

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Ökoloogia ja Maateaduste Instituut

Geoloogia osakond

Lauri-Olavi Siitam

**BIOKILE TEHISMÄRGALASÜSTEEMIS KASUTATUD HÜDRATISEERUNUD
PÕLEVKIVITUHAST FILTERMATERJALI PINNAL**

Bakalaureusetöö Keskkonnatehnoloogias

Juhendaja: Riho Mõtlep

Tartu 2013

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Kirjanduse ülevaade	5
1.1. Looduslikud ja tehismärgalad	5
1.1.1 Maapealse vooluga tehismärgalad	5
1.1.2. Maa-aluse vooluga tehismärgalad	6
1.2. Elusorganismid tehismärgaladel	7
1.3. Lämmastik, fosfor jt ühendid märgalal	8
1.3.1. Lämmastik	8
1.3.2. Fosfor	8
1.3.3. Raskmetallid	9
1.3.5. Orgaaniline aine	9
1.4. Ummistumine tehismärgaladel ja biokile	9
1.5. Põlevkivituhasete filtermaterjalina, päritolu ja koostis	12
1.5.1. Fosfori aktiivfiltratsioon tühasetega	12
2. Materjal ja meetodid	14
2.1. Filtermaterjal	14
2.2. Mineraalse koostise XRD uuringud	15
2.3. Skaneeriv elektronmikroskoopia – SEM	15
2.4. Valgusmikroskoop	15
2.5. Termin biokile kasutamine	16
3. Tulemused	17
3.1. Muutused filtermaterjali mineraalses koostises	17
3.2. SEM uuringud	18
4. Arutelu	26
Kokkuvõtte ja järeldused	30
Summary	31
Kasutatud kirjandus	32

Sissejuhatus

Inimeste poolt tekitatav erinevat tüüpi reovesi sisaldab liiges koguses loodusele kahjulikke ühendeid ning seega on reovesi vaja enne loodusesse juhtimist puhastada. Üheks odavaimaks reoveepuhastuse viisiks on nii looduslikud kui tehismärgalad. Märgalad on maa-alad, mis on terve aasta või osa aastast vee all. Looduslike märgalade vettpuhastavat toimet ja omadusi püütakse jäljendada tehislake märgaladega.

Tavaliselt sisaldab reovesi liiges koguses erinevaid toitaineid, nende hulgas ka fosforit (Kadlec & Knight, 1996). Kõrge fosfori kontsentratsioon heitvees põhjustab mikroorganismide ülemäärast bioproduksiooni. Biomassi lagunemisel kasutatakse vees olevat lahustunud hapnikku, mis toob kaasa hapnikupuuduse ja vee kvaliteedi olulise halvenemise. Seda nähtust kutsutakse eutrofeerumiseks (Helness, 2007). Hapnikupuudus veekogudes põhjustab teiste organismide surma (Kadlec & Knight, 1996).

Üle maailma on viimasel ajal pööratud rohkem tähelepanu heitvee fosfori väljavoolukontsentratsioonide kontrollimisele, mis kajastub ka aina rangemates heitvee fosfori piirnormides (Oehmen et al, 2007). Nii looduslikud kui tehismärgalad on paljudes katsetes tõestanud oma efektiivset veepuhastavat toimet. Enamik reovee komponentidest nagu heljum, orgaanika ja lämmastik eemaldatakse märgalade poolt puhastusprotsessis efektiivselt. Samas fosfori eemaldamine reoveest looduslikes ja tehismärgala süsteemides on osutunud problemaatiliseks (Khanijo, *i.a.* ; Kadlec & Knight, 1996; Fisher & Acreman, 2004; Vohla, 2007; Liira et al., 2009; Vymazal, 2010).

Üheks lootustandvaks meetodiks fosfori eemaldamisel reoveest on aktiivfiltratsiooni protsess kaltsiumirikaste materjalidega nagu näiteks looduslikud materjalid (apatiit), industriaalsed kõrvalproduktid (räbu) ja inimeste poolt toodetud materjalid (Filtrate R). Filtermaterjalist lahustumise käigus vabanev kaltsium seob vees fosfaatioone moodustades lahustumatuidprodukte. Seega kaltsiumil põhinevad materjalid on tehismärgalades fosfori eemaldamisel üheks peamiseks filtermaterjaliks. Põlevkivi termilisel töötlemisel (põletamisel) tekkinud põlevkivituhk, mis tuhaplatoodel ladustamisel hüdraatiseerub, sisaldab palju reaktiivseid kaltsiumi mineraale, näiteks ettringiit ja portlandiit. Sel põhjusel on põlevkivituhhal kõrge fosfori sidumise potentsiaal (Kaasik et al., 2008; Vohla, 2011).

Filtermaterjali efektiivne eluiga on mõjutatud paljudest teguritest, eelkõige reovee koostisest. Nii nagu filtermaterjal mõjutab reovee koostist (puhastusprotsess), nii mõjutab reovesi ka

filtermaterjali. Filtermaterjali puhastustoime ammendumise juures on üks suurimaid probleeme tehismärgalade toimimises filtermaterjali ummistumine (Zhao et al., 2010). Filtermaterjali ummistumise tagajärjeks on materjali poorsuse ning veejuhtivuse vähenemine. Seetõttu väheneb reaktiivsete kaltsium-ioonide lahustumine poorivette ning samuti kontaktpind ning kontaktaeg reovee ja filtermaterjali vahel. Nendel põhjustel omakorda väheneb tuhasette filtermaterjali puhastusefektiivsus (Liira et al., 2009). Ummistumine on keeruline protsess ja selle toimumise viis pole tänapäevalgi täiesti selge (Zhao et al., 2010). Arvatakse, et peamiselt on ummistumine põhjustatud tahkete osakeste akumulatsiooni ja bioloogilise aktiivuse tõttu filtermaterjalis (Leverenz et al., 2009). Bioloogiline ummistumine toimub filtermaterjali pooride sulgemisel tehismärgalas oleva biomassi poolt (Thullner, 2010). Biomass esineb tehismärgalas kahes vormis: kinnitatuna filtermaterjalile ja mobiilsena poorivees. Filtermaterjalile kinnitunud biomass moodustab biokile (Brovelli et al., 2009).

Filtermaterjali ummistumine esineb ka põlevkivituhast filtermaterjalil. Varasemalt on sellise filtermaterjali keemilist ummistumist ehk pooriruumi blokeerumist autigeense kaltsiumkarbonaadi sademega uurinud Liira et al., (2009). Vetikate ja biokile teket antud filtermaterjalil seni uuritud ei ole, sest senised pilootkatsed ja uuringud põlevkivituha filtermaterjalina kasutamise kohta fosfori eemaldamisel reoveest ei ole massilist vetikate kasvu ega võimalikku biokile esinemist põhjustanud (Vohla et al., 2005; Kaasik et al., 2008; Kõiv et al., 2007; Kõiv et al., 2010). Nõo reoveepuhasti horisontaalse vooluga tehismärgalal erineva tuha ja turba suhtega filtersüsteemides läbi viidud fosfori ärastamise katse käigus kasvas filtermaterjali pinnale visuaalselt selgelt äratuntav rohevetikas/biokile. Samas ei mõjutanud biokile kasv filtrite puhastusefektiivsust. Kuigi kirjanduse põhjal võiks eeldada filtermaterjali puhastusefektiivsuse langust biokile tekkimisel (Kim et al., 2010; Zhao et al., 2010; Vohla et al., 2011).

Käesoleva lõputöö eesmärk on uurida Nõo tehismärgalalt pärit filtermaterjalile kasvanud biokile esinemist ja morfoloogiat ning suhestust materjali pooride suhtes. Antud töö käigus uuriti vetikate/biokile kasvamist filtermaterjali pinnal skaneeriva elektronmikroskoobiga. Nõo tehismärgalas kasutatud filtermaterjalist tehti ka mineraloogiline analüüs, et jälgida, kuidas muutus põlevkivituha koostis kokkupuutel reoveega, eelnevalt teades, et kaltsiumkarbonaadi nukleatsioon filtermaterjali pinnal mõjutab selle poorstruktuuri (Liira et al., 2009).

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Looduslikud ja tehismärgalad

Märgalad on maa-alad, mis on kas osa aastast või kogu aasta vee all, peamiselt tänu nende asukohale maastikul või seotuses mõne veekoguga. Loodusliku energia tõttu on märgalad üheks odavaimaks reoveepuhastuse viisiks. Reovee puhastamiseks märgalal ei pea kasutama kemikaale ega puhastusprotsessi läbiviimiseks vajaliku energia saamiseks fossiilseid kütuseid. Märgalade suur bioloogiline aktiivsus muudab levinud saasteained ohututeks produktideks või need kasutatakse ära bioproduksiooniks. Märgalades toimub nii aeroobne kui ka anaeroobne reoveepuhastus, samuti on märgalad mitmekesiseks elupaigaks paljudele taime- ja loomaliikidele (Kadlec & Knight, 1996).

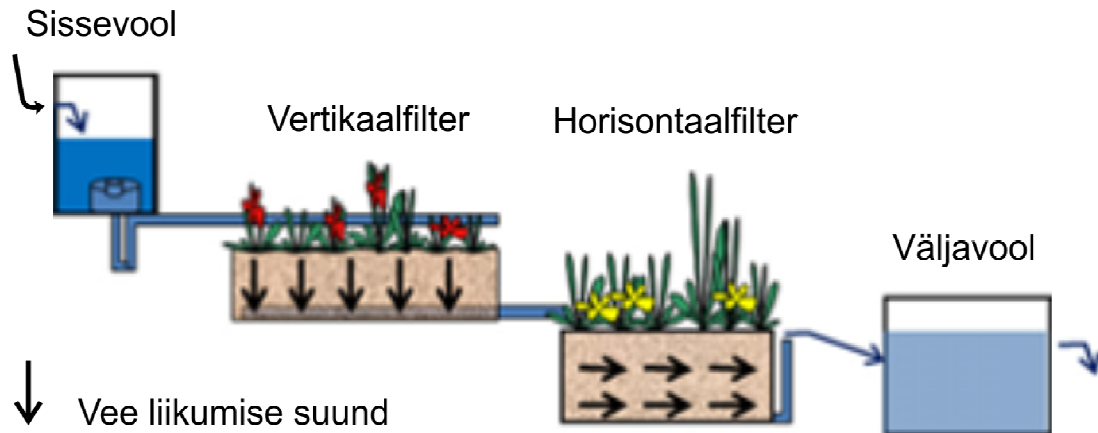
Tehismärgalad jäljendavad looduslike märgalaid (Kadlec & Knight, 1996). Tehismärgalad on reovee puhastamisel efektiivsemad kui looduslikud märgalad, sest tehismärgalad on loodud optimaalseks puhastuseks kindla reoveetüübi jaoks. Tehismärgalade plussideks on vähene ülalpidamiskulu, energiavajadus ja tolerantsus reoveekoguse muutuste korral, samas vajavad need pidevat jälgimist erinevate kliimatingimuste tõttu (Khanijo, i.a). Tehismärgalasi klassifitseeritakse taimestiku, hürdoloogia ja voolu suuna järgi. Voolu suuna järgi jagunevad need maapealse vooluga ja maa-aluse vooluga tehismärgaladeks (Vymazal, 2010).

1.1.1 Maapealse vooluga tehismärgalad

Maapealse vooluga tehismärgalad jäljendavad looduslike märgalaid (näiteks soid), nendes voolab vesi maa pinnal läbi taimede (Kadlec & Knight, 1996). Antud tüüpi märgaladel kasutatakse tihedat taimestikku, mis katab tihtipeale üle 50% märgala pinnast. Taimi tavaliselt ära ei korjata ja surnud taimede risu pakub orgaanilist süsinikku, mida on vaja denitrifikatsiooniks anaeroobse risu sees. Maapealse vooluga märgalad suudavad efektiivselt eemaldada orgaanikat mikroobsel degradatsioonil ja kolloidosakeste settimisel. Tahkeid osakesi eemaldatakse settimisel ja filtratsioonil läbi tiheda taimestiku. Lämmastik eemaldatakse peamiselt nitrifikatsioonil vees ja hiljem denitrifikatsioonil risus. Fosfori eemaldamise efektiivsus on tavaliselt madal, sest vee kontakt pinnase osakestega on piiratud, seega ei toimu fosfori adsorptsiooni ega sadestumist. Pealegi jõuab taimedesse seotud fosfor pärast taime surma ja lagunemist lõpuks vette tagasi (Vymazal, 2010).

1.1.2. Maa-aluse vooluga tehismärgalad

Maa-aluse vooluga tehismärgalades liigub vesi vertikaalselt või horisontaalselt läbi filtermaterjali, mille peal võivad kasvada märgalataimed (Kadlec & Knight, 1996). Sellistes tehismärgalades püsib vesi allpool filtermaterjali kihti (Khanijo, *i.a.*).



Joonis 1. Maa-aluse vooluga tehismärgala skeem (kohandatud Brix et al., 2011 järgi).

Horisontaalselt voolavad maa-alused tehismärgalad koosnevad kruusa või killustiku filterkehadest, mille all on vettpidav ekraan ja filterkehadele on istutatud taimed. Veega küllastunud horisontaalfiltris voolab vesi läbi poorse materjali horisontaalselt kuni jõuab väljavooluni. Reovee puhastamine toimub vähese hapniku juuresolekul, sest lahustunud hapniku hulk veega küllastunud filtris on väike. Saasteained eemaldatakse mikroobsel degradatsioonil, keemiliste ja füüsikaliste protsesside käigus aeroobsetes ja anaeroobsetes tsoonides. Orgaanilisi ühendeid lagundatakse mikroobsel degradatsioonil anaeroobsetes tingimustes. Lämmastikku eemaldatakse peamiselt denitrifikatsioonil. Fosfori eemaldusefekt on üldiselt väike. Fosfori eemaldus horisontaalvoolulises filtersüsteemis on edukas ainult siis, kui kasutatakse kõrge sorptsioonivõimega filtermaterjali. Tahkeid osakesi filtreeritakse ja sadestatakse horisontaalse vooluga tehismärgaladel tänu poorsele materjalile väga efektiivselt. Taimedel on horisontaalse vooluga märgaladel oluline roll, sest taimede juurtele kinnituvad orgaanilist süsinikku lagundavad bakterid, lisaks omastavad taimed toitaineid ja isoleerivad märgala külmade temperatuuride kaitseks (Vymazal, 2010).

Vertikaalse vooluga tehismärgalasi kasutatakse juhul kui teiste reoveepuhastussüsteemide jaoks pole piisavalt vaba ruumi (Prochaska & Zouboulis, 2006). Vett lisatakse suurte hulkade kaupa ja lastakse veel läbi filtri voolata. Järgmine hulk vett lisatakse kui eelmine veekogus on kõik läbi voolanud. Selline vee liikumine läbi poorse keskkonna rikastab reovett hapnikuga.

Sel põhjusel on vertikaalse vooluga tehismärgalad võrreldes horisontaalse vooluga tehismärgaladega palju aeroobsemad ning võimaldavad edukat nitrifikatsiooni protsessi. Sarnaselt horisontaalse vooluga filtersüsteemidele on tahkete osakeste eemaldamise efektiivsus suur.

Vertikaalse ja horisontaalse vooluga tehismärgalasi kombineerides on reovee lõplik puhastusefektiivsus küllaltki suur ja enamasti koosnevadki maa-aluse vooluga tehismärgalad järjestikulisest vertikaalse ja horisontaalse vooluga filtersüsteemist (Vymazal, 2010).

Reovees leiduvate kahjulike ühendite eemaldusefektiivsus tehismärgalal sõltub reovee sisse-, ja väljavoolu kiirusest, hüdraulilisest viibeajast (aeg, mille jooksul reovesi püsib märgalal), hüdraulilisest koormusest (reovee hulk pindalaühiku kohta), sisenevate toitainete hulgest, kliimast (peamiselt temperatuurist), pH-st, hapniku kättesaadavusest ja samuti märgala disainist (Khanijo, i.a).

1.2. Elusorganismid tehismärgaladel

Tehismärgalade ühed kõige tähtsamad ja vajalikumad organismid on bakterid. Need organismid on olulised just reovees olevate keemiliste ühendite assimileerimise tõttu, samuti on nad tavaliselt esimesed organismid, kes koloniseerivad märgala ja hakkavad biodegradeerima tahkeid orgaanilisi aineid (Kadlec & Knight, 1996).

Vetikad on mitmekesised fotosünteesivad bakterid või taimed, kes võivad elada väga erinevates veelistes tingimustes. Paljud vetikaliigid on mikroskoopilised ja neist saab aru ainult pruuni või rohelise „lima“ järgi veealustel substraatidel või üldiselt veekogudes. Vetikate kasv sõltub suurel määral piisavast hulgest süsinikust, mida tavaliselt saadakse lahustunud süsihappegaasist (CO₂). Kui valgust ja toitaineid on piisavalt võivad vetikad tekitada massilisi populatsioone. Peamised vetikaliigid, mis esinevad märgaladel on diatomeed ehk ränivetikad (*Chrysophyta*), rohevetikas (*Chlorophyta*) ja sini-rohevetikas (*Cyanophyta*) (Kadlec & Knight, 1996).

Looduslikel märgaladel esineb palju taimi aga tehismärgaladel saab kasutada ainult selliseid taimi, mis on kohanenud pideva reovee juurdevooluga. Samuti peab toitainete hulk märgalal olema piisav taimede elutegevuseks ja paljunemiseks. Paljud uuringud on näidanud, et taimedega on reoveepuhastus efektiivsem kui ilma taimedeta. Taimede puhul peab kindlasti arvestama sellega, et nende poolt keemiliste ühendite sidumine ja vabanemine mõjutab vee kvaliteeti. Seega on paljudel juhtudel vajalik teatud perioodi järel taimed niita ja märgalalt

eemaldada, välistades sellega taimedesse kogunenud toitainete (N, P) vabanemist tagasi süsteemi (Kadlec & Knight, 1996).

Lisaks esineb reovees patogeene. Patogeenide hulk reovees on väga muutlik, sõltudes reovett tekitavate inimeste ja loomade tervisest (Kadlec & Knight, 1996). Patogeene eemaldatakse tehismärgadel päiksekiirguse abil, sedimentatsioonil ja adsorptsioonil (Khanijo, i.a.). Tehismärgalad on patogeenide eemaldamisel vähemalt sama efektiivsed kui teised reoveepuhastuse meetodid (Kadlec & Knight, 1996).

1.3. Lämmastik, fosfor jt ühendid märgalal

Lämmastik ja fosfor on peamised reovees leiduvad toitained. Fosfor on mikroorganismide kasvuks limiteeriv element tavaliselt magedas vees, lämmastik aga on limiteerivaks elemendiks soolases vees. Liigse lämmastiku ja fosfori sattumine looduslikesse veekogudesse haju- või punktreostusallikatest põhjustab nimetatud toitainete kerge kättesaadavuse tõttu mikroorganismide vohamist, mille tulemuseks on suurenenud hapniku tarbimine veekogus. Osadel juhtudel võib veekogus lahustunud hapniku kontsentratsioon langeda nullilähedaseks (Helness, 2007). Sellised hapnikuvaesed tingimused põhjustavad teiste veorganismide (nt kalade) surma (Kadlec & Knight, 1996).

1.3.1. Lämmastik

Lämmastiku tähtsaimad anorgaanilised vormid märgaladel on ammoonium (NH_4^+), nitraat (NO_3), lämmastikoksiid (NO) ja elementaarne lämmastik (N_2). Orgaanilistes vormides esineb lämmastik märgaladel peamiselt aminohapete või amiinidena (Kadlec & Knight, 1996). Märgalades algab lämmastiku eemaldamise protsess nitrifikatsiooniga, millele järgneb denitrifikatsioon (Khanijo, i.a.). Nitrifikatsiooni käigus muutub ammoonium nitraadiks, samas kui denitrifikatsiooni käigus muundatakse nitraat elementaarseks lämmastikuks (N_2), dilämmastikoksiidiks (N_2O) või lämmastikoksiidiks (NO). Nitrifikatsioon toimub hapniku juuresolekul, samal ajal kui denitrifikatsioon toimub hapnikuvabades tingimustes (Kadlec & Knight, 1996). Lämmastiku eemaldusefektiivsus jätab tehismärgalades tihti soovida, sest ühte tüüpi märgalal ei toimu samal ajal nii nitrifikatsiooni kui ka denitrifikatsiooni. Erinevat tüüpi märgalade kombineeritud süsteemis toimub tõhus lämmastiku eemaldamine (Vymazal, 2010).

1.3.2. Fosfor

Fosfor on elusorganismide kasvuks ja paljunemiseks limiteeriv element, seega mõjutab fosfori sisaldus tehismärgalasi suurel määral. Tavaliselt sisaldab reovesi liigselt toitaineid,

sealhulgas ka fosforit. Peamised fosforiühendid tehismärgala keskkonnas on fosfaatne fosfor (ortofosfor), tahke mineraalne fosfor ja tahke orgaaniline fosfor. Lahustunud fosfor kasutatakse taimede poolt ning muudetakse kudede fosforiks. Samas sorbeeritakse seda tüüpi fosforit ka märgala/filtersüsteemide pinnasesse või setetesse. Taimejäänuste lagunemisel võib orgaaniline stuktuurne fosfor vabaneda tagasi vette lahustuva fosforina. Mittelahustuv fosfor sadeneb soodsatel tingimustel tehismärgala pinnases, kuid võib ka uuesti tagasi lahusesse minna tasakaalutingimuste muutudes (Kadlec & Knight, 1996).

1.3.3. Raskmetallid

Reovees leidub samuti raskmetalle, mitmed neist nagu hõbe, kaadmium, vask, elavhõbe, plii, arseen võivad olla elusorganismidele mürgised. Raskmetallid bioakuuleeruvad organismides (nt. elavhõbe), mis saab toiduahela tipus olevatele organismidele tihti saatuslikuks. Paljud raskmetallid on mobiilsed ja liiguvad tehismärgaladelt kergelt ümbritsevasse loodusesse, seega tuleks raskmetallidest enne heitvee loodusesse laskmist vabaneda. Raskmetalle saab eemaldada kolmel viisil: 1) sidumine pinnasesse või setetesse, 2) sadestumine sooladena, 3) omastamine organismide poolt. Märgalad on küllaltki efektiivsed raskmetallide eemaldajad, peamiselt setetesse sidumise kaudu. Kuid pinnas võib raskmetallidega küllastuda, seega oleks vaja enne märgalasse juhtimist vesi piisavalt puhastada, et see ei muutuks elusloodusele ohtlikuks (Kadlec & Knight, 1996).

1.3.5. Orgaaniline aine

Tehismärgaladesse satub reoveega suurel hulgal süsinikku. Seda süsiniku hulka mõõdetakse enamasti BHT-na (biokeemiline hapnikutarve). BHT näitab hapniku hulka, mida tarbivad mikroorganismid oksüdeerides orgaanilist ainet. Seega, mida suurem BHT, seda kõrgem orgaanilise aine sisaldus reovees. Enamus märgalasi disainitakse juba nii, et väljavoolus oleks BHT looduslikul tasemel, st. orgaanilise aine hulk lubatud piirides (Kadlec & Knight, 1996).

1.4. Ummistumine tehismärgaladel ja biokile

Filtermaterjali ummistumine on üks suuremaid probleeme tehismärgalade toimimises. Ummistumine on keeruline protsess ja selle toimumise viis pole siiani täiesti selge (Zhao et al., 2010). Ummistumisprotsessi mõistmist raskendavad erinevused reoveetüüpide koostises ja filtermaterjali omadustes, nt. poorisuuruses. Ummistumise tagajärjel muutub filtermaterjali poori-geomeetria ja väheneb efektiivpoorsus. Efektiivpoorsuse vähenemine põhjustab vastupanu suurenemist vee voolamisele läbi filtermaterjali pooride, seeläbi väheneb ka pooride veejuhtivus (Brovelli et al., 2009). Üldiselt tekib suure poorsusega filtermaterjalis

ummistus aeglasemalt kui väikse poorsuurusega filtermaterjalis (Suliman et al., 2006). Samas Kim et al. (2010) uuringute järgi omab ummistumine teatud tingimustel ka positiivset mõju reoveepuhastusele, pikendades reovee viibeaega tehismärgalal ja seega parandab reovee puhastamiseefektiivust. Teisalt võib filtersubstraadi ummistumine tehismärgaladel tuua kaasa püsiva üleujutuse, mis omakorda põhjustab anaeroobseid tingimusi tehismärgalas ja vähendab reoainete eemaldamise efektiivsust (Zhao et al., 2010). Lisaks kaasneb üleujutusega märgaladel vee roiskumine ja teatud regioonides tekitatakse sellega moskiitodele soodne keskkond (Turon et al., 2009).

Bioloogiline ummistumine toimub pooride sulgemisel biomassi poolt (Thullner, 2010). Biomass esineb poorses materjalis kahes vormis: immobiilselt, olles biokilena kinnitunud substraadile või siis mobiilsena liikudes poorivees. Biomassi kinnitumine poorse materjali pindadele toimub sadestumise või settimise kaudu (Brovelli et al., 2009). Tahkete osakeste või mobiilse biomassi sadestumine maa-alustes märgalades võib viia ummistumiseni, eriti tehismärgala filtersüsteemide algusosas. Poore ummistavatest tahketest osakestest võib tehismärgalal suure osa moodustada akumulunud orgaaniline aine. Kadlec & Knight (1996) väitel on tahkete orgaaniliste osakeste koguhulk nõrgalt seotud märgala toitainete koormusega, sest enamuse tahkest orgaanilisest ainest annavad märgalataimed. Samal seisukohal on ka Caselles-Osario et al. (2007), kes leidsid, et tahkete orgaaniliste osakeste hulk ummistumise tekkimisel oli suurem kui sissevoolu reovees olevate tahkete orgaaniliste osakeste arv. Seega on osa orgaanilistest osakestest pärit märgalataimedest. Tahke orgaanilise aine produktsiooni kõrval esineb taimedel ummistumise vältimisel ka positiivne roll, Zhao et al. (2010) arvates takistavad taimed pooriruumi vähenemist. Kadlec & Knight, (1996) väidavad aga, et juurte kasvamine hoopis vähendab pooriruumi maa-alustes märgalades. Turon et al. (2009) selgitab mõlemat väidet järgmiselt: juured ja risosoomid vähendavad substraadi algset pooriruumi ja maatriksi hüdraulilist mahtuvust. Hiljem aga juurte kasvamine ja peale seda juurte mikroobne degradatsioon tekitavad uue sekundaarse poorsuse.

Biokile mõistet kasutatakse kirjeldamaks mikroobset konsortsiumi, mis immobiliseerituna tahkel pinnal asub kiulises, hüdraatunud rakuvälisest polümeersest ainest koosnevas maatriksis (Kapellos et al., 2007). Selline maatriks koosneb peamiselt elavatest või surnud bakterite rakkudest ning rakupurust. Biokilest põhjustatud ummistus tekib peamiselt rakuvälise maatriksi tagajärjel, sest seal on enamik ummistust põhjustavast biomassist. Ehk ainult bakterid ei suudaks oma väikse massi tõttu ummistust põhjustada (Thullner, 2010). Kapellos et al. (2007) väidavad, et biomassi agregaadid vähendavad läbitavust suuremal

määral kui pidevad ja ühtsed biokiled. Biokiled katavad pooriseinu, kuid biomassi agregaadid täidavad nende arvates kogu poori. Sama väidab Zhao et al. (2010), kelle uuringud näitavad, et tahke orgaanilise aine osakesed (tärglis) ummistavad pooriruumi kiiremini, siiski põhjustab biokile kasv substraadi pooride sees märkimisväärset efektiivpoorsuse vähenemist, eriti toitaineterikka orgaanilise reovee puhul.

Biokile tekkimine terade pinnale on füüsikaliste, keemiliste ja bioloogiliste protsesside tulemus. Looduses esineb mitmeid baktereid, mis on võimelised kinnituma, kasvama ja lõpuks moodustama biokilesid tahketele pindadele, tingimusel, et keskkond on sobiv (piisavalt toitaineid ja sobiv voolutugevus). Tehismärgaladel kasutatav poorne filtermaterjal on sobiv keskkond biokile tekkeks sel põhjusel, et sel on suur eripind. Samuti leidub reovees palju toitaineid ja reovee voolukiirused tehismärgalas pole suured (Kapellos et al., 2007).

Tahkele materjalile kinnitunud bakterid kohanevad keskkonnatingimustega ja kui vaja muudavad oma genotüüpi (geene) ja fenotüüpi (suurust ja kuju). Sobivate tingimuste korral bakterid kasvavad ja levivad, kasutades selleks reovees olevaid toitaineid (Kapellos et al., 2007). Peamiselt on mikroorganismide kasvuks vajalik lahustunud süsiniku allikas ja palju toitaineid, millest tähtsaim on lämmastik (Thullner, 2010). Bakterid sünteesivad elutegevuse käigus makromolekule (polüsahhariide ja proteiine) ja moodustavad nendest välise polümeersest ainest koosneva maatriksi, mis aitab rakku tugevadada, kaitsta ning toitaineid säilitada (Kapellos et al., 2007). Sellise välise maatriksi abil suudavad bakterid liita erinevaid biokilesi ja kinnitada tahketele pindadele (Ragusa et al., 2004). Biokile kasvu takistab toitainete vähesus või suur veesurve. Veesurve põhjustab biokile osalist erosiooni või täielikku eemaldamist (Kapellos et al., 2007). Samuti hävitab biokilet filtermaterjali kuivamine, mille tagajärjel biokile koorub substraadilt lahti. Poorse materjali ummistumise tagajärjel liiguvad toitained ja süsinikuallikas vees ummistunud tsoonist mööda äärte poole, see on koht, kus biomass saab edasi kasvada. Toitainete puuduse tõttu ummistunud tsoonis peatub biomassi juurdekasv ja biokile hakkab lagunema, biomassi kadumise tõttu ummistus kaob ja veejuhtivus suureneb. Lisaks on biokile kasv iseennast piirav, kuna väheneb vaba ruum, kuhu uus biokile saaks tekkida (Brovelli et al., 2009).

Zhao et al. (2010) järgi mõjutab temperatuur suurel määral ummistumise teket, kõrgemal temperatuuril on bioloogiline aktiivsus suurem, seega biomass kasvab kiiremini. Samas kõrgemal temperatuuril ka lagundatakse orgaanika bakterite poolt kiiremini

Kõige kiirem biokile kasv ja kõige tihedama biokilega piirkond on märgalas reovee sissevoolu juures (Ragusa et al., 2004; Zhao et al., 2010). See on seotud suurema toitainete hulga ja suurema orgaanilise süsiniku sissekandega selle tsooni. Suure hulga biomassi jaoks vajalik süsinik peaks olema kergelt lagundatav nagu glükoos. Kergelt lagundatava süsiniku kõrged kontsentratsioonid soodustavad ummistuse tekkimist (Thullner, 2010).

1.5. Põlevkivituhasete filtermaterjalina, päritolu ja koostis

Eestis kasutatakse põlevkivist elektrienergia tootmist selle termilist töötlemist (põletamist) (Laja, 2005). Põlevkivi põletamisel jääb järgi aga väga suurtes kogustes tuhka, ligemale 50%. Viimastel aastatel on põlevkivi põletamisel tekitatud 5–7 miljonit tonni põlevkivituhka aastas ja umbes 95% sellest ladustatakse jäägina elektriijaamade kõrval asuvatele tuhaplatoodele. Kokku on alates 1950-ndatest aastatest, mil põlevkivist mastaapselt elektrienergiat tootma hakati, tuhaplatoodele paigutatud üle 300 miljoni tonni tuhaprodukte (Pihu et al., 2012).

Eesti põlevkivi on väga kaltsiumirikas (keskmine kaltsiidi ja dolomiidi sisaldus 40–60%) (Vohla et al., 2011). Põletamise järgselt leidub tuhas palju vaba lupja (CaO), anhüdriiti (CaSO₄), sekundaarseid Ca(Mg)-silikaatseid mineraale ja amorfset Al-Si klaasi faasi. Põlevkivi põletamisel tekkiva tuha transport ja ladustamine tuhaplatoodele toimub hüdrauliliselt veega (Pihu et al., 2012). Põlevkivituha ladustamisel tuhaplatoodele tekib hüdratiseerunud põlevkivituhk. Hüdratiseerumise käigus toimuvad põlevkivituha koostises muutused, tekivad kaltsiumi faasid nagu portlandiit (Ca(OH)₂), kaltsiit (CaCO₃), vateriit (μ-CaCO₃), ettringiit (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O) (Mõtlep, 2010).

Tuhaplatoode pH on väga aluseline tänu suurele hulgale portlandiidile ja ettringiidile põlevkivituhas, seega ka keskkonnaohtlik. Praegusel hetkel on põlevkivituha kasutamine limiteeritud. Taaskasutatakse umbes 5% toodetavast põlevkivituhast, peamiselt ehitusmaterjalide tootmises (portlandtsement, gaas-betoon), pinnaste stabiliseerimisel ja põllumajanduses happeliste muldade neutraliseerimisel (Pihu et al., 2012).

1.5.1. Fosfori aktiivfiltratsioon tuhasetega

Tehismärgaladel toimub fosfori eemaldamine reoveest tänu: 1) taimede poolt omastamisele 2) pinnasesse kuhjumisele 3) mikroobsele immobilisatsioonile 4) filtermaterjali poolt kinnipidamisele ja vees settimisele. Nendest eemaldusviisidest võib suurimat rolli mängida filtermaterjal ja see allub ka kõige rohkem kontrollile (Prochaska ja Zouboulis, 2006).

Fosfori immobilisatsioon kaltsiumfosfaati on efektiivne viis kuidas kontrollida liigse fosfori hulka reovees. Aktiivfiltratsiooni protsess seisneb fosfaadi immobilisatsioonil rasklahustuvatesse vormidesse. Lahustunud Ca^{2+} seob reovees PO_4^{3-} ioone sadestudes välja kaltsiumfosfaadina. Aktiivfiltratsioon põhineb keemilistel reaktsioonidel, mille efektiivsus sõltub lahuse ioontugevusest, kaltsiumi ja teiste konkureerivate ionide aktiivusest ning fosfori vormist ja aktiivusest. Stabiilsete kaltsiumfosfaatide sadestamiseks on vaja poorivee küllastumist kaltsiumi ja fosfori poolt. Potentsiaalsed materjalid aktiivseks fosfori filtratsiooniks on kõrge kaltsiumi sisaldusega materjalid, milles kaltsium esineb reaktiivse kaltsiumoksiidi vormis (Kõiv et al., 2010).

Fosfori eemalduseks märgaladel saab kasutada nii mittehüdratiseerunud kui ka hüdratiseerunud põlevkivituhka (Liira, 2012). Hüdratiseerunud põlevkivituhhal on kõrge fosfori sidumise potentsiaal, sest see on poorne, kõrge pH-ga ja sisaldab palju reaktiivseid kaltsiumi mineraale, millest tähtsamad on ettringiit ja portlandiit (Vohla, 2011; Liira, 2012). Ettringiit ja portlandiit kontrollivad põlevkivituhas fosfori eemaldamist, pakkudes poorivette reaktiivseid Ca-ioone ja kaltsiumi ning teisi stabiilseid tuumasi, mis on Ca-fosfaadi nukleatsiooni substraadiks (Kaasik et al., 2008). Fosfori lahusega kokkupuutudes toimub hüdratiseerunud põlevkivituhas ettringiidi ja portlandiidi täielik lahustumine, mille tulemusena sadestuvad kaltsiumkarbonaadi ja kaltsiumfosfaadi faasid (Vohla, 2011). Pärast ettringiidi ja portlandiidi kadumist kontrollivad fosfori eemaldust kaltsiidi ja vateriidi faasid (Kaasik et al., 2008). Fosfori sidumine põlevkivituhasettesse sõltub tugevalt filtersüsteemi hüdraulilisest koormusest. Väike hüdrauliline koormus ja reovee pikk viibeaeg märgalas parandavad kontakti substraadi ja reovee vahel, seega suureneb ka fosfori eemaldamise efektiivsus (Khanjo i.a.; Liira, 2012). Lisaks on katsed hüdratiseerunud põlevkivituhaga näidanud fosfori eemaldusefektiivuse sõltuvust fosfori sissevoolu kontsentratsioonist. Madalatel kontsentratsioonidel (alla 0,2 mg/L) oli eemaldusefektiivus väike, suurenedes järsult kontsentratsioonide juures 0,5 mg/L. Katse tulemustena nähti küllaltki häid fosfori sidumise tulemusi, hüdratiseerunud tuhasette kogu P sidumisvõime küündis 65 mg Pg^{-1} -ni (Kaasik et al., 2008). Fosfori eemaldamist võib takistada biokile teke, mis kinnitub filtermaterjali osakestele ja seeläbi vähendab kontaktipinda reovee ja filtermaterjali vahel.

2. Materjal ja meetodid

2.1. Filtermaterjal

Töös uuritud filtermaterjali proovid pärinevad Kuno Kasaku poolt läbi viidud Nõo tehismärgala horisontaalse vooluga filtersüsteemist fosfori ärastuse ja filterkeha poolt emiteeritavate gaaside analüüsi katsest. Katsesüsteemi ülesehitus sisaldas viit erineva filtermaterjali suhtega paralleeli (Joonis 2a). Ühes paralleelis kasutati filtermaterjalina vaid hüdratiseeritud põlevkivituhka, kolmes paralleelis turvas-tuhk suhtega 5:1, 2:1 ja 1:1 ning ühes paralleelis vaid turvast. Reovesi pumbati biopuhasti mehaanilise eelpuhasti järgselt tehismärgalasüsteemi. Enne horisontaalset filtrit läbis vesi veel septiku ja vertikaalfiltri. Katse viidi läbi avatud tingimustes ja kestis 2011. aasta novembrist kuni 2012. aasta oktoobrini.

Proovid olid võetud tuhafiltrite pinnalt, kus vetikate kasv oli visuaalselt kõige suurem (Joonis 2b) ning 10 cm sügavuselt, kus tuhaosakestel rohelist vetikakihti enam peal ei olnud. Kokku uuriti 7 proovi. Lisaks uuriti reoveega töötlemata tuhaosakete mineraloogilise koostise muutuste selgitamiseks enne ja pärast reoveega töötlemist ning tuhaosakese pinnamorfoloogia algoleku fikseerimiseks.



Joonis 2. Nõo tehismärgala filtersüsteemide ülesehitus 5 paralleelkatsena (a) ja vetikatega kaetud tuhaosakesed tuhafiltri pinnal (b) (foto: K. Kasak).

2.2. Mineraalse koostise XRD uuringud

Materjali poolkvantitatiivse mineraalse koostise uuringuteks kasutatud filtermaterjali proovid loputati vetikate, taime-, ja teiste lahtiste osakeste eemaldamiseks destilleeritud veega, seejärel kuivatati 70 °C juures 48 tundi. Põlevkivituha preparaate tegemiseks peenestati proovid uhmerdades <5 µm suuruseks pulbriks. Proovid homogeniseeriti segamisega. Peenestatud ja homogeniseeritud põlevkivituhast valmistati Fe-alustele pulberpreparaadid.

Preparaate uuriti Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas difraktomeetriga Bruker D8 Advance, kasutades Ni-filtreeritud CuK α kiirgust. Difraktogrammide mõõtevahemik ulatus 3–72° 2 θ sammuga 0,02 °2 θ ja loendusajaga 1 sekund.

Pulberpreparaatide difraktogrammide analüüsis R. Mõtsep Rietveld põhise SIROQUANT-3™ koodiga (Taylor, 1991). Programmis tehtavad operatsioonid mõõdetud ja modelleeritava difraktogrammi lähendamiseks sisaldavad individuaalsete mineraalsete faaside võreparameetrite, refleksi poollaiuse, null-punkti jt. parameetrite muutmist, vastavalt operaatori instruktsioonidele kuni maksimaalse kattumiseni mõõdetud ja modelleeritud profiili vahel. Mineraalide kaaluprotsendid arvutati protsessi igas etapis koos iga faasi absoluutse veega ja lähenduse sobivusega (χ^2 väärtus) vaadeldava ja arvutatud profiili vahel.

2.3. Skaneeriv elektronmikroskoopia – SEM

SEM uuringuteks kasutatud proovid kuivatati 70 °C juures 24 tundi. Kuivatatud proovide hulgast kaeti neli proovi elektronjuhtivuse suurendamiseks 15 nm paksuse plaatina kihiga. Kolm proovi jäeti katmata. SEM uuringutel kasutati TÜ geoloogia osakonna mikroanalüüsilabori elektronmikroskoopi Zeiss EVO15, kaetud proove uuriti kõrgvaakumis ja katmata proove madalvaakumis. Pildi saamiseks kasutati tagasihajuvate elektronide (*backscatter* – BSD) ja sekundaarelektronide (*secondary electron* – SE) detektoreid. Huvipakkuvate piirkondade keemilise koostise määramiseks ja kaardistamiseks kasutati energiadispersiivset analüsaatorit (EDS Oxford Instruments X-Max 80 mm²).

2.4. Valgusmikroskoop

Proovidest piltide saamiseks väikeste suurenduste juures kasutati Leica M205 A valgusmikroskoopi. Vastavate piltide järgi tehti biokilega kaetud kohtadest joonised, mis hõlbustasid biokile leidmist SEM uuringutel.

2.5. Termin biokile kasutamine

Traditsiooniliselt peetakse biokile all silmas bakterite massi ja nende poolt produtseeritud rakuvälist polümeerset ainet. Kuid biokile on laialdase kasutusega termin, mille alla kuulub igasugune mikroorganismide kooslus, sh. vetikad, kus organismid kinnituvad mingile substraadile (Karatan & Watnick, 2009). Selles töös käsitletakse vetikaid ja biokile ühtse orgaanilise kattena ning ei tehta neil kahel vahet. Valdavalt kasutati töös ühtse terminina väljendit – biokile. Küll aga käsitletakse eraldi ränivetikaid.

3. Tulemused

3.1. Muutused filtermaterjali mineraalses koostises.

Nõo tehismärgala horisontaalfiltris kasutatud hüdratiseerunud põlevkivituha (HPT) filtermaterjali mineraloogiline koostis enne (algtuhk) ja pärast reoveega töötlemist (10 cm sügavuselt ja tuhafiltri pealt) on toodud Tabelis 1.

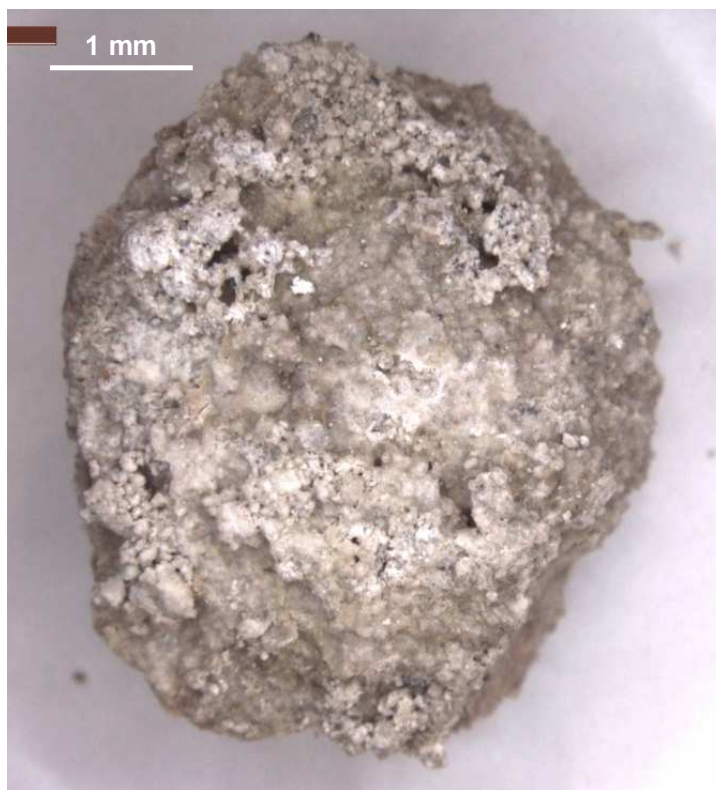
Tabel 1. Uuritud proovide mineraalne koostis, massiprotsentides. HPT algtuhk — hüdratiseerunud põlevkivituhk, reoveega töötlemata. HPT 10 cm sügavuselt — filtri pinnast 10 cm sügavuselt võetud filtermaterjal. HPT filtri pealt — filtri pinnalt, biokilega kaetud tuhasete.

	Kvarts	Kaltsiit	Portlandiit	Melliit	β -C2S, beliit	Merviniit	Hematiit	Magnetiit	Periklaas	Adulaar	Wollastoniit	Jarosiit	Hanebahiit	Nordstradiit	Hüdrokalumiit	Ettringiit	Katoit
HPT Algtuhk	9,2	19,9	7,4	11,6	10,2	4,8	1,7		3,2	3,4	8,1				0,7	20	
HPT 10 cm sügavuselt	4,5	38,3		15,5	6,8	4,5	0,8	1,8	3	3,6	5,1	3,3	1,7	1,1	4,3		4,9
HPT filtri pealt	3,2	63		11,9	2,5	2	0,9	1,9	1,4	1,9	3,8	2,2	1,2			2,1	0,8

Kõige tähelepanuväärivamaks muutuseks algtuha ja reoveega töödeldud tuha vahel on kaltsiidi sisalduse tõus 20%-lt enam kui 60%-ni. Samal ajal sisuliselt kaob uuritud proovides Ca-Al-sulfaat-hüdraat – ettringiit, mille osakaal väheneb 20%-lt 2%-ni, kusjuures filtri 10 cm sügavuselt võetud proov ei näita üldse ettringiidi esinemist. Üsna tähelepanuväärne sisalduse langus toimub ka beliidi ehk β -dikaltsiumsilikaadi sisaldusega. Samuti kaob reoveega töödeldud proovidest portlandiit (Ca-hüdroksiid). Ülejäänud mineraalide osakaal eri proovides olulisel määral ei muutu.

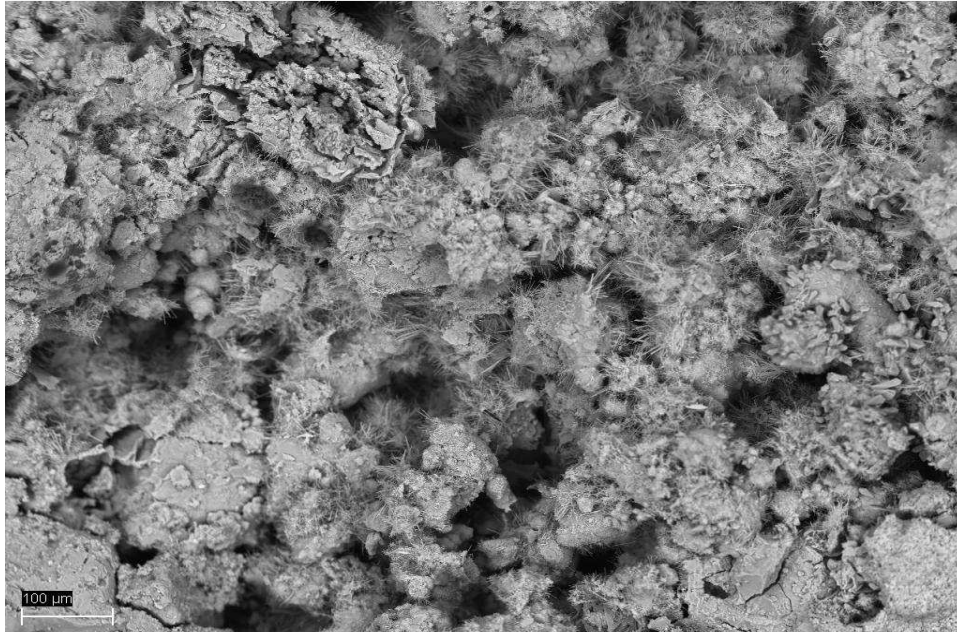
3.2. SEM uuringud

SEM uuringuteks valitud proovid olid kõik vähemal või rohkemal määral kaetud selgelt eristatava biokile kihiga. Joonisel 3 on toodud valgusmikroskoobi pilt ühest SEM uuringutesse valitud filtri pinnalt kogutud proovist. Rohekas-kollane biokile kiht katab suures osas kogu proovitüki pindmist kihti, kuigi paksem tundub biokile olevat proovi lohkudes.



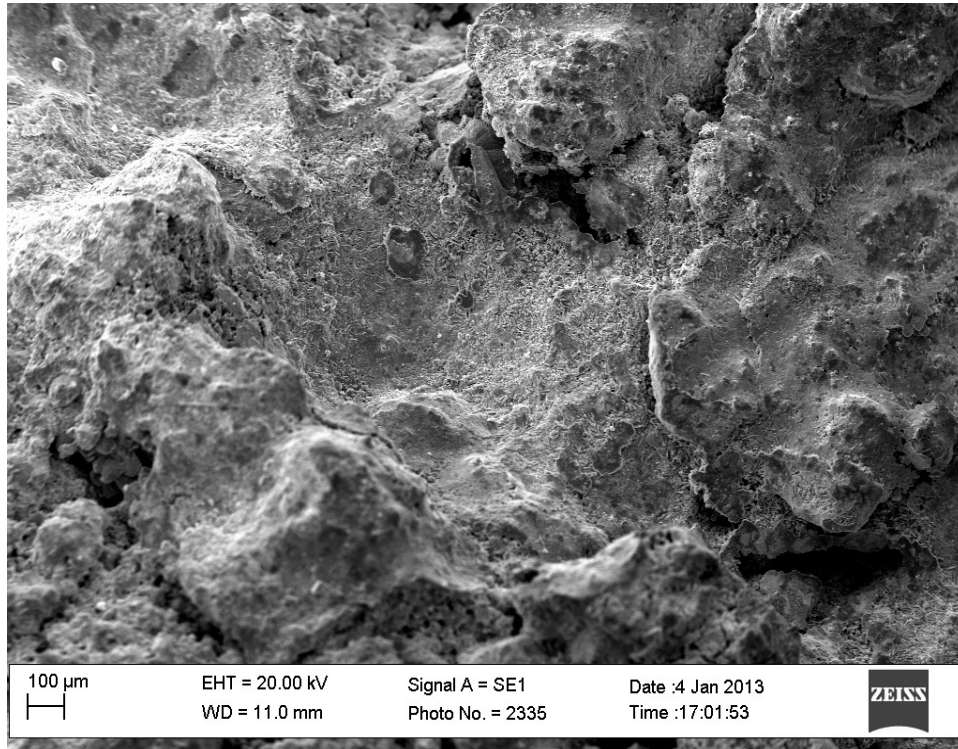
Joonis 3. SEM uuringutesse valitud proov, mis on visuaalselt vaadates kaetud heleroheka kileja moodustisega.

Suurematel suurendustel elektronmikroskoobi all ilmneb, et fosfori eemalduseks kasutatav hüdratiseerunud põlevkivituhk on ebatasase pinnaga poorne agregaat, mille poorsus ulatub 40–45%-ni (R. Mõtlep publitseerimata andmed). HPT algproovi pinnal leidub erineva kujuga diskreetseid mineraale, eriti ettringiiti, mis moodustab eelkõige poori seintel massiliselt nõeljaid või prismalisi kristalliite (Joonis 4). Materjali poorid paistavad olevat selgelt avatud, kui ettringiidi kristallide sissekasved välja arvata.

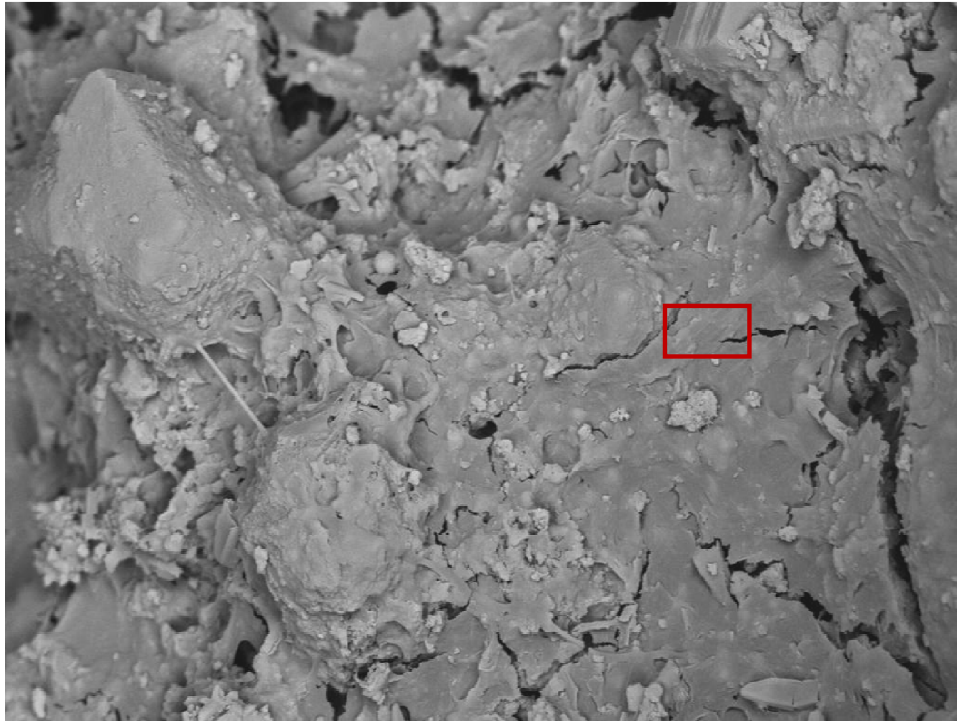


Joonis 4. Hüdratiseerunud põlevkivituhasete enne töötlemist reoveega Nõo tehismärgalapuhastis. Tuhaosakese pind on väga poorne. Fosfori eemalduses peamine reaktiivse kaltsiumi allikas – ettringiiti esineb antud joonisel nõeljate kristallitidena nii tuhaosakese pinnal kui ka pooride seintel.

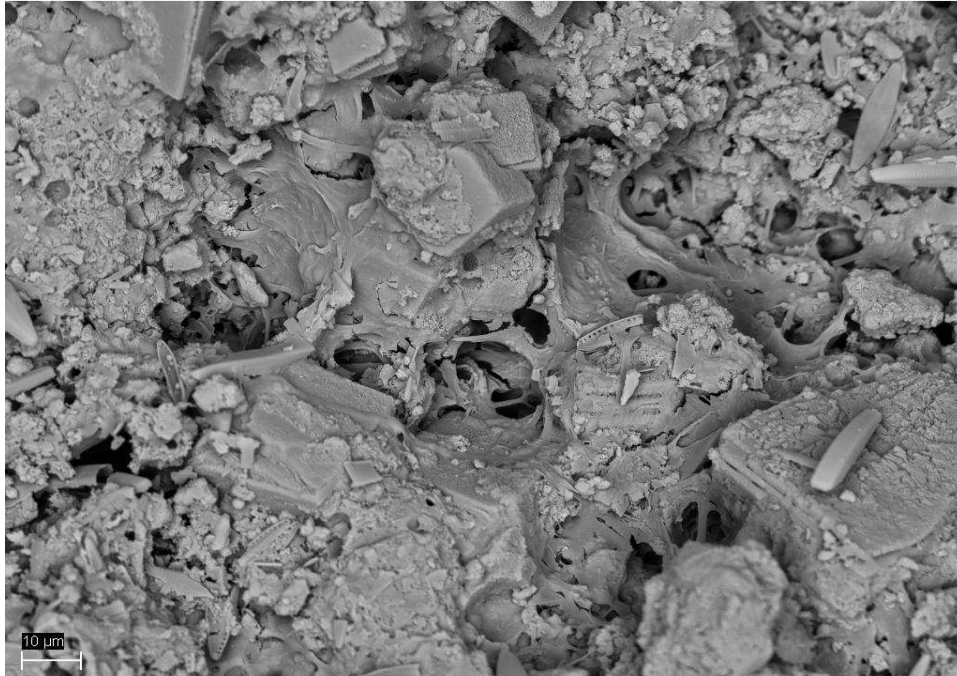
Filtermaterjali pind erineb pärast aastapikkust töötlust reoveega selgelt algsest hüdraatunud tuhast. Joonisel 5, mis kujutab reoveega töödeldud filtermaterjali pinda, on võrreldes joonisega 4 pinnamorfoloogia pooride mõttes oluliselt suletum. Filtri pinnakihist pärit roheka kilega kaetud filtermaterjalile on tekkinud mineraalsed koorikud ja biokile kiht, mis esinevad läbisegi, viidates samaaegsele tekkimisele. Biokile on kujult amorfne kilejas moodustis, mis kasvab ja ümbritseb substraadi terasid ja agregate. Tihtipeale on näha, kuidas võrkja või kuivades pragunenud biokile alt paistab tuhaosakese poorse pinna sügavamad sopistused (Joonis 6 ja 7). Kohati on äratuntav ka vetika niitjad/lintjad moodustised tuhaosakeste ümber (Joonis 8). Joonisel 9 on näide biokilest 10 cm sügavuselt pärit filtermaterjalil, kusjuures sellelt sügavuselt pärit proovid ei olnud kaetud roheka kihiga, siiski näitab SEM pilt samasuguse morfoloogiaga biokilet kui filtri pinnalt pärit proovidel leiduv biokile



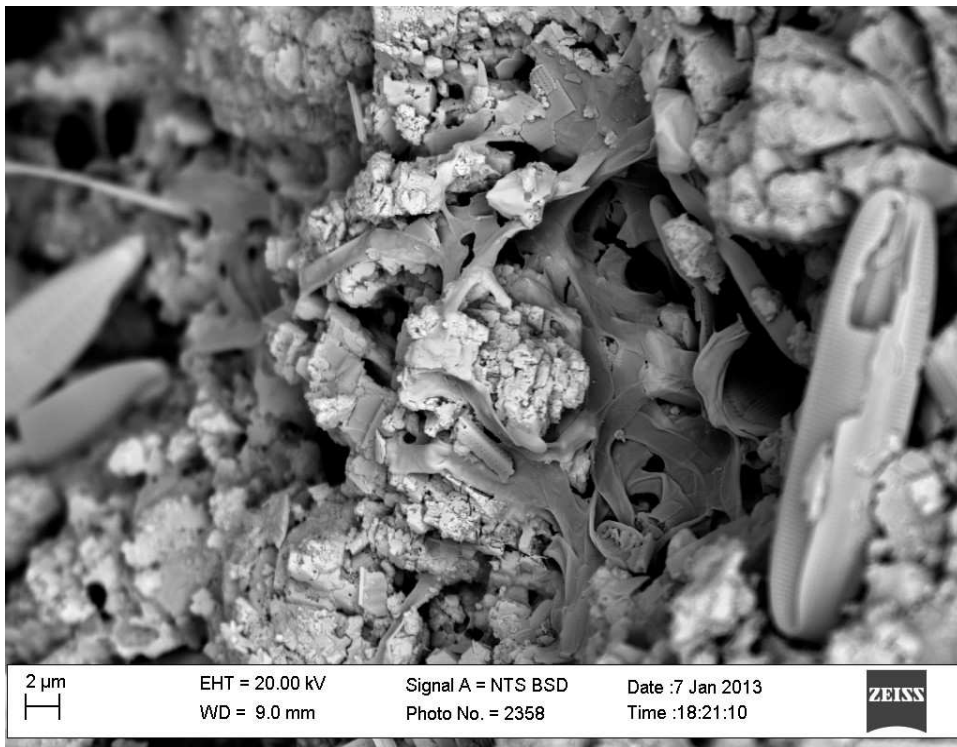
Joonis 5. Ülevaade reoveega töödeldud filtermaterjali pinnast. Võrreldes (vt. joonis 4) algmaterjaliga on selgelt näha pinna nõ suletum morfoloogia (koorikuga).



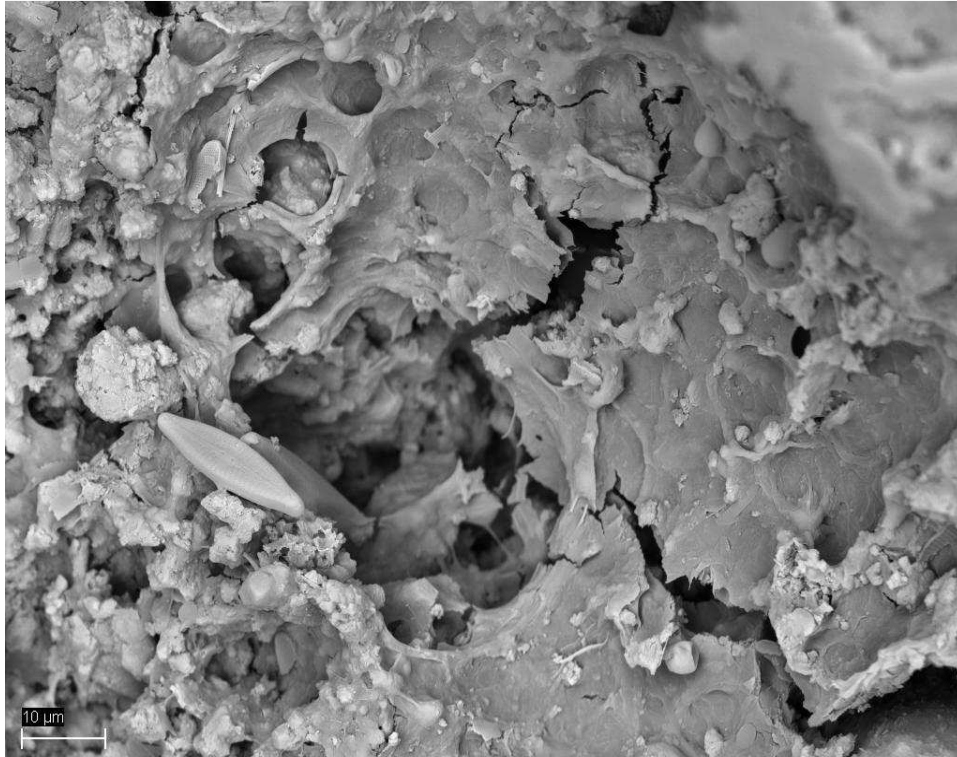
Joonis 6. Proovi kuivatades lõhenenud biokile. Punase kastiga markeeritud piirkonna keemilise analüüsi (EDS) tulemused näitavad Ca - 41,5% , 31% - C, 18,5% - O, teised < 10%.



Joonis 7. Tuhaosakese poorisopistuse peale kasvanud biokile koos üksikute ränivetikate kestadega.

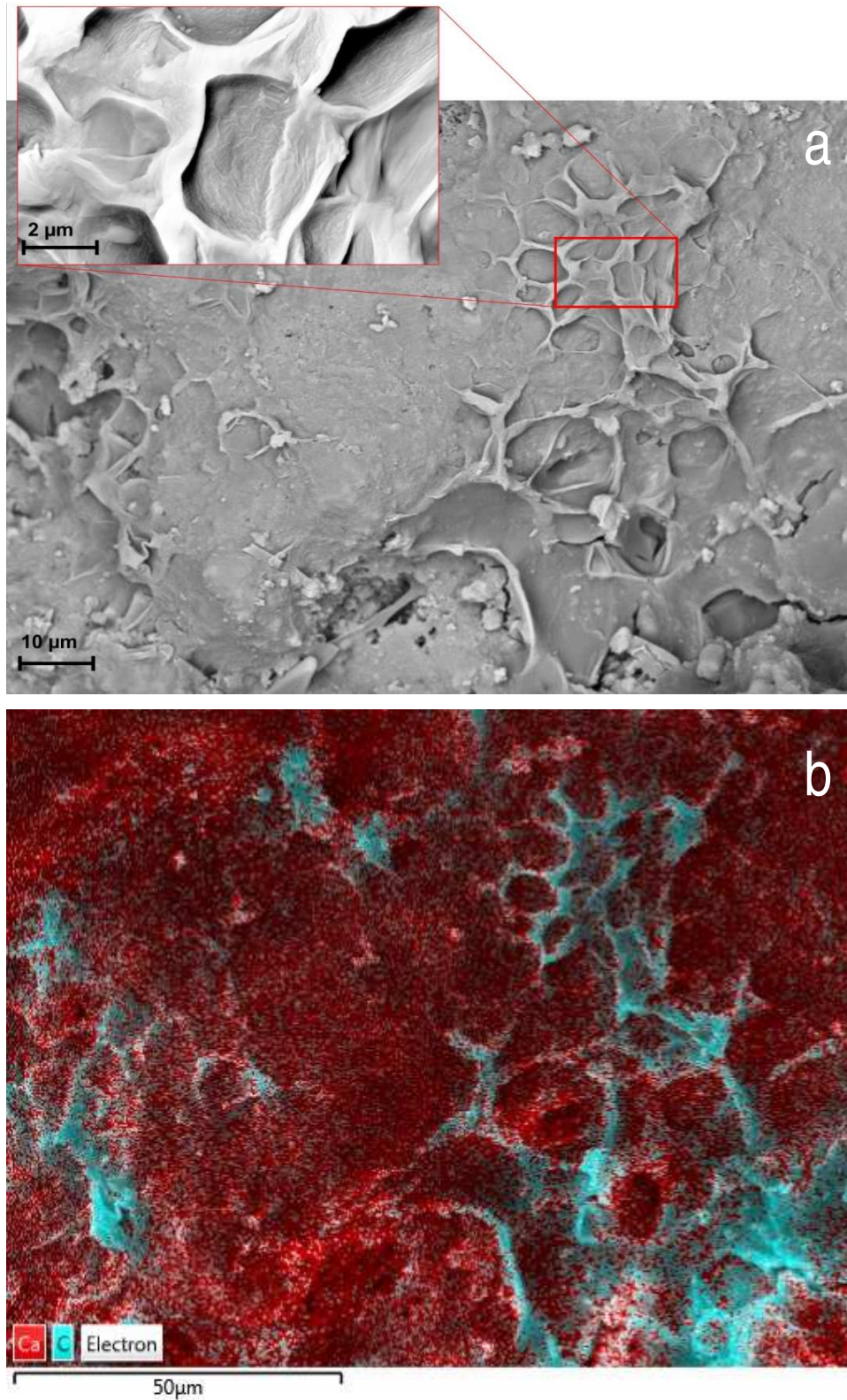


Joonis 8. Rohevetika lintjas moodustis filtermaterjalil.



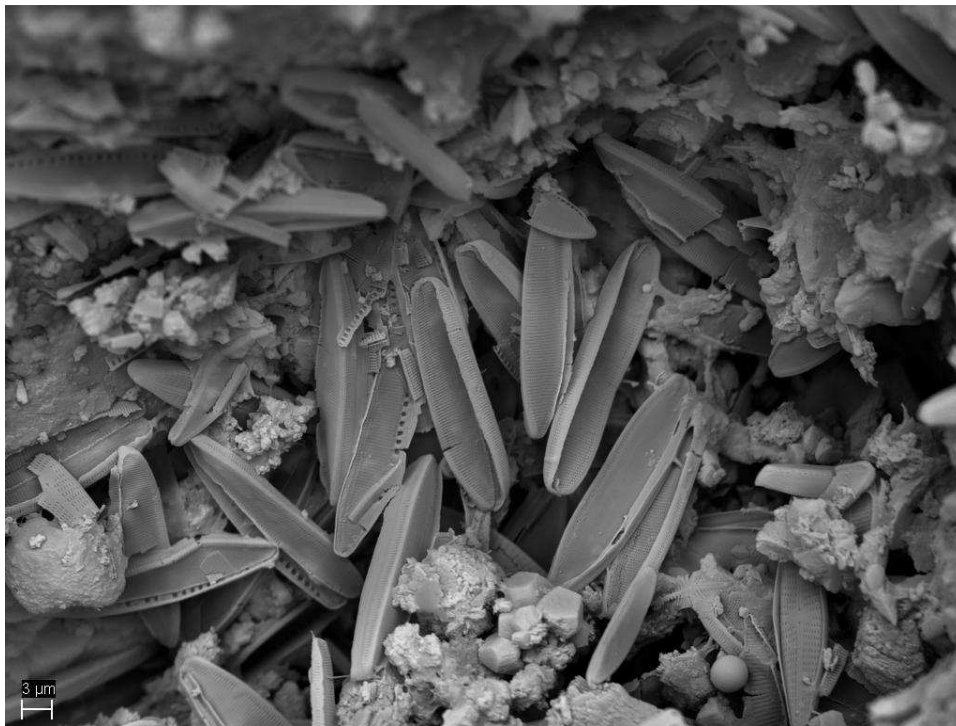
Joonis 9. Näide 10 cm sügavuselt pärit filtermaterjali pinnale kasvanud biokilest.

Joonisel 10a esineb karkassilaadne biokile, suurendusel on toodud selle sopilise moodustise detailsem struktuur. Joonisel 10b on sama ala keemilise koostise kaardistus, mis toob selgelt välja selle karkassi orgaanilise ehituse. Erivärvi täpid markeerivad vastava elemendi loendusandmeid. Punased täpid vastavad kaltsiumile ja sinised süsinikule. Kuna ümbritseva ala puhul on tegemist kaltsiumkarbonaatse pinnaga, siis on sinised täpid hajusalt üle kogu kaardistatud ala. Keemilise koostise määramise tegi keerulisemaks asjaolu, et kuivatatud ja kaetud proovidel on biokile väga õhuke ning EDS spekter tungib osaliselt biokilest läbi ning loendab mineraalse aluspinna keemilist koostist. Seega lisandub valitud biokile keemilise koostise analüüsi piirkondadele elemente biokile all olevast mineraalses pinnast.

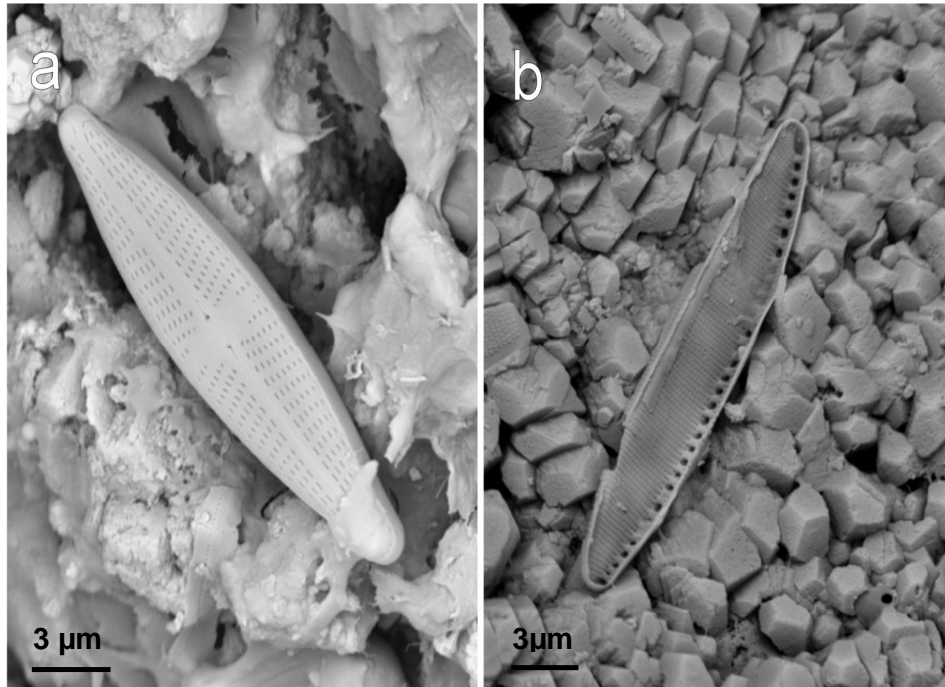


Joonis 10. a) Karkassina filtermaterjali pinnal kasvav biokile. Suurenduses on näha peenstruktuurid. b) EDS süsiniku (sinine) ja kaltsiumi (punane) sisalduse kaardistamine, millel tuleb selgelt esile selle karkassi orgaaniline päritolu.

Kohati esineb uuritud proovidel massiliselt ränivetikate kestasid (Joonis 11 ja 12). Ränivetikate kestad esinevad nii hajusalt kui suurtemate kolooniatena (Joonis 11). Tegemist on *Navicula* (Joonis 12a) ja *Nitzschia* (Joonis 12b) perekonda kuuluvate ränivetikatega.



Joonis 11. Ränivetikate koloonia võib omakorda põhjustada materjali pooriruumi vähenemist ja aidata kaasa ummistumisele.

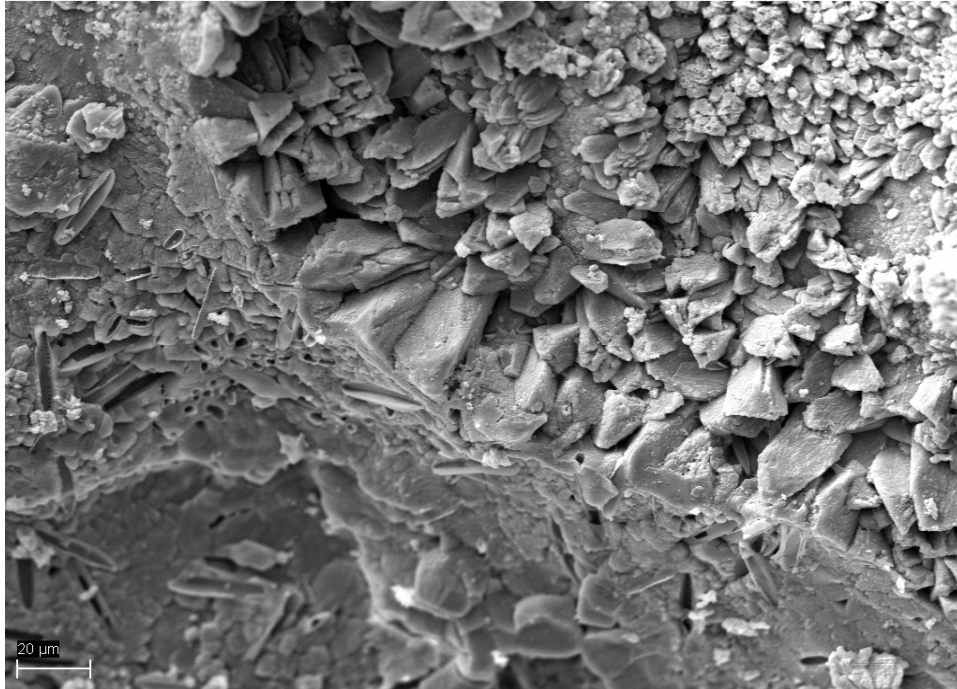


Joonis 12. Uuritud proovidel kohati massiliselt esinevad ränivetikad. a) ränivetikas *Navicula Cryptocephala*, (8100X suurendus), b) *Nitzschia* perekonda kuuluv ränivetikas (6430X suurendus).

4. Arutelu

Reoveega töödeldud filtermaterjali pinnakihi mineraalses koostises tõuseb kaltsiidi sisaldus kolmekordselt võrreldes algse koostisega. 10 cm sügavuselt pärinevast proovis aga „vaid“ kahekordselt. Sellist kaltsiidi osakaalu tõusu võrreldes algtuhaga saab seletada ettringiidi lahustumisega ja portlandiidi karboniseerumisega. Ettringiidi lahustumine on seotud poorilahuse pH muutusega ning aluselises keskkonnas on üheks lahustumise saaduseks portlandiit (Mötlep et al., 2007). Portlandiit aga omakorda karboniseerub õhu CO₂ juurdepääsul ning olenevalt keskkonnast moodustab kas kaltsiidi, aragoniidi või vateriidi faase (CaCO₃ isomorfid). Kuna kaltsiumkarbonaadi teke sõltub CO₂ difusioonist, siis on kaltsiidi osakaal filtri pinnalt pärit proovis suurem kui 10 cm sügavuselt võetud proovis. Kaasik et al. (2008) väitel kontrollivad fosfori eemaldamist samuti eelkõige ettringiit ja portlandiit andes lahusesse reaktiivseid Ca²⁺ ioone, mis reageerivad reovees esineva PO₄³⁻ ja sadenevad välja rasklahustuva hüdroksüülapatiidina (HAP) (Liira et al., 2009). Fosfori eemaldamine reoveest aktiivfiltratsiooni protsessis, sadenemine HAP-ina, konkureerib osaliselt karboniseerumisega Ca-ioonide pärast. Seega on edukaks fosfori eemalduseks vaja tingimusi, kus vaba Ca²⁺ ei seota CO₂ poolt karbonaatsesse vormi. Samas on ettringiidi lahustumise ja portlandiidi karboniseerumise järel kaltsiit see faas, mis tasakaalulise lahustumise käigus kontrollib fosfori eemaldust reoveest (Liira et al., 2009). Samuti lahustuvad ja karboniseeruvad väga aeglaselt β-C2S/beliit ja wollastoniit, mis on üheks allikaks lõppkokkuvõttes kaltsiidi tekkele. Ülejäänud mineraalide osakaalud proovides ei muutu väga oluliselt, väiksed muutused võivad olla tingitud uuritud proovide heterogeensusest.

Filtermaterjali pinda ja seeläbi poorsust ning lõppkokkuvõttes filtermaterjali efektiivset toimimist mõjutab lisaks biomassi kasvule ka teiste autigeensete mineraalide sadenemine ja kristalliseerumine filtermaterjali pinnale. Eelkõige tekib autigeenne kaltsiit, mis Liira et al. (2009) arvates võib omakorda ummistada filtermaterjali poore. Sama protsess esines ka Nõo filtermaterjali pinnal. Joonisel 13 on näha kooriku tekkimine tihedalt üksteise kõrvale pakitud Ca-karbonaadi kristallide kasvamisega. Selline koorik katab kohati olulise osa uuritud proovide pinnast, vähendades oluliselt filtermaterjali eripinda ja seega kontaktpinda reovee ja filtermaterjali vahel.



Joonis 13. Reoveega töödeldud filtermaterjal osakese pind on kaetud mineraalse koorikuga, kus autigeense Ca-karbonaadi kristallid on tihedalt pakitud üksteise kõrvale.

Selliste mineraalsete katete teke on tõenäoliselt soositud filtermaterjali ülakihis, kus kohast antud proov ka pärineb, kuna filtri pind on avatud õhu CO₂-le. Mineraalsed koorikud võivad poorsust vähendada efektiivsemalt kui biokiled, kuna on massiivsemad ja keskkonna muutustele vastupidavamad. Tuleb meeles pidada, et fosfori eemaldamiseks vajalik kergelt lahustuv reaktiivne kaltsium pärineb eelkõige ettringiidi ja portlandiidi lahustumisest. Igasuguste koorikute/katete teke materjali pinnale aga blokeerib need faasid reoveega kokkupuute eest ja seega ei pruugi pooriveses olla HAP sadenemiseks piisavalt Ca²⁺ ioone.

Kapellos et al. (2007) väitel moodustub biokile mikroorganismide konsortsiumist, mis seotuna substraadi pinnal asub kiulises, hüdraatunud rakuvälisest polümeersest ainest koosnevas maatriksis. Sellise biokile tekkimiseks on vaja mikroorganismidele sobivat elukeskkonda, kus voolutugevus ja toksiinide hulk ei takistaks kasvu ning toitaineid ja lahustunud süsinikku oleks biomassi kasvamiseks piisavalt. Tehismärgaladel puhastatav reovesi sisaldab biokile kasvuks piisavalt toitaineid. Samuti on filtermaterjalina kasutatud HPT suure eripinnaga, mistõttu on biokile tekkeks piisavalt substraadi pinda, kuhu kinnituda. Kirjanduses on vaieldud selle üle kuidas mikroorganismid on jagunenud poori-skaalal. Traditsiooniliselt on biomassi jagunemist kirjeldatud ühetaolise biokilena, mis katab terade

pindasid (Kapellos et al., 2007; Thullner, 2010; Liu et al., 2011). Teised on aga leidnud, et mikroorganismid kasvavad mikrokolooniatena ja biomassi kogumid, mitte biokile, põhjustab bioloogilist ummistumist (Kapellos et al., 2007; Seifert & Engesgaard, 2007). Thullner (2010) aga väidab, et ummistumist põhjustab peamiselt rakuväline maatriks ehk siis biokile. Ka Zhao et al. (2010) viitab oma uurimuses, et biokile kasv filtermaterjali poorides põhjustab efektiivpoorsuse vähenemist. Erinevalt eelmainitud töödest orgaanilise heljumi ehk biomassi ummistavat osa uuritud proovides ei tuvastatud. Küll aga leidis proovide pinnal palju üsna ebamäärase kujuga ja sopistustega biokile moodustisi. Ragusa et al. (2004) ja Zhao et al. (2010) hinnangul on orgaanilise aine akumulatsioon, toitainete ja lahustunud süsiniku kontsentratsioon ja seega biokile teke suurim reovee sissevoolu juures. Nõost pärinevad proovid olid aga võetud filtermaterjali pinnalt ja 10 cm sügavuselt, samas kui reovesi sisenes filtersüsteemi allosast. Seega ei pruugi uuritud proovides nähtud biokile morfoloogia kirjeldada filtri allosas esinevat biokilet ja võimalikku ummistumise kujunemist akumulatsiooniga tahke orgaanilise ainega, kuna proovide võtmise kohas on läbivoolava reovee ja seega ka toitainete hulk väiksem.

Käesoleva töö SEM uuringutes ilmnes nii biokile kui ka diskreetsete organismide kogumite poolt põhjustatud nähtava poorsuse vähenemine (joonised 6, 7, 9 ja 11). Ränivetikatest põhjustatud poorsuse vähenemine võib tekkida juhul kui üksikorganismid reovee voolutugevuse tõttu kokku uhutakse. Siiski on küllastunud horisontaalfiltris voolugradient väike, mistõttu selline stsenaarium ei ole tõenäoline. Pigem moodustavad ränivetikad sobivate tingimuste kokkulehes suuremaid kolooniaid. Kui üksikute ränivetikate mõju poorsusele on tühine, siis mõningates kohtades esines ränivetikate kestasid sellisel hulgal, mis mõjutab juba pooriruumi karakteristikuid (Joonis 11). Nähtud biokile tundus olevat küllaltki õhuke (biokile all oleva pinna morfoloogia tungib läbi biokile, nt. joonis 6 ja 7). Samas mõjutas biokile paksust proovide eelnev kuivatamine ja samuti SEM uuringud kõrgvaakumis, mis niiskust eemaldab. Siiski ei ole uuringutele tuginedes alust arvata, et biokile enne proovitöötlust oluliselt massiivsem oleks olnud. Sellele viitavad madalvaakumis tehtud proovide uuringud, kuna nendel proovidel paremini säilinud või massiivsemaid biokilesid ei esinenud. Kim et al. (2010) väidavad, et ummistumise ulatus sõltub biokile paksusest, mis omakorda sõltub aga toitainete hulgast. Paksem biokile on vastupidavam ebasobiva keskkonna ajutistele ilmingutele (veevoolu erodeeriv mõju, toitainete vähesus, ajutine kuivamine) ning seega katab efektiivsemalt substraadi pinda. Arias & Brix (2004) väidavad, et biokile, mis kasvab poorsele filtermaterjalile vähendab kontaktpinda reovee ja

filtermaterjali vahel, seeläbi vähendades fosfori eemaldamise efektiivsust. Antud töö tulemustest on näha, et biokile vähendab filtermaterjali nähtavat poorsust. Kui mineraalse ummistumise korral tekivad Ca-karbonaatsed koorikud, mis siiski võivad toimida fosfori sadestuspinnana, siis biokile tagajärjel väheneb pooridesse lahustunud kaltsiumioonide ja fosfori reageerimise võimalus. Samuti väheneb kontaktpind kaltsiumirikka filtermaterjali ja reovee vahel. Antud töö tulemustest võib väita, et biokile ja osaliselt ka ränivetikate kolooniaalne esinemine filtermaterjali pinnal vähendab kontaktpinda reovee ja filtermaterjali vahel, kuid selle mõju tehismärgala puhastusefektiivsusele on raske hinnata, sel põhjusel, et biokilede paksust ja seega nende ekraniseerivat mõju ei saanud määrata.

Biokile teke filtermaterjali pinnale pole alati halb nähtus. Biokile kasutatakse paljudes puhastusprotsessides tahke orgaanilise aine biodegradatsiooniks (Kim et al., 2010). Kuid tehismärgalade horisontaalfiltrisüsteemidesse voolavad reoveed on tihtipeale varem tahkest orgaanilisest ainest puhastatud, mistõttu on ummistust põhjustavatel biokiledel positiivne efekt väiksem võrreldes kahjuliku mõjuga.

Fosfori eemaldusefektiivsus Nõo tehismärgalal katse jooksul ei langenud (K. Kasak suulised andmed). Seega biokilede kasvamine filtermaterjali pinnal ega kohatine ränivetikate kolooniaalne esinemine ja seeläbi materjali poorsuse vähenemine fosfori eemaldusele märkimisväärset mõju ei avaldanud. Esiteks on uuritud proovid pärit filtersüsteemi pinnalt ja 10 cm sügavusest, mis on kogu filtri keha arvestades siiski üsna perifeersed osad. Nende proovide järgi ei ole võimalik väita filtris sügavamal asuva materjali sarnast kattumist biokilega. Lisaks on filtermaterjali hulk suur ning ka uuritud proovidel kattis biokile siiski väikest osa kogu filtermaterjali pinnast. Ka võib aastane katseaeg olla biokile ja biomassi akumulereumiseks neis tingimustes liiga lühike periood.

Kokkuvõte ja järeldused

SEM uuringud valitud filtermaterjali osakestest näitasid biokilede moodustumist tuhasette pinnale. Samas ei katnud tekkinud biokile kogu filtermaterjali osakese pinda, vaid esines laiguti. Siiski on biokilega kaetud piirkondades näha algsete poorisopistuste kattumine biokile kihiga. Samuti esines mineraalsete (Ca-karbonaat) koorikute kasvamist filtrimaterjali pinnal. Nõo tehismärgalal läbiviidud katses fosfori eemaldamise efektiivsust aga biokile ega mineraalsed koorikud ei mõjutanud. Lisaks leidis filtermaterjalil ränivetikate kolooniaid kui ka üksikuid hajaliasetsevaid ränivetikaid. Järgnevalt on toodud põhilised järeldused tehtud tööst:

1. Filtermaterjalile tekkinud biokile on ebamäärase amorfse kujuga, kattes ja ümbritsedes substraadi pinda ja terasid.
2. Nõo tehismärgalalt kogutud proovid olid pärit filtersüsteemi pinnakihist, samas kui reovesi voolas sisse filtri küljelt alumisest osast. Biokile kasvab aga kõige intensiivsemalt suurima toitainete ja lahustunud süsiniku hulga juures, mis on sissevoolu juures. Seega antud proovid ei pruugi iseloomustada kogu filtermaterjalis tekkinud biokilet.
3. Filtermaterjali poorsus ja seega kontaktpind reovee ja filtermaterjali vahel väheneb orgaaniliste ja mineraalsete kilede ja koorikute kasvamise tõttu, kuid vähenenud näiv poorsus Nõo tehismärgalas katseperioodi jooksul fosfori eemaldusefektiivsust ei vähendanud.
4. Mineraalsed katted esinesid tihedamini filtermaterjali pinnakihis, kus CO₂ hulk on suurem.

Biofilm on hydrated oil shale ash filter material used in constructed wetland system

Summary

Hydrated oil shale ash is used in subsurface flow constructed wetlands as calcium-rich media for waste water treatment. Ca-rich materials are mainly used as reactive media for removal of phosphorus from wastewater. During the operation of Nõo constructed wetland a green layer formed on top of the filter material, likely to be biofilm. The morphology of the biofilm on filter material and its relation to overall porosity was investigated in seven samples using scanning electron microscopy – SEM.

Although the phosphorus removal efficiency in Nõo constructed wetland did not decrease during the experiment, the SEM analysis showed that the porosity of the filter material used for wastewater treatment was considerably lower than that of the same material first placed into the constructed wetland. The reduction of the porosity was caused by mineral and organic material. The organic material found on the filter material was mainly diatoms and biofilm.

Conclusions:

- 1) Biofilm forms irregular shaped thin films that cover and encircle substrate particles.
- 2) The samples were collected from the surface of the Nõo constructed wetland filter system, but the inflow to the filter located at the bottom. Most rapid biofilm growth occurs where nutrient and dissolved carbon concentrations are the highest, which is near the wastewater inflow. Therefore the observed biofilm on collected samples may not describe properly the overall biofilm morphology of the whole filter material.
- 3) Biofilm buildup induced decreased porosity of the filter material reduces retention time and contact surface between waste water and filter material. The reduction of visible porosity however did not decrease the removal efficiency of phosphorus in Nõo constructed wetland during the experiment.
- 4) Mineral covers occurred most often near the surface layer of the filter material due to high concentration of diffused CO₂.

Kasutatud kirjandus

Arias, A.A. & Brix, H. (2004). Phosphorus removal in constructed wetlands: Can suitable alternative media be identified? Proceedings of the 9th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Avignon, France, 26–30th September 2004, 655–661.

Brix, H., Koottatep, T., Fryd, O., Laugesen, C.H. (2011). The flower and the butterfly constructed wetland system at Koh Phi Phi–System design and lessons learned during implementation and operation. *Ecological Engineering*, 37, 729–735.

Brovelli, A., Malaguerra, F., Barry, D.A. (2009). Bioclogging in porous media: Model development and sensitivity to initial conditions. *Environmental Modelling & Software*, 24, 611–626.

Caselles-Osario, A., Puigagut, J., Segu, E., Vaello, N., Granes, F., Garcia, D., Garcia, J. (2007). Solids accumulation in six full-scale subsurface flow constructed wetlands. *Water Research*, 41, 1388–1398.

Helness, H. (2007). Biological phosphorus removal in a moving bed biofilm reactor. Doktoritöö. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 148 lk.

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

Kadlec, R.H. ja Knight, R.C. (1996). *Treatment Wetlands*. Lewis Publishers, New York, Boca Raton, 893 lk.

Kapellos, G.E., Terpsichori, S.A., Alkiviades, C.P. (2007). Hierarchical simulator of biofilm growth and dynamics in granular porous materials. *Advances in Water Resources*, 30, 1648–1667.

Karatan, E., Watnick, P. (2009). Signals, Regulatory Networks, and Materials That Build and Break Bacterial Biofilms. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 73, 310–347.

Kim, J., Heechul, C., Pachepsky, Y.A. (2010). Biofilm morphology as related to the porous media clogging. *Water Research*, 44, 1193–1201.

Kõiv, M., Liira, M., Mander, Ü., Mõtlep, R., Vohla, C. (2010). Phosphorus removal using Ca-rich hydrated oil shale ash as filter material – The effect of different phosphorus loadings and wastewater compositions. *Water Research*, 44, 5232–5239.

Laja, M. (2005). Põlevkivituhk, omadused ja käitumine vesikeskkonnas. Magistritöö, Tartu Ülikool, Tartu, 43 lk.

Leverenz, H.L., Tchobanoglous, G., Darby, J.L. (2009). Clogging in intermittently dosed sand filters used for wastewater treatment. *Water Research*, 43, 695–705.

Liira, M., Kõiv, M., Mander, Ü., Mõtlep, R., Vohla, C., Kirsimäe, K. (2009). Active Filtration of Phosphorus on Ca-Rich Hydrated Oil Shale Ash: Does Longer Retention Time Improve the Process? *Environmental Science and Technology*, 43, 3809–3814.

Liira, M. (2012). Active filtration of phosphorus in Ca-rich hydrated oil shale ash: precipitation mechanisms and recovery. Doktoritöö, Tartu Ülikool, Tartu, 84 lk.

Liu, W., Cui, L. H., Zhou, Y.P., Lei, Z.X. (2011). Removal of Total Phosphorus from Septic Tank Effluent by the Hybrid Constructed Wetland System. *Procedia Environmental Sciences*, 10, 2102–2107.

Mõtlep, R. (2010). Composition and diagenesis of oil shale industrial solid wastes. Doktoritöö. Tartu Ülikool, Tartu, 126 lk.

Oehmen, A., Lemos, P. C., Carvalho, G., Yuan, Z., Keller, J., Blackall, L.L., Reis, M.A.M. (2007). Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. *Water Research*, 41, 2271–2300.

Pihu, T., Arro, H., Prikk, A., Rootamm, R., Konist, A., Kirsimäe, K., Liira, M., Mõtlep, R. (2012). Oil shale CFBC ash cementation properties in ash fields. *Fuel*, 93, 172–180.

Prochaska, C.A. ja Zouboulis, A.I. (2006). Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate. *Ecological Engineering*, 26, 293–303.

Ragusa, S.R., McNevin, D., Qasem, S., Mitchell, C. (2004). Indicators of biofilm development and activity in constructed wetlands microcosms. *Water Research*, 38, 2865–2873.

Seifert, D., Engesgaard, P. (2007). Use of tracer tests to investigate changes in flow and transport properties due to bioclogging of porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 93, 58–71.

Suliman, F., French, H.K., Haugen, L.E., Søvik, A.K. (2006). Change in flow and transport patterns in horizontal subsurface flow constructed wetlands as a result of biological growth. *Ecological Engineering*, 27, 124–133.

Taylor, J.C. (1991). Computer programs for standardless quantitative analysis of mineral using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction*, 6, 2–9

Thullner, M. (2010). Comparison of bioclogging effects in saturated porous media within one- and two-dimensional flow systems. *Ecological Engineering*, 36, 176–196.

Turon, C., Comas, J., Poch, M. (2009). Constructed wetland clogging: A proposal for the integration and reuse of existing knowledge. *Environmental Engineering*, 35, 1710–1718.

Vohla, C., Alas, R., Nurk K., Baatz, S., Mander, Ü. (2007). Dynamics of phosphorous, nitrogen and carbon removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Science of the Total Environment*, 380, 66–74.

Vohla, C., Kõiv, M., John Bavor, H., Chazarenc, F., Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, 37, 70–89.

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

Zhao, L., Zhu, W., Tong, W. (2009). Clogging processes caused by biofilm growth and organic particle accumulation in lab-scales vertical flow constructed wetlands. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 750–757.

Internetiallikas:

Khanijo, I. Nutrient removal from wastewater by wetland systems. <http://home.eng.iastate.edu/~tge/ce421-521/ishadeep.pdf> . [23.02.2013]

Mina, Lauri-Olavi Siitam (sünnikuupäev: 25.05.1991)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Biokile tehismärgalasüsteemis kasutatud hüdratiseerunud põlevkivituhast filtermaterjali pinnal“,

mille juhendaja on Riho Mõtlep,

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, **20.05.2013**