajalisemat fosforisidumisvõimet ja seotud fosfaatsete vormide ajalisi ja filtrisiseseid lateraalseid muutusi süsteemi eluea jooksul.

Filtrisse seotud fosfaadi vorm ja kogused dikteerivad ka kasutatud materjali võimaliku taaskasutuse ja dünaamiliste muutuste kaudu on võimalik hinnata filtermaterjali pinna seisundit ning filtri „elujõulisust“. Vajalike tulemuste saavutamiseks on esmakordselt võetud proovid mitte ainult peale katse lõppemist vaid pidevalt selle käigus. 129. töönädala jooksul filtritest võetud proovidest teostati materjali koostise muutuste hindamiseks XRD, XRF, SEM-EDS ja fosfori ekstraheerimise analüüsid. Lisaks eelnevatele, üpris konventsionaalsetele analüüsimeetodikatele, katsetati filtermaterjali pinnakihi muutuste hindamiseks ATR-FTIR meetodit, mida teadaolevalt senini analoogsete materjalide uurimiseks pole sellises mahus kasutatud.

1. Teoreetiline taust

1.1. Fosforiprobleem

Fosfor on üks tähtsamaid keemilise elemente eluslooduse molekulaarsel tasemel, peamisi bio-produktsiooni limiteerivaid toitaineid enamikes vesikeskkondades ning oluline komponent ökosüsteemide normaalseks toimimiseks. Samuti on liigne fosfor ja lämmastik ühed peamised veekogude eutrofeerumise põhjused (Tanner et al., 1995). Eutrofeerumist põhjustab limiteeriva toitaine nagu fosfori üleküllusel primaartootjate produktsiooni ja seega laguneva orgaanika hulga suurenemine, tulemuseks on tihtipeale veekogus lahustunud hapniku vähenemine ja seal elavate organismide elukeskkonna kahjustumine (Jeffrey, 1998).

Põhilisteks fosfori inimtekkelisteks allikateks on põllumajandus ja asulate reovesi. Seega on eutrofeerumist võimalik vähendada efektiivsema väetiste kasutamise (Sharpley and Tunney, 2000) ja reovee piisava puhastamisega, et vähendada heitvees fosfori hulka piisavalt, et see ei oleks ökosüsteemile liiast (Kadlec and Wallace, 2009).

Peamiseks veekogude kaitset ja seisundi hindamist reguleerivaks juhendiks on Euroopa Liidu veepoliitika-alane tegevusraamistik, mille eesmärgiks oli saavutada EU liikmesriikide veekogude hea ökoloogiline seisund ja keemilise koostise piirmääradele vastavus aastaks 2015 (Euroopa Parlamendi ja Nõukogu Direktiiv, 2000). See tähendab, et kõigi liiduriikide indutseeritud reo- ja heitveed tuleb enne suubuvatesse veekogudesse suunamist piisavalt puhastada vastavalt regulatsioonidele. Piirväärtused on kehtestatud näiteks biokeemilisele hapnikutarbele, nitraadi, hõljumi ja fosfori kogusele heitvees (Euroopa Parlamendi ja Nõukogu Direktiiv, 2000).

Lähtuvalt asulareovee puhastamise direktiivist on terve Eesti loetud reostustundlikuks, millest tulenevalt on reovee puhastamisele kehtestatud nõuded karmimad, kui vähemtundlike suublatega piirkondades (Nõukogu direktiiv asulareovee puhastamise kohta, 1991). 2014. aasta pinnaveekogude seisundi vahetunnangu kohaselt on Eesti 750-st pinnaveekogust „väga heas seisundis“ 8, „heas seisundis“ 439, „kesises seisundis“ 236, „halvas seisundis“ 62, „väga halvas seisundis“ 4 ja „hindamata“ 1 veekogu (Seletuskiri veemajanduskomisjonile Eesti pinnaveekogumite seisundi 2014.a ajakohastatud vahetunnangu kohta, 2015). Eesti veekogude kaitse peamiseks probleemiks peetakse jõgede ja järvede kõrget fosfori sisaldust, mis kajastab ebaefektiivset fosfori eemaldamist väiksemate asulate ja tööstuste heitveest (Iital et al., 2003).

Liigse fosfori ärastamiseks reoveest kasutatakse traditsioonilistes reoveekäitlusjaamades efektiivselt Al- ja Fe-soolasid ja kustutamata lupja fosfori keemiliseks väljasadestamiseks. Selliste koagulante kasutavate puhastusjaamade ja tehismärgalade ehitamine on aga kulukas ja nendega kaasnevad kõrged ülalpidamiskulud, ning seega pole need sobilikud väikese skaalaliste reostusallikatele, mis on peamiseks probleemi allikaks ka Läänemere vesikonnas. Seega on vajadus uurida alternatiivseid fosforiärastamise meetodeid, mis oleksid sobilikud väike- ja haja-asustuse reovee puhastamiseks (Kõiv, 2010).

1.2. Tehismärgalad ning horisontaalvoolulised ja vertikaalvoolulised filtersüsteemid

Tehismärgaladeks nimetatakse kunstlikult loodud märgalade süsteeme, mille eesmärgiks on suurendada ja optimeerida selliseid looduslikel märgaladel esinevaid füüsikalisi ja/või biokeemilisi protsesse, mis mängivad olulist rolli saasteainete eemaldamisel reostunud veest. Parima tulemuse saavutamiseks kasutatakse spetsiaalset taimestikku ning substraati ja soodustatakse vajalik mikrobioloogilise koosluse teket (Fonder and Headley, 2013).

Reoveepuhastuseks mõeldud tehismärgalad jaotatakse tavaliselt vee liikumise dünaamika ja taimestiku alusel. Levinuima jaotuse on töötanud välja Vymazal et al., (2010) millega jaotatakse tehismärgalad, tuginedes taimestiku tüübile neljaks: veepinnal ujuvate-, ujulehtedega-, veealuste-, ning põhja juurduvate taimedega süsteemid. Kõige enamlevinum on põhja kinnituvate taimedega tehismärgalad, mida jaotatakse vee voolamise tüübi alusel kaheks: avaveelisteks- ja pinnasise voolamisega, ehk pinnasfiltriteks. Viimaseid jaotatakse omakorda vee liikumise suuna alusel vertikaalvoolulisteks või horisontaalvoolulisteks pinnasfiltriteks.

Avaveelised märgalad kujutavad endast tehiskult ülejutatud ja alla 40 cm sügavaid veetaimedega asustatud tiike. Nende põhilisteks eelisteks traditsiooniliste veepuhastusjaamadega võrreldes on puhastusvõime säilimine pikaks ajaks, madalad ehitus- ja ülalpidamiskulud ning tulenevalt laialdastest anaeroobsetest protsessidest ja rohke süsiniku olemasolust hea lämmastiku denitrifikatsiooni võime. Lisaks on võimalik taimede, nagu näiteks pilliroo niitmisel süsteemist eemaldada nendesse akumulunud toitained (Brix et al., 2001) ja kasutada seda nt. ehitusmaterjalina. Piirkondades, kus õhutemperatuurid langevad aasta lõikes perioodiliselt alla nulli on selliste süsteemide kasutamine piiratud, kuna

keskkonnatingimustest tulenevalt aeglustuvad puhastusprotsessid ja ka fosfori sidumise võime langeb. Parima puhastusefektiivsuse tagab veega küllastunud süsteemide kombineerimine mõne aeroobse süsteemiga, nt vertikaalse läbivooluga pinnasfiltriga, kus toimub intensiivne orgaanika lagundamine ja nitrifikatsioon.

Lisaks avaveelistele tehismärgaladele, kasutatakse reo- ja heitvee puhastamiseks pinnasise voolamisega filtreid, mida lähtuvalt konstruktsioonist jaotatakse horisontaalvoolulisteks või vertikaalvoolulisteks pinnasfiltriteks.

Vertikaalse läbivooluga pinnasfiltris suunatakse sisse juhitud reovesi läbi järjest suureneva hüdraulilise juhtivusega materjalide, mille käigus kasvab vees lahustunud hapniku sisaldus ning suureneb aeroobsete protsesside efektiivsus. Filtri sügavus valitakse lähtuvalt filtermaterjali hüdraulilisest juhtivusest ja keskkonnatingimustest. Eesti oludes on optimaalseks vertikaalvooluliste filtrite sügavuseks 1...3 meetrit. Filtri vähenenud sügavus võib pärssida aeratsiooni efektiivsust või viia filtri külmumiseni madalatel temperatuuridel. Vähendamaks ummistumisohtu ja parandamaks aeratsiooniefektiivsust soovitatakse vertikaalvoolulistele filtritele anda aegajalt puhkust (Weedon, 2003), seepärast jaotatakse pinnasfiltrid tihtipeale kaheks osaks, mida saab näiteks nädalase intervalliga kordamööda koormata.

Horisontaalse läbivooluga pinnasfiltrites, millele on iseloomulik anoksiline keskkond ja anaeroobsed lagunemisprotsessid, juhitakse reovesi isevoolselt läbi filtermaterjali. Filtris toimub orgaanilise reostuse eemaldamine läbi lagundamisprotsesside ja lämmastiku denitrifikatsioon. Pinnasfiltrite sügavus valitakse sarnaselt vertikaalse läbivooluga pinnasfiltritele ja optimaalseks sügavuses Eesti tingimustes oleks 1...1,2 meetrit (Noorvee et al., 2007).

Pinnasise voolamisega filtrite eeliseks avaveelistele tehismärgalade ees on nende isoleeritus ja kaitse temperatuuri kõikumiste eest ning kõrgem fosfori sidumisvõime ja hapnikku tarivate protsesside efektiivsus. Kuigi avaveelistele tehismärgalade rajamise maksumus moodustab kõigest 25-50 % pinnasfiltrite omast ning ka nende hoolduskulud on madalamad, vajavad nad 2-4 korda suuremat pindala selleks, et saavutada sama puhastusefekti kui pinnasfiltrid. Teineteise puuduste korvamiseks ja parima puhastusefekti saavutamiseks soovitatakse avaveelisi tehismärgalaid ja pinnasfiltreid omavahel kombineerides luua hübriidpuhastussüsteeme (Vymazal, 2010).

Avaveeliste tehismärgalade ja pinnasfiltrite peamiseks miinuseks on suure maa-ala hõivamine, mis teeb nende ehitamise keeruliseks tihedalt asustatud aladel. Horisontaalse ja vertikaalse läbivooluga filtrite suure mahu ja aeglase puhastusprotsessi tõttu on nad sobilikumad pigem eramajade, suvilate ja turismiasutuste reovee puhastamiseks, kus varieeruvad reovee sissevoolu ja toitainete kogused.

1.3. Tehismärgalade vähene efektiivsus fosfori eemaldamisel

Avaveelised tehismärgalad ja pinnasise voolamisega filtersüsteemid on tõestanud oma efektiivsust reovee puhastamisel tahkest ja lahustunud orgaanilisest materjalist, kuid samas on fosfori ja lämmastiku eemaldamine endiselt problemaatiline (Brix et al., 2001; Vymazal et al., 1998). Mittetäielik nitrifikatsioon on lämmastiku eemaldamise madala efektiivsuse üheks peamiseks põhjuseks. Üheks lahenduseks on filtersüsteemide aereerimine ja seeläbi aeroobsete laguprotsesside intensiivistamine (Vymazal et al., 1998). Probleemiks jääb vähene fosfori sorptsioon ja/või väljasadenemine ning eemaldamine heitveest. Tihti peale on filtermaterjalidena kasutatud kohalikult kättesaadavaid pinnasmaterjale nagu liiva või kergkruusa, millel puuduvad reaktiivsed koostisosad fosfori eemaldamiseks. Seega on fosforiärastus pinnasfiltersüsteemides tugevalt seotud filtermaterjali füüsikalise-keemiliste ja hüdroloogiliste omadustega (Vymazal, 2010).

Viimaste aastakümnetega on üritatud leida sobivat filtermaterjali, mis oleks odav, pika eluajaga ja kõrge fosfori sidumisvõimega. Häid tulemusi fosfaatide eemaldamisel on saavutatud Ca-rikaste reaktiivsete filtermaterjalidega, nagu näiteks metallitöötlemise jäägid ja põletustuhad (Kaasik et al., 2008; Shilton et al., 2006).

1.4. Fosfori eemaldamine aktiivsete filtermaterjalidega

Efektiivne fosforiärastus reoveest on äärmiselt keeruline protsess. 'Aktiivne' ehk reaktiivne filtratsioon tähendab fosfori üleviimist madala lahustuvusega vormidesse, mis Ca-rikastes filtermaterjalides toimub läbi erinevate kaltsiumit sisaldavate faaside lahustumise pooriveses ning keemiliste reaktsioonide tulemusel kaltsiumfosfaadina välja sadestamise. Fosfori eemaldamise efektiivsus, sellistes süsteemides, sõltub Ca-ioonide ja temaga konkureerivate

ioonide aktiivsusest, lahuse ioontugevusest ning fosfori vormidest ja aktiivsusest (Kõiv, 2010). Lisaks eelmainitud limiteerivatele teguritele on piiravaks ka lahuse pH, kus kaltsiumfosfaadi väljasadestamine hakkab toimuma pH väärtustel üle 7-e (Noorvee et al., 2007).

Pinnasfiltrites on peamisteks fosforiärastuse mehhanismideks adsorptsioon ja väljasadestamine (Vymazal, 2001; Zhu et al., 1997). Adsorptsiooni käigus fosfori osakesed kinnituvad filtermaterjali pinna laetud osakestele, milleks on peamiselt raua ja alumiiniumi oksiidid. Sadestumisel hakkavad aga filtermaterjali positiivselt laetud osakesed, milleks on tavaliselt Ca, Fe või Al, looma negatiivselt laetud ortofosfaatidega sidemeid ning moodustama mittelahustuvaid komponente (Noorvee et al., 2007). Fosfori sorptsioon ja sadestumine on kontrollitud filtermaterjalide omadustega (Fe, Al ja Ca mineraalide sisaldus), hüdrauliliste parameetritega (sissevoolu kogus, materjali poorsus ja heitvee viibeaeg filtris) ning füüsikalise-keemiliste keskkonnatingimustega (pH, elektriline juhtivus, lahustunud ionide hulk) (Faulkner and Richardson, 1989; Kadlec and Knight, 1996; Vymazal, 2001; Zhu et al., 1997).

Varasemad uuringud (Adam et al., 2007; Chen et al., 2002) näitavad, et fosfori eemaldamine on pärsitud, kui reovees on konkureerivaid anioone, nagu Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} või ka orgaanilisi ühendeid. Nimelt on stabiilse Ca-fosfaadi väljasadestamiseks vajalik ulatuslik poorivee üleküllastus kaltsiumi ja fosfaadi suhtes (Arias et al., 2003; House, 1999; Liira et al., 2009).

Lisaks filtermaterjali suutlikkusele efektiivselt heitveest fosforit eemaldada, on äärmiselt tähtis sorptsioonivõime säilivus pikema ajaperioodi vältel ja fosforiga küllastunud materjali võimalik taaskasutatavus (Arias et al., 2001). Probleemiks võib kujuneda filtermaterjali ummistumine mõningate tööaastate möödudes. Lahenduseks oleks eraldiseisvate filterkehade kasutamine, milles olevat kõrge fosfori sidumisvõimega materjali saab kergelt välja vahetada (Brix et al., 2001). Taoliste süsteemide puhul aitab korralik eelpuhastus vältida ummistusi ja pikendada filtermaterjali eluiga (Platzer and Mauch, 1997), mis omakorda võimaldab kasutada peenematerjalist ning kõrgema sorptsioonivõimega filtermaterjali (Hedström, 2006).

Viimaste aastakümnete jooksul on uuritud väga mitmeid võimalikke filtermaterjale, mida saaks tehismärgalades fosfori eemaldamiseks kasutada. Kasutatud on nii looduslikult esinevaid materjale (turbad ja Ca-rikkad maavarad), taaskasutuse eesmärgil tööstuslike protsesside kõrvalprodukte (söe põletustuhad, metallitöötlemisjäägid – nt. šlakid) ja ka spetsiaalselt aktiivseks fosfori eemaldamiseks loodud tehismaterjale (nt. LECA savi agregaadid, Polonite; Vohla et al., 2011).

1.5. Kaltsiumirikkad aktiivsed filtermaterjalid

Viimastel aastatel on tehtud mitmeid laborikatseid kaltsiumirikaste aktiivsete filtermaterjalide uurimiseks kasutades sünteetilist reovett, mis on andnud häid tulemusi. On viidud läbi ka piloot- ja täismahulisi katseid, kus kasutati tööstustest, prügilatest ja majapidamistest pärinevat reovett. Potentsiaalsete filtermaterjalidena on uuritud lubjakivi, metallitöötlemise jääke, spetsiaalselt reovee puhastamiseks mõeldud filtermaterjale nagu Filtralite®-P ja põletustuhkasid, sealhulgas hüdratiseerunud põlevkivituhka.

Looduslike materjalide, nagu näiteks lubjakivi kasutamine on andnud väga erinevaid tulemusi fosfori eemaldamisel reoveest. Hill et al. kasutas lubjakivi selleks, et puhastada meierist pärinevat reovett. Katse kestis 1.5 aastat ja suudeti saavutada fosfori ärastamis efektiivsuseks kõigest 4.3%. Lõheliste kasvatuselise heitvee puhastamiseks loodud 3-etapine horisontaalvooluline tehismärgala, milles kasutati filtermaterjalina lubjakivi, saavutas üldfosfori eemaldamise efektiivsuseks aga tervelt 78% (Comeau et al., 2001).

Nagu ka lubjakivi kasutamisel reovee puhastamiseks, on metallitööstuse jäägid andnud vägagi varieeruvaid tulemusi. Cameron et al. (2003) katses suudeti räbust koosnevate filtrite abil vähendada üldfosfori hulka kuni 99%, seejuures tõusis puhastatud vee pH aga 11-ni. Türgis uuritud raua ja terase tootmisjääkide kasutamine vertikaalvoolulised pinnasefiltrid suutsid seevastu eemaldada kõigest 45% fosforist (Korkusuz et al., 2005). EAF (*inglise keeles: electric arc furnace*) rübude fosfori eemaldamise efektiivsust kajastab Shilton et al. (2006) uurimustöö, kus täismõõtmelises reoveepuhastusjaamas saavutatakse viie aasta keskmiseks fosfori eemaldamise efektiivsuseks 77%.

Positiivseid tulemusi on saavutatud ka spetsiaalselt välja töötatud filtermaterjali, nagu Filtralite®-P kasutamisel fosfori eemaldamiseks. Heistad et al. (2006) kasutas aeroobset biofiltrit ja küllastunud ülesvoolulist filtrit ühepere-elamu reovee puhastamiseks kolme aasta jooksul, kus keskmine fosfori eemaldamise efektiivsus katse vältel oli 99.45%.

1.6. Hüdratiseerunud põlevkivituhk

Eesti soojuselektrijaamades põhilise küttematerjalina kasutatav põlevkivi on kõrge karbonaatide sisaldusega ja madala energiaväärtusega tahke kütus, millest peale põletamist jääb algsest massist tuhana alles ligi 45-48%. Eesti põlevkivi on lubjarikas ja peale kõrgetel temperatuuridel lagunemist (1300 või 700-850 kraadi) osa algseid karbonaatseid mineraale hävinevad ja tekib kustutamata lubja (CaO) ja anhüdrüidi- (CaSO₄) rikas tuhk. Igal aastal kasutatakse Eestis soojuselektrijaamades keskmiselt 12-15 Mt põlevkivi mille termilisel töötlemisel tekib umbes 7,5 Mt põlevkivituhka, millest vaid väike osa (<5%) leiab taaskasutust ning enamik ladestatakse tuhaväljadele. Katlast eemaldatud tuhk transporditakse suhtes 1:20 veega mööda spetsiaalseid torustike süsteeme tuhaplatoodele. Nii eemaldustorustikes kui ka tuhaplatoodel toimub kustutamata lubja ja anhüdrüidi reageerimine veega. Tulemuseks on niinimetatud hüdratiseerunud põlevkivituha teke, mille koostisesse kuuluvad mitmed sekundaarsed Ca-mineraalid, nagu näiteks ettringiit [Ca₆ A₁₂ (SO₄)₃ (OH)₁₂·26H₂O], hüdrokalmiit [Ca₂Al(OH)₇·3H₂O], portlandiit [Ca(OH)₂], ja primaarsed ning sekundaarsed Ca-karbonaadid [CaCO₃] (Kaasik et al., 2008).

1.7. Põlevkivituha ja tuhasetete koostis

Värske ehk hüdratiseerumata põlevkivituha mineraloogilisse koostisesse kuuluvad peamiselt kustutamata lubi (CaO), anhüdrüit (CaSO₂), kvarts (SiO₂), C₂S beliit (β-Ca₂SiO₄), merviniit (Ca₃Mg(SiO₄)₂), ortoklass (KAlSiO₈), meliliit ((Ca,Na)₂(Al,Mg,Fe)(Si,Al)₂O₇) ja periklass (MgO). Väikestes kogustes leidub tuha koostises ka kaltsiiti (CaCO₃) ja trikaltsium-silikaati C₃S, trikaltsium-aluminaati C₃A ja pseudo-vollastoniiti (CaO-SiO₂). Umbes 20-30% tuha koostisest on amorfne klaasjas (alumo-)silikaatne materjal (Kuusik et al., 2005), mis tekib pärast silikaatsete mineraalide termaalset lagunemist ja osalist sulamist.

Hüdratiseerunud põlevkivituha ehk tuhasette keemiline koostis on vastavuses selle mineraloogilisele koostisele, kus– peamisteks oksiidideks on CaO (keskmiselt 29.2%), SiO₂ (keskmiselt 25.9%) ja Al₂O₃ (keskmiselt 6.3%); vaata tabel nr 1.; (Kaasik et al., 2008)) Põlevkivituhk on võrreldes põlevkiviga jälgelementidest (sealhulgas raskemetallidest) rikastunud (Pets and Haldna, 1995; Saether et al., 2004). Kuna raskemetallide kontsentratsioonid (Kaasik et al., 2008) jäävad alla kriitilisi piire on hüdratiseerumata

põlevkivituhka kasutatud Põhja-Eesti ja Loode-Venemaa happeliste muldade lupjamiseks (Pets et al., 1985). Tegelikult võib tuhaplatoodele ladustatud setete koostis laialdaselt varieeruda sõltuvalt diagenetiliste protsesside, eelkõige platoo pindmise kihi karbonisatsiooni progresseerumisest (Kuusik et al., 2005).

Tabel nr 1. Katses kasutatud hüdratiseerunud põlevkivituhasette mineraloogiline ja keemiline koostis (wt %).

Mineraloogiline koostis wt%		Keemiline koostis wt%	
Kaltsiit/vateriit	28.5	CaO	39.17
Ca/Mg-silikaadid	14	kuumutuskadu	25.17
Ettringiit	6.1	SiO ₂	18.95
Kvarts	8.1	Al ₂ O ₃	3.93
Ortoklass	2.2	Fe ₂ O ₃	3.13
Portlandiit	19.4	MgO	2.46
Meliliit	4.9	K ₂ O	1.71
Hüdrokalumiit	9.3	SO ₃	4.2
Kips	3.5	TiO ₂	0.27
Periklass	2.3	P ₂ O ₅	0.10
		Na ₂ O	0.04
		MnO	0.04

1.8. Hüdratiseerunud põlevkivituha efektiivsus fosfori eemaldamisel

Mitmed uurimustööd (Kaasik et al., 2008; Vohla et al., 2005) tõestavad Ca-rikaste hüdratiseerunud põlevkivituha filtrite efektiivsust fosfori eemaldamiseks tehismärgalades. Vohla et al. (2005) saavutas eksperimentide käigus fosfori keskmiseks eemaldamise efektiivsuseks 96,5%, suutes ärastada maksimaalselt 65 mg P g⁻¹ (Kaasik et al., 2008; Vohla

et al., 2005). Laboratoorses tingimustes läbi viidud voolamiskatses, kus filtrit läbis 12-tunnise viibeajaga 8-15 mg P L⁻¹, saadi fosfori eemaldamise efektiivsuseks 91%. Kahjuks langes fosforisidumise efektiivsus kiirelt peale Ca-karbonaatide väljasadestumist ja filtrite ummistumist (Liira et al., 2009).

Viimaste aastakümnetega on viidud läbi mitmeid väga erinevate mõõtmetega katseid, selleks, et katsetada hüdratiseerunud põlevkivituha võimekust fosfori eemaldamiseks erinevata tüüpi heitveest. Keskmise suurusega eksperimendis prügila nõrgvee puhastamisel näitas hüdratiseerunud põlevkivituha filter 68% efektiivsust ja turba ning põlevkivituha kombineerimisel filtris saadi fosfori eemaldamise efektiivsuseks tervelt 88% (Kõiv et al., 2009).

On tehtud ka suurema-mõõtmeline katse, kus vaadeldi hüdratiseerunud põlevkivituha fosfori sidumismehhanisme prügila nõrgvee järelpuhastusel ja majapidamisreovee puhastamisel (Kõiv, 2010). Katse tulemused näitasid, et hüdratiseerunud põlevkivituhaga täidetud hüdrauliliselt küllastunud horisontaalse voolamisega pinnasfilter on kõige parem lahendus tagades piisava reovee viibe- ja reaktsioonaja filtris. Horisontaalse voolamisega pinnasfilter näitas hoolimata kõrge reovee saastainete kontsentratsioonidest äärmiselt võimekat fosfori eemaldusefektiivsust (keskmiselt 99%).

1.9. Fosfori sidumismehhanismid hüdratiseerunud põlevkivituhas

Hüdratiseerunud põlevkivituha kõrge fosfori sidumisvõime tuleneb reaktiivsete kaltsiumimineraalide kõrge sisaldusest tuhas. Kaasik et al. (2008) ja Liira et al. (2009) uurimustööd näitavad, et hüdratiseerunud põlevkivituhk sisaldab mitmeid erineva lahustuvusega potentsiaalseid kaltsiumiallikaid. Kõige kõrgemat kaltsiumi vabanemist lahusesse ja kõrgeimat fosforieemaldus võime annab reaktiivsete Ca- (sulfo-aluminaadid)-sulfaatsetete-hüdroksiidide faaside lahustumine (ettringiit, Ca-aluminaat ja portlandiit)-, mis toimub filtri kasutamise esimeses perioodis. Filtri eluea hilisemates faasides on fosfori sidumine kontrollitud peamiselt olemasoleva ja/või autigeense kaltsiidi ja/või vateriidi sadestumisega.

1.10. Fosforiga küllastunud filtermaterjali taaskasutus

Reoveepuhastuses kasutatud reoainetega küllastunud filtermaterjalide taaskasutamise korral on oluline tagada, et materjal ei põhjustaks keskkonnareostust ja ei oleks ohtlik/toksiline elusorganismidele. Kõige enam levinud protseduur erinevate materjalide/pinnaste toksilisuse kindlaks määramiseks on näiteks USA Keskkonnaagentuuri protseduur TCLP (*inglise keeles* - toxicity characteristic leaching procedure; U.S. Environmental Protection Agency, 1992). Selle protseduuri tulemused aitavad kindlaks teha, kas küllastunud materjali on võimalik probleemideta taaskasutada näiteks täitematerjalina, põllumajanduses, metsakasvatades või tuleb seda hoopis käidelda ohtliku jäätmena (Bird and Drizo, 2009).

Eelnevad katsed fosforiga küllastunud hüdratiseerunud põlevkivituhaga on näidanud, et selle materjali koostises ei ole toksilisi ühendeid, mis võiks sellest välja leostudes keskkonna- või terviseprobleeme põhjustada (Kõiv et al., 2012). Lisaks sellele seostuvad ka reovees sisalduvad raskmetallid (mille sisaldus olmereovees on juba algselt madalam kui kehtestatud piirväärtused) tuhasettes raskesti lahustuvatesse vormidesse ning seetõttu ei ole hiljem kätte saadavad.

Fosforiga küllastunud hüdratiseerunud tuha taaskasutuse korral on vaja ka arvestada, et enamuses on materjali seotud fosfaadid raskesti lahustuval kujul (nt. kristalse hüdroksüapatiidina) ning seetõttu võib antud materjal vajada ka täiendavat töötlust, et viia fosfaat taimedele omastavasse vormi. Samas on eelnevad uuringud näidanud, et fosforiga küllastunud tuhasetet oleks võimalik kasutada pikaajalise toimega väetusainena/pinnase omaduste parandajana (nt. metsakasvatades, kaevandusalade taastamisel), millest fosfori kätte saamisel tulevad appi ka taimede juurtes sisalduvad happed, mis muudavad juurestikku ümbritseva keskkonna happeliseks ning aitavad raskesti lahustuvat fosforit taimede omastatavasse vormi viia (Cucarella et al., 2007; Kõiv et al., 2012). Samuti on fosfori taimedele omastatavuse parandamiseks mujal maailmas kasutatud mikroorganisme, nagu näiteks fosfaate lahustavaid baktereid ja seeni (Whitelaw, 1999).

1.11. Fosfori astmeline ekstraheerimine

Selleks, et kindlaks teha, mis vormis ja kui palju on küllastunud hüdratiseerunud põlevkivituhasettes fosforit saab kasutada uurimismeetodina fosfori astmelist ekstraheerimist.

Selektiivset astmelist ekstraheerimist on laialdaselt kasutatud selleks, et uurida nii pinnaste, setete kui ka kaevandusheitvee keemilist koostist (Dold and Fontboté, 2002; Hall et al., 1996; Sondag, 1981; Tessier et al., 1979). Ekstraheerimist kasutatakse jäljendamaks elementide vabanemist erinevate keskkonnatingimuste juures. Astmelise selektiivse ekstraheerimise käigus kasutatakse tahkes materjalis sisalduvate keemiliste elementide fraktsioneerimiseks sobivaid reagente. Tüüpiliselt kasutatakse ekstraheerimisel nelja või enam lahust, millest iga järgnev on eelmisest efektiivsem ehk suudab materjalist välja lahustada rohkem uuritavat komponenti kui eelnev lahust. Iga astme järel proov tsentrifugeeritakse ja mõõdetakse saadud lahuses huvipakkuvate osakeste kontsentratsioon. Selleks, et teada saada vaatluse all olevate elementide üldkontsentratsiooni, kasutatakse tavaliselt viimasena tugevat hapet mis peaks lahusesse viima kogu materjalis leiduva uuritava elemendi. Astmeline ekstraheerimine annab informatsiooni vaatlusaluste elementide päritolu, esinemise vormi, bioaadavuse, mobilisatsiooni ja transpordi kohta (Tessier et al., 1979).

Astmelist ekstraheerimist on laialdaselt kasutatud põllumajanduses, kus meetodit kasutati muldades leiduva fosfori koguse ja vormi määramiseks. Selleks, et eraldada pinnase mineraalsete faasidega seotud fosforit ilma suurema mineraalide üleslahustumiseta, kasutati kas kergelt tõstetud või alandatud pH-ga lahuseid (Tiessen & Moir, 1993). Kas alternatiivina või siis lisaks pH muutmisele, toodi lahusesse spetsiifilisi anioone, mis aitasid fosforit välja sadestada, kas siis võisteldes fosforiga sorptsioonipinna üle või alandades pinnases fosforit siduvate katioonide lahustuvust (Tiessen & Moir, 1993). Põhinedes peamistele ekstraheerimisprintsipidele ja lähtudes pinnaste regionaalsetest erinevustest, on üle maailma fosfori vormi ja koguse määramiseks muldades töötatud välja väga erinevaid ekstraheerimismeetodeid.

Maailmas üheks levinumateks meetoditeks on tõenäoliselt leeliselise bikarbonaadiga ekstraheerimine (Olsen, 1954) ja happelise ammoonium fluoriidiga ekstraheerimine (Bray and Kurtz, 1945). Kuna taimede juured toodavad CO₂, mis mullas omakorda moodustab bikarbonaati, mis seob fosforit, siis peaks bikarbonaadi kasutamine ekstraheerimisel aitama hinnata taimedele kättesaadava fosfori hulka. Colwell (1963) saavutas 16 tundi kestva ekstraheerimisega veelgi täpsema tulemuse. Katsed, milles soovatakse määrata nii bikarbonaadiga eemaldatavat kui orgaanikaga seotud fosforit on soovitatav kasutada Colwelli 16 tunnist meetodit (Colwell, 1963).

Fundamentaalse tehnika fosfori fraktsioonide määramiseks muldades töötasid välja Hadley et al. (1982). Eesmärgiks oli kvantifitseerida ebastabiilse (taimedele kergelt omastatava) fosfori, kaltsiumiga seotud fosfori, raua ja alumiiniumiga seotud fosfori ning stabiilsema fosforiga seotud vormide koguseid. Hadley et al. (1982) töös kasutati järgmisi etappe ja lahusteid:

1. kergesti kättesaadav fosfor - eraldatav anioon-vahetus ribade ja veega
2. bikarbonaadiga eraldatav fosfor (rauaga seotud fosfor) - lahuseks 0.5M Na HCO₃
3. hüdroksiididega eraldatav fosfor (alumiiniumiga seotud fosfor) - lahuseks 0.1M NaOH
4. kaltsiumiga seotud fosfor - lahustiks 1M HCl

raskesti eraldatav fosfor (madala lahustuvusega kaltsiumiga seostunud fosfor) - lahuseks 1 M HCl

Astmelist ekstraheerimist on varasemalt kasutatud filtermaterjalide fosforieemaldusmehhanismide uurimiseks ja seotud fosfaatsete vormide kvantifitseerimiseks. Drizo et al. (2002) kohandas Hedley (1982) protseduuri fosforist küllastunud EAF šlakkide uurimiseks. Pärast šlaki viibimist 278 päeva jooksul fosfori lahuses kontsentratsiooniga 350-400 mg P/L määrati fosfori esinemisvormid. Selgus, et peamisteks fosforieemaldusmeetmeteks olid adsorptsioon Fe-hüdroksiididel (46,5%) ja kaltsiumfosfaatide sadenemine (38,8%).

2. Materjalid ja meetodika

2.1. Nõo täismõõduline välikatse

Nõo konventsionaalse reoveepuhasti juures asub kahest paralleelselt töötavast pinnasfiltersüsteemist koosnev täismahuline eksperimentaalne reoveepuhastussüsteem, kus alustati selles töös kirjeldatava katsega 2013. aasta septembris. Antud katses kasutatav reovesi pärineb Lõuna-Eestis asuva Nõo aleviku (kogu populatsioon ligi 4000) majapidamistest, Nõo Realgümnaasiumist, AS Nõo Lihatööstusest ja vaibapuhastus firmast AS Berendsen. Nõo reoveepuhastusjaama suundub tööpäevadel 300 m³/d – 500 m³/d ja nädalavahetustel 200 m³/d reovett. Tabelis 2 on kajastatud Nõo reovee ja tavalise munitsipaalreovee koostis ja reoainete kontsentratsioonide võrdlus.

Tabel 2. Keskmised Nõo eksperimanetaalsüsteemi sissevoolu, tüüpilise olmereovee (Henze et al., 2008) ning Nõo konventsionaalse biopuhasti heitvee reoainete kontsentratsioonid (mg/L) ja Eesti seadusandlusest tulenevad piirväärtused erinevatele reoainetele (RT I, 04.12.2012).

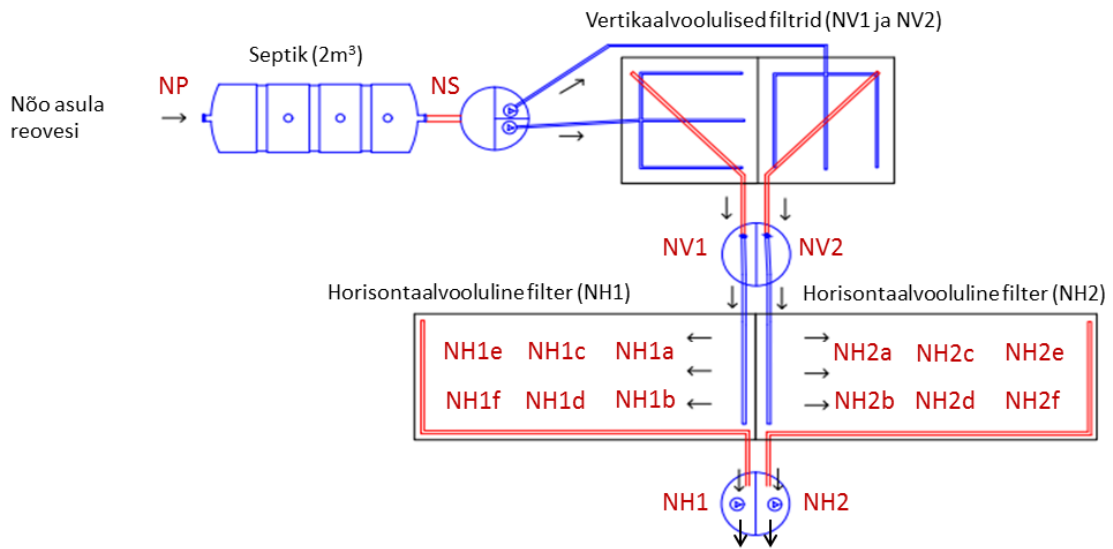
Parameetrid:	COD	BOD₇	TSS	TN	TP
Ühik:	mg/L				
Eesti seadusandlusest tulenevad piirväärtused (<300 IE)	150	40	35	- (60)*	- (2)*
Nõo aleviku reovesi (katse sissevool)	1026	555	260	115	29
Tüüpiline olmereovesi	750	350**	400	60	15
Nõo biopuhasti väljavool	150	40	120	12	4

* Piirväärtused, mis on kehtestatud 300-1999 IE (ehk inimekvivalendi) suurustele puhastitele

** 5-päevane biokeemiline hapnikutarve (BHT₅)

Katses kasutatav reovesi jookseb läbi eelpuhastuseks kasutatava septiku (NS; maht 2 m³), mille väljavoolust pumbatakse reovesi kahte paralleelselt töötavasse pinnasfiltersüsteemi (Joonis 1). Mõlemad süsteemid koosnevad esmaseks bioloogiliseks puhastuseks mõeldud vertikaalvoolulistest pinnasfiltritest (NV1 ja NV2; mõlemad mahuga 3 m³) ja neile järgnevatest horisontaalvoolulistest pinnasfiltritest (NH1 ja NH2; efektiivseks ruumalaks mõlemal 8 m³) millest viimastesse on mõlemas filtersüsteemis paigaldatud 6 perforeeritud materjaliga täidetud toru materjaliproovide ja 6 perforeeritud materjaliga täitmata toru veeproovide võtmiseks (vaata Joonis 1).

NÕO KATSESEADE – PEALTVAADE



Joonis 1. Kahe paralleelselt töötava süsteemi ülesehitus: NP – reovee sissevool; NS – septiku väljavool; NV1 ja NV2 – vertikaalvooluliste filtrite väljavoolud; NH1 ja NH2 – horisontaalvooluliste hüdratiseerunud põlevkivituha filtrite väljavoolud; tähed “a” kuni “f” märgivad perforeeritud vee- ja materjali proovivõtutorusid pinnasfiltrite sees (vastavalt on tulemustes proovid tähistatud nt. NH1A, NH1B, NH2A, NH2B jne).

Mõlemal paralleelsel filtersüsteemil (NV1+NH1 ja NV2+NH2) on sama orgaaniline ja hüdrauliline koormus 3.83 m^3 reovett nädalas (Tabel 3). Paralleelsed süsteemid erinevad selle poolest, et esimest filtersüsteemi (NV1+NH1) koormatakse stabiilselt, pumbates sellesse reovett iga 40 minuti tagant, kokku $0.55 \text{ m}^3/\text{ööp}$, tagades sellega stabiilse hüdraulilise viibeaja filtris. Teist filtersüsteemi (NV2+NH2) koormatakse aga ebastabiilselt imiteerimaks ühepere-elamu reovee teket (5 päeva nädalas $0,4 \text{ m}^3/\text{ööp}$ ja 2 päeva $0,9 \text{ m}^3/\text{ööp}$). Filtri koormamine imiteerib eeldatavat reovee teket, kus hommikuti ja õhtuti ning nädalavahetuseti, kui inimesed on peamiselt kodus, on vee tarbimine intensiivsem.

Tabel 3. Katse parameetrid: NV1 and NV2 –vertikaalse voolamisega filtrid; NH1 and NH2 – hüdratiseerunud tuha filtrid

Filter	Periood (nädala- päevad)	Hüdrauliline koormus				Filtri pind- ala	Filtri ruum- ala	Pooride ruum- ala	Viibeag
		m ³ / nädalas	m ³ /ööp	m ³ /m ² / ööp	mm/ööp	m ²	m ³	m ³	päeva
NV1	E-P	3.83	0.55	0.14	137.5	4.0	2.8	-	-
NV2	E-R		0.40	0.10	100.0	4.0	2.8	-	-
	L-P		0.90	0.23	225.0	4.0	2.8	-	-
NH1	E-P		0.55	0.06	55.0	10.0	8.0	3.8	6.0
NH2	E-R		0.40	0.04	40.0	10.0	8.0	3.8	8.1
	L-P		0.90	0.09	90.0	10.0	8.0	3.8	3.6

Vertikaalvoolulised filtrid (NV1 ja NV2) on täidetud kergkruusaga ehk LECA-ga (Joonis 1). LECA on oma suure poorsuse ja eripinna tõttu võimeline adsorbeerima erinevaid saasteaineid ja sobilik ka mikroorganismidest moodustava biokile arenguks. Vertikaalvoolulistel pinnasfiltritel on kõrge hüdrauliline juhtivus ja nendes domineerivad põhiliselt aeroobsed lagunemisprotsessid. Kõrge hüdraulilise juhtivuse saavutamiseks kaasneb pinnasfiltri sügavuse suurenemisega kergkruusa graanulite suurenemine. Kõige pealmises 20 cm paksuses kihis on graanulite suurus 2-4 mm, järgmises 20 cm kihis on terasuuruseks 4-10 mm ja kõige alumises 25 cm kihis jääb kergkruusa suurus 10 ja 20 mm vahele. Käesolevas töös vertikaalvooluliste filtrite puhastusefektiivust ei käsitleta.

Horisontaalvoolulistest pinnasfiltrites on kasutatud filtermaterjalina Eesti Soojuselektrijaama tuhaplatoolt pärinevat hüdratiseerunud põlevkivituhka ehk tuhasetet. Enne horisontaalvoolulistest filtrites kasutamist purustati hüdratiseerunud põlevkivituhk ning sõeluti 5 kuni 16 mm suuruseks killustikulaadseks materjaliks.

2.3. Fosfori ekstraheerimine

Hadley et al. (1982) baseeruva ekstraheerimismetoodika abil määrati Nõo reoveepuhastuskatses pärineva hüdratiseerunud põlevkivituhas seotud fosfori sisaldus (mgP/g). Filtermaterjalide proovid võeti 29, 53 ja 129 nädalat pärast katse algust mõlemast horisontaalvoolulisest filtrist (NH1 ja NH2) nendes paiknevatest perforatsioonidest materjaliproovivõtu torudest umbes 40 sentimeetri sügavuselt allpool veepinda. Kokku viidi ekstraheerimine läbi 36 prooviga.

Kõigist filtermaterjalidest valiti ligikaudu 10 g alla 10 millimeetrise läbimõõduga tükke, pesti need destilleeritud veega ning kuivatati 24 tundi 105 °C juures. Seejärel määrati kuivanud materjalide massid ning asetati need tsentrifuugitopsidesse, kuhu lisati ekstraheerimislahust nii et materjali/lahusti suhe oleks 1:10. Fosfori ekstraheerimise viies erinevas etapis kasutatud lahusteks olid:

- 1) 18MΩ vesi
- 2) 0.5 M NaHCO₃ lahus
- 3) 0.1M NaOH lahus
- 4) 1M HCl lahus
- 5) 11.3M (kontsentreeritud) HCl

Nelja esimese ekstraheerimise etapi kestvus oli 16 tundi, mille jooksul olid materjali ja lahuse segu asetatud loksutile intensiivsusel 125 pöört/minutis. 16. tunni möödudes segu filtreeriti (0,45 µm filter) ja määrati ammoonium-molübdaadi lahusel põhineva fotospektromeetrilise meetodiga (fotospektromeetriga Nicolett Evolution 300), 890 nm lainepikkuse juures (EN ISO 6878) lahustunud fosfori sisaldus. Viiendas etapis kontsentreeritud HCl kasutamisel asendati 16-tunnine loksutamine proovi lühiajalise kuumutamisega. Proovi ja kontsentreeritud HCl segu asetati täidetud vesivanni 80 °C juurde 11. minutiks. Edasine protseduur oli sama, mis esimesel neljal etapil.

Ekstraheerimisel kõigis fraktsioneerimis-etappides saadud lahuste fosforisisaldus (mg P/L) arvutati ümber fosfori hulgaks, mis materjalidest eraldus (mg P/g), kasutades selleks valemit:

$$P_i = \frac{C_i * V}{M} = \left[\frac{mgP}{L} \right]$$

Valemis märgitud tähised:

P_i ($i = 1, \dots, 5$) = etapis i ekstraheerunud fosfori hulk [mg P/g];

C_i ($i = 1, \dots, 5$) = etapis i saadud lahus(te) fosforisisaldus [mg P/L];

V = fraktsioneerimisel kasutatud lahuse ruumala [L];

M = kasutatud materjali mass [g].

2.4. Täieliku sisepeegeldumise Fourier teisenduse infrapuna spektroskoopia (ATR-FTIR)

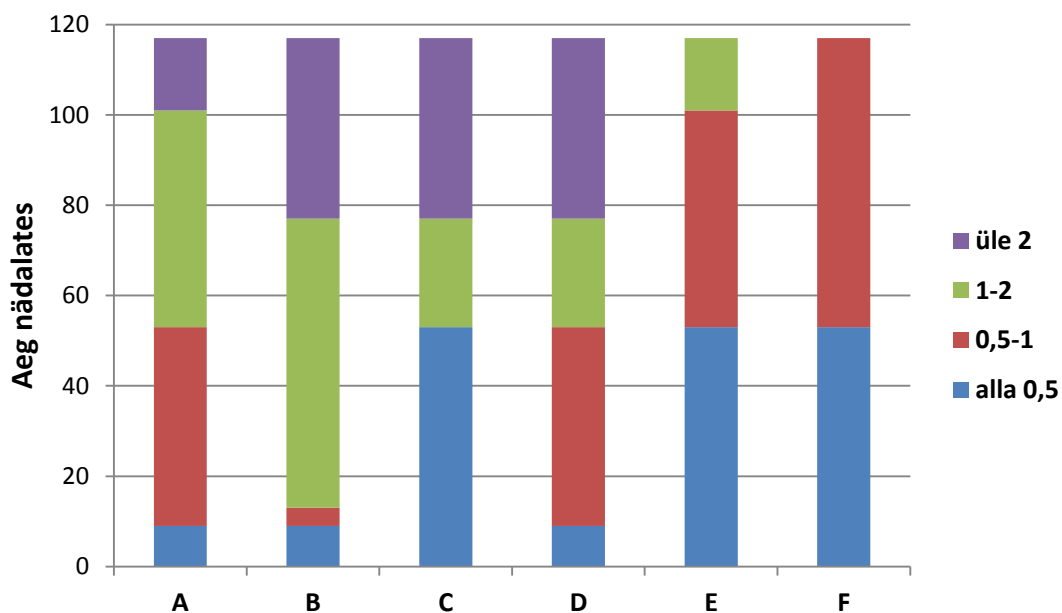
Antud töös kasutati täieliku sisepeegeldumise Fourier teisenduse infrapuna-spektroskoopiat (ATR-FTIR) kirjeldamiseks Nõo põlevkivituha sette filtrite muutusi materjali pinnakihi filtri eluea jooksul. ATR põhineb täielikult sisepeegelduse põhimõttel. ATR kristall kaetakse prooviga ning läbi kristalli juhitakse infrapunavalgus proovi pinnale. Infrapunakiirgus suunatakse kristalli nurgaga millel esineb täielik sisepeegeldumise efekt. Infrapunakiirguse osa, mis jõuab proovi pinnale neeldub osaliselt proovis esinevates polaarsetes molekulides. Proovi tungiva ja sealt tagasipeegelduva kiirguse intensiivsuse vahe kajastub spektrites neeldumismaksimumidena. Molekulide erinevatele võnkumisviisidele vastavad neeldumised erinevatel lainearvudel. Neeldumise intensiivsus vastab konkreetse sideme hulgale proovis, ehk mida suurem on neeldumine, siis seda rohkem selliseid sidemeid materjalis eksisteerib. Neeldumismaksimumide intensiivsuse järgi on võimalik hinnata seonduvate mineraalsete faaside hulka ja sisalduse muutusi. ATR meetod on võrdlemisi kiire ja lihtne, kuna analüüsimiseks ei ole vaja materjali eelnevalt ette valmistada. Samuti on vajamineva proovi kogus väike. Piisab sellest kui kristalli teravik on prooviga vähemalt osaliselt kaetud.

3. Tulemused ja järeldused

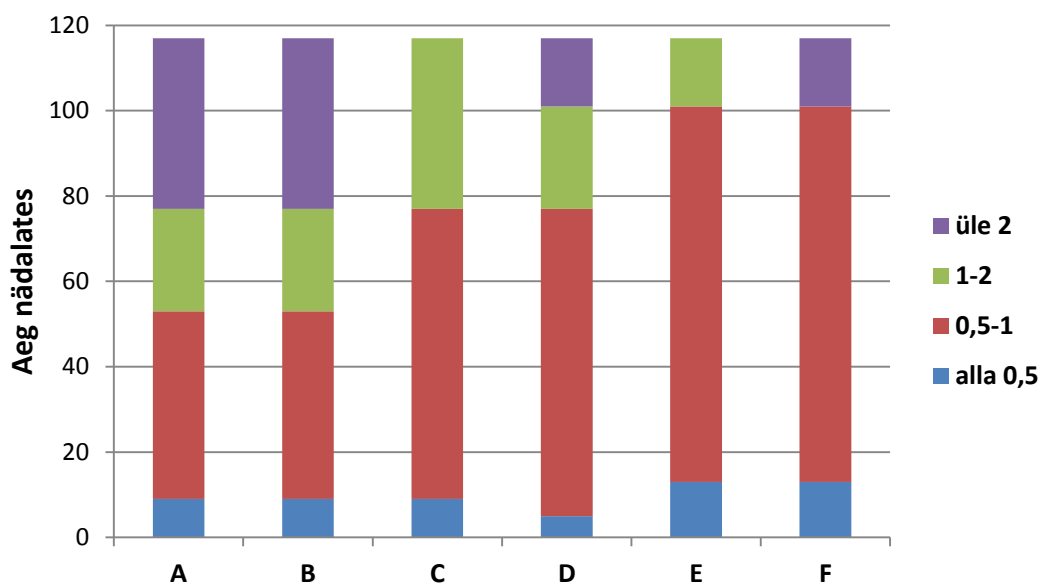
3.1. Keemilise koostise muutused – XRF analüüsid

Horisontaalvoolulistest pinnasfiltritest 5, 9, 13, 53, 77 ja 101 nädala möödumisel kogutud materjaliproovidest teostati keemilise koostise muutuste määramiseks XRF analüüsid. Peamised muutused antud ajaperioodi vältel toimuvad fosfori, magneesiumi, kaltsiumi, kaaliumi ja väevli kontsentratsioonides. Käesoleva töö lõikes on spetsiifilisemalt kajastatud fosfori sisalduse muutusi.

Mõlema tuhasette filtri (NH1 ja NH2) puhul on tuvastatav Ca, K ja S sisalduste vähenemine filtermaterjalide eluea jooksul, mis on seotud erinevate mineraalsete faaside, peamiselt portlandiidi ja ettringiidi lagunemise ja K väljaleostumisega tuhasetest. CaO kontsentratsioonid langevad filtri eluea jooksul 39%-lt kuni 30%-ni, algne K₂O kontsentratsioon on umbes 1,7%, mis langeb kuni 0,4%-ni ning SO₃ kontsentratsioonid langevad algsest 4,8%-st kuni 4,2%-ni. Vastupidiselt eelmainitud keemilistele elementidele on mõlema süsteemi filtermaterjalide koostises näha fosfori (P) ja magneesiumi (Mg) sisalduse kasvu. MgO kontsentratsioonid tõusevad filtri eluea jooksul 2,5%-st kuni 4,2%-ni ning fosfori kontsentratsioonid tõusevad 0,5%-st kuni 2,3%-ni. Mg osakaalu kasv on seotud reoveest pärineva Mg sidumisega filtri pinnal tekkivate sekundaarsete karbonaatide ja fosfaatide struktuuri. Kõigi eelmainitud komponentide sisalduste muutustes ei ole näha variatsioone filterkehade erinevate osade vahel ja muutused on ajas võrdlemisi lineaarsed. Kõige dünaamilisemaid muutusi filtermaterjali koostises on näha fosfori sisalduse variatsioonides nii filtri eluea jooksul kui filterkehade erinevates osades. Ühtlase ja ebahütlase hüdraulilise koormamisega süsteemide filtermaterjali fosfori sisalduse muutused on kajastatud joonistel 2 ja 3.



Joonis 2. Fosfori sisalduse (mg P/kg) muutused ühtlase hüdraulilise koormamisega horisontaalvoolulise tuhasette filtri NH1 materjaliproovides. Proovid võetud tuhasette filtri seest (proovivõtukohtad A kuni F) vastavalt Materjal ja meetoodika osas kirjeldatud meetoodikale.



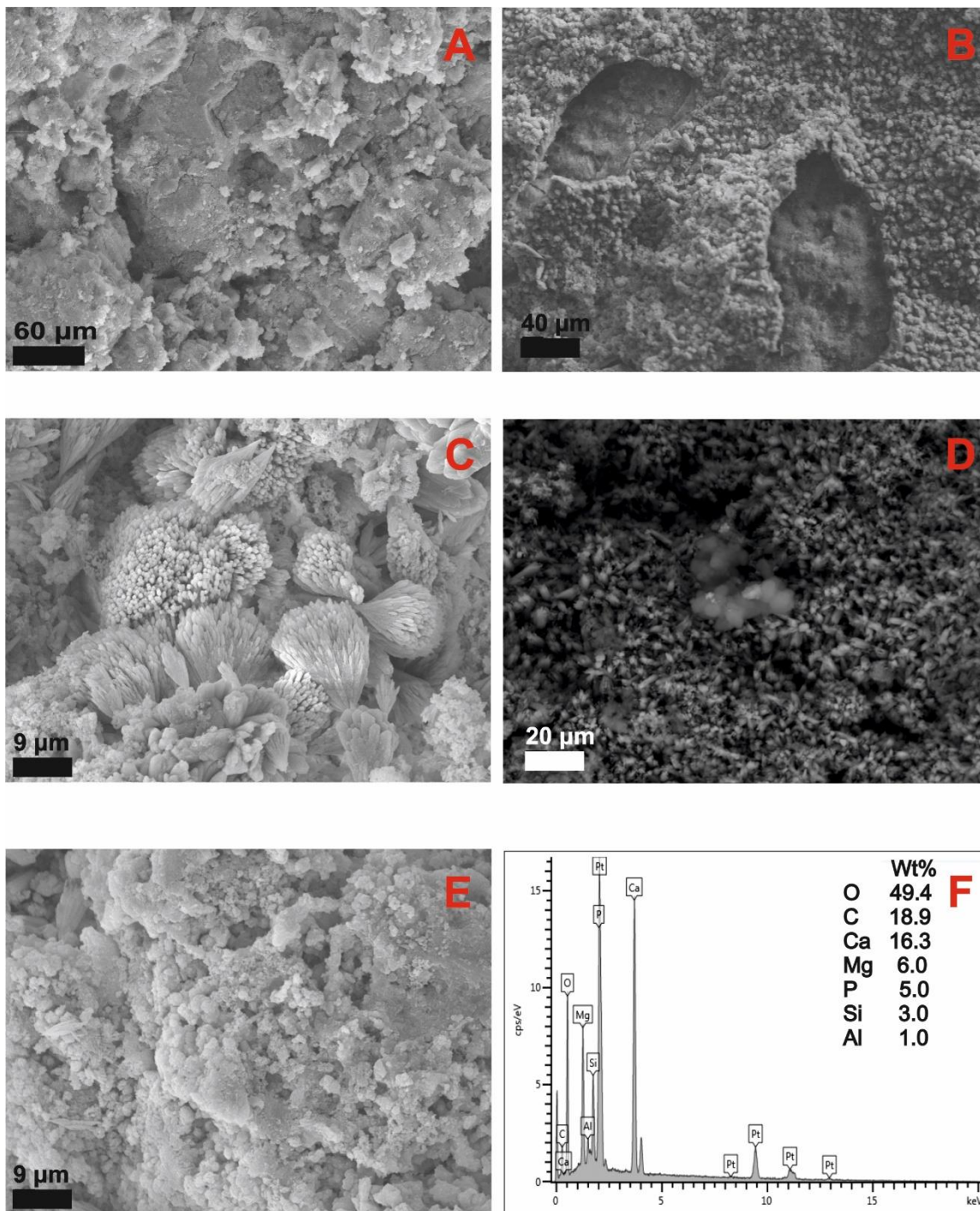
Joonis 3. Fosfori sisalduse (mg P/kg) muutused ebühtlase hüdraulilise koormamisega horisontaalvoolulise tuhasette filtri NH2 materjaliproovides. Proovid võetud tuhasette filtri seest (proovivõtukohtad A kuni F) vastavalt Materjal ja meetoodika osas kirjeldatud meetoodikale.

Ühtlase koormamisega horisontaalvoolulises pinnasfiltris NH1 on sissevoolu piirkonnas paralleelselt paiknevate filtriosade A ja B fosfori sisalduse muutused ajas selgelt erinevad (Joonis 2). B osas tõusevad fosfori kontsentratsioonid juba 13. nädalaks 1,0 mg/kg. A osas kulub sama sisalduse saavutamiseks 53. nädalat. Sarnane muutuste erinevus on vaadeldav ka keskmiste filtriosade C ja D vahel. Proovivõtupunktis D on fosfori kontsentratsioonid sarnaselt punktiga A 53. nädalaks ületanud 1,0 mg/kg, samal ajal jäävad filtri punkti C kontsentratsioonid alla 0,5 mg/kg. Erinevused kõrvuti paiknevate filtriosade vahel tulenevad tõenäoliselt vee liikumisdünaamikast (ummistuste ja voolukanalite teke materjalis) ja sellest tingitud fosfori koormuste erinevusest filtris. Filtri väljavoolu osas jõuavad nii punktis E kui F fosfori kontsentratsioonid 53. nädalaks 0,5 mg/kg. Fosfori kontsentratsioonide tõus ajas on jälgitav terve filtri ulatuses, kuid filtri sissevoolu osas on kasvutrend kiirem ja muutused lateraalselt varieeruvad.

Ebaühtlase koormamisega horisontaalvoolulises filtris NH2 näeme (Joonis 3), et fosfori kontsentratsioonid püsivad kogu filtri ulatuses alla 0,5 mgP/kg maksimaalselt kuni 13. nädalani. Filtri sissevoolu osas ületavad fosfori kontsentratsioonid 53. nädalaks 1,0 mg/kg ning 77. nädalaks on kontsentratsioonide väärtused üle 2,0 mg P/kg. Filtri keskosas on fosfori kontsentratsioonid kuni 77. nädalani ning filtri lõpus kuni 101. nädalani alla 1,0 mg/kg. Kokkuvõtvalt näeme, et sarnaselt ühtlase koormamisega horisontaalvoolulisele pinnasfiltrile NH1 toimub NH2-s ajas fosfori kontsentratsioonide tõus – filtri sissevooluosas (proovivõtukohtad A ja B) kiiremini ja filtri väljavoolu osas (proovivõtukohtad E ja F) aeglasemalt. Erinevalt ühtlase koormamisega filtrist NH1 on kontsentratsioonide kasv paralleelselt paiknevates proovivõtukohtades (nagu näiteks C-s ja D-s) sarnasem, mis viitab ka vee ühtlasemale voolule läbi filtermaterjali, mis samas ei näita, et antud filtris ei oleks probleemi ummistumisega. Visuaalse vaatluse põhjal võiks öelda, et NH2 filtri sissevooluosa oli ühtlasemalt tahke mineraalse ja orgaanilise reostuse poolt ummistunud kui NH1.

3.2. Materjali pinnakihi SEM-EDS tulemused

SEM-EDS uuringutel tuvastati proovimaterjalide pinnal muutused mineraalsetes vormides. Algmaterjali pind koosneb peamiselt primaarsest kaltsiidist ja on näha portlandiidi säbru ning kohati ettringiidi nõeljad agregate (Joonis 4.A). Juba kasutatud filtermaterjali pind on kaetud on sekundaarsete karbonaatsete faaside koorikuga millest peamise osa moodustavad sekundaarsed kaltsiidi kristall-agregaadid (Joonis 4.B). Peale kaltsiidi tuvastasime ka teisi kaltsiumkarbonaatseid faase nagu vateriit (Joonis 4.C) ja amorfse kaltsium karbonaadi agregate. Samas ei olnud materjaliproovide pinna kristallide morfoloogia baasil võimalik tuvastada diskreetseid fosfaatseid faase. EDS mõõtmiste käigus tuvastati, et fosfor esineb materjali pinnal peamiselt koos sekundaarse kaltsiidiga. Joonisel 4.E on kujutatud kasutatud tuhamaterjali pind, mis on kaetud sekundaarse kaltsiidiga ja Joonisel 4.F samalt pinnalt mõõdetud EDS spekter, millelt on näha, et fosfori sisaldus materjalis on 5%. Plaatina (Pt) intensiivsed tipud EDS spektris on tingitud proovi katvast Pt kihist. Sekundaarse kaltsiidi pinnalt teostatud EDS mõõtmiste P-sisaldused varieerusid filtri lõikes 2.5-5.5% vahel ning selgeid trende proovivõtu aja ja proovi filtrisisese päritolu ning P-sisalduse vahel ei ilmnenud. Samas on diskreetselt vateriidi kristallidest määratud fosfori kontsentratsioonid suurusjärgus 1-2%. Ainsateks materjali pinnal tuvastatud diskreetseteks fosfaatseteks faasideks on joonisel 4.D kujutatud sfäärulid, mille esinemine materjali pinnal oli väga sporaatiline. Need sfäärulid on tõenäoliselt filtri pooriruumis lahustunud Ca ja P kristalliseerumisel moodustunud karbonaat-apatiitsed vormid, mis on seejärel tuhasette pinnale sadenenud. Identsed sfäärulid koos karbonaadi kristall-agregaatidega moodustavad ka filtri eluea alguses väljavoolus sisalduva kolloidse fraktsiooni põhiosa.

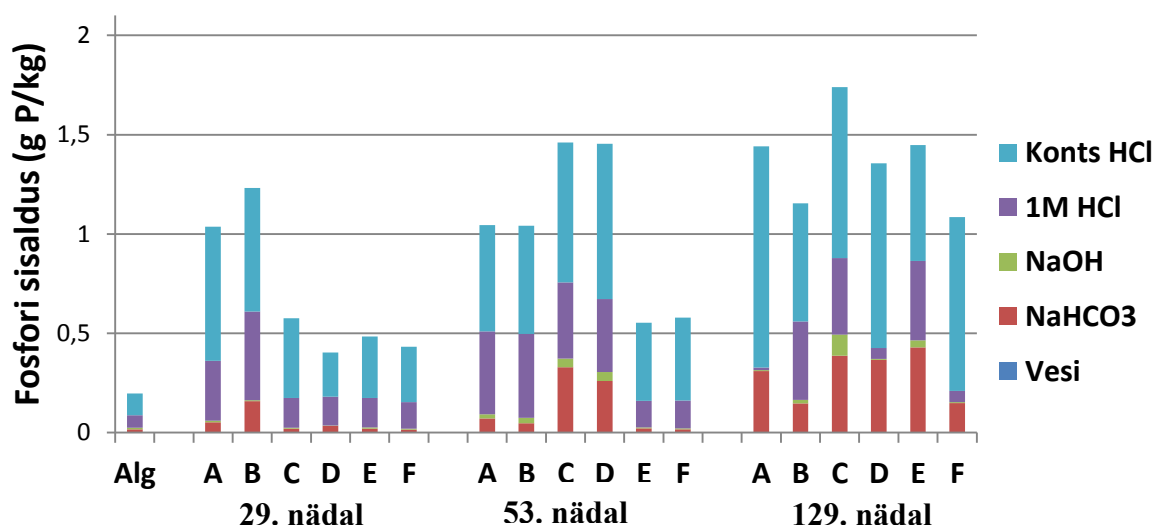


Joonis 4. Hüdratiseerunud põlevkivituhasete SEM-EDS analüüsi tulemused: A - primaarse kaltsiidiga algmaterjali pind; B - sekundaarsete karbonaatidega kaetud kasutatud materjali pind; C - vateriidi kristall-agregaadid; D-karbonaat-apatiitsed sfäärulid sekundaarse kaltsiidi pinnal; E – katse kasutatud materjali pind; F - Pildil E toodud materjalipinna EDS spekter koos keemilise koostisega.

3.3. Fosfori ekstraheerimine filtermaterjalist

Fosfori astmelise ekstraheerimise tulemused annavad olulist informatsiooni materjali seotud fosfori hulgast ja seotud fosfaatide keemilise vormi kohta. Fosfaatses materjalis on otseselt seotud filtersüsteemis kasutatud tuhasete võimaliku taaskasutusega põllumajanduses, mille puhul potentsiaalne kasutusala on limiteeritud taimedele kergelt omastatavate fosfaatide sisalduse madala osakaalu poolt. Hedley (1982) baseeruva ekstraheerimismetoodika abil määratud fosfori sisaldused ja ekstraheerimislahustele vastavad eraldatud fosfori osakaalud on esitatud joonistel 5 ja 6. Kontsentreeritud HCl-iga ekstraheeritud fosfor vastab kristalsete Ca_2PO_4 faasidega seotud fosforile, 1M HCl-iga ekstraheeritud fosfor amorfsete Ca_2PO_4 faasidega seotud fosforile, NaOH ekstraheeritud fosfor tinglikult alumiiniumiga seotud fosfaatsetele vormidele, NaHCO_3 poolt ekstraheeritud fosfor vastab tinglikult rauaga seotud fosfaatsetele faasidele ja taimede poolt kergelt omastatava fosfori hulga ning veega ekstraheeritav osa vastab vabalt kättesaadavale ehk mitte seondunud fosforile.

Kasutamata põlevkivituha (ehk algproovi) ekstraheerimistulemused näitavad madalat fosfori sisaldust (ligi 0,2 gP/kg). Enamus algses tuhasetes sisalduvast fosforist (üle 60%) on ekstraheeritav kontsentreeritud HCl-iga, mis vastab kristalsele Ca_2PO_4 -le ja 30% on ekstraheeritav 1M HCl-i lahuses, mis vastab amorfsetele Ca_2PO_4 faasidele. Taimede poolt kergelt omastatavate NaOH, NaHCO_3 ja veega eraldatava fosfori hulk on algproovis marginaalne.



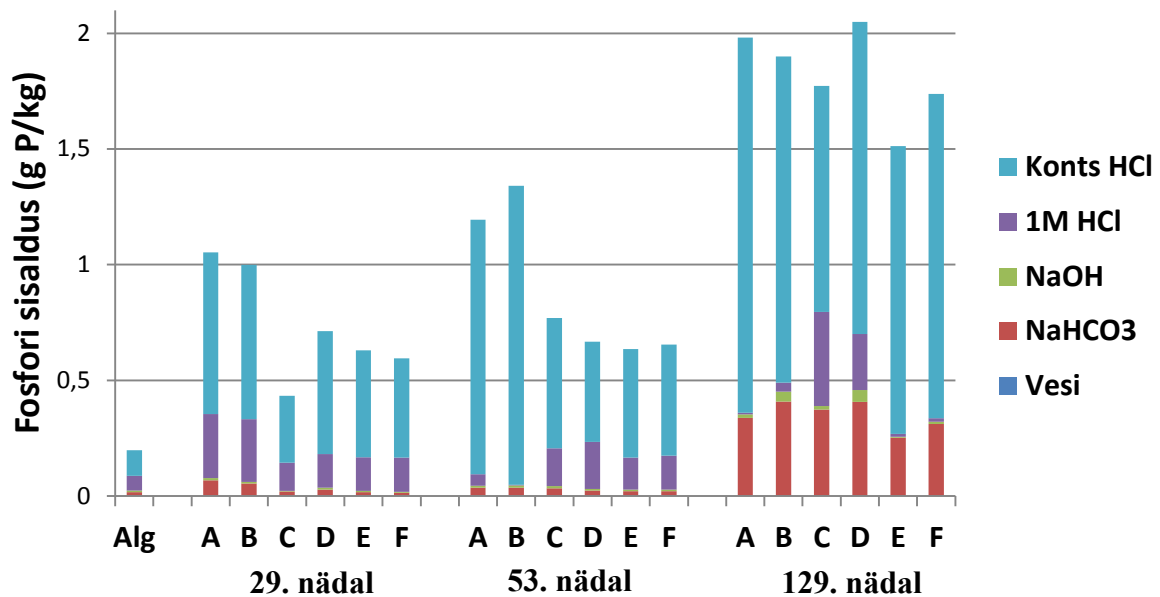
Joonis 5. Ekstraheeritud fosfori sisaldused ja osakaalud ühtlase koormusega horisontaalvoolulise pinnasfiltri NH1 materjaliproovidest 29., 53. ja 129. nädalal.

Ühtlase koormusega filtris (Joonis 5) on 29. nädala möödudes sissevoolu piirkonnas paralleelselt paiknevates proovivõtukohtades A ja B on fosfori kontsentratsioonid tõusnud üle 1,0 g P/kg, domineerivaks seotud P vormiks on kristalne Ca_2PO_4 (0,6 g P/kg), sisalduselt järgneb amorfse faasi seotud Ca_2PO_4 (0,4 g P/kg). Proovivõtukohtas B on materjali seotud märkimisväärne kogus bikarbonaadiga ekstraheeritavat taimede poolt kergelt omastatavat fosforit. Keskmises filtri osas (proovivõtukohtad C ja D) ja väljavoolu piirkonnas (proovivõtukohtad E ja F) on ootuspäraselt fosfori kontsentratsioonid madalamad kui filtri sissevoolu piirkonnas, neist kõige kõrgem on fosfori kontsentratsioon (~0,6 g P/kg) filtri osas C.

Üllataval kombel on 53. nädala möödudes kõige kõrgemad fosfori kontsentratsioonid filtri keskosas (proovivõtukohtad C ja D), mitte aga sissevoolu piirkonnas (proovivõtukohtad A ja B), nagu 29. nädalal (Joonis 5). Maksimaalsed fosfori kontsentratsioonid ulatuvad peaaegu 1,5 g P/kg. Filtri keskosas punktides C ja D moodustab ligi poole ekstraheeritud fosfori kogusest kristalsete Ca_2PO_4 faasidega seotud fosfor (0,7 g P/kg), teine pool jaotub enamvähem võrdselt amorfse Ca_2PO_4 ja bikarbonaadiga ekstraheeritava fosfori vahel. Vähenenud kogus fosforit filtri sissevoolus ja keskosas on näiliselt seotud alumiiniumiga. Kuigi sissevoolu piirkonnas jäävad fosfori kontsentratsioonid alla filtri keskel olevatest väärtustest, ületavad kontsentratsioonid 1,0 g P/kg. Fosfor on enamvähem võrdselt jaotunud kristalsete ja amorfsete Ca_2PO_4 faaside vahel ning Fe- ja Al-seotud fosfori osakaal on marginaalne (alla 0,1 g P/kg). Filtri väljavoolu piirkonnas (proovivõtukohtad E ja F) on ootuspäraselt fosfori kontsentratsioonid kõige madalamad, ning umbes 2/3 fosforist on seotud kristalsete ja ülejäänud amorfsete Ca_2PO_4 faasidega.

129. nädala möödudes on fosfori kontsentratsioonid võrreldes 53. nädala tulemustega veelgi kasvanud. Filtri sissevoolu, keskosas ja väljavoolu fosfori kontsentratsioonid ei erine suurtes piirides, küll aga on näha, et filtri poolel kus asuvad proovivõtupunktid A, C ja E on kontsentratsioonid kõrgemad kui poolel kus paiknevad punktid B, D ja F (Joonis 5). Filtri punktidel A, D ja F on suurem osa fosforist seotud kristalsete Ca_2PO_4 faasidega, millele järgneb bikarbonaadiga ekstraheeritav fosfor. Filtri punktides B, C ja E moodustab kristalsete Ca_2PO_4 faasidega seotud fraktsioon umbes poole kogu ekstraheeritud fosfori kogusest ning teine pool jaotub amorfsete Ca_2PO_4 ja bikarbonaadiga ekstraheeritud P vahel. Punktis C näeme ka suurimas koguses tinglikult Al- seotud fosforit. Fosfaatsete vormide osakaalude

jaotus, kus filtriosades A, D, F ning B, C, E on selgelt eristatavad trendid, viitab sellele, et reovesi ei läbi filtrit ühtlaselt ja koormus on filtrisisesele ebahühtlaselt jaotunud. Üldiselt näeme 129. nädalal, et terve filtri ulatuses on suurenenud bikarbonaadiga ekstraheeritava ehk taimedele kergelt kättesaadava fosfori osakaal.



Joonis 6. Ekstraheeritud fosfori sisaldused ja osakaalud ebahühtlase hüdraulilise koormusega horisontaalvoolulise filtris NH₂ materjaliproovides 29., 53. ja 129. nädalal.

Ebahühtlase hüdraulilise koormusega filtris NH₂ (Joonis 6) on 29. nädalal filtri sissevoolu piirkonnas (proovivõtukohad A ja B) fosfori kontsentratsioonid tõusnud 1,0 g P/kg, filtri keskmises osas ja väljavoolu piirkonnas jäävad kontsentratsioonid alla 0,7 g P/kg. Kõige madalam fosfori kontsentratsioon esineb proovivõtupunktis C. Domineerivaks fosfaatseks vormiks terve filtri ulatuses on kristalse Ca₂PO₄ seotud faasid ja alla 1/3 ulatuses on amorfsete Ca₂PO₄ faasidega seotud fosfor. Sissevoolu piirkonnas on lisaks jälgitav minimaalses koguses (0,05 g P/kg) bikarbonaadiga ekstraheeritavat fosforit.

53. nädala möödudes on filtri sissevoolu piirkonnas fosfori kontsentratsioonid tõusnud kõrgemale, kui 29. nädalal (Joonis 6). Praktiliselt kogu fosfor on seotud kristalsete Ca₂PO₄ faasidega. Filtri keskmises ja väljavoolu piirkonnas on fosfori kontsentratsioonid samas suurusjärgus, mis 29. nädala möödumisel. Domineerib kristalsete Ca₂PO₄ faasidega seotud

fosfor, millele järgneb amorfsete Ca_2PO_4 faasidega seotud. Ülejäänud fosfaatide vormid on minimaalselt esindatud (osakaal alla 5%).

129. nädala möödudes on fosfori kontsentratsioonid võrreldes 53. nädalaga enamvähem kahekordistunud (Joonis 6). Kui välja arvata filtri punkt C, on sissevoolu piirkonnas ja keskmises osas fosfori kontsentratsioonid mõnevõrra (keskmiselt 0,3 g P/kg) kõrgemad kui filtri väljavoolu piirkonnas. Terves filtris on domineerivaks vormiks kristalsete Ca_2PO_4 faasidega seotud fosfor. Võrreldes 53. nädalaga on bikarbonaadiga ekstraheeritava ja ühtlasi taimedele kergelt kättesaadava fosfori kontsentratsioonid märkimisväärselt kasvanud, moodustades kuni veerandi kogu ekstraheeritud fosfori hulgast. Filtri keskmises osas on osa Ca_2PO_4 -na seotud fosforist amorfsete faaside koosseisus. Lisaks esineb filtri keskosas, kui ka proovivõtupunktis B vähesel määral tinglikult alumiiniumiga seotud fosforit.

3.4. ATR-FTIR meetodi tulemused

ATR-FTIR meetodiga ühtlase- ja ebäühtlase hüdraulilise koormusega horisontaalvoolulistes filtritest 129. nädala jooksul (5, 9, 13, 29, 53, 77, 101, 117 ja 129. nädala möödumisel) kogutud materjaliproovide neeldumisspektrid on esitatud joonisel 7. Spektritel eraldati viieteistkümmel erineval lainearvul paiknevad sidemete deformatsiooni vibratsioonide neeldumismaksimumid. Alateist madalama väärtusega lainearvudel paiknevaist, identifitseeriti järgmised neeldumismaksimumid ja nendega seostatavad sidemed:

- 450 cm^{-1} piirkonnas paikneb O-Si-O sideme vibratsiooni maksimum (Palacios and Puertas, 2007);
- 561 ja 601 cm^{-1} maksimumid vastavad O-P-O sideme vibratsioonile (Swann and Patwardhan, 2010);
- $712\text{--}714\text{ cm}^{-1}$ vahemikus (Lee et al., 2012; Li, 2010) ja 873 cm^{-1} paiknevad kaltsiumkarbonaadiga (peamiselt kaltsiit) seotud C-O sideme neeldumismaksimum (Pai and Pillai, 2008);
- 964 cm^{-1} maksimum vastab räni struktuuris paikneva Si-O sideme vibratsioonile (Yu et al., 1999);
- $1030\text{--}1035\text{ cm}^{-1}$ vahemikule vastab P-O sideme vibratsiooni maksimum (Li, 2010);
- 1080 cm^{-1} vastab karbonaatidega seotud O-C-O sideme maksimum;

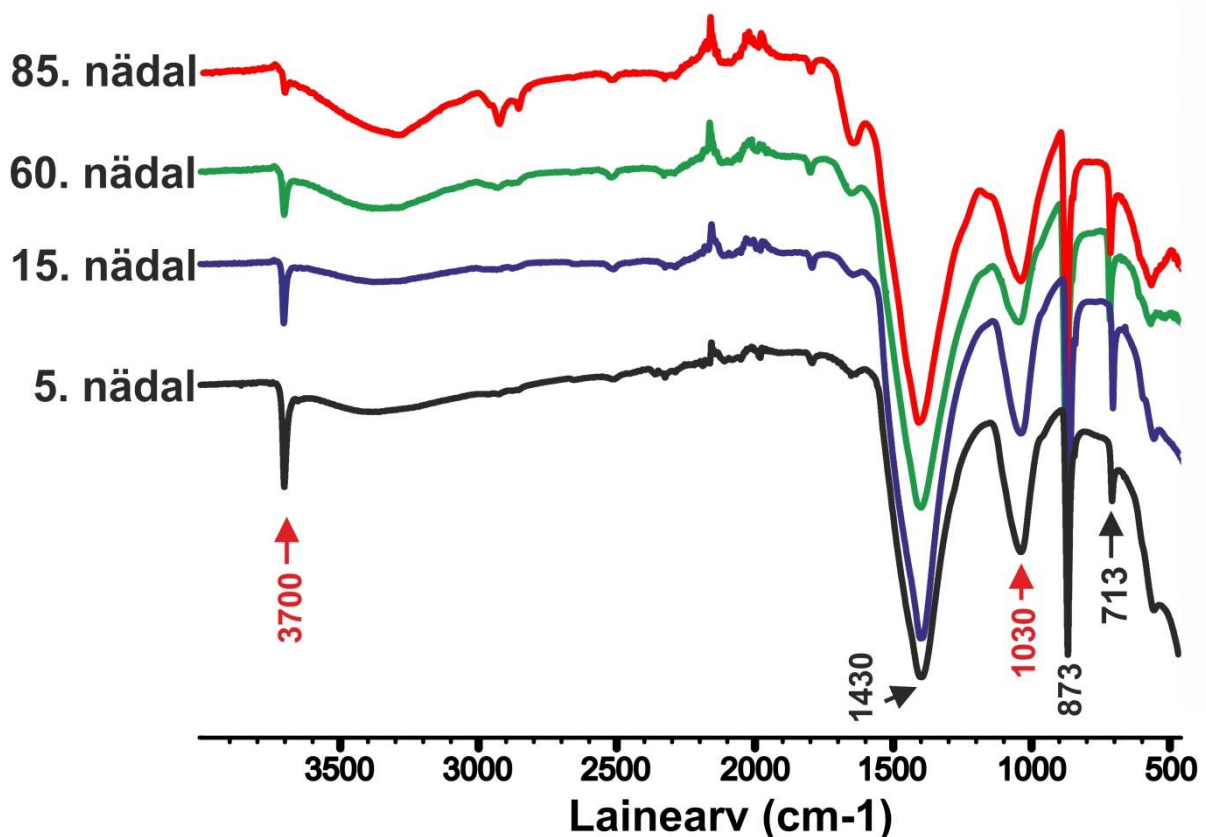
- 1090-1100 cm^{-1} maksimum vastab silikaatsete faaside Si-O sideme vibratsioonile (Yu et al., 1999);
- 1430 cm^{-1} ümbrus vastab karbonaatide C-O sideme vibratsiooni maksimumile;
- 1640-1650 cm^{-1} vahemik vastab vees seotud O-H sidemete neeldumisele (Li, 2010);
- 1796 cm^{-1} maksimum on 1080 cm^{-1} ja 713 cm^{-1} paiknevate C-O neeldumiste koosmõju, sarnaselt eelnevale on maksimum 2513 cm^{-1} kombinatsioon 1080 cm^{-1} ja 1430 cm^{-1} olevate C-O sideme vibratsioonide koosmõjust;
- neeldumismaksimumid vahemikus 2864-2940 cm^{-1} vastavad orgaaniliste molekulidega seotud C-H sidemete neeldumismaksimumidele (Lee et al., 2012);
- lai maksimum intensiivseima neeldumisega ~3420-3430 cm^{-1} vastab veega seotud O-H sidemetele (Li, 2010);
- 3640 cm^{-1} vastab $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -s ehk portlandiidis sisalduva O-H vibratsioonile (Yu et al., 1999);
- ~3700 cm^{-1} maksimum vastab mineraalse struktuuri sisepinnaga seonduva O-H sideme võnkumisega (Lee et al., 2012).

Käesoleva uurimistöö kontekstis on kõige olulisemat informatsiooni kandvateks maksimumideks O-P ja O-P-O sidemetele vastavad neeldumised ja ~3700 cm^{-1} paiknev O-H maksimum, mida me omastame pooriruumis tekkinud fosfaatsetele sfäärulitele. 561 cm^{-1} ja 601 cm^{-1} paiknevate O-P-O maksimumide lahususe järgi on võimalik hinnata nende maksimumidega seonduva fosfaatses faasi kristalliinsust, mis baseerub neeldumismaksimumide lahususe hindamisel. Mida kitsam ja selgemini eristuv on maksimum, seda struktureeritum/korrastatum ehk kristalliinsem on selle sideme keemiline keskkond. Mida laiem ja „kokku kasvanum“ on maksimum, seda amorfsem on vastava sidemega seotud mineraalse faasi struktuur. Kui 561-601 cm^{-1} vahemikus paikneb ühtlane maksimum ilma selgelt defineeritavate tippudeta, näitab see, et materjalis sisalduvad fosfaatsed faasid on peamiselt amorfsed. Kui 561 cm^{-1} ja 601 cm^{-1} tipud on selgesti eristatavad, näitab see, et seonduvad fosfaatsed vormid on kristalliinse struktuuriga. Mida „sügavam“ on kahe maksimumi vahele jääv spektriala, võrreldes maksimumide intensiivsustega, seda kristalliinsem on seonduva fosfaatses faasi struktuur (Piga et al., 2016; Poralan et al., 2015; Thompson et al., 2009).

Algmaterjali spektris identifitseeritav maksimum ~605 cm^{-1} vastab tuhasettes sisalduvate fosfaatsete komponentide O-P-O sidemete neeldumisele. Alljärgnevad O-P-O, P-O ja O-H

sidemete neeldumismaksimumide muutuste kirjeldamisel on referentsina kasutatud algmaterjali spektrit ning kirjeldatud muutused kajastavad erinevust referentsi suhtes.

Filtrite väljavoolust pärineva materjali spektritel (joonis 7) on tuvastatav karbonaatse C-O rühma (713, 873 ja 1430 cm^{-1}) ja fosfaatsete P-O (1030 cm^{-1}) sidemete neeldumismaksimumid. Lainearvul $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ paiknev O-H maksimum on kõige intensiivsem viiendal nädalal, edasistel nädalatel maksimumi intensiivsus väheneb - see näitab selle O-H rühmaga seonduva faasi osakaalu vähenemist ajas. 85. nädalaks on neeldumismaksimumi intensiivsus vähemalt 5 korda madalam. 2864-2940 cm^{-1} lainearvule vastav orgaaniliste molekulidega seotud C-H sidemete neeldumismaksimum on spektris selgelt nähtav alles 85. nädalal.



Joonis 7. Hüdratiseerunud põlevkivituha filtrite väljavoolust pärineva kolloidse materjali ATR-FTIR neeldumisspektrid.

3.5. ATR-FTIR – spektrite neeldumismaksimumide dünaamiliste muutuste kirjeldamine

Kõikides filtritest kogutud proovide spektrites (Lisa 1) on tuvastatav lainearvudel 712-714 cm^{-1} , 873 cm^{-1} ja 1410 cm^{-1} ümbruses paiknevate karbonaatides sisalduvate C-O sidemete intensiivsuste suur kasv võrreldes algmaterjaliga, mis on põhjustatud laialdase sekundaarsete karbonaatide kristallisatsiooniga proovipinnal ja nende osakaalu suurenemisega.

Proovi NH1A spektritel (Lisa 1.1A) on näha, et $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ vastava O-H maksimumi intensiivsus on suurim 5. nädalal. Järgnevatel spektritel intensiivsus märgatavalt väheneb, ning 29. nädala möödudes on see täielikult kadunud. 1030-1035 cm^{-1} asuv P-O maksimum ilmub 13. nädalal, ülekattudes 964 cm^{-1} lainearvul asuva Si-O neeldumismaksimumiga. Alates 29. nädalast on näha Si-O ja P-O liitumisel tekkinud lai maksimum: Edasistel spektritel on käsitletud lainearvude vahemikus tuvastatav ainult võrdlemisi suure intensiivsusega P-O neeldumismaksimum. O-P-O maksimumide muutus vahemikus 561-601 cm^{-1} on tuvastatavad alates 9. nädalast, ning 29. nädalal muutub neeldumismaksimum laiemaks ja intensiivsemaks. Alates 53. nädalast on tuvastatav O-P-O 561 cm^{-1} ja 601 cm^{-1} maksimumide eristumine.

Proovi NH1B spektritel (Lisa 1.1B) on näha, et $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ vastav O-H maksimum puudub kuni viienda nädalani. 9., 13. ja 29. nädalal on näha madala intensiivsusega neeldumismaksimumid. Ainult 9. nädalal spektris esineb 3640 cm^{-1} paiknev portlandiidi neeldumismaksimum. P-O sidemeid iseloomustav maksimum lainearvul 1030-1035 cm^{-1} tekib alles 29. nädalal. Maksimum on intensiivne ja terava kujuga ning ei ülekattu veel 960 cm^{-1} piirkonnas paikneva Si-O maksimumiga. O-P-O maksimumide muutus vahemikus 561-601 cm^{-1} on tuvastatavad alates 29. nädalast - neeldumismaksimum on selgesti eristatavalt kaheharuline. 53. nädalal on näha O-P-O maksimumi intensiivsuse langust, sealt edasi intensiivsus ainult kasvab.

Proovi NH1C (Lisa 1.1C) korral on 9. kuni 29. nädalani spektritel jälgitav $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ paiknev O-H neeldumismaksimum. 9. nädalal on näha 3640 cm^{-1} portlandiidile vastavat neeldumismaksimumi. 53. nädalal on spektris esmakordselt näha 1030-1035 cm^{-1} asuvat P-O neeldumismaksimumi: Samal ajahetkel pole 964 cm^{-1} paiknev Si-O maksimum enam spektris tuvastatav. 53. nädalast on 561-601 cm^{-1} paiknev O-P-O maksimum esmakordselt spektris jälgitav. Maksimum on ühtlase kuju ja selgelt eristuvate maksimumideta ning selle intensiivsus kasvab kuni katseperioodi lõpuni.

Proovi NH1D (Lisa 1.1D) korral on ainult 29. nädalal spektris jälgitav $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ O-H neeldumismaksimum. Alates 9. nädalast on lainearvul $1030\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$ jälgitav P-O neeldumismaksimumi tekkimine. 29. nädalast on 964 cm^{-1} paikneva Si-O ning P-O liitumisel tekkinud lai maksimum. 54. nädalaks on eelkirjeldatud lainearvudel tuvastatav ainult tugeva intensiivsusega P-O neeldumismaksimum. Alates 29. nädalast tekib spektrisse lainearvul $561\text{-}601\text{ cm}^{-1}$ O-P-O maksimum: 53. nädalaks muutub O-P-O maksimum laiemaks ning alates 117. nädalast on tuvastatav O-P-O 561 cm^{-1} ja 601 cm^{-1} maksimumide eristumine.

Proovi NH1E (Lisa 1.1E) 9. ja 13. nädala spektris on tuvastatav $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ O-H maksimum, mis seejärel kaob. 53 nädala möödudes hakkab 964 cm^{-1} paiknev Si-O maksimum kattuma $1030\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$ tekkiva P-O maksimumiga. 101. Nädalaks on Si-O maksimum täielikult kattunud P-O maksimumiga. 53. nädalal tekib lainearvul $561\text{-}601\text{ cm}^{-1}$ O-P-O maksimum, mille intensiivsus kasvab kuni 101. nädalani.

Proovi NH1F (Lisa 1.1F) korral on viiendast kuni 29. nädalani spektris näha $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ paiknevat suhteliselt madala intensiivsusega O-H maksimum. 5. ja 13. nädalal on spektris jälgitav lainearvul 3640 cm^{-1} paiknev portlandiidi maksimum. Alates 53. nädalast hakkab lainearvul $1030\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$ moodustuma P-O maksimum, mis 77. nädalaks moodustab koosmõjul 964 cm^{-1} asuva Si-O neeldumisega laia maksimumi. Järgnevate nädalate spektrites on käsitletud lainearvude vahemikus näha ainult võrdlemisi suure intensiivsusega P-O neeldumismaksimum. 77. nädalal tekib $561\text{-}601\text{ cm}^{-1}$ O-P-O maksimum, mille intensiivsus ajas kasvab. 129. nädalaks on tekkinud selgelt eristuvad 561 cm^{-1} ja 601 cm^{-1} lainearvul paiknevad O-P-O maksimumid.

Proovi NH2A (Lisa 1.2A) puhul on kuni 29. nädalani spektris lainearvul $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ jälgitav madala intensiivsusega O-H maksimum. Lainearvul 3640 cm^{-1} on 5. nädalal jälgitav portlandiidi neeldumismaksimum. 29. nädalal hakkab lainearvudel $1030\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$ ja 964 cm^{-1} moodustuma P-O ja Si-O koosmõjude maksimum, alates 53. nädalast on eelmainitud lainearvude vahemikus jälgitav ainult P-O maksimum. Alates 53. nädalast on spektris $561\text{-}601\text{ cm}^{-1}$ jälgitav O-P-O lai neeldumismaksimum, 101 nädalaks on 561 cm^{-1} ja 601 cm^{-1} lainearvul paiknevad O-P-O maksimumid selgelt teineteisest eristunud.

Proovi NH2B (Lisa 1.2B) korral on 9. ja 29. nädalal spektris jälgitav $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ OH sidemete maksimum. Portlandiidile vastavat neeldumist lainearvul 3640 cm^{-1} näeme spektris ainult 5. nädalal. Alates 29. nädalast hakkab tekkima $1030\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$ paikneva P-O ja 964 cm^{-1} paikneva Si-O koosmõju neeldumismaksimum. Alates 77. nädalast on spektris jälgitav

ainult P-O neeldumismaksimum. 29. nädalast on lainearvul 561-601 cm^{-1} näha spektris esmakordselt laia O-P-O maksimumi.

Proovi NH2C (Lisa 1.2C) 9., 13. ja 29. nädalal näeme spektris $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ madala intensiivsusega OH maksimumi. 53. nädalast on jälgitav 1030-1035 cm^{-1} paikneva P-O ja 964 cm^{-1} paikneva Si-O neeldumismaksimumide koosinemist ning 101. nädalast alates on eristatav ainult P-O maksimum. 53. nädalal tekib lainearvude 561-601 cm^{-1} vahemikus O-P-O ühtlane maksimum, mille intensiivsus ajas kasvab.

Kuni 53. nädalani esineb proovi NH2D (Lisa 1.2D) spektris $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ O-H neeldumismaksimum, mille intensiivsus on suurim 9. ja 13. nädalal. Spektris tekib 1030-1035 cm^{-1} lainearvul P-O maksimum 29. nädalal. Alates 77. nädalast on 964 cm^{-1} paiknev Si-O maksimum täielikult kadunud ja eristatav on vaid P-O maksimumi. 29. nädalal on spektris märgata lainearvul 561-601 cm^{-1} O-P-O maksimum teket. Edasi toimub maksimumi intensiivistumine ning 129. nädalal on tuvastatav O-P-O 561 cm^{-1} ja 601 cm^{-1} maksimumide eristumine.

Kuni 53. nädalani on proovi NH2E (Lisa 1.2E) spektris näha $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ paiknev O-H maksimum. Ainult 13. nädalal on spektris lainearvul 3640 cm^{-1} märgata madala intensiivsusega portlandiidi maksimumi. 53. nädalal on spektris jälgitav 1030-1035 cm^{-1} asuva P-O ja 964 cm^{-1} paikneva Si-O neeldumismaksimumide koosinemine. 117. nädalast pole Si-O maksimum enam tuvastatav. Alates 53. nädalast on spektris jälgitav 561-601 cm^{-1} O-P-O lai maksimum ning 129. nädalal on tuvastatav maksimumide eristumine.

Kuni 13. nädalani on proovi NH2F (Lisa 1.2F) spektril jälgitav $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ paiknev O-H neeldumismaksimum. Ainult 9. nädalal on 3640 cm^{-1} tuvastatav portlandiidile omane maksimum. Alates 77. nädalast on spektril jälgitav lainearvul 964 cm^{-1} paikneva Si-O ülekattumine 1030-1035 cm^{-1} paikneva P-O neeldumismaksimumiga. Spektril 561-601 cm^{-1} paiknev O-P-O maksimum tekib 77. nädalal, ning 129. nädalaks on tuvastatav O-P-O 561 cm^{-1} ja 601 cm^{-1} maksimumide eristumine.

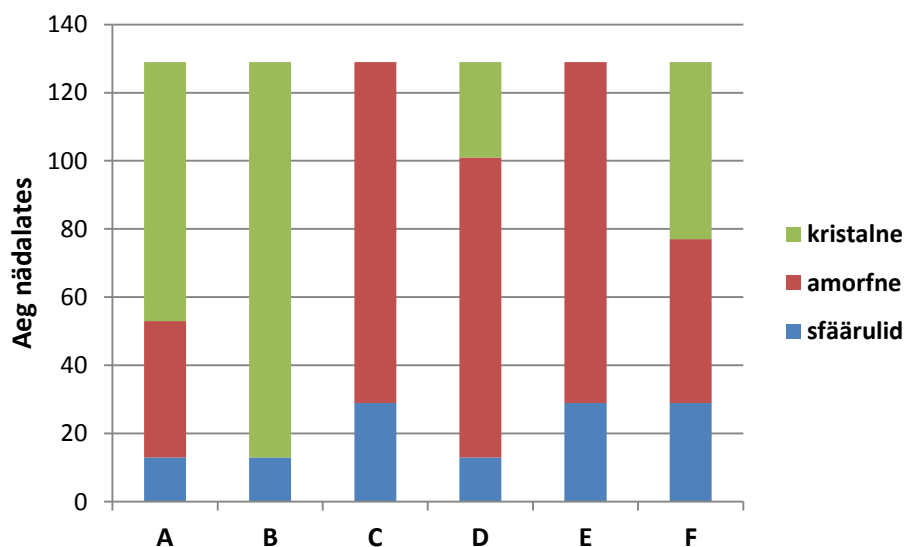
4. Analüüsimeetodite võrdlus

Käesoleva töö kontekstis käsitletud materjalide analüüsides tulemused näitavad selgelt, et horisontaalvoolulise filtri eluea jooksul toimuvad filtrisisesele dünaamilised fosfori sidumise ja fosfori kumulatsiooni muutused, mis kajastuvad proovimaterjali pinnakihi tuvastatavates muutustes. On näha, et ajas muutuvad nii filtrisisesele domineerivad fosfori sadestus- ja sidumismehhanismid ning nende reaktsioonidega seotud fosfaatsete vormide kontsentratsioon. Lisaks eelmainitule tuvastasime, et fosfori sidumine filtris toimub ebahühtlaselt ja on mõjutatud filtri koormamise perioodilisuse poolt.

ATR-FTIR meetodiga tuvastatud materjali pinnakihi esinevate O-H, P-O ja O-P-O sidemetele vastavate neeldumismaksimumide muutuste alusel on võimalik tinglikult klassifitseerida filtermaterjalid domineeriv fosforiärastuse vorm. Käesoleva töö lõikes defineerime me need faasid kui:

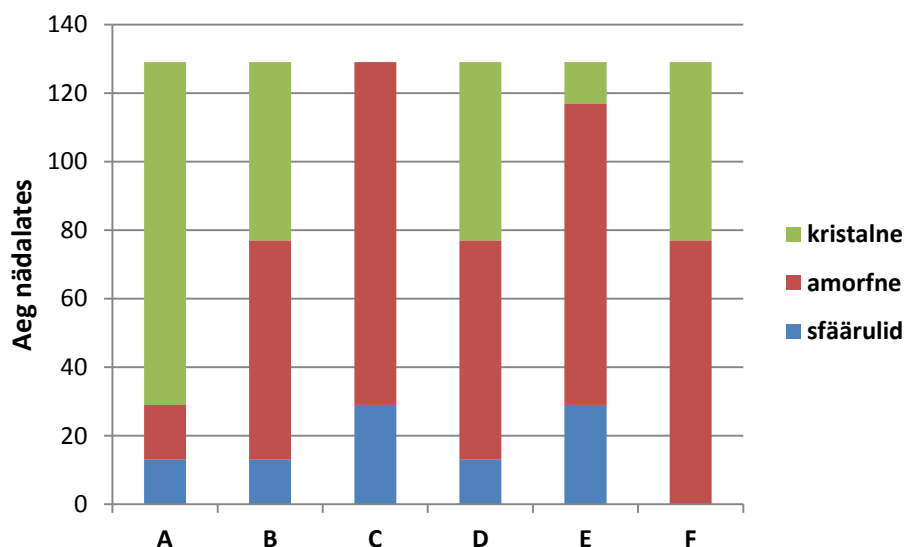
- a) peamiselt karbonaat-apatiitsete sfäärulitena seotud fosfor;
- b) peamiselt proovi pinnale amorfsete kaltsiumfosfaatsete faasidega seotud fosfor;
- c) osalt kristalsete kaltsiumfosfaatsete faasidega proovi pinnale seotud fosfor

Valdavalt sfäärulitega seonduva fosfori faas on defineeritud lainearvul $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ paikneva O-H neeldumismaksimumi eksisteerimisena. Kristalse ja amorfse kaltsium-fosfaatses faasiga seotud etapid on defineeritud P-O ja O-P-O sidemete neeldumismaksimumide kuju ja intensiivsuse alusel ning nendega kaasneb alati ka $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ paikneva O-H maksimumi kadumine. Kui spektris on tuvastatav lainearvul 1030 cm^{-1} paiknev P-O neeldumismaksimum, siis hakkab siinses töös kasutatud interpretatsioonidest lähtudes fosfori ärastamises domineerima proovi pinnale amorfsete kaltsiumfosfaatsete faasidega seotud fosfori faas. Tavaliselt tekib samal hetkel spektrisse lainearvudel $561\text{--}601\text{ cm}^{-1}$ O-P-O maksimum, mis asendab algmaterjali madala intensiivsusega O-P-O maksimumi. Kristalsete kaltsiumfosfaatsete faasidega seotud fosfori faas on ATR-FTIR spektrite alusel tuvastatav, kui lainearvul 1030 cm^{-1} paiknev P-O maksimum on täielikult ülekattunud 964 cm^{-1} asuva Si-O neeldumisega ja viimast pole enam võimalik spektrites eristada ning lainearvudel 561 cm^{-1} ja 601 cm^{-1} on tuvastatav kahe eraldiseisva maksimumi esinemine. Nende kriteeriumite alusel defineeritud valdava fosfori sidumise faasi muutused on kajastatud joonistel 8 ja 9.



Joonis 8. ATR-FTIR tulemustel põhinev domineeriva fosfori vormi muutus ajas horisontaalse voolamisega ühtlaselt koormatud pinnasfiltris NH1.

Vaadeldes ühtlase hüdraulilise koormusega pinnasfiltris NH1 seest võetud proovide ATR-FTIR tulemusi ja ekstraheerimise tulemusi näeme, et kokkulangevus on kõrgem pikema aja möödudes. 129. nädalal võetud proovidel näeme, et proovivõtupunktides A, D ja F ekstraheerimise tulemustes amorfne faas praktiliselt puudus, ATR-FTIR spektrites domineerib samades punktides kristalne faas. Samuti on NH1 proovivõtupunktides E ja C ATR-FTIR tulemustes näha amorfse faasi domineerimist ning ekstraheerimise tulemused näitavad lisaks kristalse Ca_2PO_4 vormile veel kõrget amorfse faasi osakaalu punktides E, C ja B. Kui ATR-FTIR andmed korreleeruvad hästi ekstraheerimise omadega punktides E ja C, kuid punktis B on infrapuna tulemuste alusel kristalse faasi algus varasem kui ekstraheerimistulemustest tõlgendatav. Ühtlase koormamisega pinnasfiltrist NH1 katseperioodi esimeses pooles kogutud proovides on tõenäoliselt keerulisemast vee dünaamilisest liikumisest tulenevalt korrelatsioonid kahe meetodi vahel halvasti märgatavad, mis näitab meetodika täiustamise vajalikust.



Joonis 9. ATR-FTIR tulemustel põhinev domineeriva fosfori vormi muutus ajas horisontaalse voolamisega ebahühtlaselt koormatud pinnasfiltris NH₂.

Kui võrrelda ebahühtlase koormusega filtri NH₂ ATR-FTIR-i ja ekstraheerimiste tulemusi, on näha mitmeid sarnasusi fosfaatsete vormide esinemises. 29. nädalal mõõdetud ATR-FTIR-i tulemustes on filtris kõikjal näha amorfse faasi domineerimist ning ekstraheerimisel näeme sarnaselt, terve filtri ulatuses, märkimisväärses koguses amorfse Ca₂PO₄-ga seotud fosforit.

53. nädala ekstraheerimise tulemused näitavad, et filtri sissevoolu piirkonnas on praktiliselt kogu fosfor seotud kristalsete faasidega, ning filtri keskosas ja väljavoolu piirkonnas on arvestatav osa fosforit seotud amorfsete Ca₂PO₄ faasidega. ATR-FTIR tulemused näitavad sarnaselt eelnevale filtri keskmises ja väljavoolu piirkonnas amorfsete faaside domineerimist. Sissevoolu piirkonnas korreleeruvad hästi filtri proovivõtupunkti A kristalse faasi domineerimise interpretatsioonid, kuid samas näitab punkti B ATR-FTIR spektri analüüs jällegi vastupidiselt ekstraheerimisele, amorfse faasi domineerimist.

129. nädala ATR-FTIR tulemustes on kõikjal, peale filtri punktis C, näha kristalse faasi domineerimist, mis korreleerub hästi ekstraheerimistulemustega, kus samuti amorfse faasiga seotud fosfori osakaal, välja arvatud punktides C ja D, on minimaalne. Tundub, et ebahühtlase koormusega filtersüsteemi puhul on nii ATR-FTIR kui ka ekstraheerimiste tulemused paremini korreleeruvad.

ATR-FTIR ning ekstraheerimise tulemused jälgivad üldiselt küll samasuguseid muutuste trende, aga kohati on ka erinevusi. Tõenäoliselt tulenevad erinevused sellest, et proovist pinnakraape võtmisel eraldub filtrisisestest keemilistest protsessidest mõjutamata jäänud koorikualune materjal, mis mõjutab neeldumismaksimumide väärtusi. Selleks, et ekstraheerimise tulemused läheksid ATR-FTIR-iga paremini kokku oleks eelistatud kasutada analüüside teostamiseks pigem ATR-FTIR-mikroskoopiat. Erinevus seisneb selles, et proovidelt pinnakraape võtmise asemel surutakse aparatuuri kristall otse proovi pinnale. Nii välditakse ebavajaliku materjali sattumist proovi. Lisaks on üheks probleemi allikaks neeldumismaksimumide interpreteerimine sest ühel ja samal lainearvul võivad signaali kanda mitmed maksimumid. Kuigi spektrite dekonvuleerimine on praktikas võimalik, ei olnud antud töö käigus, analüüsiprogrammide puudumise tõttu, võimalik seda läbi viia.

Kui ATR-FTIR ja ekstraheerimistulemused on omavahel võrreldavad kaltsium-fosfaatsete vormide kristalliinsuse alusel, siis ekstraheerimise ja XRF tulemusi saame me võrrelda materjalis sisalduva fosfori kontsentratsiooni alusel.

Kui võrrelda ühtlase hüdraulilise koormusega NH1 tuhafiltri XRF ja ekstraheerimise tulemusi, on näha sarnaseid fosfori kontsentratsiooni muutuste trende. 29. nädalal mõõdetud ekstraheerimise tulemustes näeme, et filtri sissevoolu piirkonnas tõusevad filtri punktis A fosfori kontsentratsioonid 1,0 g P/kg ning punktis B ligi 1,2 g P/kg, mis ühilduvad XRF tulemustes kajastatud vahemikega. Filtri keskosas ja väljavoolu piirkonnas näeme ekstraheerimis tulemustes, et kontsentratsioonid jäävad alla 0,5 g P/kg. XRF meetodi tulemused korreleeruvad nendega, kui välja arvata filtri punkti D kontsentratsioon, mis ületab 0,5 g P/kg.

53. nädala möödudes ületavad ekstraheerimise tulemustest P kontsentratsioonid filtri sissevoolu piirkonnas 1,0 g P/kg piiri, sarnaseid väärtusi näeme ka XRF tulemustes. Filtri keskosas näeme ekstraheerimise tulemustes, et kontsentratsioonid on jõudmas 1,5 g P/kg ning XRF tulemuste alusel jäävad kontsentratsioonid 1,0 – 2,0 g P/kg vahele. ning filtri väljavoolu piirkonnas jäävad mõlematel meetoditel saadud fosfori kontsentratsioonid 0,5 g P/kg ümbrusesse.

Ajaliselt viimaste mõõtmistulemuste võrdluses näeme, et kuigi terve filtri ulatuses kajastavad XRF ja ekstraheerimismeetodite tulemused sama trendi, kus filtri sissevoolu ja keskmise osa sisaldused on mõnevõrra kõrgemad kui väljavoolu osas. Kahe meetodi tulemuste peamiseks erinevuseks on ekstraheerimismeetodil määratud kontsentratsioonide väiksemad sisaldused

võrreldes XRF-i tulemustega, kus filtri kesk- ja sissevoolu osas näitavad XRF sisaldused üle 2,0 g P/kg sisaldusi ning ekstraheeritud fosfori sisaldused jäävad 1,5 g P/kg ümbrusse. Väljavoolu osa sisalduste tulemused samas korreleeruvad.

Kui võrrelda ebaühtlase koormusega NH2 tuhafiltri XRF ja ekstraheerimise tulemusi 29. nädalal näeme, et XRF puhul on kõigis filtri osades fosfori kontsentratsioonid vahemikus 0,5-1,0 g P/kg ning ekstraheerimisel saadud sisaldused jäid enamvähem samasse vahemikku. Ka 53. nädala tulemused korreleeruvad hästi, kus mõlema meetodi tulemuste puhul ületavad filtri sissevoolu piirkonnas fosfori kontsentratsioonid 1,0 g P/kg piiri ning filtri keskosas ja väljavoolu piirkonnas jäävad tulemused vahemikku 0,5-1,0 g P/kg. Ajaliselt viimaste mõõtmistulemuste võrdlusel ühtivad mõlema meetodiga saadud sisalduste trendid ning fosfori kontsentratsioonid jäävad samasse vahemikku ning sisalduste erinevused kahe meetodi vahel on väiksemad kui ühtlase koormusega filtri sama ajaperioodi tulemustes.

Kokkuvõttes näeme, et üldjoontes jäävad XRF-i meetodil saadud tulemused samasse vahemikku kui ekstraheerimise omad. Samas on ebaühtlase koormusega filtris NH2 fosfori kontsentratsioonide muutused paremini korreleeruvad kui ühtlase koormusega filtris NH1. Tõenäoliselt tulenevad erinevused ühtlase koormusega filtri vee keerulisemast dünaamilisest liikumisest, mis põhjustab ka suuremaid variatsioone.

Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö raames uuriti Nõo täismahulises horisontaalvoolulistes pinnasfiltrites kasutatud hüdratiseerunud põlevkivituha fosforisidumisvõimet ja seotud fosfaatsete vormide ajalisi ja filtrisiseseid lateraalseid muutusi süsteemi eluea jooksul. Filtersüsteem koosnes kahest paralleelselt töötavasse pinnasfiltrist, mille nädalane hüdrauliline koormus oli sama, kuid millest ühte koormati stabiilselt ja teist ebastabiilselt, imiteerimaks ühepere-elamu reovee teket. Tegemist on teadaolevalt esimese katsega kvantifitseerida ja iseloomustada reaktiivse pinnasfiltri eluea jooksul materjali pinnal ja sees toimuvaid fosfori kontsentratsioonide ning seotud fosfaatsete vormide käitumise muutuseid, 129-nädalase katseperioodi jooksul.

Materjaliproovide analüüsid teostati kasutades XRF, ATR-FTIR ja (Hedley et al., 1982) baseeruvat ekstraheerimismetoodikat. Pinnaanalüüside tulemuste põhjal võib väita, et ebauhtlase koormamisega filtersüsteemis toimub vee jaotumine ja fosfori sidumine ühtlasemalt ning filtri küllastumine on aeglasem kui ühtlase koormamisega filtris. Kõigi analüüsimeetoditega saadud võrreldavad tulemused korreleerusid omavahel võrdlemisi hästi ja demonstreerivad nende meetodite sobilikust käsitletud materjali karakteriseerimisel. Kõige informatiivsemaks saab siiski lugeda ATR-FTIR meetodit, mille tulemuste põhjal on võimalik jagada filtris domineeriva fosfori ärastuse vormi kolme ajaliselt järgnevasse faasi, mida on võimalik iseloomustada materjali pinnal domineeriva fosfaatses faasi alusel: a) peamiselt karbonaat-apatiitsete sfäärulitena seotud fosfor; b) peamiselt proovi pinnale amorfsete kaltsiumfosfaatsete faasidega seotud fosfor; c) kristalsete kaltsiumfosfaatsete faasidega proovi pinnale seotud fosfor.

Käesoleva töö käigus esitatud tulemuste alusel võib väita, et filtri eluea jooksul toimuvad progresseeruvad filterkehasse seotud fosfaatsete faaside muutused ning ATR-FTIR meetoodika on sobilik, iseloomustamiseks materjali pinnal toimuvaid fosfaatsete vormidega seotud muutuseid. Kuigi tulemused on paljulubavad vajab kasutatud ATR-FTIR meetoodika edasiarendusi, et saavutada oma täit potentsiaali.

Summary

The phosphorus binding form and dynamics in Nõo oil shale ash filters

This master thesis addresses the phosphorus binding ability of hydrated oil shale ash used in full-scale horizontal flow subsurface filters and the temporal and lateral changes of the bound phosphate forms in the system during the lifetime of the system. The filter system consisted of two parallel working subsurface filters, which had the same weekly hydraulic load, but one of them had a stable load and the other one an unstable load, to imitate the formation of single-family home wastewater. This is the first attempt to quantify and characterize the behavioral changes of the concentrations of phosphorus and phosphate-related forms occurring reactive surface on the inside and the surface of the reactive soil filter material during the lifetime of the filter. The test period was 129 weeks.

Analysis of the material samples was performed using XRF, ATR-FTIR and an extraction methodology based on (Hedley et al., 1982). Based on the results of soil analysis it can be argued that the distribution of water and phosphorus retention is more even in the filter system with the unstable load and the saturation of the filter is slower than in the filter system with the stable load. The comparable results obtained with all the analysis methods correlated with each other relatively well and demonstrate the suitability of the methods characterizing the material. The most informative method was ATR-FTIR method. Based on this method the dominate form of the removal of phosphorus can be divided into three temporally subsequent phases, which can be characterized based on the dominate phosphate phase on surface the material: a) phosphorus bound mostly to the carbonate-apatite spherules; b) phosphorus bound mostly to the surface of the sample with amorphous calcium phosphate phases; c) phosphorus bound to the surface of the sample with crystal calcium phosphate phases.

Based on the results of this thesis, it can be argued that during the lifetime of the filter the progressive changes of the phosphate phases bound to the filter body are taking place and ATR-FTIR methodology is suitable to characterize the changes of the phosphate forms taking place on the surface of the material. Although the results are promising, further development of the ATR-FTIR method is needed to reach its full potential.

Kasutatud kirjandus

Adam, K., Krogstad, T., Vråle, L., Søvik, A.K., and Jenssen, P.D. (2007). Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P®—Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. *Ecol. Eng.* 29, 200–208.

Arias, C.A., Del Bubba, M., and Brix, H. (2001). Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water Res.* 35, 1159–1168.

Arias, C.A., Brix, H., and Johansen, N.H. (2003). Phosphorus removal from municipal wastewater in an experimental two-stage vertical flow constructed wetland system equipped with a calcite filter. *Wetl. Syst. Water Pollut. Control VIII* 48, 51–58.

Bird, S.C., and Drizo, A. (2009). Investigations on phosphorus recovery and reuse as soil amendment from electric arc furnace slag filters. *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 44, 1476–1483.

Bray, R.H., and Kurtz, L.T. (1945). Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.* 59, 39–46.

Brix, H., Arias, C.A., and Del Bubba, M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 44, 47–54.

Cameron, K., Madramootoo, C., Crolla, A., and Kinsley, C. (2003). Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetland. *Water Res.* 37, 2803–2812.

Chen, C., Ji, R., Schwab, D.J., Beletsky, D., Fahnenstiel, G.L., Jiang, M., Johengen, T.H., Vanderploeg, H., Eadie, B., Budd, J.W., et al. (2002). A model study of the coupled biological and physical dynamics in Lake Michigan. *Ecol. Model.* 152, 145–168.

Colwell, J.D. (1963). The estimation of the phosphorus fertilizer requirements of wheat in southern New South Wales by soil analysis. *Anim. Prod. Sci.* 3, 190–197.

Comeau, Y., Brisson, J., Réville, J.-P., Forget, C., and Drizo, A. (2001). Phosphorus removal from trout farm effluents by constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 44, 55–60.

- Cucarella, V., Zaleski, T., Mazurek, R., and Renman, G. (2007). Fertilizer potential of calcium-rich substrates used for phosphorus removal from wastewater. *Pol. J. Environ. Stud.* *16*, 817–822.
- Dold, B., and Fontboté, L. (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chem. Geol.* *189*, 135–163.
- Drizo, A., Comeau, Y., Forget, C., and Chapuis, R.P. (2002). Phosphorus saturation potential: a parameter for estimating the longevity of constructed wetland systems. *Environ. Sci. Technol.* *36*, 4642–4648.
- Faulkner, S.P., and Richardson, C.J. (1989). Physical and chemical characteristics of freshwater wetland soils. *Constr. Wetl. Wastewater Treat.* 41–72.
- Fonder, N., and Headley, T. (2013). The taxonomy of treatment wetlands: A proposed classification and nomenclature system. *Ecol. Eng.* *51*, 203–211.
- Hall, G.E.M., Vaive, J.E., Beer, R., and Hoashi, M. (1996). Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explor.* *56*, 59–78.
- Hedley, M.J., Stewart, J.W.B., and Chauhan, B.S. (1982). Changes in Inorganic and Organic Soil Phosphorus Fractions Induced by Cultivation Practices and by Laboratory Incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* *46*, 970–976.
- Hedström, A. (2006). Wollastonite as reactive filter medium for sorption of wastewater ammonium and phosphorus. *Environ. Technol.* *27*, 801–809.
- Heistad, A., Paruch, A.M., Vråle, L., Adam, K., and Jenssen, P.D. (2006). A high-performance compact filter system treating domestic wastewater. *Ecol. Eng.* *28*, 374–379.
- House, W.A. (1999). The physico-chemical conditions for the precipitation of phosphate with calcium. *Environ. Technol.* *20*, 727–733.
- Iital, A., Loigu, E., and Vagstad, N. (2003). Nutrient losses and N & P balances in small agricultural watersheds in Estonia. *Nord. Hydrol.* *34*, 531–542.

Jeffrey, D.W. (1998). General concepts in eutrophication. *Eutrophication Ir. Waters R. Ir. Acad. Dublin Irel.* 1–10.

Kaasik, A., Vohla, C., Mõtlep, R., Mander, Ü., and Kirsimäe, K. (2008). Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Res.* 42, 1315–1323.

Kadlec, R.H., and Knight, R.L. (1996). *Treatment Wetlands*. Lewis. Boca Raton 893.

Kadlec, R.H., and Wallace, S.D. (2009). *Treatment wetlands* (Boca Raton, FL: CRC Press).

Kõiv, M. (2010). Treatment of landfill leachate and municipal wastewater in subsurface flow filters using mineralized peat and hydrated oil shale ash. Thesis.

Kõiv, M., Vohla, C., Mõtlep, R., Liira, M., Kirsimäe, K., and Mander, Ü. (2009). The performance of peat-filled subsurface flow filters treating landfill leachate and municipal wastewater. *Ecol. Eng.* 35, 204–212.

Kõiv, M., Ostonen, I., Vohla, C., Mõtlep, R., Liira, M., Lõhmus, K., Kirsimäe, K., and Mander, Ü. (2012). Reuse potential of phosphorus-rich filter materials from subsurface flow wastewater treatment filters for forest soil amendment. *Hydrobiologia* 692, 145–156.

Korkusuz, E.A., Beklioğlu, M., and Demirer, G.N. (2005). Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey. *Ecol. Eng.* 24, 185–198.

Kuusik, R., Uibu, M., and Kirsimäe, K. (2005). Characterization of oil shale ashes formed at industrial-scale CFBC boilers. *Oil Shale* 22, 407–420.

Lee, H.J., Kim, D.G., Lee, J.H., and Cho, M.S. (2012). A study for carbonation degree on Concrete using a phenolphthalein indicator and fourier-transform infrared spectroscopy. *Int. J. Civ. Environ. Eng.* 34, 184–190.

Li, J. (2010). Structural characterisation of apatite-like materials. University of Birmingham.

Liira, M., Kõiv, M., Mander, Ü., Mõtlep, R., Vohla, C., and Kirsimäe, K. (2009). Active filtration of phosphorus on Ca-rich hydrated oil shale ash: Does longer retention time improve the process? *Environ. Sci. Technol.* 43, 3809–3814.

Noorvee, A., Mander, Ü., Karabelnik, K., Põldvere, E., and Madisson, M. (2007). *Kombineeritud pinnasfiltersüsteemide ja tehismärgalapuhastite rajamise juhend*. Tartu Ülikooli Teh. Tartu Ülikooli Ökoloogia Ja Maateaduste Inst. Geograafia Osakond Tartu.

Olsen, S.R. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate.

Pai, R.K., and Pillai, S. (2008). Nanoparticles of amorphous calcium carbonate by miniemulsion: synthesis and mechanism. *CrystEngComm* 10, 865.

Pets, L., and Haldna, U. (1995). Microelements in Estonian and Green River (USA) oil shales: a quantitative comparison.

Pets, L.I., Vaganov, P.A., Knoth, J., Haldna, Ü., Schwenke, H., Schnier, C., and Juga, R.J. (1985). Microelements in oil-shale ash of the Baltic Thermoelectric Power Plant. *Oil Shale* 2, 379–390.

Piga, G., Gonçalves, D., Thompson, T.J.U., Brunetti, A., Malgosa, A., and Enzo, S. (2016). Understanding the Crystallinity Indices Behavior of Burned Bones and Teeth by ATR-IR and XRD in the Presence of Bioapatite Mixed with Other Phosphate and Carbonate Phases. *Int. J. Spectrosc.* 2016, 1–9.

Platzer, C., and Mauch, K. (1997). Soil clogging in vertical flow reed beds - mechanisms, parameters, consequences and.....solutions? *Water Sci. Technol.* 35, 175–181.

Poralan, G.M., Gambe, J.E., Alcantara, E.M., and Vequizo, R.M. (2015). X-ray diffraction and infrared spectroscopy analyses on the crystallinity of engineered biological hydroxyapatite for medical application. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 79, 12028.

Saether, O.M., Banks, D., Kirso, U., Bityukova, L., and Sorlie, J.E. (2004). The chemistry and mineralogy of waste from retorting and combustion of oil shale. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 236, 263–284.

Sharpley, A., and Tunney, H. (2000). Phosphorus Research Strategies to Meet Agricultural and Environmental Challenges of the 21st Century. *J. Environ. Qual.* 29, 176.

- Shilton, A.N., Elmetri, I., Drizo, A., Pratt, S., Haverkamp, R.G., and Bilby, S.C. (2006). Phosphorus removal by an “active” slag filter—a decade of full scale experience. *Water Res.* *40*, 113–118.
- Sondag, F. (1981). Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area contaminated by old mine workings. *J. Geochem. Explor.* *15*, 645–652.
- Swann, G.E.A., and Patwardhan, S.V. (2010). Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analyses and palaeoenvironmental research. *Clim. Past Discuss.* *6*, 1629–1653.
- Tanner, C.C., Clayton, J.S., and Upsdell, M.P. (1995). Effect of loading rate and planting on treatment of dairy farm wastewaters in constructed wetlands—I. Removal of oxygen demand, suspended solids and faecal coliforms. *Water Res.* *29*, 17–26.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* *51*, 844–851.
- Thompson, T.J.U., Gauthier, M., and Islam, M. (2009). The application of a new method of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to the analysis of burned bone. *J. Archaeol. Sci.* *36*, 910–914.
- Tiessen, H., and Moir, J.O. (1993). Characterization of available P by sequential extraction. *Soil Sampl. Methods Anal.* *7*, 5–229.
- U.S. Environmental Protection Agency (1992). Toxicity characteristic leaching procedure.
- Vohla, C., Poldvere, E., Noorvee, A., Kuusemets, V., and MANDER, Ü. (2005). Alternative filter media for phosphorous removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *J. Environ. Sci. Health* *40*, 1251–1264.
- Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F., and Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecol. Eng.* *37*, 70–89.
- Vymazal, J. (2001). Types of constructed wetlands for wastewater treatment: their potential for nutrient removal. *Transform. Nutr. Nat. Constr. Wetl.* Backhuys Publ. Leiden 1–93.

Vymazal, J. (2010). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Water* 2, 530–549.

Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P.F., Habler, R., Perfler, R., and Laber, J. (1998). Removal mechanisms and types of constructed wetlands. In *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*; Vymazal, J., Ed. Backhuys Publ. Leiden Neth. 17–66.

Weedon, C.M. (2003). Compact vertical flow constructed wetland systems - first two years' performance. *Water Sci. Technol.* 48, 15–23.

Whitelaw, M.A. (1999). Growth promotion of plants inoculated with phosphate-solubilizing fungi. *Adv. Agron.* 69, 99–151.

Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F., and Cong, X. (1999). Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-infrared spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 742–748.

Zhu, T., Jensen, P.D., Maehlum, T., and Krogstad, T. (1997). Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA)-potential filter media in treatment wetlands. *Water Sci. Technol.* 35, 103–108.

Muud allikad:

Seletuskiri veemajanduskomisjonile Eesti pinnaveekogumite seisundi 2014.a ajakohastatud vahehindangu kohta. Tallinn, Keskkonnaagentuur, 2015. Kättesaadav:

<http://www.keskkonnaagentuur.ee/et/veekasutuseaastaruanded>

Euroopa Parlamendi ja Nõukogu direktiiv. 2000. Direktiiv 2000/60/EC, Kättesaadav:

http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html

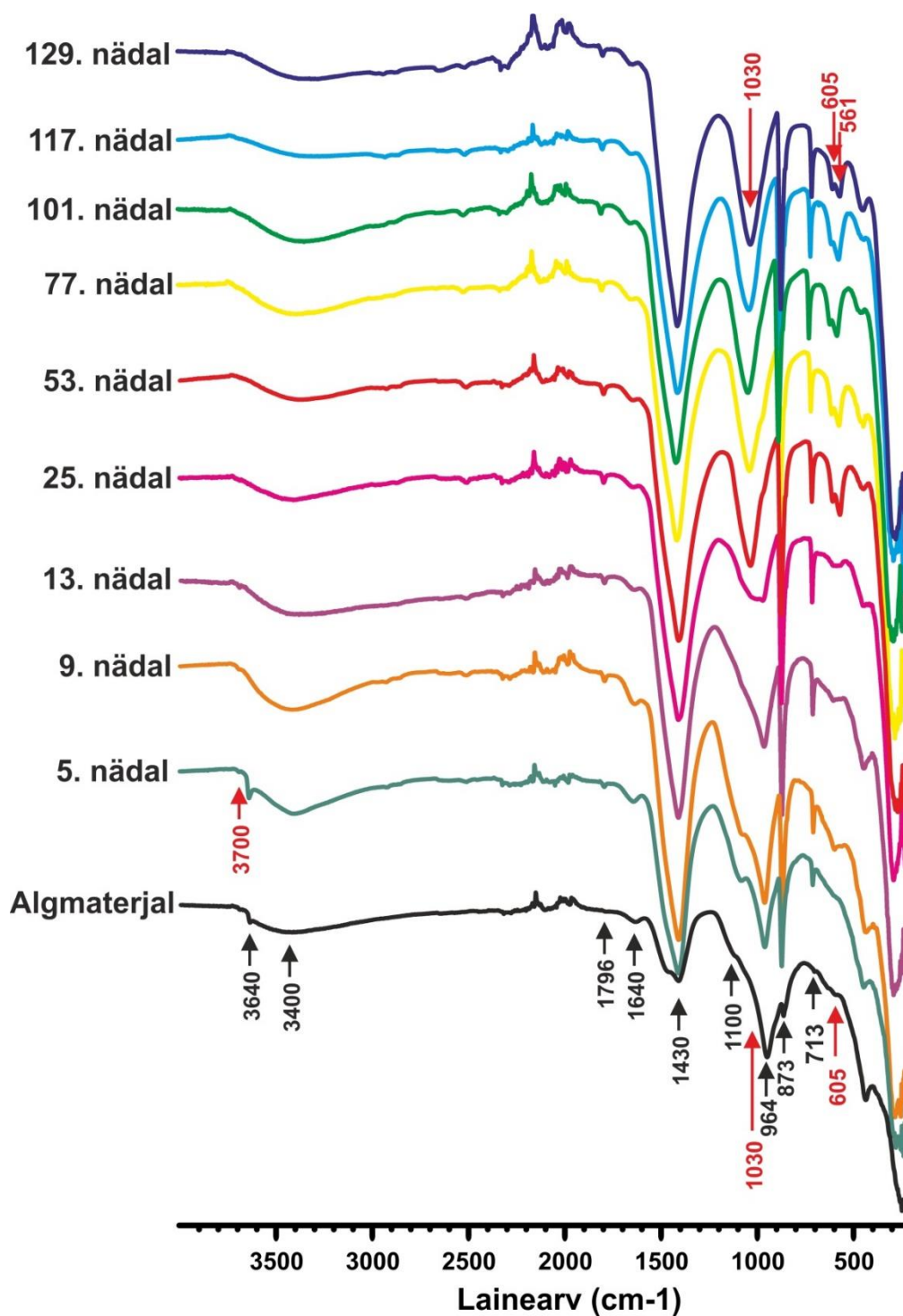
Nõukogu direktiiv asulareovee puhastamise kohta, 21. mai 1991. Kättesaadav: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/?uri=URISERV%3A128008>

RT I, 04.12.2012, Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed, Elektrooniline Riigiteataja, Kättesaadav:

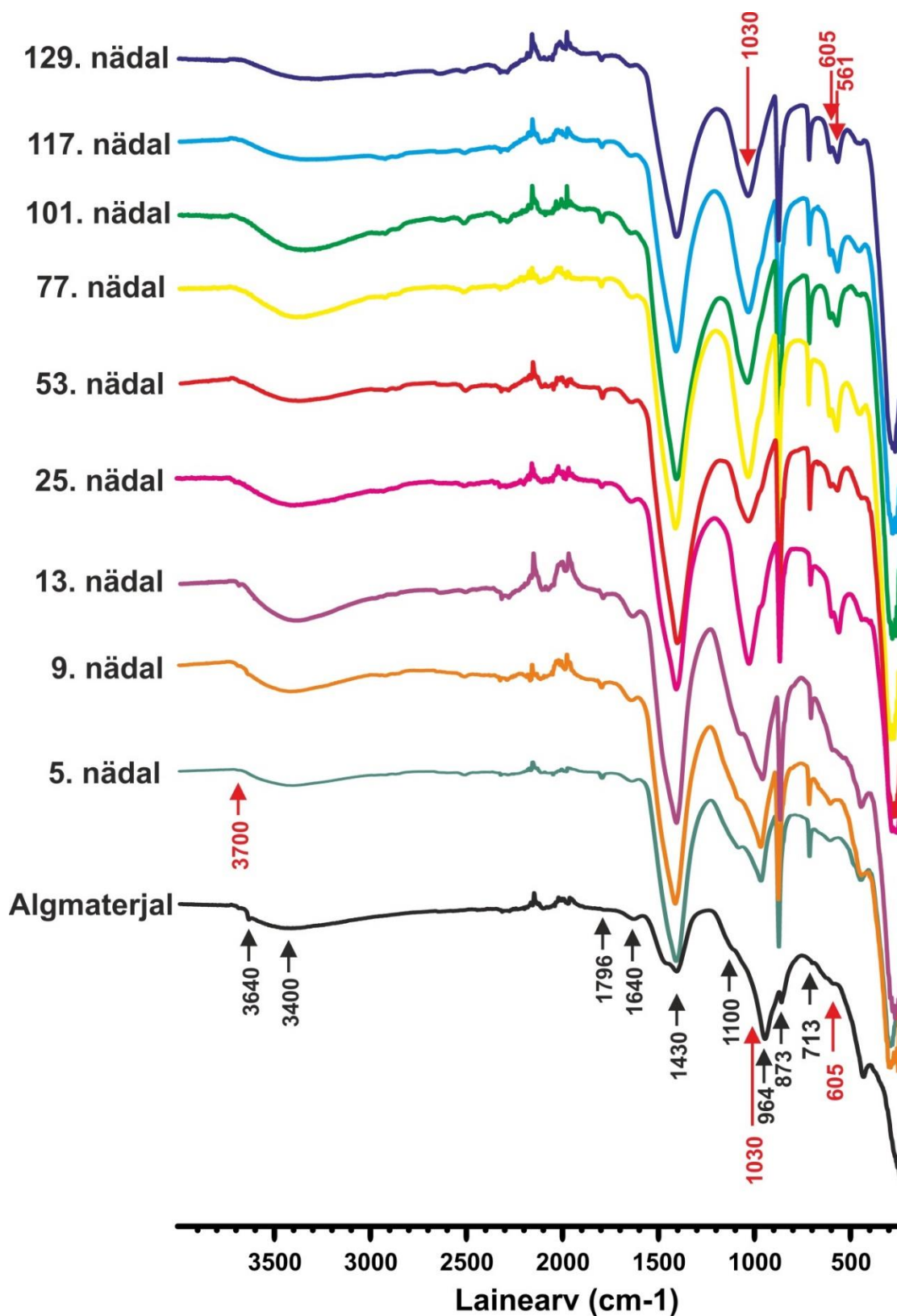
<https://www.riigiteataja.ee/akt/104122012001>

U.S. Environmental Protection Agency, 1992. Toxicity characteristic leaching procedure. US EPA Test Method 1311. Kättesaadav:
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>

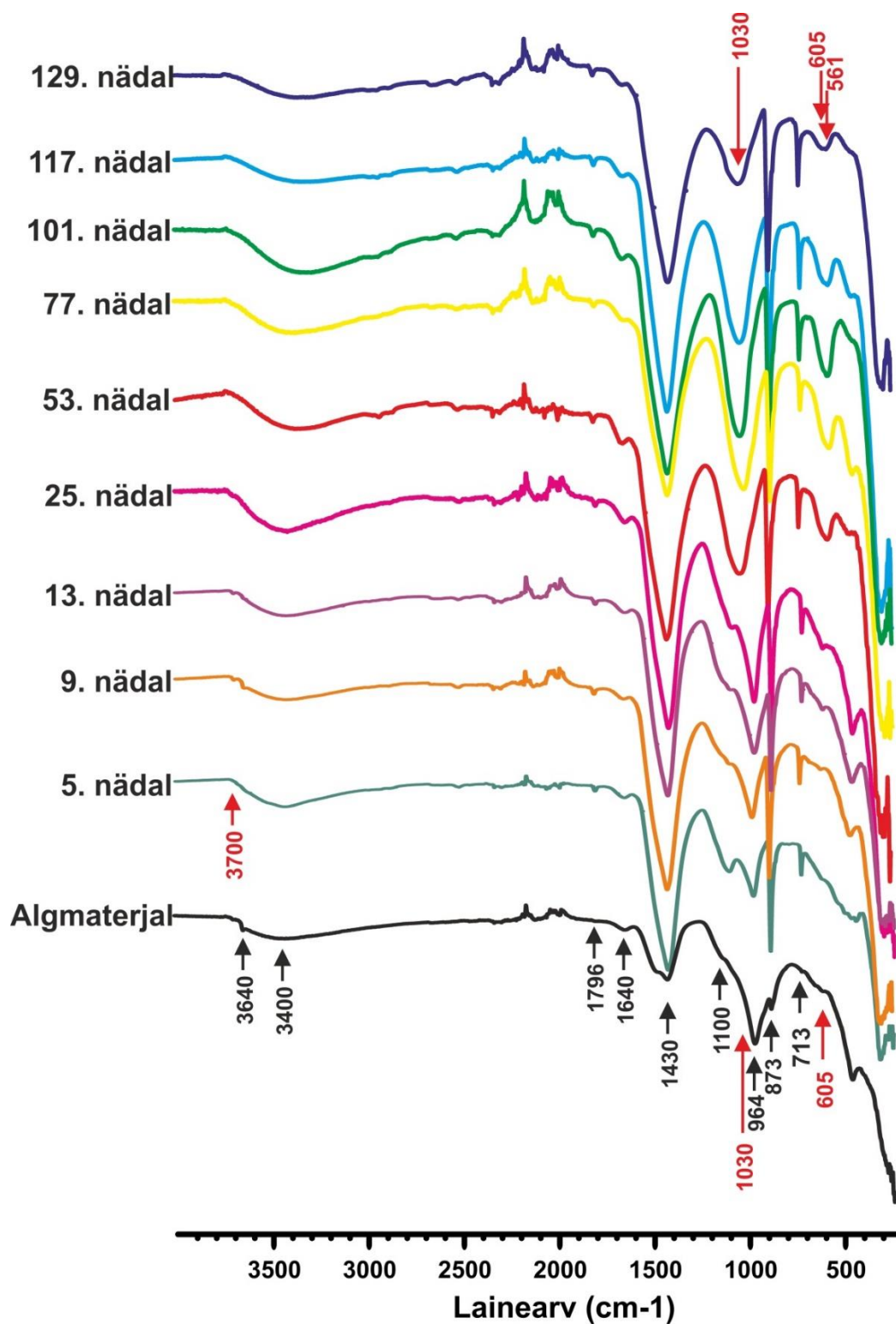
Lisad



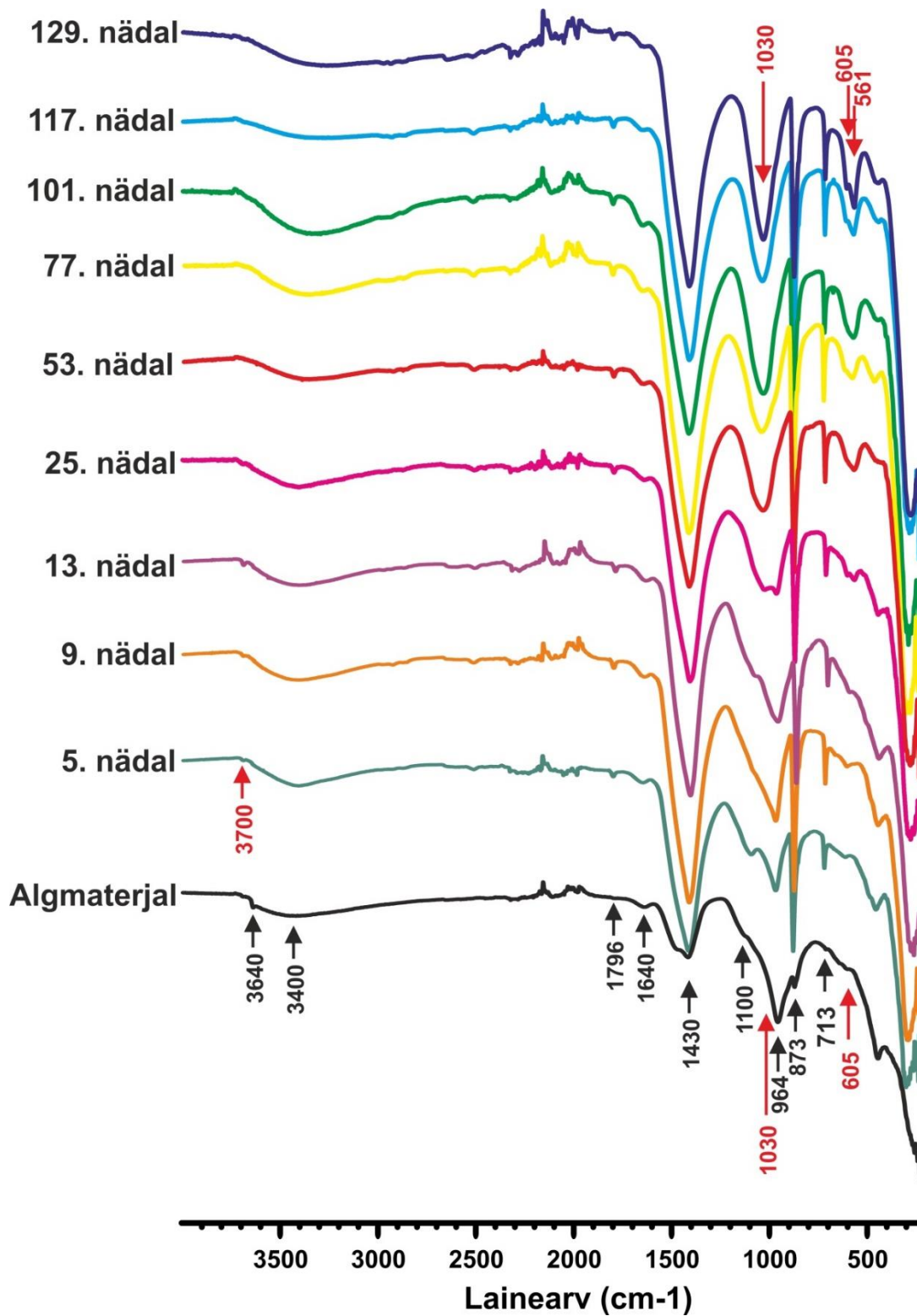
Lisa 1.1A: Ühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti A (NH1A) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



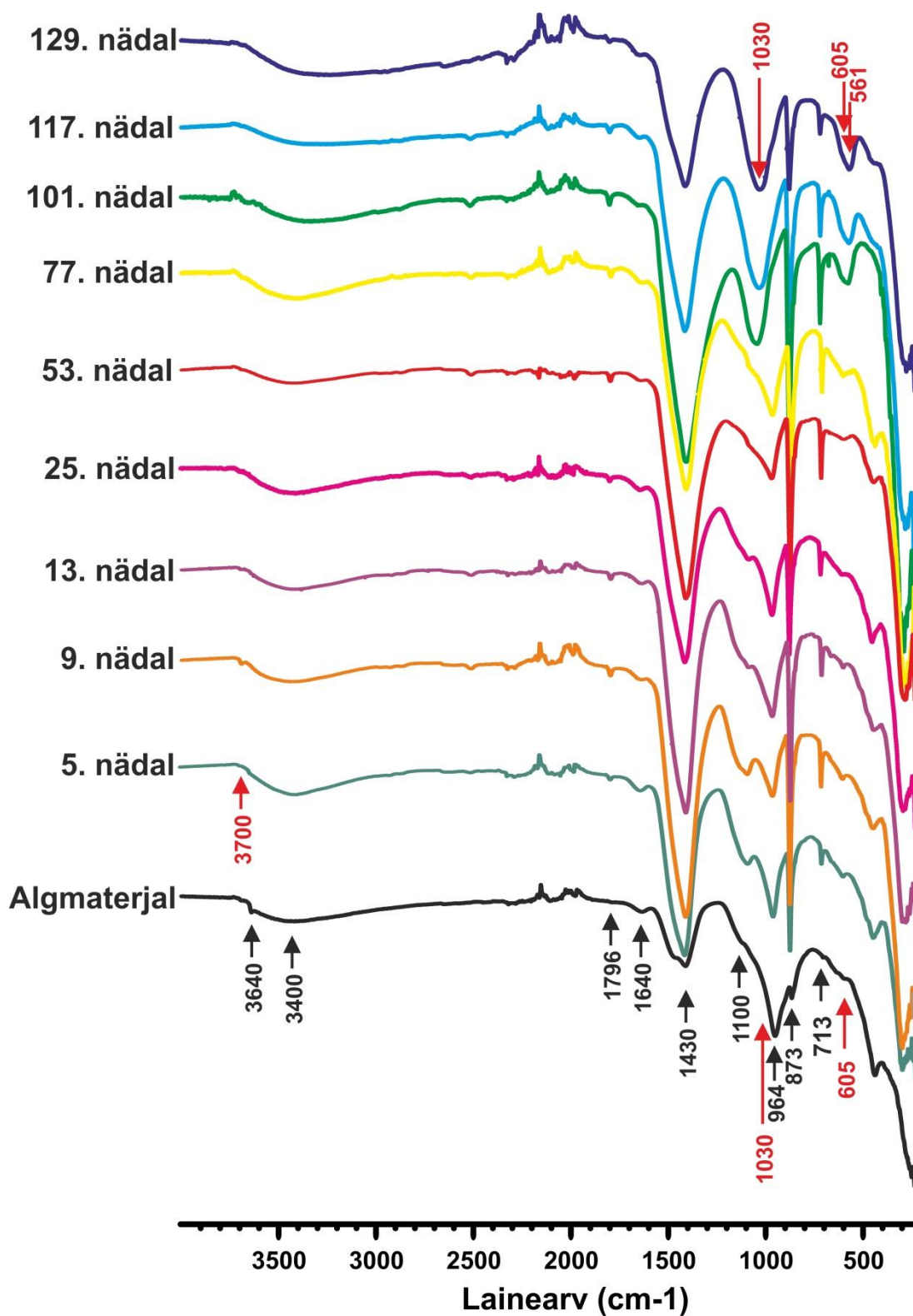
Lisa 1.1B: Ühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti B (NH1B) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



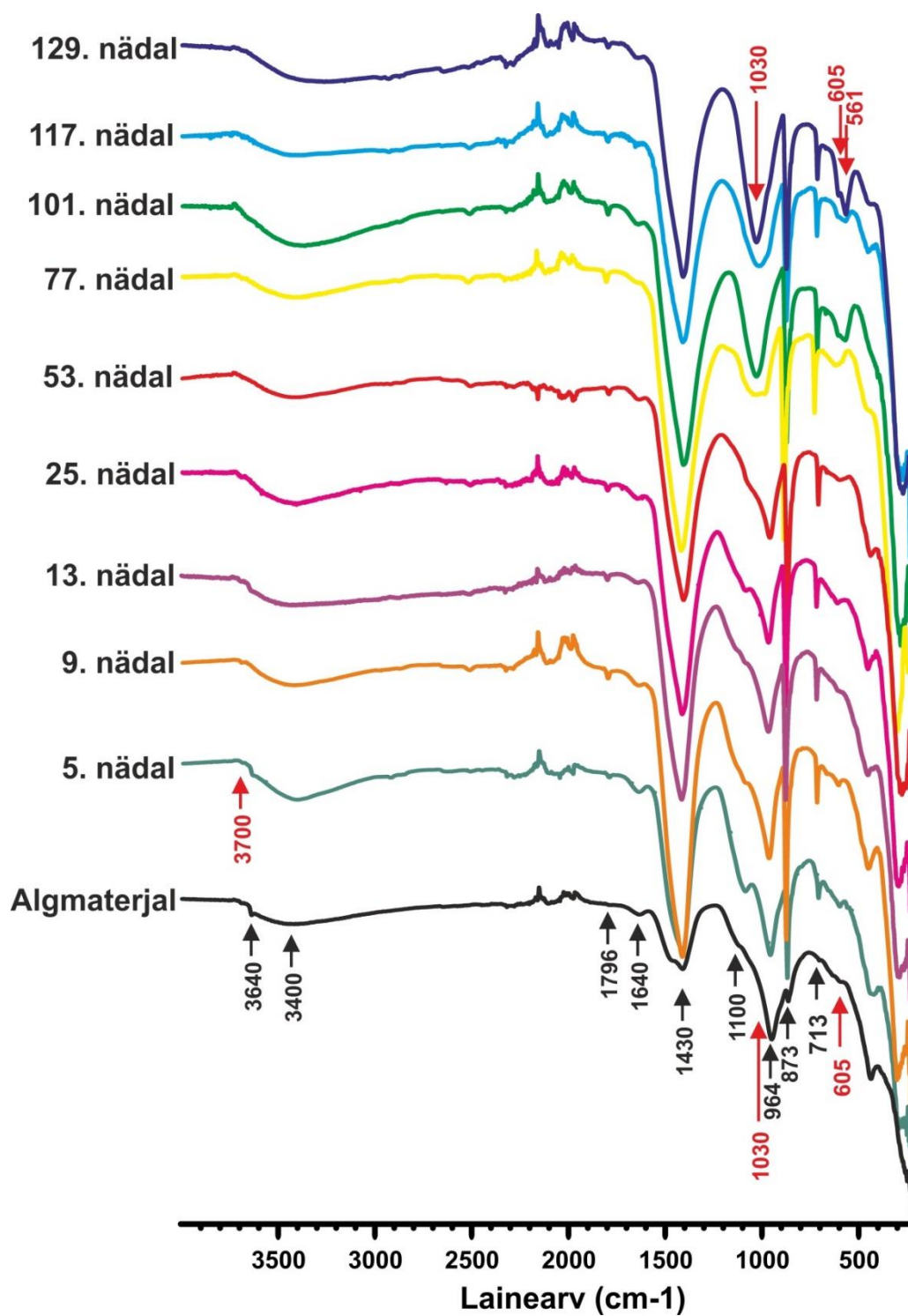
Lisa 1.1C: Ühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti C (NH1C) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



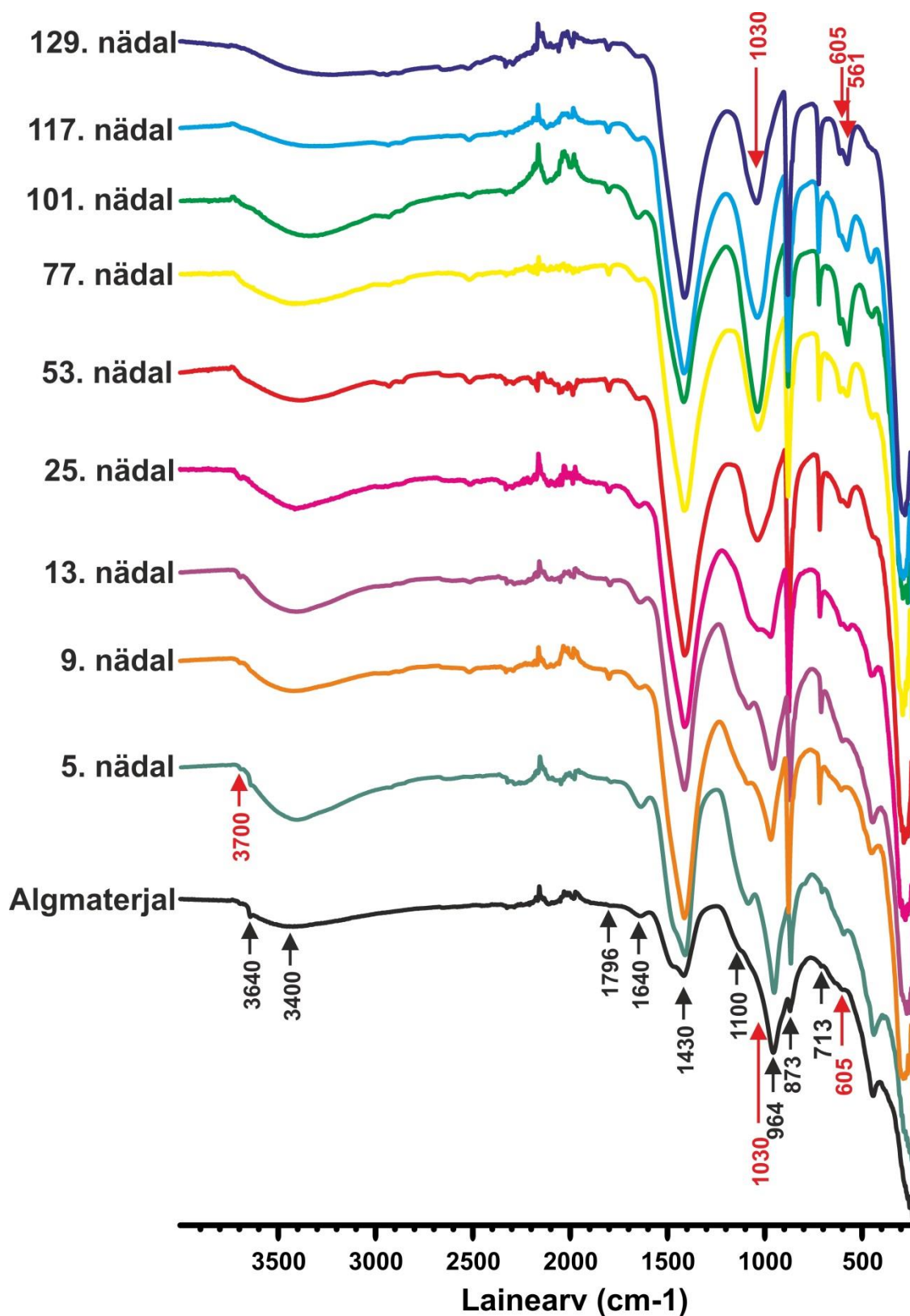
Lisa 1.1D: Ühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti D (NH1D) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



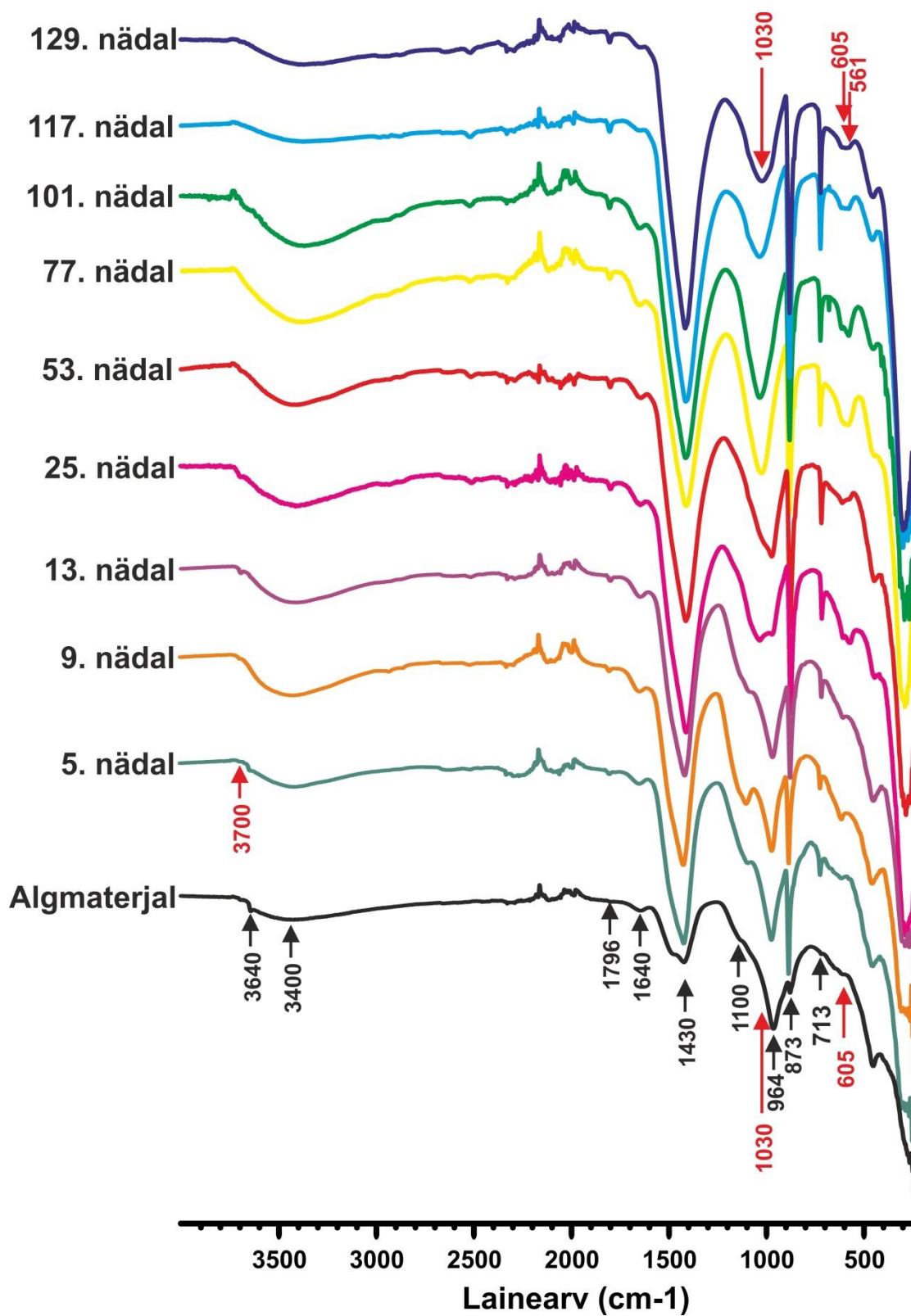
Lisa 1.1E: Ühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti E (NH1E) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



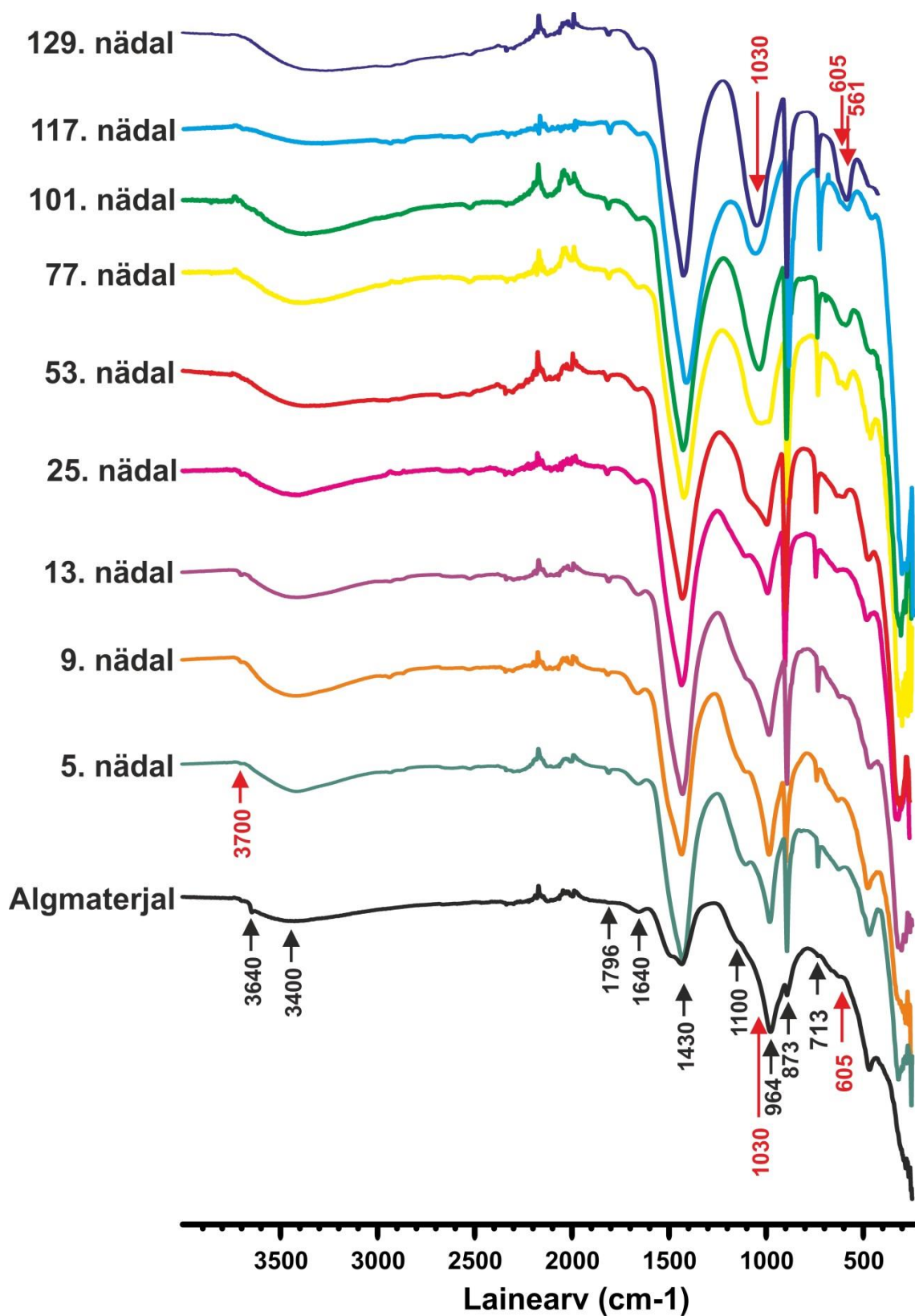
Lisa 1.1F: Ühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti F (NH1F) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



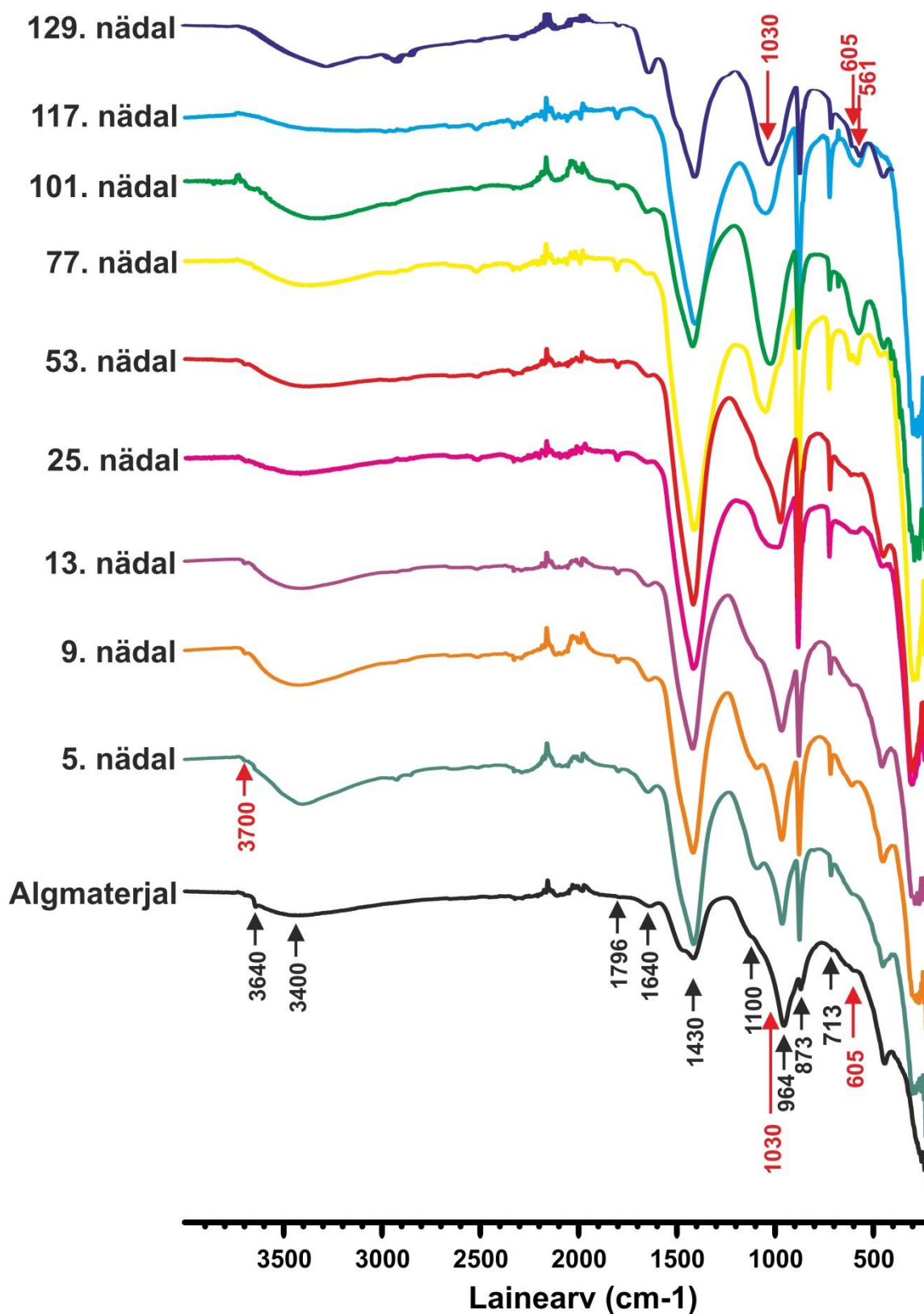
Lisa 1.2A: Ebäühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti A (NH₂A) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



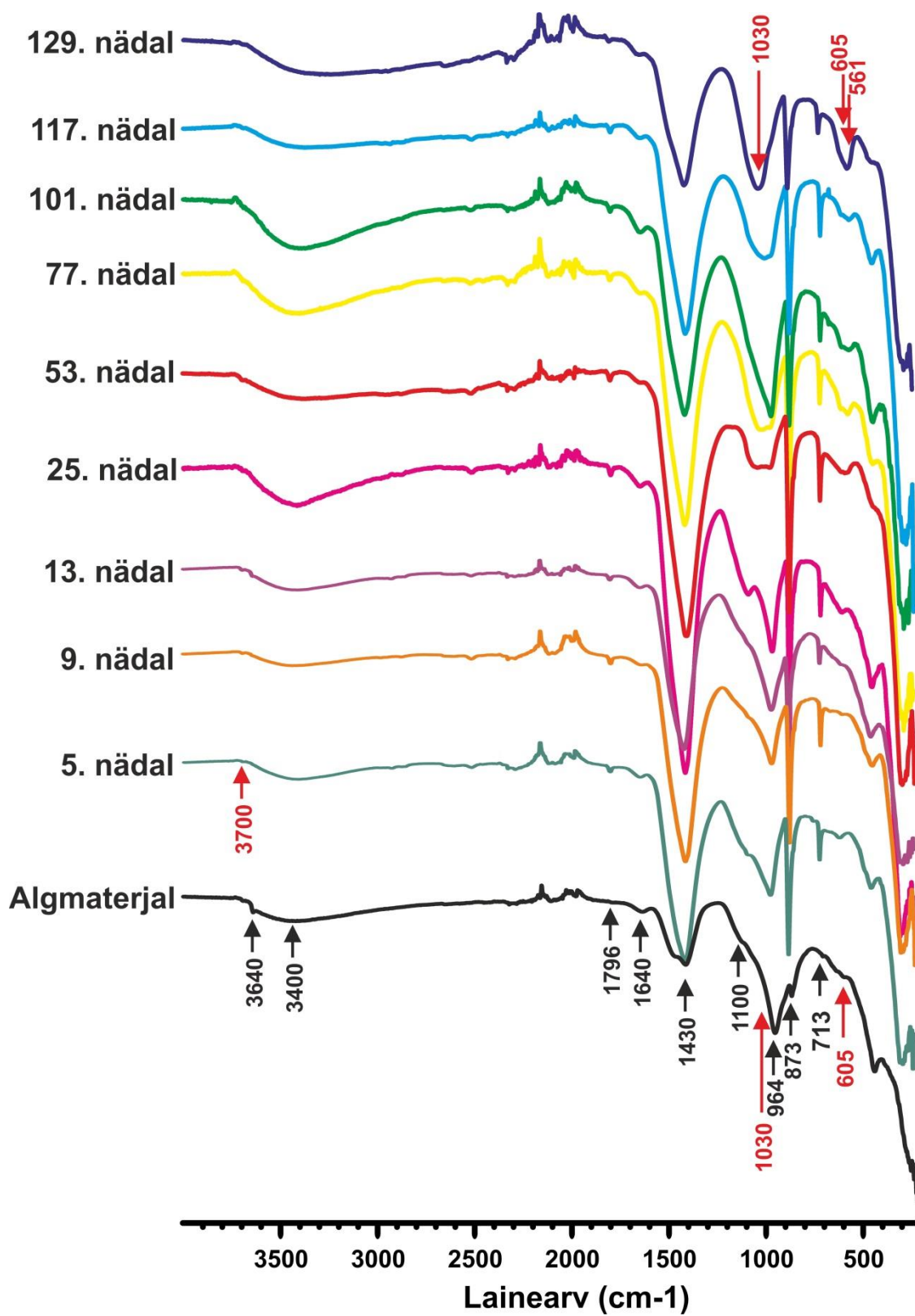
Lisa 1.2B: Ebäühtlase koormusega põlevkivituhasete filtri proovipunkti B (NH2B) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



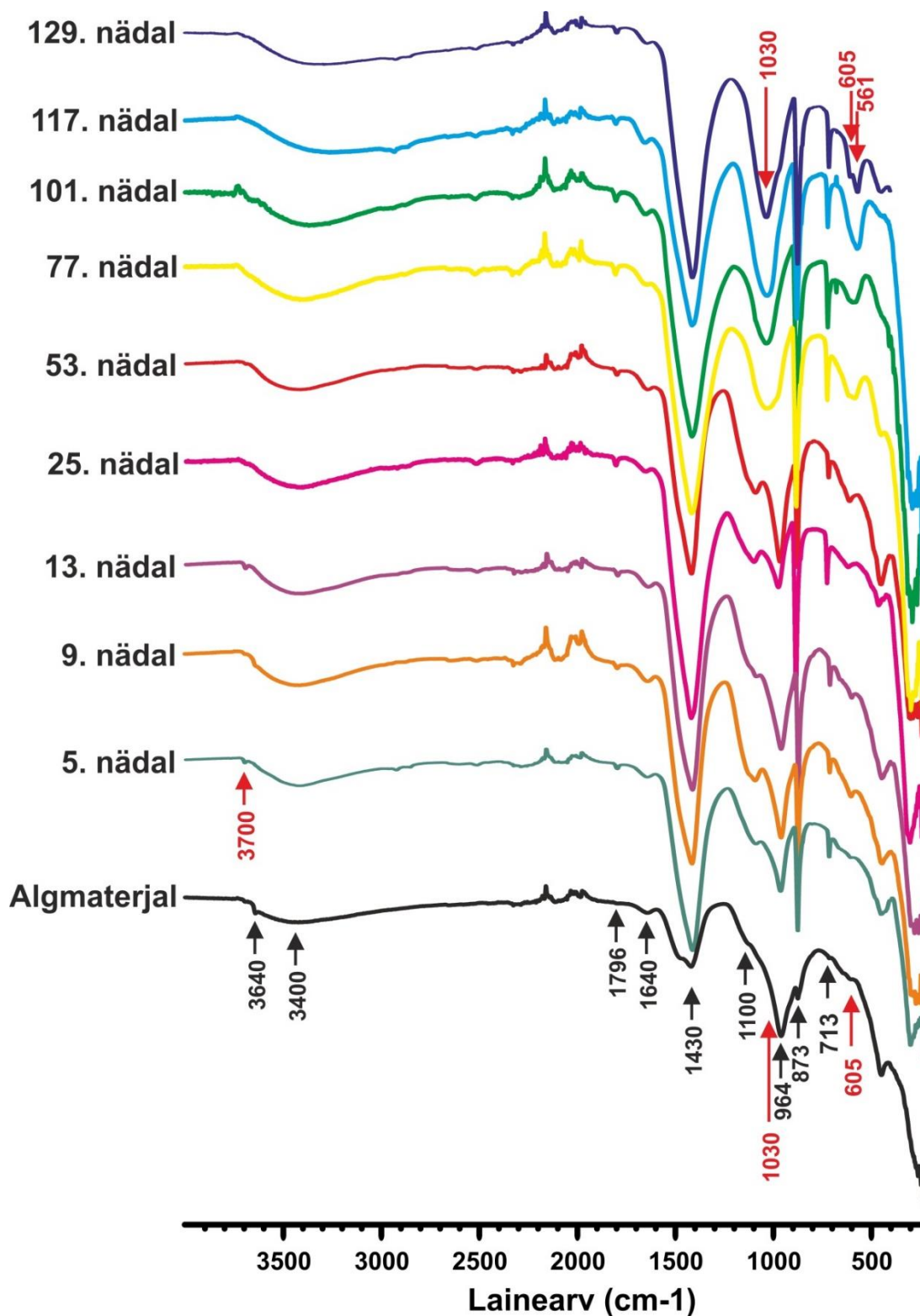
Lisa 1.2C: Ebäühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti C (NH₂C) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



Lisa 1.2D: Ebähtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti D (NH2D) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



Lisa 1.2E: Ebäühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti E (NH2E) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.



Lisa 1.2F: Ebäühtlase koormusega põlevkivituhasette filtri proovipunkti F (NH₂F) grupeeritud ATR-FTIR spektrid.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristjan Tamm

(sünnikuupäev 26.01.1992)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Fosfori sidumise vorm ja dünaamika Nõo põlevkivituhasete filtrites“

mille juhendajad on Päärn Paiste ja Margit Kõiv-Vainik,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 20.05.2016