

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
ÖKOLOOGIA JA MAATEADUSTE INSTITUUT  
Geoloogia osakond

Magistritöö keskkonnatehnoloogias (30 EAP)

**FOSFORI SIDUMISE EFEKTIIVUS NÕO SUUREMÕÕDULISES  
PINNASFILTERSÜSTEEMIS**

**Hans Leis**

Juhendaja: Riho Mõtlep, PhD

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Osakonna juhataja:

Tartu 2019

## **Annotatsioon**

### **Fosfori sidumise efektiivsus Nõo suuremõdulises pinnasfiltrisüsteemis**

Inimtegevuse tagajärjel tekib asulates, tööstuses ja põllumajanduses kõrge fosfori (P) ja lämmastiku (N) sisaldusega reovesi. P ja N on põhilised toitained biomassi kasvamisel, seega kõrge toitainete sisaldusega reovee kontrollimatu loodusesse juhtimine toob kaasa veekogude liigtoitelisuse ja nende seisundi halvenemise. Reovesi tuleb enne loodusesse juhtimist puhastada. Konventsionaalsed biopuhastid koos keemilise P ärastusega alumiiniumi (Al) ja raua (Fe) sooladega ei pruugi olla väikeasulate ja üksikmajapidamiste reovee puhastamiseks ehitus-, hoolduskulude ja töömahu tõttu optimaalsed. Varasemad uuringud on näidanud, et tehismärgalad koos aktiivse P ärastustehnoloogiaga oleksid heaks alternatiiviks väikeasulate reovete puhastamisel. Üheks võimaluseks on tehismärgalades fosfori eemaldamiseks filterkeha materjalina kasutada Eestis põlevkivi põletamisel tekkivat põlevkivituhka. Põlevkivituhale ei ole seni piisavat kasutusotstarvet leitud ning tehismärgala abil reoveest fosfori eemaldamine oleks üheks võimalikuks variandiks põlevkivituha taaskasutamiseks ja ringmajanduse eesmärkide poole liikumisel. Käesolevas töös uuriti kolm aastat väldanud Nõo pinnasfiltersüsteemis läbi viidud katse käigus põlevkivituhast filtermaterjali fosforiärstuse efektiivsust, ärstuseefektiivsuse muutust filterkehas ja muutusi filtermaterjalis. Antud katse on unikaalne pika ajalise kestuse ja suure(reaal) mõõdulise puhastussüsteem ning reaalse eelpuhastamata reovee kasutamise tõttu. Reovee puhastamiseks kasutati kaht erineva hüdraulilise koormuse jaotumisega paralleelset süsteemi. Uuringutest selgus, et fosfori ärstuse efektiivsus kolme aastase perioodi vältel põlevkivituhast pinnasfiltrites oli väga kõrge (96,9% ning 96,3%, vastavalt ühtlase hüdraulilise koormusega filterkeha ja muutuva hüdraulilise koormusega filterkeha puhul) ning hüdraulilise koormamise režiim ei mõjutanud oluliselt pinnasfiltri efektiivsust. SEM-EDS uuringud näitavad selgeid muutusi filtermaterjalis ning puhastusefektiivsuse langust põhjustab eelkõige filtermaterjali reaktiivsema välispinna ummistumine sekundaarsete mineraalide poolt ja reaktiivsete Ca-faaside järjest vähenev kättesaadavus. Lisaks on oluline mõju ka reovee ebaühtlasel liikumisel läbi pinnasfiltri, mis tekitab nii seisva veega kui ka planeeritust kiirema voolu ja madalama viibeajaga tsoone filtri sees, mille tagajärjeks on kogu filtrimassi potentsiaali kasutamata jätmine.

*Märksõnad: Tehismärgala, fosfor, põlevkivituhk.*

CERCS kood: T270 Keskkonnatehnoloogia, reostuskontroll

## **Abstract**

### **Phosphorus retention efficiency in Nõo large-scale subsurface flow constructed wetland**

Human activities regarding industry and agriculture result in high levels of phosphorus (P) and nitrogen (N) concentrations in the wastewater. P and N are the main nutrients for biomass growth therefore leading wastewater without any control straight to the nature, results in over-nutrition of water bodies and deterioration of their condition. Wastewater must be treated before being guided to nature. Conventional biological wastewater treatment plants that use chemical P removal with aluminum (Al) and iron (Fe) salts may not be optimal for the treatment of wastewater in smaller towns and private households due to their workload, construction and maintenance costs. Previous studies have shown that constructed wetlands combined with active P removal technology would be a good alternative to treat small settlements. One of the options is to use oil shale ash as a filter media to remove phosphorus in constructed wetlands. Oil shale ash is a waste of burning oil shale in Estonia. So far, there is no good use found for oil shale ash and removal of phosphorus from wastewater with oil shale ash and constructed wetlands would be one potential option. The effectiveness of the phosphorus removal with oil shale ash and its P binding capability over time was studied during a three-year period. Also, changes in filter material were studied. This wastewater treatment experiment is unique due to its long-term run period, real scale dimensions and usage of untreated wastewater. Studies showed that the efficiency of phosphorus removal of filter system was very high (96.9% and 96.3%, respectively, a filter body with a constant hydraulic load and a filter body with variable hydraulic load). A decrease in P retention efficiency was observed in the last third of the trial period. SEM-EDS studies showed clear changes in the filter material and the reason for the reduction in P purification efficiency was primarily the clogging of the filter material surface by secondary Ca-minerals and decreasing availability of reactive  $\text{Ca}^{2+}$  ions. Hydraulic performance of filters have a considerable impact on P retention effectiveness. Uneven grain size distribution and biological sludge formation in filters cause fast flowing or stagnant batches of water within filter that undermines the full potential of a filter system.

*Keywords: Constructed wetland, phosphorus, oil shale ash.*

CERCS code: T270 Environmental technology, pollution control

# Sisukord

Sissejuhatus .....	7
1. Kirjanduse ülevaade .....	9
1.1 Tehismärgala .....	9
1.1.1 Avaveeline tehismärgala.....	11
1.1.2 Vertikaalvooluline tehismärgala.....	11
1.1.3 Horisontaalvooluline tehismärgala .....	12
1.1.4 Pinnasfilter.....	12
1.1.4.1 Vertikaalne pinnasfilter .....	13
1.1.4.2 Horisontaalne pinnasfilter .....	13
1.1.4.3 Hübridsüsteemid.....	14
1.1.5 Filtermaterjali ummistumine .....	14
1.2 Fosfor keskkonnas .....	16
1.2.1 Fosfori ärastusviisid pinnasfiltris .....	17
1.2.1.1 Sorptsioon.....	17
1.2.1.2 Sadenemine.....	18
1.2.2 Fosforiärastus Ca-rikkas filtermaterjalis .....	18
1.2.3 Fosfori sidumine põlevkivituhas .....	19
1.3 Põlevkivituhk.....	20
2. Materjal ja meetodika.....	22
2.1 Nõo katseala .....	22
2.2 Proovivõtt .....	26
2.3 SEM-EDS analüüs.....	27
2.4 XRD analüüs .....	27
3. Tulemused ja arutelu .....	28
3.1 Fosfori ärastuse efektiivsus .....	28
3.2 Filtersüsteemi/HPT filtri sisene muutlikus.....	31
3.4 SEM-EDS analüüs.....	35
Kokkuvõte .....	39
Summary.....	41
Tänuavaldused.....	43
Kasutatud kirjandus .....	44

## Lühendid

( $\gamma$ -CaCO<sub>3</sub>) – vateriit

Al- alumiinium

Ca – kaltsium

CaCO<sub>3</sub> - kaltsiit

CaO - kaltsiumoksiid

FaD- *fill and drain* tehismärgala tüüp

Fe- raud

HPT – hüdratiseerunud põlevkivituhk

HSSF – *horizontal subsurface flow* tehismärgala tüüp

ie - inimekvivalent

m<sup>3</sup>/d – kuupmeetrit ööpäevas

NH1 – ühtlase hüdraulilise koormusega horisontaalfilter

NH1/2 a kuni f – proovivõtutorud pinnasfiltri sees

NH2 - muutuva hüdraulilise koormusega horisontaalfilter

NH<sub>4</sub>-N – ammoonium-lämmastik

NP – reovee sissevool

NS – septik

NV1 – ühtlase hüdraulilise koormusega vertikaalfilter

NV2 - muutuva hüdraulilise koormusega vertikaalfilter

P- üldfosfor

pH – vesinikioonide kontsentratsioon lahuses (happelisus)

PK – põlevkivi

PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - fosfaatrühm

PT - põlevkivituhk

SF – *surface flow* tehismärgala tüüp

SSF – *subsurface flow* tehismärgala tüüp

TM – tehismärgala

VDF – *vertical down flow* tehismärgala tüüp

VUF – *vertical upflow* tehismärgala tüüp

XRD - röntgendifraktsioonanalüüs

$\mu\text{g/l}$  – mikrogrammi liitri kohta

## Sissejuhatus

Maailma rahvaarv on pideval ning järsul tõusutrendil ja sellest tulenevalt on väljakutsed looduskeskkonna jätkusuutliku toimimise tagamiseks vägagi aktuaalsed. Üheks selliseks väljakutseks on inimeste elutegevuse ja majandamise käigus tekkiva reovee puhastamine (Wastewater, The Untapped Resource, 2017). Reoveepuhastuse puudumine või selle madal efektiivsus toob endaga kaasa liigsete toitainete, lämmastiku ja fosfori veekogudesse sattumise, mille tagajärjeks võib olla veekogude eutrofeerumine ehk kinnikasvamine (Le Moal et al., 2019), mis on alguseks pikale keskkonda mõjutavate sündmuste jadale. Eutrofeerumise tõttu väheneb veekogus hapniku kontsentratsioon ning muutuvad elutingimused. See viib mitmete liikide hävimise ja elustiku koosseisu muutuse ning vaesumiseni (Glibert, 2017). Eutrofeerumise jm kahjulike mõjude vältimiseks tuleb reovett enne loodusesse suunamist puhastada.

Suured asulad on edukalt rakendanud reoveepuhastuse jaoks konventsionaalsed puhastid, mis vajavad puhastusprotsessi toimimiseks välist energiat ning pidevat hooldust. Samas, väiksemate asulate ja ka üksikmajapidamiste reovee puhastamiseks oleks neile vaja alternatiivi, kuna konventsionaalsete reoveepuhastite rajamine väiksematesse asulatesse on majanduslikult ebamõistlik. Alternatiividena on uuritud tehismärgala tüüpi puhasteid, mille rajamis- ja hoolduskulud ning eelkõige energiatarve on madalamad. Tehismärgalad on inimese poolt rajatud süsteemid, milles kasutatakse reovee puhastamiseks looduslike protsesse (Vymazal, 2010). Üheks tehismärgala tüübiks on reaktiivsete filtermaterjalidega aktiivfiltratsiooniga süsteem. Tehismärgalad, kombineeritult erinevate reaktiivsete filtermaterjalidega, on võimelised lahusest fosfori raskesti lahustuva kaltsiumfosfaadina välja sadestama (Noorvee et al., 2007). Üheks selliseks reaktiivseks filtermaterjaliks võib olla põlevkivi põletamisel järgi jääv põlevkivituhk.

Maailma elektrienergia toorainest põhineb 44% taastumatutel energiaallikatel (The Shift Project Data Portal, 2014). Eestis toodetakse ligi 94% kogu elektrienergiast taastumatust energiaallikast - põlevkivist (Energiamajanduse riiklik arengukava aastani 2020). Põlevkivi põletamisel jääb järgi kaltsiumirikas põlevkivituhk, millel ei ole tänasel päeval veel head ja ulatuslikku kasutusotstarvet (Liira, 2012), kuid sealjuures jääb põlevkivi lähimate aastakümnete jooksul Eestis peamiseks elektri ja põlevkiviõli tootmise tooraineks (Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030, 2015). Varasemad uuringud (Kaasik et al., 2008; Kõiv, 2006;

Kõiv et al., 2010; Liira, 2012) on näidanud põletustuhkade baasil rajatud reaktiivsete filterüsteemide kõrget suutlikust fosfori eemaldamisel.

Eestis tekib suurtes kogustes PK (põlevkivi) tuhka, mille kasutuspotentsiaal on alakasutatud. Säästva ressursikasutuse ja ringmajanduse põhimõtetest lähtudes peaksime aga panustama põlevkivituha taaskasutusse, sellega samaaegselt vähendades PK tööstuse jäätmete keskkonnamõju ladestamisel jäätmeoidlatesse. Selliselt käitudes saab vähendada teist keskkonnaprobleemi ehk antud juhul liigsete toitainete jõudmise looduslikesse veekogudesse. Tuhkade puhul ei ole probleemiks kättesaadavus ja nende tootmine vaid üleküllus, kuna soojuselektrijaamades toodetakse aastas miljoneid tonne tuhka, mis ladestatakse tänasel päeval peaaegu ilma igasuguse kasutusega tuhaväljadele (Vohla, 2004).

Käesoleva töö eesmärgiks on hinnata põlevkivituhast filtermaterjali fosfori sidumise võimet Nõo täismahulises kombineeritud tehismärgalas. Töös uuritakse põlevkivituhast filtermaterjali fosfori sidumise efektiivsust, selle ajalist ja ruumilist muutust kolmeaastase katseperioodi vältel. Samuti uuriti SEM-EDS tehnoloogia abil lähemalt põlevkivituhast (PT) filtermaterjali muutusi, hindamaks ja selgitamaks puhastusprotsessi efektiivsuse muutuste põhjusi. Läbiviidud katse üheks eesmärgiks oli samuti jõuda HPT filtermaterjali ammendumiseni pinnasfilterüsteemis ning seeläbi saada teavet HPT potentsiaali kohta filtermaterjali kogu elutsükli jooksul. See oleks olnud oluliseks sisendiks hindamaks HPT filtermaterjalil põhineva puhastussüsteemi rajamise mõistlikust keskkonna ja rajamis- ning hoolduskulude aspekte silmas pidades. Kolmeaastase katse kestuse jooksul jäi aga filtermaterjali potentsiaali ammendumine nägemata.



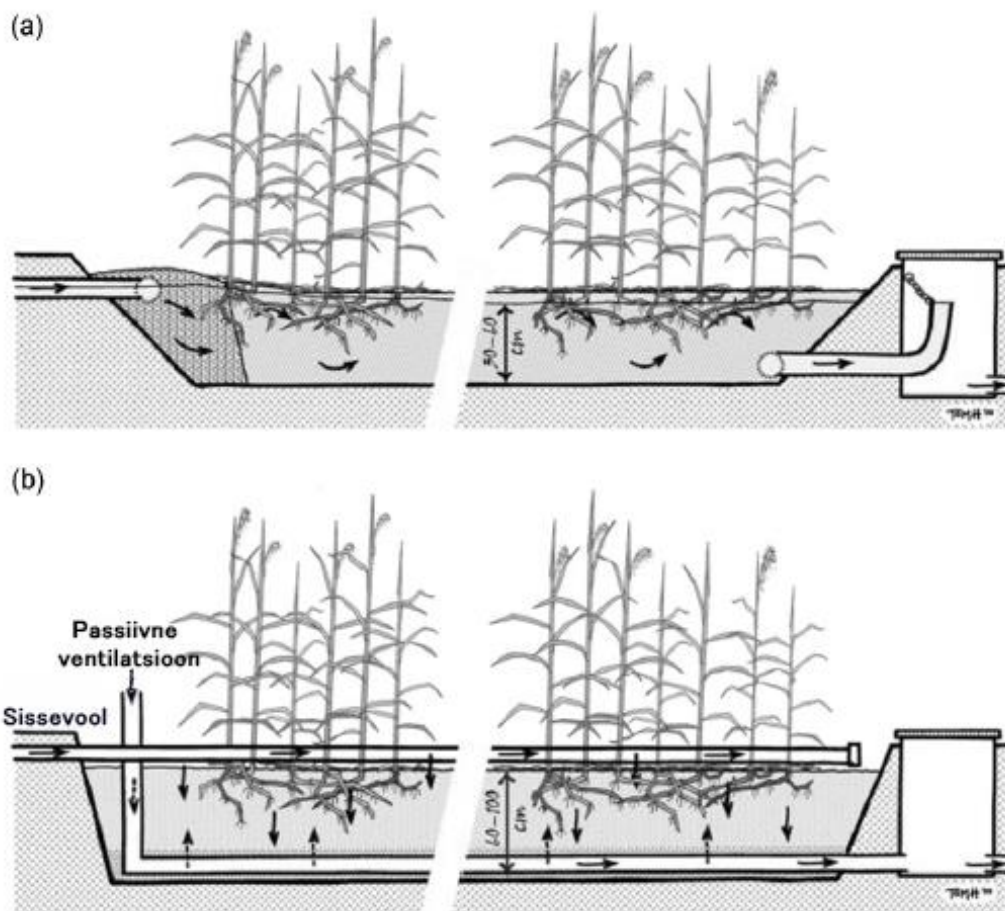
# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Tehismärgala

Tehismärgalad (TM) on inimese poolt rajatud süsteemid, milles kasutatakse looduslike protsesse reovee või reoveepuhastist tuleva heitvee täiendavaks puhastamiseks. Eestis on umbes 700 asulareoveepuhastit. Aastatel 2004-2014 EL ja KIK abirahaga rajatud ja rekonstrueeritud reoveepuhastite tõhususe hindamisel selgus, et järelpuhastina olid biotiigid 104-l ning avariipuhastina 30-l uuritud reoveepuhastil (Kõrgmaa et al., 2016). TM tööpõhimõtte eeskujuks on looduslikud märgalad seal esineva taimeestiku, pinnase ja mikroobiloogilise kooslusega (Vymazal, 2010). TM on viimastel aastakümnetele laialdaselt levinud, sest nende rajamis- ja hoolduskulud on võrreldes konventsionaalse reoveepuhastusjaamaga madalamad (Saeed ja Sun, 2012; Fountoulakis et al., 2009; Brix et al., 2001) ning neid peetakse keskkonnasõbralikeks kuna need ei kasuta reovee puhastamiseks fossiilseid kütuseid (Saeed ja Sun, 2012). Vaatamata majanduslikule kasule konventsionaalse puhasti ees on TM probleemiks asjaolu, et lämmastiku ja fosfori ärastus on neis tihti võrdlemisi madal (Fountoulakis, et al., 2009; Vohla et al., 2011).

Kasutatav tehismärgala lahendus tuleks valida vastavalt reostusallika iseloomule ja parameetritele. Tehismärgalade tehnoloogilisi variante on mitmeid, alates lihtsatest bioloogilistest süsteemidest nagu näiteks tiigid ja liivafiltrid kuni keerukate ja biomassi fikseerivate süsteemideni (Fonder ja Headley, 2013).

Üheks võimaluseks tehismärgalasid klassifitseerida on vastavalt seal esinevatele makrofüütidele - veepinnal vabalt ujuvad, ujulehtedega või veealuste ja juurdunud taimedega süsteemid. Teine klassifitseerimissüsteem põhineb märgala hüdroloogiale ja vee voolu suunale, mille alusel jaotatakse tehismärgalasid avaveelisteks (SF – *surface flow*) ja maa-aluse vooluga tehismärgaladeks (SSF – *subsurface flow*). Maa-aluse vooluga süsteemid jaotatakse horisontaalvoolulisteks (HSSF – *horizontal subsurface flow*), vertikaalseteks allavoolulisteks (VDF – *vertical down flow*) ja vertikaalseteks ülesvoolulisteks (VUF – *vertical upflow*). Joonisel 1 on horisontaalvooluliste ja vertikaal allavooluliste tehismärgalade graafilised kujutised. Maa-aluse vooluga reoveepuhastussüsteeme, mis on täidetud filtermaterjaliga ja kus puudub makrofüütne taimeestik, nimetatakse pinnasfiltriteks (Fonder ja Headley, 2013).



**Joonis 1.** Horisontaalvoolulise tehismärgala (a) ja vertikaalvoolulise tehismärgala (b) tööpõhimõtte skeem (muudetud Fonder ja Headley, 2013 järgi).

### 1.1.1 Avaveeline tehismärgala

Avaveelised tehismärgalad on kõrgemate veetaimedega madalad tiigid, mille sügavus jääb 20-40 cm vahele. Märgala põhjas on tavaliselt 20-30 cm paksune veetaimede kasvuks vajalik kasvukiht (Vymazal, 2010). Vee voolusuund on veega küllastunud pinnasel horisontaalne. Taimekoosluses domineerivad kõrrelised taimed. Avaveelised tehismärgalad on maailmas kõige enam levinud (Fonder ja Headley, 2013).

Avaveelise tehismärgala puhastusefektiivsus on kõrge orgaanilise aine ja heljumi puhul, kuid madal fosfori sidumisel. Orgaanilise aine lagunemisele ja nitrifikatsioonile aitavad kaasa erineva hapniku kontsentratsiooniga tsoonid, kus ülemistes veekihtides toimuvad valdavalt aeroobsed protsessid ja nitrifikatsioon ning põhjakihtides anaeroobsed protsessid ja denitrifikatsioon. Avaveelised märgalad sobivad kasutamiseks järelpuhastina näiteks olme-, põllumajanduse ja tööstusliku reovee puhastamisel, samuti kaevandus- ja prügilavee puhastamiseks. Avaveeline märgala vajab suurt maa-ala, kuid ülalpidamiskulusid peetakse madalateks (Fonder ja Headley, 2013).

### 1.1.2 Vertikaalvooluline tehismärgala

Vertikaalvoolulised tehismärgalad jagunevad allavoolulisteks (VDF *ingl. vertical down flow*), ülesvoolulisteks (VUF *ingl. vertical upflow*) ja loodete tüüpi (FaD *ingl. fill and drain*) tehismärgaladeks. Vertikaalse allavoolulise tehismärgala puhul suunatakse reovesi filtri pealmisele osale, mis seejärel liigub tänu gravitatsioonile vertikaalsuunaliselt läbi poorse filterkeha. Vertikaalses ülesvoolulises tehismärgalas juhitakse reovesi filtri pealmise osa asemel filterkeha põhja, kust see tõuseb vee surve tõttu maapinna poole ning vee kogumine toimub maapinna lähedal (Vymazal, 2010). Loodete tüüpi tehismärgalas vahetub vee voolusuund perioodiliselt (Fonder ja Headley, 2013). Filtrit koormatakse portsjonite kaupa, nii jõuab hapnik difundeeruda filtermaterjali pooridesse. Tulemuseks on aeroobne keskkond, mis loob sobivad tingimused nitrifikatsiooniks, kuid halvad denitrifikatsiooniks (Vymazal, 2010). On leitud, et VDFis eemaldatakse samuti efektiivselt orgaaniline aine ja heljum. 2010 aastal tehtud uuringu tulemustest selgub, et fosfori ärastus on minimaalne, välja arvatud juhul kui filterkehas kasutatakse kõrge fosforisidumisvõimega täitematerjali (Vymazal, 2010).

### 1.1.3 Horisontaalvooluline tehismärgala

Horisontaalvoolulised tehismärgalad (HSSF) koosnevad kruusataolisest filterkehast, millele on istutatud taimed, mis sobivad TM-s kasutamiseks (Vymazal, 2010). Sobivate kõrge toitainete ärastuse potentsiaaliga taimedena kasutatakse valdavalt erinevaid pilliroo liike, kaisel hundinüa, samuti teisi suuremaid veetaimi. Reovee juurdevool on reguleeritud sissevoolu ja väljavoolu süsteemi kaudu: sissevooluava paikneb filterkeha ühes otsas ja on diagonaalselt vastakuti väljavooluavaga. Nii saavutatakse parim puhastusefektiivsus tänu vee liikumisele filterkehas läbi taimede risosfääri (Vymazal, 2010; Fonder ja Headley, 2013). Orgaaniline aine laguneb aeroobsete ja anaeroobsete mikroobsete protsesside tagajärjel. Hapniku limiteeritud juurdepääsu tõttu filterkehasse, on valdavalt ülekaalus anaeroobsed ja anoksilised tingimused. Suure efektiivsusega ärastatakse heljum ja orgaaniline aine kui lämmastiku ja fosfori eemaldamine on vähemefektiivne. Oluline roll on taimejuurtel, mis transpordivad alumistesse kihtidesse hapnikku ja soodustavad bakterite elutegevust (Vymazal, 2010). Enamasti rakendatakse horisontaalvoolulist tehismärgala eelpuhastatud reovee järeltöötlemiseks, kuid antud süsteemi saab kasutada ka iseseisva puhastusetapina. Üldiselt kasutatakse HSSFi väiksemate vooluhulkade juures kui avaveelisi tehismärgalasid, sest antud süsteem vajab stabiilset vee juurdevoolu (Fonder ja Headley, 2013).

### 1.1.4 Pinnasfilter

Pinnasfiltriks nimetatakse maa-aluse vooluga reoveepuhastussüsteeme, mis on täidetud filtermaterjaliga ja kus puudub makrofüütne taimestik. Pinnasfiltris liigub vesi vertikaalselt või horisontaalselt ning filtermaterjali sügavam osa võib sisaldada torustiku juhtimaks õhku filtri alumisse osasse. (Fonder ja Headley, 2013). Pinnasfiltreid kasutatakse peamiselt järelpuhastitena juba töödeldud reoveele. Tänu pinnasfiltrite paremale hapnikutranspordi võimele kasutatakse neid tihti kohtades, kus ammoniumi ärastuse nõuded on karmimad. Näiteks prügila nõrgvee või põllumajandusliku reovee puhastamiseks (Fonder ja Headley, 2013). Käesolevas töös kasutatud Nõo eksperimentaalsüsteem on kombinatsioon vertikaal- ja horisontaalvoolulisest pinnasfiltrist.

#### 1.1.4.1 Vertikaalne pinnasfilter

Reovee puhastamisel tehismärgalasüsteemides on oluline ka piisava hapnikuvarustuse tagamine. Protsesside jaoks, mille läbiviimiseks on tarvilik hapnik, on otstarbekam eelistada vertikaalse läbivooluga pinnasfiltreid horisontaalse läbivooluga filtritele kuna vertikaalse läbivooluga pinnasfiltritel on tunduvalt parem aereerimisvõime. Vertikaalse läbivooluga süsteemis juhitakse reovesi filtri pealmisele pinnale ning reovesi voolab vabavooluliselt vertikaalsuunaliselt läbi filterkeha. Filterkeha koosneb ideaaljuhul erineva hüdraulilise juhtivusega filtermaterjali kihtidest. Alumisel kihil peab olema kõige suurem hüdrauliline juhtivus, et tagada allapoole imbunud vee kiire äravool. Pealmine kiht on aga madala hüdraulilise juhtivusega. Vertikaalvoolulise pinnasfiltri hea aereerimisvõime tehnoloogiline lahendus peitub vee kiires väljavoolamises alumisest pinnasfiltri kihist põhjustades õhu ja seal hulgas hapniku kaasatõmbamise filtersüsteemi. Tegemist on aereerimismeetodiga, mis on väga lihtsa põhimõttega ja väikese energiavajadusega (Noorvee et al., 2007).

Vertikaalse läbivooluga pinnasfiltreid kasutatakse iseseisva puhastussüsteemina või kombineerituna horisontaalse läbivooluga pinnasfiltrite ning avaveeliste tehismärgalasüsteemidega (Noorvee et al., 2007).

#### 1.1.4.2 Horisontaalne pinnasfilter

Horisontaalse läbivooluga pinnasfiltrites reovesi voolab horisontaalselt läbi filterkeha poorse pinnase. Reovesi on kontaktis nii aeroobse (juurte ja risosfääri piirkonnas) kui anaeroobse tsooniga. Horisontaalseid pinnasfiltreid iseloomustab hapniku ja bakterite olemasolu risosfääris, suur adsorptsioonipind ning pikad viibeadjad. Taimestatud pinnasfiltri risosfääris puhastub reovesi mikrobioloogilisel lagundamisel ja füüsikaliste ning keemiliste protsesside tulemusel (Vymazal et al, 1998).

Horisontaalse läbivooluga pinnasfiltris muutub keskkond anoksiliseks ning toimub denitrifikatsioon ning samal ajal toimub ka fosfori adsorptsioon filtermaterjalile. Fosfori ärastamine on enamasti aga väikese efektiivsusega, kuna tavapäraselt kasutatav pinnas (kergekruus, peeneteraline kruus, purustatud kivid, liiv) ei sisalda piisavaid raua-, alumiiniumi- ja kaltsiumi koguseid. Õige filtermaterjali valikuga saab fosfori sidumise efektiivsust parandada (Noorvee et al., 2007).

### 1.1.4.3 Hübriidsüsteemid

Hübriidsüsteemid on kahe eelmise (vertikaalne ja horisontaalne pinnasfilter) kombinatsioon. Hübriidsüsteemide eesmärgiks on kompenseerida ühe või teise pinnasfiltri tüübi puudusi teineteise eeliseid ära kasutades. Horisontaalse läbivooluga pinnasfiltrid on vähem aeroobsed kui vertikaalse läbivooluga pinnasfiltrid ning on seetõttu hästi kasutatavad orgaanika lagundamiseks ja hõljumi eemaldamiseks, kuid sobivad vähem  $\text{NH}_4\text{-N}$  eemaldamiseks. Vertikaalse läbivooluga pinnasfiltrid on aeroobsema iseloomuga ja sobivad tunduvalt paremini nitrifikatsiooniks. Kõige otstarbekam on kasutada kombinatsiooni, kus vertikaalse läbivooluga pinnasfilter on paigutatud teiseks puhastusetapiks peale mehaanilist puhastust ning horisontaalse läbivooluga pinnasfilter on kolmandaks puhastusetapiks (Noorvee et al., 2007).

### 1.1.5 Filtermaterjali ummistumine

TM rajamisel on kasutatava filtermaterjali valik olulise tähtsusega. Filtermaterjali omadustest sõltub selle puhastusefektiivsus vastavalt reovee omadustele. Efektiivse ja kauakestva pinnasfiltri filtermaterjali otsimine on olnud juba pikka aega mitmete uurimistööde fookusküsimuseks. Lisaks pinnasfiltri filtermaterjali hüdraulilistele omadustele on väga oluline näitaja ka filtermaterjali keemiline koostis (Vohla et al., 2011).

Peatükis 1.1.4 kirjeldati pinnasfiltri tööpõhimõtteid. Kuna vesi voolab läbi poorse filterkeha on paratamatuks ja raskesti välditavaks nähtuseks filterkeha ummistumine (Vymazal, 2018). Filtermaterjali ummistumine vähendab TM efektiivsust ning on välja toodud, et just ummistumine on tehismärgalade toimimises üks suurimaid probleeme (Zhao et al., 2009). Peamised filterkehade ummistumiste põhjused on: sissevoolust pärit heljumi settimine, biokile teke filtermaterjalile, sadenenud materjal, mis on tekkinud nii aeroobses (hüdrosiidid, oksühüdrosiidid) kui ka anaeroobses (sulfiidid, karbonaadid) keskkonnas (Vymazal, 2018). Ummistumise tagajärjel muutub filtermaterjali poori-geomeetria ja väheneb efektiivpoorsus (Brovelli et al., 2009). Efektiivpoorsuseks nimetatakse veega küllastunud pinnase omadust ära anda gravitatsioonilist vett (Allikas, 2004). Kui efektiivpoorsus väheneb, suureneb omakorda vastupanu vee voolamisele läbi filtermaterjali pooride ja seeläbi väheneb ka pooride veejuhtivus (Brovelli et al., 2009). Suure pooriruumiga filtermaterjalides tekib ummistus aeglasemalt kui väikese pooriruumiga filtermaterjalides (Aiello et al., 2016). Filtersubstraadi ummistumine võib tehismärgaladel kaasa tuua püsiva üleujutuse, mis omakorda põhjustab anaeroobsete tingimuste teket tehismärgalas ja vähendab toitainete eemaldamise efektiivsust

(Zhao et al., 2010). Filtermaterjali pooriruumi ummistumisel on seos reovees oleva heljumi hulgaga, mida rohkem on reovees heljunit, seda kiirem on filtermaterjali ummistumine (Aiello et al., 2016).

Filtermaterjali bioloogiline ummistumine toimub pooride täitumisel biomassi hulga kasvu tõttu (Thullner, 2010). Biomass esineb poorses filtermaterjalis kahes vormis: immobiilselt, olles biokilena kinnitunud substraadile või mobiilsena ehk liikudes vabalt poorivees. Biomassi kinnitumine poorse materjali pindadele toimub sadestumise või settimise teel (Brovelli et al., 2009). Taimede juured vähendavad substraadi algset pooriruumi ja maatriksi hüdraulilist mahtuvust. Aja möödudes aga juurte kasvamine ja mikroobne degradatsioon tekitavad uue sekundaarse poorsuse ehk taimejuurte mõju pooriruumile on ajas muutuv (Turon et al., 2009).

Ummistumise esinemise tõenäosuse vähendamiseks saab kasutada mitmeid meetodikaid. Näiteks saab kasutada suurema pooriruumiga filtermaterjali (Kõiv, 2010 ja Pozo-Morales et al 2013) või septikut, kus toimub reovee eelpuhastus enne pinnasfiltrisse jõudmist (Kõiv, 2010). Fu et al., (2013) näitas uurimuses, et ka kindlalt valitud taimede olemasolu aitab pinnasfiltri ummistumise vastu ning Ye et al., (2018) leidis oma uurimuses, et vihmausside *Eisenia foetida* tehismärgalas kasutamine on ummistumise vähendamiseks töötav lahendus. Tatoulis et al., (2017) kasutas ummistuse vältimiseks uudseid plastikust agregaat, mis lisati filterkehase. Nad leidsid, et tehismärgalad milles sisaldus plastmassist agregaat säilitas kruusast filterkehaga sama puhastusefektiivsuse samal ajal taludes kolm korda suuremat hüdraulilist koormust.

## 1.2 Fosfor keskkonnas

Fosfor (P) on vesikeskkonnas üks peamisi bio-produktsiooni limiteerivaid toitaineid ning oluline komponent ökosüsteemide iseregulatiivseks toimimiseks (Ramasahayam et al., 2014). Isegi vähesel määral normaalsest kõrgemad fosfori kontsentratsioonid ( $>10 \mu\text{g/l}$ ) soodustavad veekogude eutrofeerumist (Liira et al., 2009). Eutrofeerumist põhjustab limiteeriva toitaine, antud juhul fosfori üleküllusel primaartootjate suurenev produktsioon ja seega ka laguneva orgaanika hulga suurenemine. Eutrofeerumise tulemuseks on sageli veekogus lahustunud hapniku vähenemine ja seal elavate organismide elukeskkonna kahjustumine (Le Moal et al., 2019).

Fosfor jõuab vesikeskkonda peamiselt haja- (põllumajandus) ja punktreostusallikatest (töödeldud ja töötlemata reovesi) (Di Luca et al., 2017). Fosfor esineb reoveses tavaliselt ortofosfaadina, polüfosfaadina ja orgaanilise fosforina. Erinevalt lämmastikust ja süsinikust ei saa fosfor märgaladelt kaduda metaboolsete (organismis lagunemise) protsesside abil kuna fosfor on süsteemis akumulatuva omadusega (Vymazal, 2001).

Traditsioonilistes reoveekäitlusjaamades kasutatakse liigse fosfori ärastamiseks reoveest koagulante: alumiiniumi (Al)- ja raua (Fe)- soolasid ning kustutamata lupja fosfori keemiliseks väljasadestamiseks. Keemiliste protsesside toimel sadeneb raud(III)fosfaat, alumiiniumfosfaat ning raud(II)fosfaat ning aktiivmuda koosseisus olev sadestatud fosfor eemaldatakse jääkaktiivmudaga (Kirs, 2014).

Fosforit sisaldava ja ka üldise heitvee kvaliteeti normeeritakse Eestis heitvee reostusnäitajate piirväärtuste ja puhastusastmete kindlaks määramisega. Heitveele kehtestatud piirmäärad on kirjas Eesti Vabariigi Valitsuse poolt välja antud määruses „Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed”. Eesti seadusandluses on kohandatud 2000-9999 ie suuruse reovee kogumisala reostuskoormuse puhul üldfosfori sisaldusele piirväärtuseks 1 mg/l (RT I, 16.12.2016, 6). Antud määrusega heitveele kehtestatud piirnormid on kehtestatud selleks, et säilitada veekogude jätkusuutliku seisundit.



### 1.2.1 Fosfori ärastusviisid pinnasfiltris

Fosfori ärastamise viisideks märgalade süsteemides on sorptsioon (adsorptsioon), sadestamine, taimne omastamine ja kompleksühendite moodustumise (Noorvee et al., 2007, Vymazal, 2001). Eelnimetatutest peamisteks ärastusviisideks on aga sorptsioon ja sadestamine (Vohla, 2004). Sadenemine on lahuses mittelahustuvate ja lahustist suurema tihedusega osakeste langemine tahke sademena ruumi põhja. Sorptsiooniks nimetatakse aine neeldumist või tema molekulide kinnitumist pindadele (Tenno ja Koorits, 1989). Eelmainitud sidumismehhanismid on määratud filtermaterjali keemiliste ja füüsikaliste omaduste poolt (Vohla, 2004). Fosfori sorptsioon ja sadenemine sõltuvad oluliselt reovee kokkupuute ajast filtermaterjaliga. Mida pikem on kokkupuute aeg, seda suurem hulk sidemeid fosforiühendite ja filtermaterjali vahel saab moodustuda ja seeläbi paraneb fosfori sidumine (Noorvee et al., 2007).

Fosfori adsorptsioon ja sadenemine on keerulised mehhanismid ning nende eristamine lahuses on keeruline ülesanne. Neil kahel protsessil on keeruline vahet teha, sest nad mõlemad on pindnähtused ja mõlemate protsesside käigus tekivad sarnased keemilised sidemed (Molle et al., 2005).

#### 1.2.1.1 Sorptsioon

Lahustes ehk süsteemides, mis koosnevad kahest või enamast ainest, ei ole molekulaarjõud erinevate molekulide vahel püsivad. Isevoluliselt kulgevat komponentide kontsentratsioonimuutust heterogeense süsteemi faaside vahel või nende kogunemist faasidevahelisele piirpinnale nimetatakse sorptsiooniks. Sorptsiooniprotsess algab alati faasidevaheliselt piirpinnalt, aga protsessi kulg võib olla kahesugune: toimub ainult faasidevahelisel piirpinnal või laieneb ka faasi sisemusse. Kui protsess toimub faasidevahelisel piirpinnal, nimetatakse teda adsorptsiooniks, aga kui laieneb ka faasi sisemusse, nimetatakse absorptsiooniks (Tenno ja Koorits, 1989). Adsorptsioon on efektiivne meetod fosfori toitainete rikkast veest eemaldamiseks (Hou, 2018). Adsorptsioon sõltub filtermaterjali omadustest ja tema tasakaaluoleku olukorrast lahusega. Filtermaterjali kristallvõre pinna isomorfne (elementide omadus asendada üksteist) asendusreaktsioon ning prootoni adsorptsioon ja desorptsioon tekitavad pinnalaengu, mis sõltuvalt lahuse pH-st, kas soodustab adsorptsiooni toimumist või mitte (Molle et al., 2005). Mida kõrgem on pH, seda enam on soodustatud sadenemise protsess. pH-l üle 7.0 on sadenemine raskelahustuva kaltsiumfosfaadina peamine

protsess fosfori ärastamiseks (Noorvee et al., 2007). Materjale, mida saab sorbendina kasutada on mitmeid, nt. metalli oksiidid ja hüdroksiidid, lendtuhk, metallide tootmise jääkproduktid, keemiliselt muundatud savid jt. (Ramasahayam et al., 2014). Fosfori adsorptsiooni mõjutavad mitmed muutujad, nende hulgas adsorbendi ja reovee omadused. (Hou, 2018). Fosfori adsorptsioon hüdratiseerunud põlevkivituhas toimub peamiselt filtermaterjali pinna laetud osakestele, milleks on tavaliselt kaltsiit, alumosilikaat ning savi mineraalid (Kaasik et al., 2008)

#### 1.2.1.2 Sadenemine

Sadestamise protsess viiakse läbi peamiselt metallide abil. Sadestumisel hakkavad filtermaterjali positiivselt laetud osakesed, milleks on tavaliselt Ca, Fe või Al, looma ortofosfaatidega, mis on negatiivse laenguga, sidemeid ning moodustama mittelahustuvaid komponente (Noorvee et al., 2007). Sadenemise toimumise jaoks on vaja stabiilsete tuumade teket, kus saaks toimuda kristallide kasv (Molle et al., 2005). Nukleatsioon saab toimuda mitmel erineval viisil. Üheks neist on individuaalsete kristallide isekulgev moodustumine või kristallide moodustumine juba olemasolevatele pindadele (Valsami-Jones, 2001). Lahustes on vaja ionide üleküllastust, sest kristallituumad saavad moodustuda ainult pärast energiabarjääri ületamist (Molle et al., 2005). Sadestamise puhul on üheks määravaks tunnuseks lahuse pH. Ramasahayam (2014) näitas oma ülevaates, et eelpolümeriseeritud koagulandid oma kõrge aluselisusega olid fosfori sadestamisprotsessis vähemefektiivsed, kuna konkurents hüdroksüül- ja fosfaationide vahel metalliioonidega reageerimiseks oli tihedam.

Sadestamise, kui protsessi kahjuks on asjaolu, et madalatel fosfori kontsentratsioonidel on sadestamise kasutamine problemaatiline. Ramasahayam et al., (2014) järgi on sadestamine adsorptsiooniga võrreldes vähem efektiivsem viis fosfori ärastuseks just madalatel reovee fosfori kontsentratsioonide puhul.

#### 1.2.2 Fosforiärastus Ca-rikkas filtermaterjal

Seo et al., (2005) uuringus võrreldi laboritingimustes mitmete erinevate filtermaterjalide P sidumisvõimet, filtermaterjalide ajalist kestvust ja filterkehade fraksioneerituse seost P ärastusvõimega. Filtermaterjalile lisati katse käigus Ca, Mg, Al ja Fe ning suurimat P sidumisvõimet näitas just Ca, sealjuures suurim P sidumisvõime oli väikseima filterkeha fraksioneerituse astme juures. Mõned aastad enne seda aastal (2003) näitasid Arias ja Brix

samuti oma uurimuses Ca-rikaste filtermaterjalide kõrget edukust fosfori ärastamisel. Hiljem on Ca-rikaste filtermaterjalide sobivust fosfori reoveest eemaldamiseks näidanud (Kaasik et al., 2008 ja Kõiv, 2010). Nende uuringustest selgus, et hästi sobivaks Ca-rikkaks filtermaterjaliks on põlevkivituhk.

Filterkeha materjali Ca sisalduse väärtus on seoses fosfori ärastuse potentsiaaliga, kuid reegel, et mida rohkem Ca seda kõrgem fosfori ärastus protsent, ei pruugi alati paika pidada. Reaktsioon Ca ja P vahel toimub oluliselt lihtsamalt, kui Ca on filtermaterjalis madalama lahustuvus omadustega  $\text{CaCO}_3$  asemel CaO vormis (Vohla et al., 2011). Näiteks Kaasik et al. (2008) näitas katses, et hüdratiseerunud põlevkivituhk sisaldab kaltsiiti ( $\text{CaCO}_3$ ), ettringiiti ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) kui ka portlandiiti ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Pärast sadestamisprotsessi jäi kaltsiidi sisaldus samaväärseks, aga ettringiidi ja portlandiidi sisaldused vähenesid märkimisväärselt.

### 1.2.3 Fosfori sidumine põlevkivituhas

Üheks fosfori ärastuse viisiks pinnasfiltersüsteemis on fosfori sidumine Ca-rikka filtermaterjaliga. Ca-rikas filtermaterjal on näiteks põlevkivituhk. Varasemalt on põlevkivituhha abil fosfori ärastamise efektiivsuse näitamiseks tehtud mitmeid katseid. Vohla et al (2005), Kaasik et al. (2008) ja Liira et al. (2009) on töödes näidanud põlevkivituhha fosforiärastuse kõrget efektiivsust ja võimaliku kasutuspotentsiaali tehismärgalade filtermaterjalina. Need uuringud on näidanud fosfori ärastuse efektiivsust üle 95% kui P koormus on 700-1000 mg/l (Vohla et al., 2005) ja kuni 99,9%, siduvusmahtuvusega 65 mg P-1 (Kaasik et al., 2008). Laboratoorsed katsed on näidanud fosforiärastust kuni 91% koormusega 8-15 mg/l, viibeajaga 12 tundi (Liira et al. 2009). Perioodil sept. 2006 – sept. 2007 viidi Väätsa prügila nõrgveega läbi välikatse, kus kasutati põlevkivituhast filtermaterjali horisontaalse läbivooluga pinnasfiltersüsteemis. Keskmise läbivool filtrist oli 60 l/d ning reostuskoormus fosfori puhul varieerus vahemikus 2,5 – 5,2 mg/l. Filtrit koormati perioodiliselt iga 2 tunni möödumisel ehk 12 korda päevas. Ühe koormamise reovee hulk oli ~5 liitrit (Kõiv, 2010). Kõiv et al. (2010) uurimus näitab, et katses kasutatud põlevkivituhast filtermaterjali puhul tõusis fosfori keemiline sisaldus 490 mg/kg-lt 657 mg/kg-ni ehk antud filtermaterjali fosfori sidumisvõime katseperioodi jooksul oli 167 mg/kg.

Hüdratiseerunud põlevkivituhhal on kõrge fosfori sidumisvõime, sest tuhas esineb kõrges kontsentratsioonis reaktiivseid kaltsiumimineraale. Hüdratiseerunud põlevkivituha koostises on mitu erineva lahustuvusomadusega (ettringiit, Ca-aluminaat ja portlandiit). Kõige kõrgemat kaltsiumi vabanemist lahusesse ja kõrgeimat fosforieemaldusvõimet on näidanud reaktiivsete Ca-Al-sulfaatide ja Ca-hüdroksiidid (Ca-aluminaat ettringiit, ja portlandiit). Nende Ca-faaside lahustumine toimub filtri kasutamise varasemates perioodides. Filtri eluea hilisemates faasides, kui reaktiivsemad Ca-faasid on ammendunud on fosfori sidumine kontrollitud peamiselt olemasoleva kaltsiidi ( $\text{CaCO}_3$ ) ja/või vateriidi ( $\gamma\text{-CaCO}_3$ ) sadestumisega (Kõiv et al. 2010 ja Liira et al. 2009).

Põlevkivituhhal on küll kõrge fosforiärastuse potentsiaal, aga ta ei ole ideaalne tehismärgala filtermaterjal, kuna selles suurel määral sisalduvate Ca mineraalide faaside pärast muutub filtermaterjaliga kokku puutunud vee pH kõrgeks. Seetõttu on mõistlik kombineerida põlevkivituhast filtermaterjaliga süsteem mõne teise nt. turbafiltriga, et neutraliseerida kõrge pH ja tõsta kokkuvõttes üleüldist heitvee kvaliteeti (Kõiv, 2010).

### 1.3 Põlevkivituhk

Käeolevas töös tehismärgala filtermaterjalina kasutatud hüdratiseerunud põlevkivituhk on Eesti energiasektori peamise tooraine – põlevkivi – kaltsiumirikas jääkprodukt, mis tekib Eesti soojuselektrijaamades orgaanikarikka põlevkivi põletamisel. Põlevkivi põletamisel jääb järgi ~45% tuhka (Kõiv, 2010) ning aastane põlevkivituha tootlus Eesti soojuselektrijaamadel on umbes 6-8 miljonit tonni. Elektrijaamade läheduses asuvate tuhaplatoode kogupindala on üle 20 km<sup>2</sup> ja hüdratiseerunud tuhamassi kogukaal umbes 300 miljonit tonni (Liira, 2012). Tuhk ladestatakse vesikeskkonnas transpordi abil soojuselektrijaamade läheduses olevatele tuhaplatoodele. Põlevkivituhale on aastatid otsitud kasutusviise ning leidub projekte, mis on tuhale kasutuse leidnud. Näiteks saab põlevkivituhka kasutada põllumajanduses, teedehituses ja ehitusmaterjalide tootmises (Eesti Energia, 2019) kuid põlevkivituhhal puudub seni siiski suuremahuline kasutusotstarve (Kaasik et al., 2008).

Tuha transportimine ja ladestamine veega kokkupuutes soodustab fosfori sidumiseks soodsate sekundaarsete Ca-mineraalide nt. ettringiidi ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), portlandiidi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Ca-aluminaadi ( $2\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ja kaltsiidi ( $\text{CaCO}_3$ ) järsku teket (Kaasik, 2006). Portlandiidi ja ettringiidi aeglane lahustumine põhjustab tuha transportimiseks kasutatud

vee kõrge aluseliseuse (pH 12-13) (Liira, 2012). Ettringiit tekib anhüdrüidi/kipsi ja dehüdroksüülitud alumiiniumsilikaatide savide ja/või amorfsete Al-Si klaaside reaktsioonil (Mõtlep et al., 2010).

Eesti põlevkivi on väga lubjakivirohke (keskmine katiidi ja dolomiidi sisaldus mineraalosas 40-60%) ja seetõttu on ka järele jäävas tuhas peale põletamist palju lubjakivi (CaO) ja tema anhüdrüidi (CaSO<sub>4</sub>) (Tabel 1). Hüdratiseerunud tuha keemiline koostis on sõltuvuses tuha mineraalse koostisega. Peamised oksiidid on CaO, SiO<sub>2</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabel 1) (Kõiv, 2010).

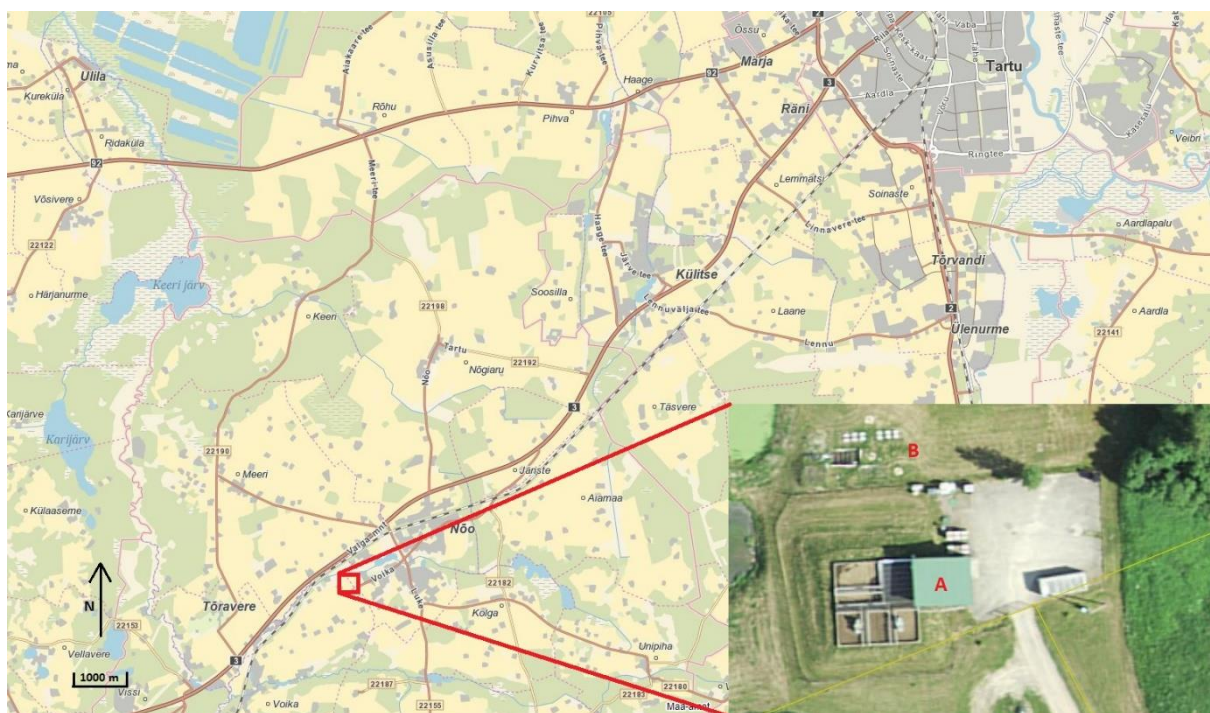
**Tabel 1.** Hüdratiseerunud põlevkivituha mineraalne ja keemiline koostis (massi %).

<b>Keemiline koostis</b> (Kõiv, 2010)		<b>Mineraalne koostis</b> (Projektis kasutatud materjal)	
SiO <sub>2</sub>	<b>25,96</b>	Kvarts	<b>6,7</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>6,25</b>	Ortoklaas	<b>3,6</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>3,56</b>	Ca/Mg silikaadid	<b>12</b>
MgO	<b>3,42</b>	Periklaas	<b>3,1</b>
CaO	<b>29,22</b>	Kaltsiit/Vateriit	<b>22,5</b>
Na <sub>2</sub> O	<b>0,11</b>	Portlandiit	<b>20</b>
K <sub>2</sub> O	<b>2,97</b>	Ca-Al-sulfaathüdraadid	<b>8,6</b>
TiO <sub>2</sub>	<b>0,36</b>	Hüdrokalumiit	<b>10,4</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>0,13</b>	Kips	<b>2,3</b>
MnO	<b>0,04</b>		
LOI	<b>27,98</b>		
Kogu C	<b>2,22</b>		
Kogu S	<b>1,63</b>		

## 2. Materjal ja meetoodika

### 2.1 Nõo katseala

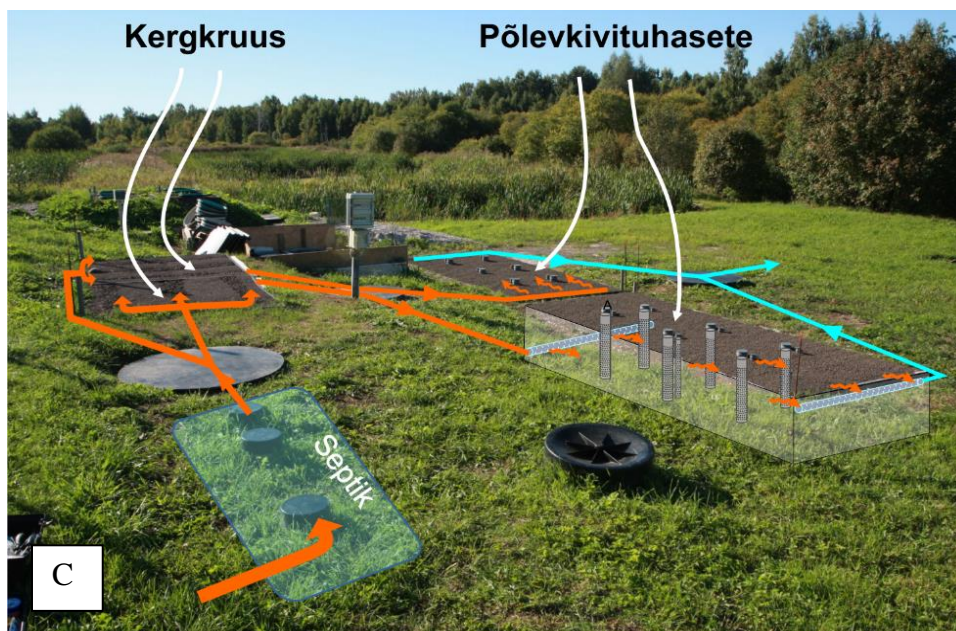
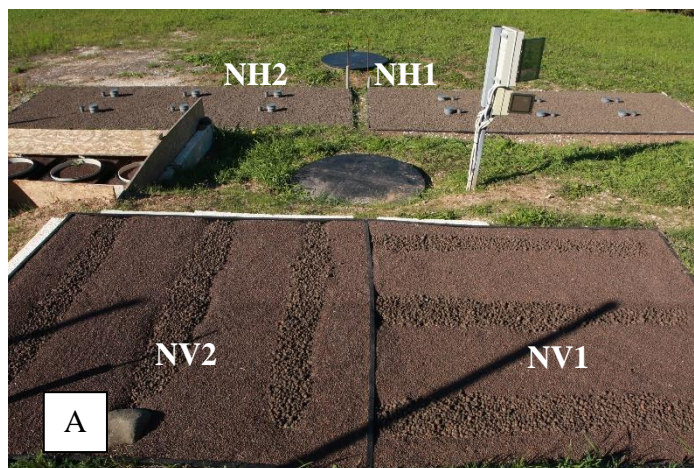
Puhastuseksperimendis kasutatav reovesi pärineb Lõuna-Eestis asuva ligi 4000 elanikuga Nõo alevikust, sealsetest majapidamistest, Nõo Reaalgümnaasiumist, vaibapuhastusfirmast AS Berendsen ja AS Nõo Lihatööstusest. Nõo reoveepuhastusjaama suundub tööpäevadel 300 m<sup>3</sup>/d – 500 m<sup>3</sup>/d ja nädalavahetustel 200 m<sup>3</sup>/d reovett (Tamm, 2016). Uurimistöö katseala asub Uurimistöö katseala asub Nõo aleviku lääneservas (58.272863 °N, 26.515051 °E) asuva asula aktiivmudapuhasti kõrval (Joonis 2).



**Joonis 2.** Nõo aleviku reoveepuhasti asukoht Tartumaal. (A) konventsionaalne reoveepuhasti ja (B) käesolevas töös uuritud pinnasfiltrite süsteem (Aluskaart: Maa-amet, 2018).

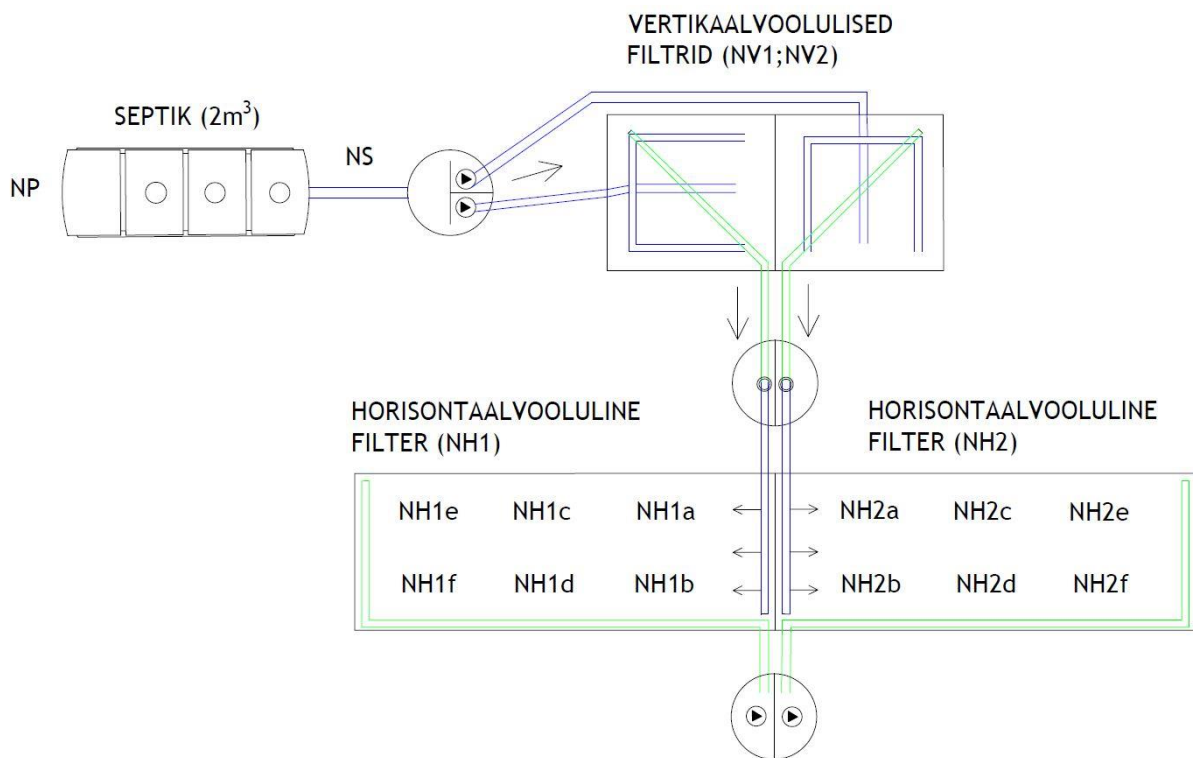
Nõo aleviku konventsionaalse reoveepuhasti juures asub kahest paralleelselt töötavast pinnasfiltersüsteemist koosnev täismahuline eksperimentaalne reoveepuhastussüsteem. Antud pinnasfiltersüsteemi taristu rajati 2005. aastal EAS poolt rahastatud projekti (EU19215) raames. Käesolevas uurimistöös kasutatud andmete aluseks oleva katse läbi viimiseks asendati pinnasfiltrite mahutites olev filtermaterjal ja muudeti reovee läbivoolurežiimi. Käesoleva välikatse läbi viimine eristub varasematest taolistest eksperimentaalsetest katsetest oma pika, 3- aastase kestuse tõttu ja üksikmajapidamise reovee hulksid matkiva süsteemi poolest, mis kasutab reaalset ning seejuures üsna kõrge P kontsentratsiooniga (mediaan 22 mg/l P<sub>üld</sub>) reovett.

Samuti on unikaalne nii vee kui materjaliproovide võtmise võimalus filterkeha erinevates punktides, et anda ülevaade filterkeha sees toimuvatest protsessidest. Joonis 3, pildil (A) on näha kergkruusaga kaetud vertikaalfiltrid (NV1;NV2) ja horisontaalfiltrid (NH1;NH2). Pildil (B) on ülevaade horisontaalfiltritest ning näha on ka 6 vahekaevu kummaski filterkehas proovide võtmiseks. Pildil (C) on ülevaatlik skeem pinnasfiltersüsteemist koos kõikide katse osadega ja süsteemi toitva vee liikumisest.



**Joonis 3.** (A) Kergkruusaga kaetud vertikaalfiltrid (NV1;NV2) ja horisontaalfiltrid (NH1;NH2) (B) ülevaade horisontaalfiltritest ning näha on ka 6 vahekaevu kummaski filterkehas proovide võtmiseks (C) ülevaatlik skeem pinnasfiltersüsteemist (fotod R. Mõtlep).

Katses kasutatav reovesi pärineb Nõo reoveepuhastisse sisse voolavast eelpuhastamata reoveest, mis pumbatakse katseväljakul asuvasse septikusse. Septikut (NS; maht 2 m<sup>3</sup>) kasutatakse eelkõige reovees leiduva liiva ja muu tahke materjali settimiseks ja teatud määral sissepumbatava vee koormuste ühtlustamiseks. Septiku väljavoolust pumbatakse reovesi kahte paralleelselt töötavasse pinnasfiltersüsteemi (Joonis 4). Mõlemad süsteemid koosnevad esmaseks bioloogiliseks puhastuseks mõeldud vertikaalvoolulistest pinnasfiltritest (NV1 ja NV2; mõlemad mahuga 3 m<sup>3</sup>) ja neile järgnevatest horisontaalvoolulistest pinnasfiltritest (NH1 ja NH2; efektiivseks ruumalaks mõlemal 8 m<sup>3</sup>) millest viimastesse on mõlemas filtersüsteemis paigaldatud 6 perforeeritud (augustatud) ja filtermaterjaliga täidetud toru materjaliproovide ja 6 perforeeritud filtermaterjaliga täitmata toru veeproovide võtmiseks (vt Joonis 3.B) (Noorvee et al., 2007).



**Joonis 4.** Nõo välikatse 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). Sinised jooned kujutavad filterkehade sissevoolutorusid, rohelised jooned filterkehade väljavoolu, must kolmnurk ringi sees tähistab pumpasid, mida kasutatakse pinnasfiltersüsteemi alguses vertikaalfiltrite reoveega koormamiseks ja pinnasfiltersüsteemi järgselt puhastatud vee suublasse juhtimiseks ja süsteemi läbinud veekoguse mõõtmiseks. Vahepealne osa on iseveolne (Tamm, 2016).



Mõlema paralleelse filtersüsteemi (NV1+NH1 ja NV2+NH2) hüdrauliliseks koormuseks on nädalas 3,83 m<sup>3</sup> reovett. Paralleelsete süsteemide erinevus seisneb nende eri režiimi järgi koormamises. Esimest filtersüsteemi (NV1+NH1) koormatakse ühtse 40 minutilise intervalliga, kokku pumbatakse 0,55 m<sup>3</sup>/ööp, tagades sellega stabiilse hüdraulilise viibeaja filtris. Teist filtersüsteemi (NV2+NH2) koormatakse aga varieeruvatel koormustel (5 päeva nädalas 0,4 m<sup>3</sup>/ööp ja 2 päeva 0,9 m<sup>3</sup>/ööp), imiteerimaks suures plaanis ühepere-elamu reovee teket, kus hommikuti ja õhtuti ning nädalavahetuseti, kui inimesed on peamiselt kodus, on vee tarbimine suurem. Filtrite NV1 ning NV2 ruumala on 2,8 m<sup>3</sup> ja filtrite NH1 ning NH2 ruumala on 8,0 m<sup>3</sup>. Reovee viibeag filtrites NH1 on arvutuslikult 6 päeva ja filtris NH2 on viibeag E-R 8,1 ja L-P 3,6 päeva (Tamm, 2016).

Mõlemad vertikaalfiltrid (NV1 ja NV2) on täidetud kergkruusaga. Kergkruusa suur eripind ja poorsus soodustavad erinevate saasteainete adsorbeerimist kergkruusa osakestele ja on lisaks sobilik mikroorganismidest moodustuva biokile arenguks. Vertikaalfiltritel on kõrge hüdrauliline juhtivus ja nendes domineerivad põhiliselt aeroobsed lagunemisprotsessid. Kõrge hüdraulilise juhtivuse saavutamiseks kasutati kergkruusa erinevate fraktsioonidega kihte, kus graanulite suurus kasvab sügavuse suunas. 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 (Tamm, 2016). Vertikaalvoolulised pinnasfiltrid on eelkõige kasutusel süsteemi aereerimise ja aeroobseid puhastusprotsesse toetava süsteemina orgaanilise aine, heljumi ja lämmastiku ärastamiseks. Kuna vertikaalfiltrite fosfori ärastusefektiivsus on madal või sisuliselt puudub, siis käesolevas fosfori puhastusefektiivsust uurivas töös vertikaalfiltrite andmeid ei käsitletud.

Joonisel 5 on kujutatud horisontaalvoolulise filtri läbilõige ja tema komponendid. Horisontaalvoolulistes pinnasfiltrites on filtermaterjalina kasutatud Eesti Soojuselektrijaama tuhaplatoolt pärinevat hüdratiseerunud põlevkivituhka (HPT) ehk tuhasetet. Filtermaterjali saamiseks HPT purustati ning sõeluti. Katses kasutati kahte killustikufraktsiooni  $\varnothing$  4-16 ja 16-32 mm, mis filtris kasutamiseks olid kokku segatud 80 cm paksuseks kihiks. Niiske HPT platoosette purustamise ja sõelumise järgselt oli killustikus palju tuha peenosakesi, mis mõjutab filtri läbivoolu dünaamikat. Filtri pealne pind kaeti umbes 15 cm paksuse kergkruusa isolatsioonikihiga.



## 2.3 SEM-EDS analüüs

Põlevkivituhast filterkeha mikrostruktuuri ja keemilist koostist uuriti Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna energia-dispersiivse detektoriga varustatud skaneeriva elektronmikroskoobi SEM-EDS (ingl. *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy*) Zeiss EVO MA15 abil. Elektronmikroskoop oli varustatud Oxford AZTEC energia-dispersiivse röntgenanalüüsi süsteemiga. Proovid kaeti kõrgvaakumi tingimustes uurimiseks umbes 15 nm paksuse plaatina kihiga.

Skaneerivelektronmikroskoobi (SEM) abil on võimalik proovide mikrostruktuuri uurida skaneerides proove kõrge energiaga elektronkiire abil. Elektronid, mis suunatakse proovile interakteeruvad materjali aatomitega, mille kaudu saadakse arvuti monitorile pildina informatsiooni proovi pinna topograafiast, koostisest, elektrijuhtivusest jne. SEM võimaldab analüüsida ja hinnata katsekehade mikrostruktuuride erinevuste seost nende füüsikaliste, keemiliste ja mehaaniliste omadustega ehk käesoleva töö puhul muutusi materjali kompositsioonis. Elektronmikroskoobi abil on usaldusväärsemad tulemused saavutatavad just elektrit juhtivate materjalide puhul. Samuti on rahuldava usaldusväärusega tulemused saavutatavad ka pooljuhtide korral, kuid mittejuhtivate materjalide jaoks tuleb nende pinda eelnevalt töödelda – katta pind õhukese juhi, näiteks kulla, kihiga (Laas, 2011).

## 2.4 XRD analüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) mõõtmised viidi läbi Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas Bruker D8 Advance röntgendifraktomeetril. Mõõdetud XRD spektrid analüüsiti Rietveld meetodil põhineva Siroquant v4 programmiga R. Mõtlep poolt. XRD annab pildi kristalse materjali struktuurist ning selle meetodi abil saab määrata kindlaks millistest kristallilistest ühenditest aine või erinevate ainete segu koosneb. Meetod on laia rakendusala ning võimaldab määrata järgmisi proovi omadusi: faasiline koostis kvalitatiivselt ja kvantitatiivselt; materjali soojuspaisumistegur; faasilise ülemineku temperatuur; võreparameetrid ja struktuur; polükristalli osakeste suurus; võredefektid, nende liik ja tihedus ja aatomite lähikorrapära (Tartu Ülikool, Füüsika Instituut). XRD baseerub röntgenkiirguse difraktsioonil ja difraktsioon toimub aatomtasanditel. Proovile suunatud röntgenkiirgus põrkub pinnaga ja hajub seejärel eri suundades ja nurkade all, kus detektoriga registreeritakse põrkunud kiirgus ja saadakse proovi mineraloogiline koostis (Misture ja Snyder, 2001).

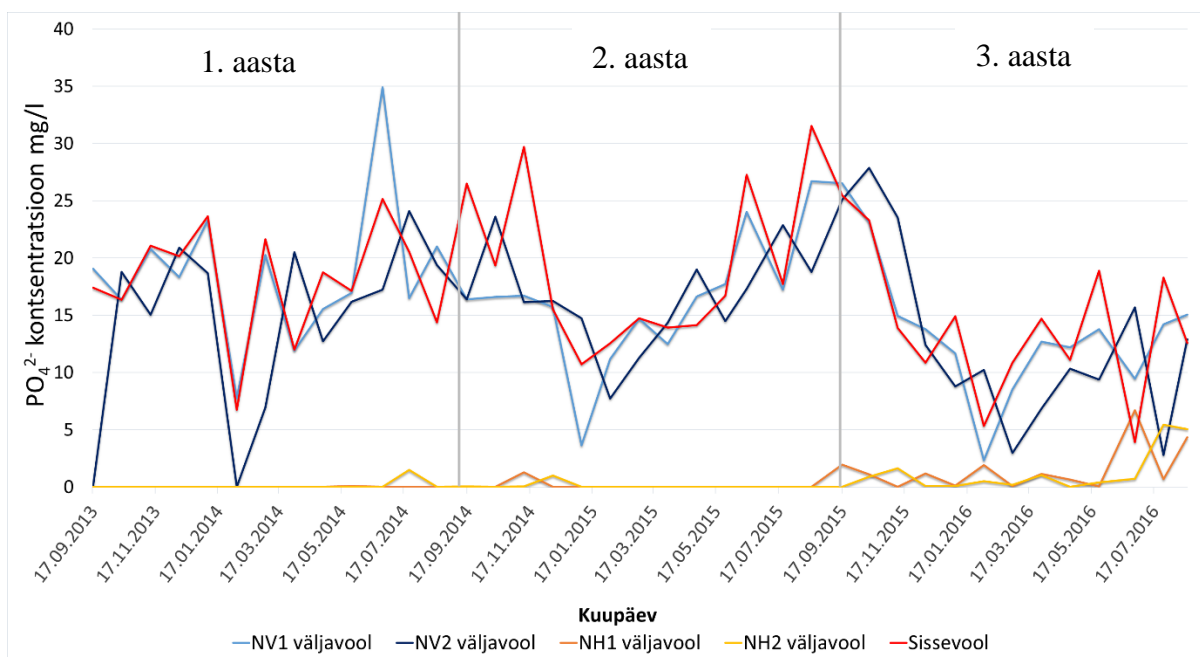
### 3. Tulemused ja arutelu

#### 3.1 Fosfori ärastuse efektiivsus

Senised uuringud (Vohla et al., 2005, Kaasik et al., 2008, Liira et al., 2009, Kõiv et al., 2010) hüdratiseerunud põlevkivituha (HPT) kasutamises filtermaterjalina fosfori eemaldamiseks reoveest on näidanud häid tulemusi ja tõestanud HPT kõrget potentsiaali kasutamaks seda materjali aktiivfiltratsioonil põhinevas pinnasfiltersüsteemis. Kuid seni on uuritud HPT efektiivsust P sidujana kas väikesemõõtmelistes katsetes laboritingimustes (Kaasik et al., 2008) või hallvee puhastuses (Kõiv, 2010) ning järelpuhastussüsteemina keskmise mõõtkavalistes katsetes (Vohla et al., 2006, Kõiv, 2010, Vohla et al., 2011). Käesolevas uurimistöös kasutatud materjalid ja tulemused aga põhinevad üksikmajapidamist imiteeriva reaalmõõdulise katse käigus kogutud andmetel. Katse eesmärgiks oli uurida HPT efektiivsust P sidujana ja üldist toimimist asetades HPT filtermaterjali reaalsesse kõrge reostuskoormusega reovee puhastussüsteemi tingimustesse. Süsteemi siseneva reovee katseperioodi keskmine  $\text{PO}_4^{2-}$  reostuskoormus oli 17,17 mg/l (tabel 2). Järgnevalt, tulemuste ja arutelu osas, peetakse fosfori (P) sisaldusi ja ärastuse efektiivsuse all silmas fosforit  $\text{PO}_4^{2-}$  vormis.

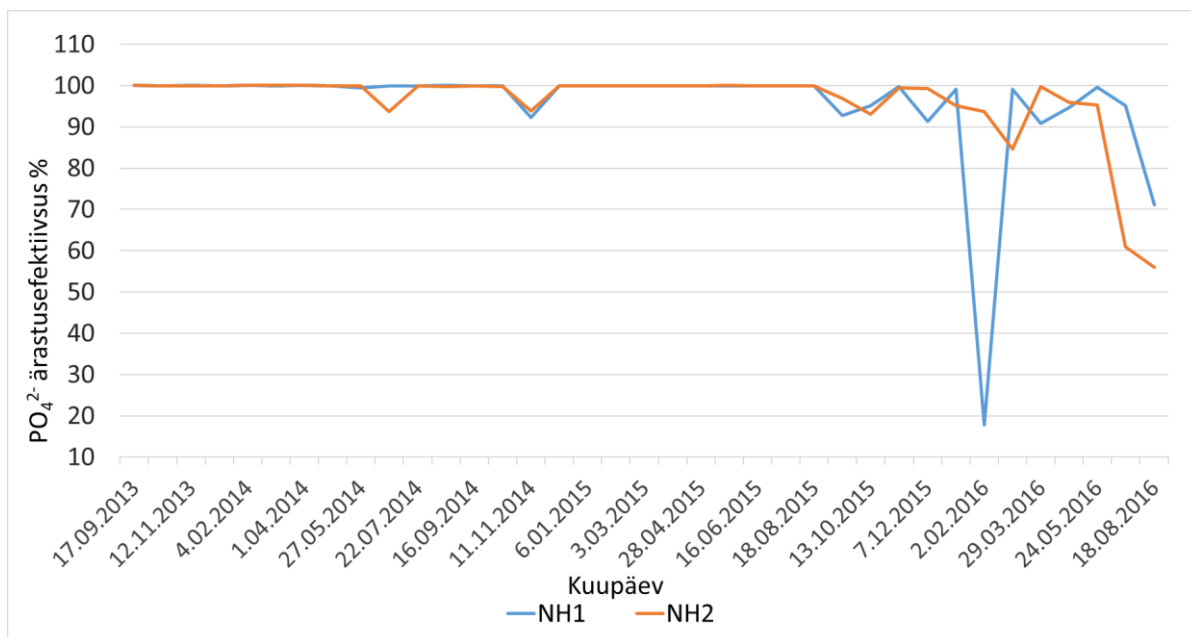
Joonisel 6 on kujutatud kogu katseperioodi pinnasfiltersüsteemi fosfori koormuse ja puhastusefektiivsuse ülevaatlik graafik. Nõo asula reovesi jõuab kõigepealt  $2\text{m}^3$  suurusesse septikusse, mis on esimese tasandi puhastuseks eelkõige settest ning käesoleva töö eesmärke silmas pidades esitame septikust väljuvat reovett kui sissevoolu meie puhastussüsteemi. Seejärel pumbatakse reovesi läbi vertikaalvooluliste kergkruusa filtrite. NV1-NH1 markeerib stabiilse koormusega vertikaal- ja horisontaalfiltri süsteemi ja NV2-NH2 vastavalt varieeruva koormusega süsteemi. Stabiilse koormusega süsteemi koormatakse ühtse 40 min intervalliga, kokku  $0,55\text{ m}^3/\text{ööp}$ , ning muutuva koormusega süsteemi koormatakse 5 päeva nädalas  $0,4\text{ m}^3/\text{ööp}$  ja 2 päeva  $0,9\text{ m}^3/\text{ööp}$ . Antud katseobjekti vertikaalvoolulised pinnasfiltrid ei ole mõeldud fosfori ärastamiseks vaid esmaseks bioloogiliseks puhastuseks-, reovee aereerimiseks ja osalemiseks eelkõige lämmastiku sidumise protsessis. Vertikaalfiltrite P ärastus on sisuliselt olematu ja siinkohal nende filtrite protsesse ei uurita. Kuid vertikaalfiltrite väljavool on sisendiks HPT täidetud horisontaalfiltritele ning P ärastuse efektiivsust võrreldakse vertikaalfiltrite väljavoolude suhtes. Joonisel 6 on näha, et nii sissevoolu (septiku) kui ka vertikaalfiltritest väljavoolude P kontsentratsioonid kõiguvad üsna suurtes piirides. Sissevoolu keskmine  $\text{PO}_4^{2-}$  kontsentratsioon 17,17 mg/l, mediaan 16,71 ja standardhälve  $\pm 6,37$  mg/l. NV1 väljavoolu keskmine  $\text{PO}_4^{2-}$  kontsentratsioon oli 16,17 mg/l, mediaan 16,36 ning

standardhälve 6,19. NV2 väljavoolu keskmine  $\text{PO}_4^{2-}$  kontsentratsioon oli 15,53 mg/l, mediaan 16,16 ning standardhälve 6,02. (Tabel 2). Esinevad teatud sesoonsed muutused suve- ja talveperioodi vahel ning kolmandal aastal on sissevoolu keskmised P kontsentratsioonid madalamad.



**Joonis 6.** Kogu katseperioodi  $\text{PO}_4^{2-}$  süsteemi eri osades.

Fosfori  $\text{PO}_4^{2-}$  kontsentratsioonid on horisontaalfiltrite väljavooludes ehk puhastussüsteemist väljavoolus kahel esimesel aastal väga madalad ja keskmine fosforiärastuse efektiivsus on väga kõrge. Konstantse hüdraulilise koormusega süsteemi puhul (NV1-NH1) oli keskmine puhastusefektiivsus 96,88%, mediaan 99,98. Muutuva hüdraulilise koormusega süsteemi (NV-NH2) keskmine puhastusefektiivsus oli 96,31%, mediaan 99,69. Kolmandal aastal on märgata väljavoolu fosfori kontsentratsioonide selget kasvu ja puhastusefektiivsuse vähenemist. Konstantse hüdraulilise koormusega süsteemi puhul oli puhastusefektiivsus kolmandal aastal 91,29%, mediaan 95,25. Muutuva hüdraulilise koormusega süsteemi puhul keskmine puhastusefektiivsus 90,27%, mediaan 96,51 (n=14) (Joonis 7).



**Joonis 7.** Horisontaalfiltrite NH1 ja NH2 fosforiärastuse efektiivsus.

Võib öelda, et antud katses reovee hüdraulilise koormuse režiimil olulist mõju fosfori puhastusefektiivsusele ei olnud. Puhastusefektiivsus on kontrollitud muudest teguritest, sh reovee viibeajast, mis vaatamata varieeruvale hüdraulilisele koormusele erinevatel nädalapäevadel oli nädala lõikes siiski sama. Arvutuslik reovee viibeaeg oli 6 ööpäeva, kuid väljavoolu veekoguseid mõttes olid viibeajad 7,5; 6,6 ja 6,7 ööpäeva vastavalt 1., 2. ja 3. aastal NH1 süsteemis ja 7,2; 8,2 ja 6,1 ööpäeva NH2 süsteemis. Seega võis kolmanda aasta mõnevõrra kõrgem hüdrauliline koormus (eriti NH2 filtris) omada mõju kolmanda aasta viletsamatele puhastusefektiivsuse tulemustele.

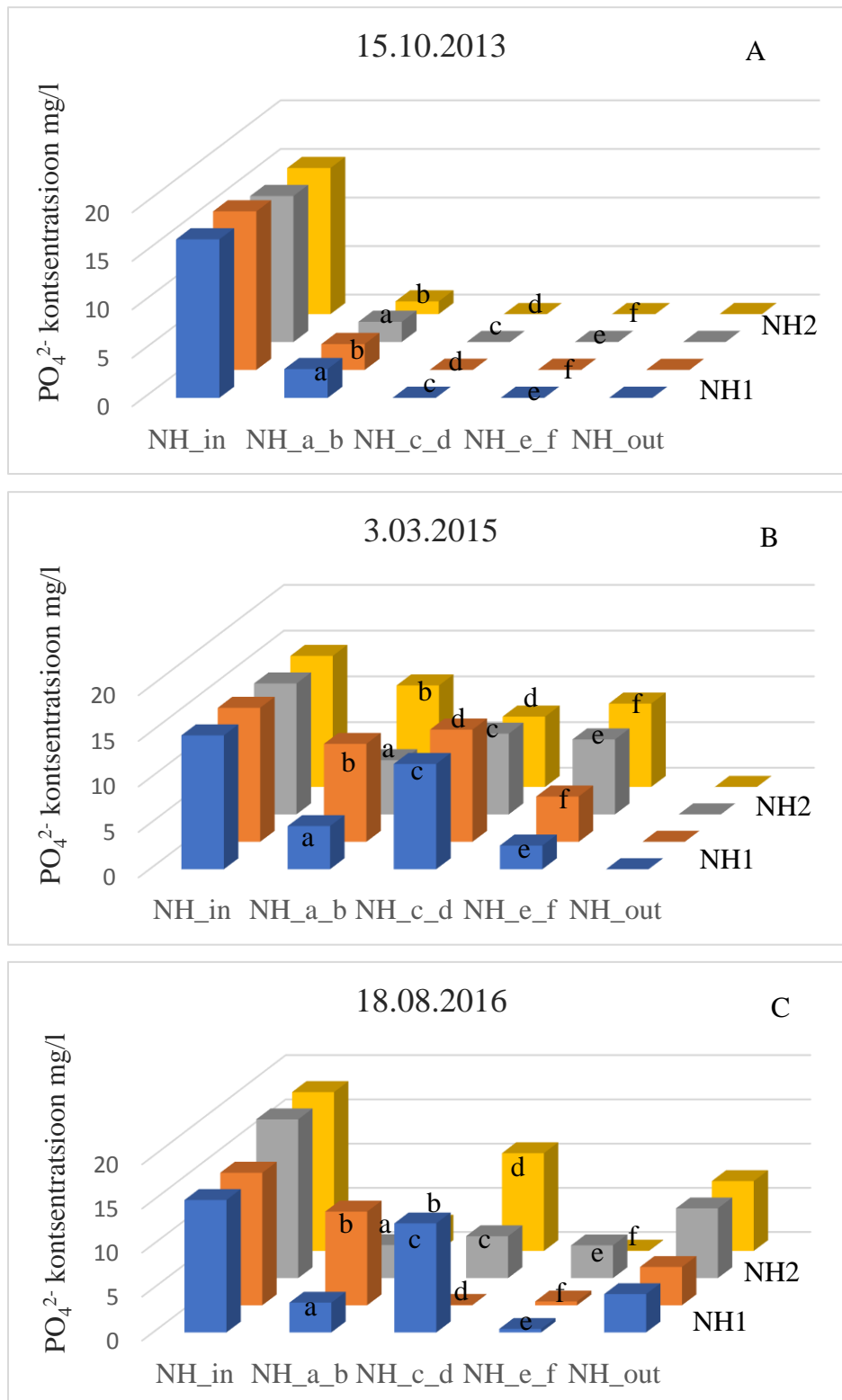
**Tabel 2.** Kogu katseperioodi filtersüsteemide eri osade väljavoolude PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> näitajad (mg/l).  
(kokku 39 veeproovi)

	<b>Keskmine</b>	<b>Mediaan</b>	<b>Standardhälve</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>
<b>Septiku väljavool</b>	17,17	16,71	6,37	3,94	31,53
<b>NV1</b>	16,17	16,36	6,19	2,33	34,91
<b>NV2</b>	15,53	16,16	6,02	2,79	27,88
<b>NH1</b>	0,55	0,00	1,32	0,00	6,71
<b>NH2</b>	0,70	0,01	1,71	0,00	7,93

### 3.2 Filtersüsteemi/HPT filtri sisene muutlikus

Fosfori ärastuse efektiivsust puhastusseadmes võib vaadelda mitmel viisil. Üheks viisiks on nõ „toruotsa“ meetod, kus võrreldakse andmeid pelgalt filtersüsteemi sissevoolus ja väljavoolus. Sellise meetodiga kogutud andmed annavad hea ülevaate filtersüsteemi efektiivsusest üldiselt, aga mitte filtersüsteemis sees toimuvatest protsessidest. Filterkeha sees toimuvate protsesside ja muutuste hindamine ja kirjeldamine on olulised tulevaste pinnasfiltersüsteemide rajamisel. Lähtuvalt juba olemasolevate pinnasfiltersüsteemide kirjeldatud kitsaskohtade põhjal saab edasiste planeerimiste ja projekteerimiste puhul teha muudatusi ja parandusi.

Joonistel 8 on näha, kuidas fosfori kontsentratsioonid suurenevad ajas pinnasfiltri väljavoolu mõõtepunkti poole liikudes. 37 päeva peale katse algust (A) on horisontaalfiltritesse sissevoolu kõrgemad P kontsentratsioonid jõudnud filtri sisestesse esimestesse (NH1a/b ja NH2a/b) mõõtepunktidesse. Katse ligikaudu poole peal, 541 päeva peale katse algust on P kontsentratsioonid kõrgenenud juba kõigis filtrisiseses mõõtepunktides, kuid mitte veel filtri väljavoolus (B). Katse viimasel (viimastel) mõõtmisel 1075 päeval (C) on kõrgemad P väärtused leida ka väljavoolust võetud proovides.



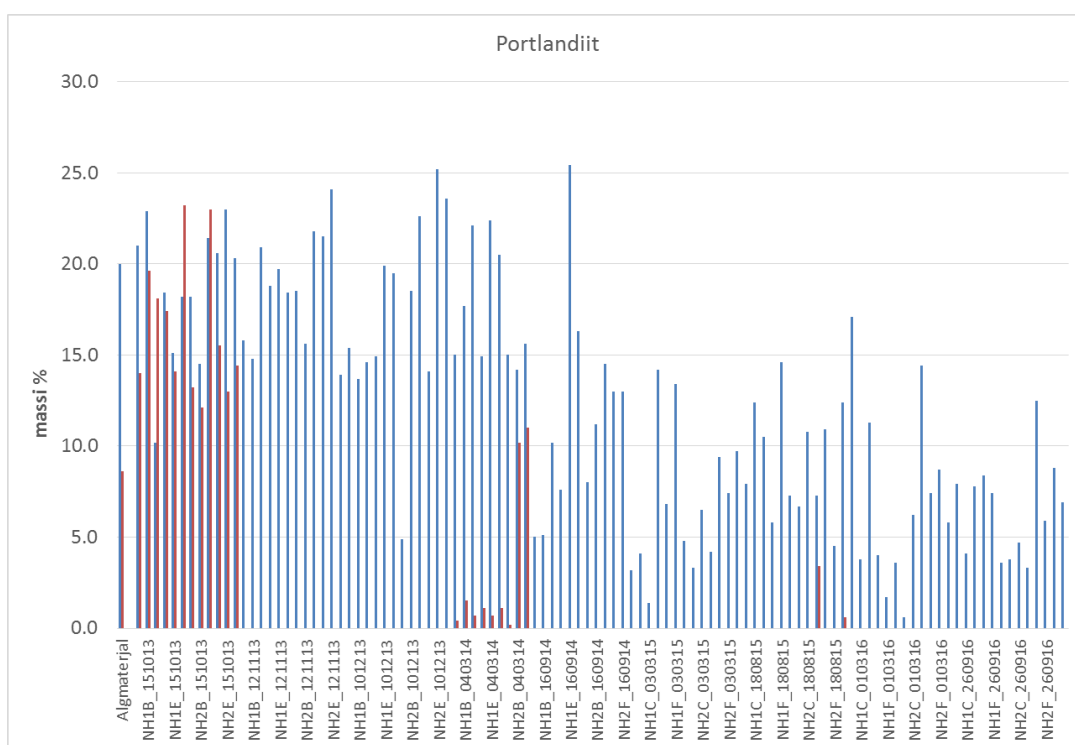
**Joonised 8.**  $\text{PO}_4^{2-}$  sisaldus filterkehade sisestes mõõtepunktides Katseperioodi alguses (A), keskel (B) ja lõpus (C). Tähed a-f on analoogselt joonisele 5, NH\_in tähistab sissevoolu horisontaalfiltrisse ja NH\_out väljavoolu.



Siiski on näha suured varieeruvused filtri sisestes P kontsentratsioonides ka ühe mõõtepunkti piires, kuigi ajas edasi liikudes eeldaks ühe mõõtepunkti raames lineaarset või selle lähedast P kontsentratsiooni tõusu. Tõenäoliselt on sellisel varieeruvusel ja filtrisisesele ebaühtlasele efektiivsusele/ammendumisele mitmed põhjused samuti nagu süsteemi toimimisel tervikuna. Eelkõige on HPT filtri P ärastuse efektiivsus sõltuvas aktiivfiltratsiooni võimaldava protsessi ehk HPT filtermaterjalist lahustunud  $\text{Ca}^{2+}$  seostumisel reovee  $\text{PO}_4^{2-}$  ioniga ja tekkinud Ca-fosfaadi väljasadenemisel vastavalt valemile (1).

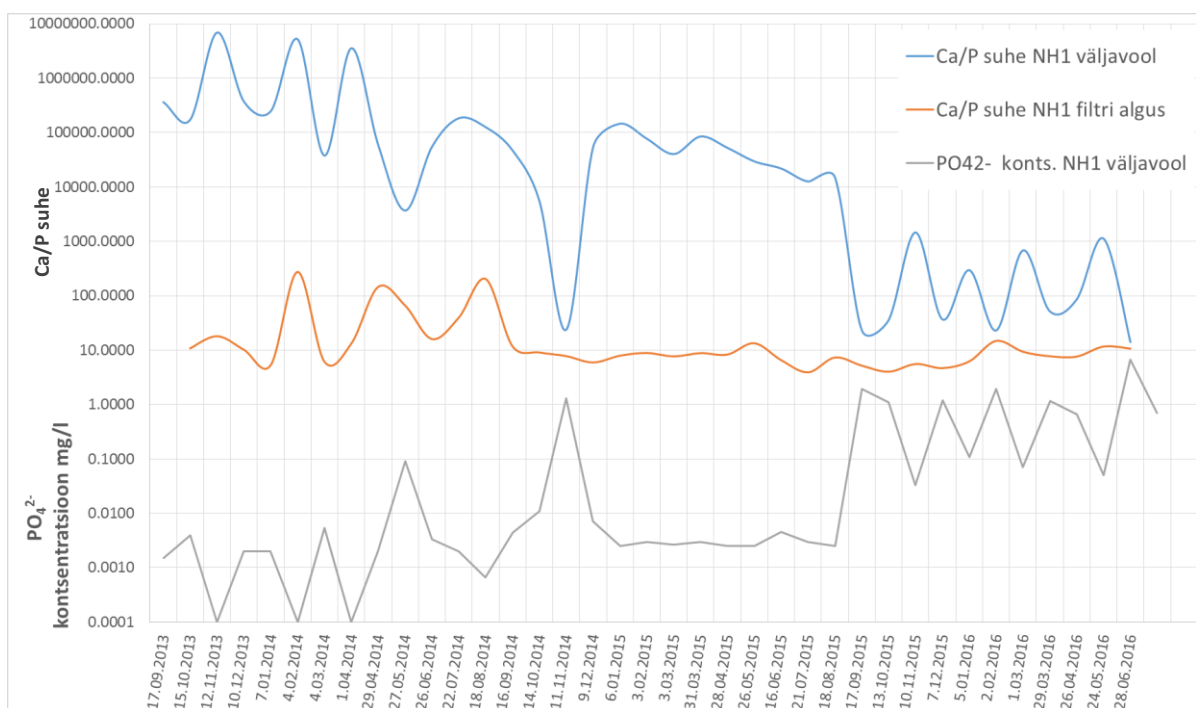


HPT filtermaterjali mineraalses koostises on mitmed reaktiivsed  $\text{Ca}^{2+}$  sisaldavad mineraalid, mis olenevalt lahuse pH-st (tasakaaluliselt) lahustuvad läbi filtri juhitavasse reovette  $\text{Ca}^{2+}$  ioone annavad. Selles protsessis põhiliselt osalevad mineraalid on: portlandiit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), ettringiit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), kaltsiit ja vateriit ( $\text{CaCO}_3$ ). Neutraalne või nõrgalt aluseline reovesi põhjustab eelkõige portlandiidi ja ettringiidi lahustumist, mis on HPT kõige reaktiivsemad Ca-mineraalid (Joonis 9). Eriti portlandiidi lagunemisega tuleb lahusesse suures koguses  $\text{Ca}^{2+}$  ioone.



**Joonis 9.** Portlandiidi sisalduse muutus. Horisontaalteljel on mõlema filtersüsteemi (NH1 ja NH2) kõikide proovivõtu proovide muutused katseperioodi vältel (horisontaalteljel on ruumipuuduse tõttu toodud ainult osade proovipunktide nimed).

Ca-fosfaadi moodustumiseks on vaja  $\text{Ca}^{2+}$  ionide olulist üleküllastust  $\text{PO}_4^{2-}$  ionide suhtes (Liira et al., 2009). Vaatamata erinevale hüdraulilise koormuse jaotumisele nädala lõikes käituvad stabiilse ja varieeruva koostisega filtersüsteemid suhteliselt sarnaselt. Seega järgnevalt toon näite ainult NH1 filtersüsteemi andmete alusel. Joonisel 10 on näha, et katse alguses on NH1 horisontaalfiltris  $\text{Ca}^{2+}$  ionid tugevas üleküllastuses  $\text{PO}_4^{2-}$  suhtes ja filtri puhastusefektiivsus on väga hea, seda ka kõikides filtrisisestes vaatluspunktides ( $\text{PO}_4^{2-}$  kontsentratsioon NH1 väljavoolus, vt. ka Joonis 8 A). Katse edenedes näeme filtri efektiivsuse vähenemist kui ka Ca/P suhte vähenemist, mis viitab  $\text{Ca}^{2+}$  ionide väiksemale üleküllastusele  $\text{PO}_4^{2-}$  suhtes. Nagu võib eeldada on filtri väljavoolus (NH1 väljavool) Ca/P suhe suurusjärgude võrra suurem filtri esimeses osas mõõdetud suhtele, kuna väljavoolus on kogu filtri mahust pärit  $\text{Ca}^{2+}$  ionid, filtri eesosas aga kättesaadav vaid filtri alguse materjal, mida on juba oluliselt mõjutanud sisse voolav reovesi sellest sektsioonist  $\text{Ca}^{2+}$  ioone välja uhtudes ja muidugi ka Ca-fosfaadiks sidumisega. Ning filtri eesosa P puhastusefektiivsus on vastavalt ka viletsam. Esimene veeproovide võtt toimus nädal peale filtri tööle panemist ehk esimeseks proovivõtu ajaks oli filtri eesosast mõõtmistulemuste põhjal (mitte arvutusliku koormuse järgi) läbi voolanud umbes  $2,6 \text{ m}^3$  reovett.



**Joonis 10.** Ca/P suhe logaritmilises skaalas NH1 filtri väljavoolus ja filtri eesosas ja NH1 filtri väljavoolu  $\text{PO}_4^{2-}$  kontsentratsioon.

Ca/P suhte suurtes piirides varieeruvus filtri sisestes mõõtepunktides näitab  $\text{Ca}^{2+}$  ionide suhtelist küllust või puudust reovee  $\text{PO}_4^{2-}$  suhtes ja madal Ca/P suhe põhjustab osaliselt ka samas mõõtepunktis mõõdetud  $\text{PO}_4^{2-}$  sisalduse muutusi, kus madalam Ca/P suhe vastab madalamale P ärastuse efektiivsusele.

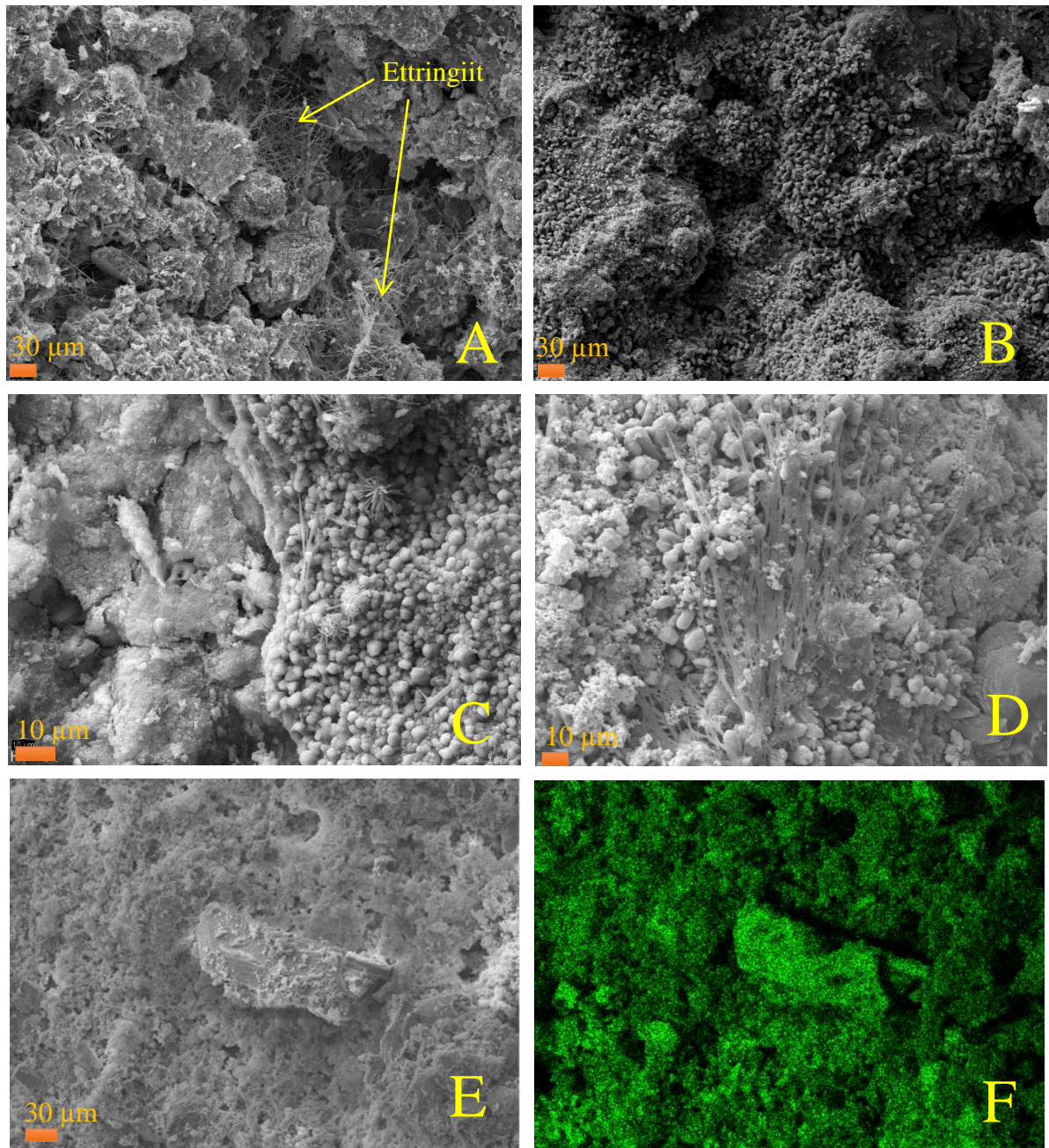
Kuid Ca/P suhe on vaid üheks filtri efektiivsust mõjutavaks näitajaks. Keemilise sadenemise protsessi efektiivsust mõjutavad ka muud reovees esinevad konkureerivad ioonid  $\text{Ca}^{2+}$  suhtes (Liira, 2012). Suurt mõju omab ka reovee liikumise dünaamika, mis omakorda mõjutab viibeaega. Reovee liikumise dünaamikat mõjutab nii filtermaterjali ebaühtlane tükisuurus, suur peenfraktsiooni osakaal filtermaterjalis, mis tõenäoliselt on jaotunud filtris ebaühtlaselt ja muudab mõned filtri piirkonnad veele raskemini läbitavaks. See põhjustab nii seisva vee tsoone kui ka oluliselt suurema läbivooluga voolukanaleid ja seega lühema viibeajaga tsoone filtri sees. Voolukanalite tekkimisel väheneb reovee kokkupuutepind filtermaterjaliga, mis on aga fosfori eemaldamise kontekstis väga oluline näitaja. Reovee ebaühtlast liikumist filtri sees soodustab suurest reostuskoormusest tulenev filtri ummistumine bakteriaalse elutegevuse ja sissekantava orgaanika arvelt tekkiva biomudaga filtermaterjali sees. Eriti on sellest mõjutatud filtri sissevoolu osa, kus lisaks vee liikumisele on takistatud ka reovee ja filtermaterjali kontakt. Samasugust mõju omab filtermaterjali ja reovee kontaktile, seeläbi filtri puhastusefektiivsusele, filtri töötamise käigus lisaks  $\text{CaPO}_4$  sademe tekkimisele teised uustekkelised mineraalid, eelkõige kaltsiidi ja vateriidi teke filtermaterjali osakeste pinnale. Skaneeriv elektronmikroskoopia võimaldab lähemalt uurida filtermaterjaliga toimuvaid muutusi veepuhastuse katse käigus.

### 3.4 SEM-EDS analüüs

Skaneeriv elektronmikroskoopia SEM-EDS analüüs võimaldab uurida, visualiseerida ja analüüsida filtersüsteemis kasutatud materjali struktuurikoostist. Samuti võimaldab tehnoloogia jälgida filtermaterjaliga toimunud muutusi – algsete mineraalsete faaside lahustumine ja autigeensete mineraalide teke ning selle alusel hinnata ja selgitada filtermaterjali efektiivsust mõjutavaid muutusi. SEM mikropiltidel (Joonis 11) on jälgitavad filtermaterjali osakestega toimuvad muutused katseperioodi jooksul ja sealjuures ka analüüsitud filtermaterjali pinnal aset leidnud mineraalsete koosluste muutused.

Põlevkivi tuhasete on heterogeense, valdavalt karbonaatse ja Ca-silikaatse koostisega materjal, mille pinda iseloomustab eelnimetatud mineraalsete faaside ebakorrapäraseid kogumid, autigeensete faaside poolt kaetud silikaatsed klaasikerad koos nõeljate ettringiidi kristallidega, mis täidavad ja seejuures vähendavad materjali algset suurt poorsust (Joonis 11 A). Kõige reaktiivsemad ning esimesena fosforiga reageerivad Ca-faasid on just ettringiit, portlandiit ning Ca-aluminaat-sulfaat. Katsesüsteemis mitte kasutatud filtermaterjali proovis oli lausaliselt näha ettringiidi nõeljad kristalle (Joonis 11 A), mis katses kasutatud ja uuritud materjalis puudusid. Sellest võib järeldada, et reaktiivsed ja kiiremini reageerivad faasid lahustuvad kiiresti ja vabade  $\text{Ca}^{2+}$  ionide kättesaadavus ajas langeb, mis vastab Ca/P suhte muutustele filtri veeproovides (Joonis 10).

Katseperioodi käigus on näha lisaks muid selgeid muutusi materjali pinnastruktuuris. Aja jooksul on tekkinud valdavalt prismalaadsed kaltsiidi ( $\text{CaCO}_3$ ) kristallide autigeensed agregaadid mis katavad „koorikuna“ enamuse filtermaterjali pinnast (Joonis 11 B, C). Tihedalt üksteise kõrval asetsevad autigeense kaltsiidi agregaadid katavad tuhaosakeste pinna ning vähendavad seega filtermaterjali pooriruumi. Pooriruumi vähenemine aga takistab vesi – tahkise kontakti ning mõjutab Ca-fosfaadi sadenemiseks vajalike  $\text{Ca}^{2+}$  ionide lahustumist vette. Seega võib arvata, et tuhaosakese/filtermaterjali pinna järkjärguline kattumine sekundaarsete faasidega on oluliseks mõjutajaks filtermaterjali efektiivsuse languses. Kaltsiidi sisalduse märgatav suurenemine tuhaosakeste pinnal langeb hästi kokku materjali XRD analüüsiga, kus kaltsiidi sisaldus alguses filtermaterjalis on suurusjärgus 18% ja materjali lõpuproovides on kaltsiidi sisaldus tõusnud 42%-ni.



**Joonis 11.** Hüdratiseerunud põlevkivituhasette SEM-EDS analüüsi tulemused: A - Kasutamata, murtud tuhaproovi pind; B - filterkeha NH1F proovivõtukohest katse lõpus võetud proovi pind; C – filterkeha NH2F proovivõtukohest katse lõpus võetud proovi pind; D – filterkeha NH1 filtri lõpuosast katseperioodi lõpus võetud proovi pind; E ja F – filterkeha NH1A proovivõtukohest katse lõpus võetud proov, mille pinnal SEM–EDS kaardistamisel roheline värvikood näitab P esinemise intensiivsust, mida heledam roheline, seda rohkem P-d.

Filtermaterjali seotud fosfor ei moodusta diskreetseid ja selgelt eristatavaid ja SEM analüüsil kättesaadava lahutusvõime jaoks piisava suurusega Ca-fosfaadi agregate. SEM-EDS analüüs näitab ühtlaselt ja lausaliselt jaotunud P signaale üle kogu filtermaterjali pinna. Näiteks pildidel Joonis 11 (E) ja (F- sama ala SEM-EDS P kaardistamise pilt) on fosfor seotud üle kogu proovi pinna kaltsiumfosfaadina. Sadenemise või adsorptsiooni teel filtermaterjalile seotud fosforit ei saa SEM analüüsi teel eristada. Kõiv et al., (2010) täheldas katses, et sadestamisprotsess on põlevkivituhaga fosforiärastus efektiivne ainult siis, kui P kontsentratsioon on üle 0.5 mg/l. Kui P kontsentratsioon on alla selle, on domineerivaks mehhanismiks adsorptsioon. Antud katse puhul on tegemist kõrge P koormusega reoveega ja samuti on reovees kõrge  $Ca^{2+}$  ionide kontsentratsioon, seega võib peamiseks fosforiärastuse mehhanismiks meie katses pidada Ca-fosfaadi sadenemist.

Biomuda kasv ja levik on pinnasfiltersüsteemides oluline probleem ning seda täheldati ka antud magistritöö jaoks kogutud proove võtmas käies. Antud katses ei olnud filterkehad kaetud pealt taimestikuga, mida peetakse suurema osa orgaanilise aine filterkehasse sattumise põhjuseks. Küll aga jõudis toitaineid filterkehasse reoveega. Joonisel 11 (D) on märgata orgaanilise aine kiude filtermaterjali pinnal. Samuti võib filterkehas levima hakata biokile. Biokile on mikroobne konsortsium, mis koosneb peamiselt elavatest või surnud bakterite rakkudest ning rakupurust ja rakkude poolt eritatud rakuvälisest ainest (EPS - *extracellular polymeric substances*). Ka biokile tekitab ummistusi. Biokile ja muda teke samuti takistab reovee kontakti filtermaterjaliga ja vähendab süsteemi toimimise efektiivsust. Biokile tekkimine filtermaterjali pooridesse on füüsikaliste, keemiliste ja bioloogiliste protsesside tulemus.

## Kokkuvõte

Inimtegevuse käigus tekib toitaineterikas reovesi, mis kontrollimatult loodusesse jõudes põhjustab veekogude eutrofeerumist. Eutrofeerumise vältimiseks on reovett vaja enne loodusesse jõudmist puhastada. Konventsionaalsete reoveepuhastite kõrval on väiksemate reoveekoormuste puhul võimalik kasutada looduslike reoveepuhasteid – tehismärgalasid. Käesoleva magistritöös uuriti Nõo täismahulises horisontaalvoolulistes pinnasfiltrites kasutatud hüdratiseerunud põlevkivituha fosforiärastuse efektiivsust ning PT filtermaterjali muutusi katseperioodi vältel. Filtersüsteem koosnes kahest paralleelselt töötavast pinnasfiltrist, mille nädalane hüdrauliline koormus oli võrdne, kuid millest ühte koormati stabiilselt ja teist ebastabiilselt, imiteerimaks suures plaanis ühepere-elamu reovee teket. Töös kasutatud katse on unikaalne pika ajalise kestuse, ligikaudu kolme aastat, ja suure(reaal)mõõdulise puhastussüsteemi ning reaalse eelpuhastamata reovee kasutamise tõttu. Töö eesmärgiks oli hinnata põlevkivituhast filtermaterjali fosfori sidumise võimet Nõo täismahulises kombineeritud tehismärgalas. Töös uuriti põlevkivituhast filtermaterjali fosfori sidumise efektiivsust ning selle ajalist ja ruumilist muutust kolmeaastase katseperioodi vältel. Samuti uuriti SEM-EDS tehnoloogia abil lähemalt PT filtermaterjali muutusi, hindamaks ja selgitamaks puhastusprotsessi efektiivsuse muutuste põhjusi.

Tulemustest selgus, et fosforiärastus on katseperioodil mõlemas horisontaalvoolulises filterkehas väga kõrge (96,9% ning 96,3%, vastavalt ühtlase hüdraulilise koormusega filterkeha ja muutuva hüdraulilise koormusega filterkeha). Keskmise fosfori sisaldus pinnasfiltersüsteemi väljavoolus enne loodusesse jõudmist oli vastavalt 0,55 mg/l (NH1) ja 0,70 mg/l (NH2). Eestis on heitveele kehtestatud 2000-9999 ie puhasti korral fosforisisalduse piirmäär 1 mg/l, seega jäid pinnasfiltersüsteemi väljavoolude fosfori kontsentratsioonid nõuete piiresse. Filterkehade seest läbivalt võetud proovipunktidest selgus, et filterkeha lõpust võetud proovidesse ilmusid kõrgemad P kontsentratsioonid alles katseperioodi lõpuosas ning katseperioodi viimasel aastal on märgata fosforiärastuse langust. Fosfori ärastusefektiivsus on siiski ka viimasel aastal endiselt kõrge, vastavalt konstantse hüdraulilise koormusega süsteemis 91,3% ja muutuva hüdraulilise koormusega süsteemis 90,3% (n=14). Oluliseks filtermaterjali efektiivsuse languseks võib pidada reaktiivsete Ca-mineraalide sisalduse langust katse perioodi käigus ja seega väiksemat Ca<sup>2+</sup> ionide saadavust Ca-fosfaadi moodustumiseks. Neile protsessidele

viitab nii portlandiid ja ettringiidi kui peamiste  $\text{Ca}^{2+}$  ionide doonorite sisalduse langus XRD analüüsil, Ca/P suhte oluline langus katseperioodi edenedes ja SEM uuringute käigus nähtavast sekundaarsete mineraalide, eelkõige kaltsiidi lausalisest kasvamisest filtermaterjali pinnal, mis vähendab filtermaterjali-reovee kontakti ja seega Ca faaside lahusesse jõudmist. Need esile toodud protsessid omavad suurt mõju HPT filtermaterjali efektiivsusesse P sidujana reoveest. Lisaks mõjutab selle katse käigus tulemusi ka ebaühtlane reovee liikumine filtersüsteemis, mis eelkõige mõjutab reovee ja filtermaterjali kontakti ehk viibeaga. Samuti omab mõju reovee kõrge orgaaniline koormus ja rohke biomuda teke filtris. Neid probleeme tuleb järgnevate süsteemide rajamisel silmas pidada ja võimalusel vältida.



## Summary

Hans Leis

### **Phosphorus retention efficiency in Nõo large-scale subsurface flow constructed wetland**

Human activities result in nutrient-rich wastewater that causes eutrophication of water bodies when it reaches nature without control. To avoid eutrophication, wastewater needs to be cleaned before it reaches nature. For smaller wastewater loads, ecological wastewater treatment systems – constructed wetlands can be used. In this Masters's thesis, the efficiency of hydrated oil shale ash as a potential filter media for phosphorus removal and changes in oil shale ash filter media in Nõo full-scale horizontal flow constructed wetland was studied. The filter system consisted of two parallel filter beds with a weekly equal wastewater load, but one filter bed was loaded constantly with equal wastewater loadings and another filter bed was loaded unevenly to imitate a single-family residential wastewater use. The test project used in the thesis is unique due to its long-term, roughly three-year duration and real, untreated wastewater used in the system. The aim of the work was to evaluate the efficiency of the oil shale ash potential as a filter material to bind phosphorus in a fully-fledged combined constructed wetland. The work investigated the efficiency of the phosphorus binding of oil shale ash filter material and its changes over a three-year trial period. The changes in the oil shale ash filter material were studied with SEM-EDS technology to evaluate and explain the reasons for the changes in the phosphorus removal efficiency of the cleaning process.

The study found that phosphorus removal was very high in both parallel systems (96.9% and 96.3%, respectively, the filter body with a constant hydraulic load and the filter body with variable hydraulic load). The average phosphorus content in the outflow of the soil filter system before reaching the nature was 0,55 mg/l (NH1) and 0,70 mg/l (NH2), respectively. In Estonia, a limit of 1 mg/l for phosphorus is set for wastewater in 2000-9999 ie areas. The phosphorus concentrations of the outflows were under limits of restrictions of Estonian law. From the test points taken from the inside of the filter bodies, it was found that higher P concentrations appeared only in the last year of the trial period and a decrease in phosphorus removal was also observed in the last year of the test period. However, the phosphorus removal efficiency remained still high in the last year, with 91.3% for a constant hydraulic load and 90.3% for a

variable hydraulic load, respectively ( $n = 14$ ). A significant decrease in the efficiency of the P binding at last year can be explained by a decrease in the content of the active Ca-minerals and hence the lower availability of  $\text{Ca}^{2+}$  ions to form Ca-phosphate. These processes are referred to by both the portlandite and ettringite as the major decline in  $\text{Ca}^{2+}$  ion donors in the XRD analysis, the significant decrease in Ca/P ratio as the test period progressed and the apparent growth of secondary Ca minerals, especially calcite to the surface of the filter media, which reduces the material-water contact and thus the potential of Ca minerals reaching the solution. These described processes have a major impact on the efficiency of oil shale ash filter material as a P binder from wastewater. In addition, the uneven flow of sewage water in the filter system, which primarily affects the contact time of the wastewater and the filter material also affects the P binding efficiency during this test. The high organic load of wastewater and the formation of a large amount of biomass in the filter also has an effect. These problems should be considered and, if possible, avoided in the construction of subsequent systems.

## Tänuavaldused

Soovin tänada oma juhendajat Riho Mõtlepi ning kõiki teisi, kes töö valmimisele kaasa aitasid.

## Kasutatud kirjandus

Aiello, R., Bagarello, V., Barbagallo, S., Iovino, A., Atili, T. (2016). Evaluation of clogging in full-scale subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 95, pp. 505–513.

Allikas, L. (2004). *Eesti põhjavee kasutamine ja kaitse*, Tallinn.

Brix, H., Arias, C.A., del Bubba, M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science & Technology*, 44, pp. 47–54.

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

Di Luca, G.A., Maine, M.A., Mufarrege, M.M., Hadad, H.R., Pedro, M.C., Sánchez, G.C. Caffaratti, S.E. (2017). Phosphorus distribution pattern in sediments of natural and constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 108, pp. 227–233.

Kõrgmaa, V., Tenno, T., Gross, M. Kriipsalu, M. Kivirüüt, A., Tamm, P., Värk, V., Karabelnik, K., Terase, H., Kuusik, S., Leisk, Ü., Sinikas, N., Pitk, P., Tõnisberg, E., Maastik, A. (2016). Aastatel 2004-2014 EL ja KIK abirahaga rajatud ja rekonstrueeritud reoveepuhastite tõhususe hindamine. Eesti Keskkonnauuringute Keskus.

Fonder, N., Headley, T. (2013). The taxonomy of treatment wetlands: A proposed classification and nomenclature system. *Ecological Engineering*, 51, pp. 203–211.

Fountoulakis, M.S., Terzakis, S., Chatzinotas, A., Brix, H., Kalogerakis, N., Manios, T. (2009). Pilot-scale comparison of constructed wetlands operated under high hydraulic loading rates and attached biofilm reactors for domestic wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 407, pp. 2996–3003

Fu, G., Zhang, J., Chen, W., Chen, Z. (2013). Medium clogging and the dynamics of organic matter accumulation in constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 60, pp. 393-398.

Glibert, P. M. (2017). Eutrophication, harmful algae and biodiversity — Challenging paradigms in a world of complex nutrient changes. *Marine Pollution Bulletin*, 124, pp. 591-606.

Kaasik, A. (2006). Phosphorus removal mechanism in hydrated oil-shale ash. Magistritöö, Tartu Ülikooli Geoloogia Instituut.

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, pp. 1315-1323.

Kirs, K. (2014). Annuspuhasti tehnoloogiline tsükli dimensioneerimine Suurupi reoveepuhasti näitel. Lõputöö, Tallinna Tehnika Kõrgkool, Arhitektuuri ja keskkonnatehnika teaduskond.

Kõiv, M. (2006). Prügila nõrgvee järelpuhastamine erinevate filtermaterjalide abil. Magistritöö, Tartu Ülikooli Geograafia instituut.

Kõiv, M. (2010). Treatment of landfill leachate and municipal wastewater in subsurface flow filters using mineralized peat and hydrated oil shale ash. Doktoritöö, Tartu Ülikooli Ökoloogia ja Maateaduste Instituut.

Kõiv, M., Liira, M., Mander, Ü., Mõtlep, R., Vohla, C., Kirsimäe, K. (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, pp. 5232 – 5239.

Le Moal, M., Gascuel-Oboux, C., Ménesguen, A., Souchon, Y., Étrillard, C., Levain, A., Moatar, F., Pannard, A., Souchu, P., Lefebvre, A., Pinay, G. (2019). Eutrophication: A new wine in an old bottle? *Science of the Total Environment*, 651, pp. 1–11.

Liira, M. (2012). Active filtration of phosphorus in Ca-rich hydrated oil shale ash: precipitation mechanisms and recovery. Doktoritöö, Tartu Ülikooli Ökoloogia ja Maateaduste Instituut.

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, pp. 3809–3814.

Misture, S.T., Snyder, R.L. (2001). X-ray Diffraction. Buschow, K.H. J. (toim.) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Vol. 10. (Second Edition), Elsevier, New York, pp. 9799-9808.

- Molle, P., Lienard, A., Grasmick, A., Iwema, A., Kabbabi, A. (2005). Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Science & Technology*, 51, pp. 193-203.
- Noorvee, A., Mander, Ü., Karabelnik, K., Põldvere, E., and Madisson, M. (2007). *Kombineeritud pinnasfiltersüsteemide ja tehismärgalapuhastite rajamise juhend*. Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut, Tartu Ülikooli Ökoloogia Ja Maateaduste Instituut. Geograafia Osakond.
- Pozo-Morales, L., Franco, M., Garvi, D., Lebrato, J. (2013). Influence of the stone organization to avoid clogging in horizontal subsurface-flow treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 54, pp. 136-144.
- Ramasahayam, S. K., Guzman, L., Gunawan, G., Viswanathan, T. (2014). A Comprehensive Review of Phosphorus Removal Technologies and Processes. *Journal of Macromolecular Science*, 51, pp. 538-545.
- Saeed, T., Sun, G. (2012). A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. *Journal of Environmental Management*, 112, pp. 429–48.
- Seo, D. C., Cho, J. Hong, J. L., Jong, S. H. (2005). Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. *Water Research*, 39, pp. 2445-2457.
- 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, pp. 750–757.
- Tamm, K. (2016). Fosfori sidumise vorm ja dünaamika Nõo põlevkivituhasete filtrites. *Magistritöö*, Tartu Ülikooli Ökoloogia ja Maateaduste Instituut.
- Tatoulis, T., Akrotos, C. S., Tekerlekopoulou, A., Vayenas, D. V., Stefanakis, A. I. (2017). A novel horizontal subsurface flow constructed wetland: Reducing area requirements and clogging risk. *Chemosphere*, 186, pp. 257-268.
- Tenno, T., Koorits, A. (1989). *Pindnähtused ja adsorptsioon*. Tartu riiklik ülikool, anorgaanilise keemia kateeder.

- Turon, C., Comas, J., Poch, M. (2009). Constructed wetland clogging: A proposal for the integration and reuse of existing knowledge. *Ecological Engineering*, 35, pp. 1710-1718.
- Valsami-Jones, E. (2001). Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters. *Mineralogical Magazine*, 65, pp. 611-620.
- Vohla, C. (2004). Alternatiivsed filtermaterjalid fosfori sidumiseks heitveepuhastustehismärgalades. Magistritöö, Tartu Ülikooli Geograafia osakond.
- Vohla, C., Põldvere, E., Noorvee, A., Kuusemets, V., Mander, Ü. (2005). Alternative filter media for phosphorus removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Journal of Environmental Science and Health A*, 40, pp. 1251–1264.
- Vohla, C., Alas, R., Nurk, K., Baatz, S., Mander, Ü. (2006). Dynamics of phosphorus, nitrogen and carbon removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Science of the Total Environment*, 380, pp. 66–74.
- Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands — A review. *Ecological Engineering*, 37, pp. 70–89.
- Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P.F., Habler, R., Perfler, R., Laber, J. (1998). Removal mechanisms and types of constructed wetlands. Vymazal, J. et al. (toim.) *Constructed Wetlands for Wastewater*. Backhuys Publisher, Leiden, The Netherlands, pp. 17–66.
- Vymazal J. (2001). Types of constructed wetlands for wastewater treatment: their potential for nutrient removal. Vymazal, J. (toim). *Transformations of Nutrients in Natural and Constructed Wetlands*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp 1–96.
- Vymazal, J. (2010). *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*. *Water*, 2, pp. 530–549.
- Vymazal, J. (2018). Does clogging affect long-term removal of organics and suspended solids in gravel-based horizontal subsurface flow constructed wetlands? *Chemical Engineering Journal*, 331, pp. 663–674.
- Ye, J., Xu, Z., Chen, H., Wang, L., Benoit, G. (2018). Reduction of clog matter in constructed wetlands by metabolism of *Eisenia foetida*: Process and modeling. *Environmental Pollution*, 238, pp. 803-811.

## **Internetiallikad**

Eesti Energia. (2019). Kättesaadav: <https://www.energia.ee/tuhk> Kasutatud: 11.03.2019.

Energiamajanduse riiklik arengukava aastani 2020. Kättesaadav: [https://www.mkm.ee/sites/default/files/elfinder/article\\_files/energiamajanduse\\_arengukava\\_2020.pdf](https://www.mkm.ee/sites/default/files/elfinder/article_files/energiamajanduse_arengukava_2020.pdf) Kasutatud: 26.02.2019

Laas, T. 2011. Eksperimentaalfüüsika konspekt. Kättesaadav: [http://www.tlu.ee/~tony/oppetoo/eksperimentaalfyysika/Eksperimentaalfyysika\\_loeng.pdf](http://www.tlu.ee/~tony/oppetoo/eksperimentaalfyysika/Eksperimentaalfyysika_loeng.pdf) Kasutatud: 15.04.19

RT I, 16.12.2016, 6, 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?leiaKehtiv> Kasutatud: 29.02.2019.

Tartu Ülikool, Füüsika Instituut. Röntgendifraktomeeter SmartLab Kättesaadav: <https://www.fi.ut.ee/et/kiletehnoloogia-labor/aparatuur/rontgendifraktomeeter> Kasutatud 12.05.2019

The Shift Project Data Portal, Breakdown of Electricity Generation by Energy Source, 2014. Kättesaadav: <http://www.tsp-data-portal.org/Breakdown-of-Electricity-Generation-by-Energy-Source#tspQvChart> Kasutatud: 20.02.2019.

Wastewater: The Untapped Resource. (2017). The United Nations World Water Development Report. Paris, UNESCO. Kättesaadav: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247552> Kasutatud: 16.03.2019



## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Hans Leis (sünnikuupäev 07.08.1994)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose  
Fosfori sidumise efektiivsus Nõo suuremõdulises pinnasfiltrisüsteemis,  
*(lõputöö pealkiri)*

mille juhendaja on Riho Mõtlep

- 1.1. reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Hans Leis*

**03.06.2019**