

**Tartu Ülikool
Bioloogia-geograafia teaduskond
Geograafia Instituut**

**ALTERNATIIVSED FILTERMATERJALID FOSFORI SIDUMISEKS
HEITVEEPUHASTUS-TEHISMÄRGALADES**

Magistritöö keskkonnatehnoloogias

**Christina Vohla
Keskkonnatehnoloogia magistrant
Juhendaja: prof. Ülo Mander**

Tartu 2004

SISUKORD

| | |
|--|----|
| SISUKORD..... | 2 |
| SISSEJUHATUS | 3 |
| 1. FOSFORI SIDUMISPROTSESSID HEITVEEPUHASTUS- TEHISMÄRGALADES | 5 |
| 1.1. Fosfori sidumine reoveest | 5 |
| 1.2. Fosfori ühendid märgalakeskkonnas..... | 5 |
| 1.3. Fosfori sidumine märgalapinnases..... | 6 |
| 1.5. Fosfori vabanemine märgalasüsteemis | 7 |
| 1.6. Fosfori sidumine retsiprookses heitveepuhastus süsteemis | 8 |
| 2. FILTERMATERJALIDE FOSFORI SIDUMISVÕIME, FÜÜSIKALIS- KEEMILISED OMADUSED JA TAASKASUTUS | 9 |
| 2.1. Fosfori sidumisvõime ja materjalide keemiline koostis..... | 9 |
| 2.2. Filtermaterjalide taaskasutus..... | 9 |
| 2.3. Füüsilised omadused | 10 |
| 2.4. Hüdrauliliste tingimuste mõju fosfori sidumisele märgalapuhastites..... | 10 |
| 3. MATERJAL JA METOODIKA | 12 |
| 3.1. Kodijärve taimestik-pinnasfilter | 12 |
| 3.2. Vee- ja mullaproovid | 12 |
| 3.3. Fosfori sidumiseefektiivsus ja sidumismäär Kodijärve horisontaalvoolulises märgalapuhastis..... | 13 |
| 3.4. Fosfaatide sidumiskatsed | 13 |
| 3.5. Lõimiseanalüüs | 14 |
| 3.6. Keemiline koostis..... | 15 |
| 3.7. Materjalid | 15 |
| 3.8. Põlevkivi tuhaplatoosetega täidetud katsevann fosfori sidumiseks | 16 |
| 3.9. Eksperimentaalne tuhafilter Kodijärve märgalapuhasti väljavoolukraavis | 17 |
| 4. TULEMUSED JA ARUTELU | 18 |
| 4.1. Fosfori sidumine Kodijärve heitveepuhastus-tehismärgalal (1997-2002)..... | 18 |
| 4.2. Potentsiaalsete filtermaterjalide fosfori sidumisvõime..... | 20 |
| 4.3. Filtermaterjalide keemilised ja füüsilised omadused | 23 |
| 4.3.1. Terasuurus..... | 23 |
| 4.3.2. Mineraalne koostis | 26 |
| 4.3.3. Sorteeritus | 27 |
| 4.3.4. Põlevkivi tuhaplatoosette mineraalne koostis..... | 28 |
| 4.4. Fosfori sidumine kaltsiumirikka põlevkivituha abil | 29 |
| 4.4.1. Põlevkivi tuhaplatoosetega täidetud katsevann fosfori sidumiseks | 29 |
| 4.4.2. Viibeag katsevannis | 30 |
| 4.4.3. Värvimiskatse | 30 |
| 4.5. Eksperimentaalne tuhafilter Kodijärve märgalapuhasti väljavoolukraavis | 30 |
| 5. KOKKUVÕTE | 35 |
| SUMMARY | 37 |
| TÄNUAVALDUSED | 39 |
| KASUTATUD KIRJANDUS..... | 40 |
| LISA I. Alternative filter media for phosphorus removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland | 46 |

SISSEJUHATUS

Heitveepuhastuseks kasutatavates pinnasfiltriga tehismärgalades seotakse fosfor (P) peamiselt sorptsiooni või sadenemise teel (Zhu et al., 1997). Sorptsioon ja sadenemine on märgalakeskkonnas mõjutatud peamiselt substraadi e. filtermaterjali, füüsikaliskeemiliste omaduste (Fe-, Al-, Ca-sisaldus, poorsus, pH, Eh, lahustunud ioonid) ja hüdrauliliste tingimuste poolt (koormus, viibeaeg) (Kadlec, Knight, 1996; Faulkner, Richardson, 1989; Vymazal et al., 2000). Üldiselt on fosfori sorptsioon ja sadenemine märgalakeskkonnas väga kompleksne nähtus, sest mõlemad protsessid võivad toimuda samaaegselt. Materjal võib nii adsorbeerida fosfaatioone ja/või ka soodustada nende sadenemist, kui ka varustada lahust metallidega, mis omakorda võivad reageerida fosforiga ja moodustada raskesti lahustuvaid fosfaate (Del Bubba et al., 2003). Lisaks võib fosfori sadenemist soodustada ka reovees sisalduv kaltsium (Maurer et al., 1999). Peamised fosfori sidumismehhanismid on küll teada, kuid nende osakaal ja täpne toimimine tehismärgala puhastusprotsessis on ebaselge. Seetõttu annaks erinevate protsesside suuruse ja osakaalu uurimine pikaajaliselt töötavas märgalapuhastis olulist informatsiooni.

Väidetavalt on fosfori sidumine pinnasfiltriga märgalapuhastite eluiga limiteeriv faktor (Grüneberg, Kern, 2000), sest siia maani on fosfor taolistes süsteemides olnud kõige raskemini eemaldatav reostuskomponent. Seetõttu on viimasel ajal pööratud suurt tähelepanu kõrge fosfori sidumisvõimega filtermaterjalide leidmisele. Sobivaid materjale on kirjeldatud väga mitmete autorite poolt (Zhu et al., 1997; Grüneberg, Kern, 2000; Arias et al., 2001; Johansson, 1997; Sakadevan, Bavor, 1998; Anderson, Rosolen, 2000; Brooks et al., 2000; Roseth, 2001; Drizo et al., 2002; Khadhraoui et al., 2002). Lisaks fosfori sidumisvõimele, on filtermaterjalide puhul olulisteks omadusteks ka materjali keskkonnasõbralikkus, päritolu, maksumus ning külmas kliimas ka soojakindlus.

Looduslike filtermaterjalide kõrval on viimasel ajal katsetatud ka tootmisprodukte (s.h. ehitusmaterjale, kassiliiva) ja isegi tootmisjäätmeid s.h. rauatootmise käigus tekkivat räbu ja söe/põlevkivi põletamise käigus tekkivaid tuhkasid. Viimased on üldiselt head fosfaatide sidujad (Ugurlu, Salman, 1998; Grubb et al., 2000; Cheug, Venkitachalam, 2000). Ka ei ole nende puhul probleemiks kättesaadavus ja tootmiskulud, vaid üleküllus, sest soojuselektrijaamad toodavad aastas söe/põlevkivi põletamise käigus miljoneid tonne tuhka, mis lihtsalt ladestatakse jäätmeoidlates.

Kuna materjalide fosfori sidumisvõime pole igavene, tuleb peale materjali küllastumist fosfori jätkuvaks sidumiseks midagi ette võtta (Arias et al., 2001). Jätkusuutlikuks lahenduseks pakub Brix et al. (2001) eraldi asetsevat vahetatava materjaliga filterkeha, mis oleks ka kõrge fosfori sidumisvõimega. Lähtuvalt ülaltoodust, on käesoleva töö eesmärkideks:

(1) analüüsida fosfori sidumise pikaajalisi muutusi mõjutavaid protsesse ja faktoreid Kodijärve märgalapuhastis ja (2) analüüsida kohalikke filtermaterjale, mis oleks potentsiaalseteks fosforit siduvateks materjalideks juhul kui Kodijärve märgalapuhasti küllastub. Filtermaterjalide omaduste väljaselgitamiseks viidi läbi laboratoorsed sorptsioonikatsed ja lõimiseanalüüs. Sellele järgnes parima materjali-põlevkivituha platoo sette- katsetamine eksperimentaalfiltris Kodijärve märgalapuhasti väljavoolu juures.

1. FOSFORI SIDUMISPROTSESSID HEITVEEPUHASTUS-TEHISMÄRGALADES

1.1. Fosfori sidumine reoveest

Fosfaadid koos nitraatidega aitavad kaasa eutrofeerumisele – vetikate ülevohamisele magevees ja meres. Hinnanguliselt 25-40% fosfaatidest linna heitvees tuleb puhastusvahenditest. Seepärast on fosfaatide puhastamine vajalik, isegi kui eemaldada fosfor täielikult puhastusvahenditest. Nii Kesk kui ka Ida-Euroopas leidub ikka veel palju heitveepuhastusjaamu, kus puudub fosfaatide eemaldusprotsess. Lääne-Euroopa maapiirkondades ei suudeta reoveest eemaldada fosfaate. Lisaks on fosfaadid reovees ka ressursside küsimus, kuna fosfaatide eraldamiseks mineraalidest kulub palju energiat.

Looduslikult tuleb fosforit märgalale sissekantud pinnasega ning nii kuiv- kui märgsadenemisega. Fosfor väljub märgalast ärakantud pinnasega ning infiltratsioonil põhjaveette. Vähem esineb fosfori juurdetulekut põhjaveega ning eraldumist gaasilise produktina (Kadlec, Knight, 1996).

1.2. Fosfori ühendid märgalakeskkonnas

Märgalal esineb fosfor nii orgaaniliste kui ka anorgaaniliste ühenditena. Vabad ortofosfaadid on fosfori ainukeseks vormiks, mida teatavasti vetikad ja makrofüüdid vahetult kasutada saavad. Seetõttu on nad peamiseks sidevormiks orgaanilise ja anorgaanilise fosforiringes. Teine grupp anorgaanilisi fosforiühendeid on kondenseeritud ja tsüklilised polüfosfaadid. Orgaaniliselt seotud fosfor esineb fosfolipiidides, tuumahapetes, tuumaproteiinides, fosforüleeritud suhkrutes või orgaanilistes kondenseeritud polüfosfaatides (koensüümid, ATP, ADP) (Vymazal, 2001).

Fosforil on vähesinev gaasifaas (fosfiin, PH_3). Fosfiin on vees lahustuv ja suure aururõhuga gaasiline produkt, mida võidakse emiteerida väga madala redokspotentsiaaliga aladel koos metaaniga (Devai, DeLaune, 1995).

Märgala on keskkonnaks kõikidele fosforivormide muundamisprotsessidele. Lahustunud fosfor omastatakse taimede poolt ja talletatakse taimekudedes või seotakse märgala mulla/pinnase poolt.

1.3. Fosfori sidumine märgalapinnases

Heitveepuhastuses kasutatavatel looduslähedastel pinnasfiltriga märgalapuhastites on suurepärase võime eemaldada reoveest lämmastiku ja vähemefektiivselt ka fosforit. Peamisteks fosfori sidumismehhanismideks taolistes süsteemides on sorptsioon (absorptsioon, adsorptsioon) ja sadenemine, mis on määratud filtermaterjali keemiliste ja füüsikaliste omaduste poolt. Tan (1993) väitis, et fosfori sidumine kasvab koos metallide sisalduse kasvuga materjalis. Lisandunud ioonid soodustavad fosfori sadenemisprotsessi ning samuti ka fosfaatiooni kolloidi või flookulisse sidumist tänu tekkinud keemilistele sidemetele. Väidetavalt pole tänu just väikesele metallisisaldusele tavapärestes filtermaterjalides, nagu purustatud kivid ja kruus, täheldatud edukat fosfori sidumist.

Sorptsiooniks nimetatavad Tenno ja Koorits (1989) isevooluliselt kulgevat komponentide kontsentratsioonimuutust heterogeense süsteemi faaside vahel või nende kogunemist faasidevahelisele piirpinnale. Sorptsiooniprotsess algab faasidevaheliselt piirpinnalt ja selle kulg võib olla kahesugune. Kui protsess toimub faasidevahelisel piirpinnal, on see adsorptsioon, kui see laieneb ka faasi sisemusse, nimetatakse seda absorptsiooniks (Tenno; Koorits, 1989).

Adsorptsioon toimub läbi erinevate mehhanismide. Fosfori adsorptsiooni puhul on peamisteks mehhanismideks ligandi- ja ioonvahetusprotsess. Ligandivahetus reaktsioonide käigus asenduvad vee või hüdroksüülioonid raud või alumiinium oksiidides fosfaatidega, moodustades stabiilsema molekulaarse struktuuri.

Nimetatud reaktsioon toimub madalal pH-l, mida põhjustab OH^- ionide vabanemine lahusesse. Madal pH soodustab ka H_2O ionide väljavahetamist metallisidemetest, luues soodsa keskkonna ligandivahetuseks. Ligandivahetus hõlmab endas kovalentse sideme (side, mis on moodustunud erinevate laengutega ionide vahel) moodustumist, ioonideme (ühiste elektronpaaride abil aatomite vahele moodustuv side) moodustumist või kombinatsiooni neist kahest. Võrreldes anioonvahetusega on need nimetatud jõud palju tugevamad ning seetõttu adsorbeeritakse fosfaatioon spetsiifiliselt (Sposito, 1989) ning pole tekkinud ühenditest kuigi lihtsalt väljavahetatav.

Ioonvahetuse käigus tekkiv positiivne pinnalaeng annab eeltingimuse fosfaadi adsorptsiooniks. Väga happelistes pinnastes kannavad mõned Fe ja Al oksiidid positiivset laengut, andes võimaluse anioonivahetuse toimumiseks. Anioonivahetus

on olemuselt pH-st sõltuv, kuna OH grupid määravad osaliselt pinnalaengu. Suureneva happesusega, suureneb ka H₂O gruppide osa ning pinnalaeng muutub positiivsemaks. Happesuse kahanemisega tõuseb OH gruppide osa, muutes pinnalaengu negatiivsemaks. Anioonivahetus kujutab endast mittespetsiifilist elektrostaatilist jõudu, mis muudab fosfaatiooni kergesti vahetatavaks (Sposito, 1989), ehk siis annab võimaluse fosfaatiooni asendamiseks teiste anioonidega. See on oluline protsess, kuna muudab anioonse toitaine kättesaadavaks ka suurtele taimedele.

Sadenemine või raskesti lahustuvate fosfaatmineraalide moodustumine on samuti tihedalt seotud pinnase pH-ga. Happelistes pinnastes hõlmab sadenemine reaktsiooni Fe- ja Al-ga. Aluselistes pinnastes toimub erinevate kaltsiumfosfaatmineraalide sadenemine (Sposito, 1989). Kõige rohke adsorbeeritakse fosfor H₂PO₄⁻ ja HPO₄²⁻ -na happelises mullas AlOH⁻, AlOH²⁻, FeOH⁻ ja FeOH₂ ühenditele. Sadestumine rasklahustuva kaltsiumfosfaadina on peamine protsess pH-l üle 7,0 (Qualls, Richardson, 1995).

1.4. Fosfori sidumine taimede poolt

Taimed seovad fosforit läbi oma juurte ning transpordivad seda kasvavatesse kudedesse. Taimede omastavad fosforit väiksemates kogustes kui lämmastikku, kuna fosfori sisaldus taimsetes kudedes on väiksem lämmastiku sisaldusest. Et ärastada fosforit märgalal on vajalik niita taimset biomassi. Niitmine on eriti oluline vabaveelistel märgaladel. Pärast taimede kõdunemist lämmastik ja fosfor lihtsalt vabaneb süsteemi. Taimede poolt ärastatud fosfori hulk moodustab väikese osa fosfori hulgast, mis ärastati kogu märgalal. Kuid luues pinnasfiltris mikroaeroobsed tingimused toetavad taimed fosfori sidumist pinnasesse (Vymazal, 1998).

1.5. Fosfori vabanemine märgalasüsteemis

Desorptsiooni suurust on vajalik arvestada kogu sidumise hindamisel eelpool esitatud mehhanismide poolt. Üks mehhanism, mis võib vabastada fosfori märgala mullast on redutseeritud Fe³⁺ ja Mn⁴⁺ lahustumine fosfaatmineraalidest. Kuid ka sulfaadirikastes anaeroobsetes muldades ja pinnastes võib ka H₂S produtseerimine ja raudsulfiidi teke põhjustada fosfori vabanemist.

Mulla aeroobsust ja anaeroobsust näitab redokspotentsiaal. Mullas on aeroobsed tingimused, kui mulla redokspotentsiaal on üle 300 mV ja anaeroobsed väärtusel alla – 100 mV. Märgalamuldades võib redokspotentsiaal varieeruda – 300 mV kuni 700 mV-ni (Kadlec, Knight, 1996). Faulkner ja Richardson (1989) leiavad, et juba redokspotentsiaal alla +250 mV põhjustab Fe^{3+} redutseerimist Fe^{2+} ning seotud fosfori vabaneb.

Uuringud on näidanud, et mitte ainult anaeroobsetes tingimustes vaid ka aeroobsetes tingimustes võidakse pinnasest vabastada olulisel hulgal fosfaate difusioonist mõjutatud vahetusprotsesside kaudu. Nii võib aeroobses vees fosfor vabaneda kõrgetel temperatuuridel suure bakteriaalse aktiivsuse puhul, kui pinnasmaterjali pealmises kihis tekivad mikroanaeroobsed tingimused. Aeroobsetes tingimustes on vabanev fosfori hulk aga 10 korda väiksem.

Fosfori sidumine on efektiivne süsteemides, kus reovesi puutub kokku filtermaterjaliga, s.t. pinnasfiltriga tehismärgaladel. Suure potentsiaaliga on horisontaalvoolulised pinnasfiltriga tehismärgalad, kuna filtermaterjal on seal pidevalt üle ujutatud ja märgala redokspotentsiaalis ei toimu kõikumisi. Vertikaalvoolulised süsteemid ei pruugi olla efektiivsed, kuna veevool on seal ebahürtlane ja muutuvad oksüdatsioonitingimused võivad põhjustada desorptsiooni ja fosfori vabanemist (Kadlec, Knight, 1996).

1.6. Fosfori sidumine retsiprookses heitveepuhastus süsteemis

Vastupidiselt põhineb ameeriklaste retsiprookne süsteem reovee paremaks puhastamiseks just vahelduvate aeroobsete ja anaeroobsete tingimuste loomisele. Väidetavalt on vahelduvad aeroobsed ja anaeroobsed tingimused vajalikud bioloogiliseks fosfori ja erinevate metalliühendite sidumiseks, nitrifikatsiooniks/denitrifikatsiooniks ning paljude teiste raskesti eemaldatavate ühendite sidumiseks. Märgala aereerimiseks lastakse see veest tühjaks (kuivtsükkel) ja taimejuurte ümber olev õhuke veekile ning substraadil olev biokile puutuvad kokku õhuhapnikuga ja küllastuvad. Süsihappegaasi vabanemine kuivtsükklis aitab märgalal hoida neutraalset pH-d ning soodustab abiootilist kaltsiidi ja rasklahustuvate fosforiühendite sadenemist. Pidevalt muutuv keskkond toetab stabiilselt mitmekesiste mikroobikoosluste eksisteerimist, mis ongi erinevate reoveekomponentide kompleksse töötamise võtmeks (Behrends et al., 2000).

2. FILTERMATERJALIDE FOSFORI SIDUMISVÕIME, FÜÜSIKALIS-KEEMILISED OMADUSED JA TAASKASUTUS

2.1. Fosfori sidumisvõime ja materjalide keemiline koostis

Heitveest fosfori sidumiseks kasutatava filtermaterjali olulisem valikukriteerium on võime siduda fosforit. Seetõttu on tähtis roll materjali keemilisel koostisel, sest juba Al, Fe ja Ca sisaldus võib näidata materjali teatud oodatavat fosfori sidumisvõimet. Oluline on ka materjali looduslik päritolu, kuna see sisaldab aineid, mis on keskkonnas juba olemas ja taaskasutatavad ega kujuta keskkonnale mingit ohtu. Viimasel ajal on uuritud erinevate tootmisproduktide ning isegi tootmisjäätmete kasutamist fosfori sidumiseks heitveest. Siinkohal on aga tähtis, et materjal ei sisaldaks raskmetalle või teisi toksilisi ühendeid. Näiteks rauatööstusest pärinev räbu seob hästi fosforit ning fosfor on küllastunud räbus kättesaadav ka taimedele. Probleemaatiliseks teeb räbu kasutamise heitveepuhastuses aga võimalik raskmetallide sisaldus. Ehitusmaterjalina kasutatavas kergkruusas e. Lecas seovad fosforit põhiliselt Al- ja Fe-ühendid. Al-ühendid aga moodustavad fosforiga ühendi, mis on taimedele raskesti kättesaadav (Johansson, 1997). Lisaks on Leca valmistamine energianõudlik protsess ja materjali tasuvus tehismärgala substraadina on küsitav (Drizo et al., 1999).

2.2. Filtermaterjalide taaskasutus

Kuna filtermaterjalid sisaldavad erinevates kogustes lämmastikku, fosforit ja kaaliumi, saaks neid kasutada potentsiaalsete toitainete allikana põllumajanduses. Et seotud fosfor oleks taimedele kättesaadav, peaks see olema seotud keemilisse vormi, mis muldades lahustub. Näiteks Al- ja Fe- ühenditega seotud fosfaadid on nõrgalt lahustuvad. Esialgu on fosfor nendes ühendites taimedele vähestes kogustes kättesaadav, kuid aja jooksul lahustuvus kahaneb. Sündmuste käik on sama kaltsiumiga seotud ühendites. Tekkinud kaltsiumiühendid võivad olla väga erineva lahustuvusega. Näiteks hüdroksüapatiit (tekib kõrgahju räbus pH-l üle 9,5) on madala lahustuvusega ja see võib oluliselt kahandada seda ainet sisaldava materjali potentsiaali taaskasutuseks. Üldiselt omastavad taimed fosforit suuremal hulgal kaltsiumiga seotud ühenditest, kuna kaltsiumfosfaat on happelistes muldades lahustavam kui Al- ja Fe- fosfaadid. Seetõttu on küllastudes kaltsiumfosfaati sisaldav materjal potentsiaalne väetis ja pinnast parandav produkt.

Et küllastunud materjali põllumajanduses kasutada, peaks see olema ka kergesti vahetatav (Johansson, 1997).

2.3. Füüsilised omadused

Füüsilistes omadustest peetakse oluliseks poorsust, terasuurst ja tihedust (Roseth, 2001). Brix et al. (2000) peavad kõige olulisemaks filtermaterjali omaduseks materjali lõimist. Näiteks on Taani EPA eeskirja järgi efektiivseks terasuurseks d_{10} 0,0-2,0 mm ning d_{60} 0,5-8,0 mm. Ühetaolisuse e. sorteerituse koefitsient d_{60}/d_{10} peaks olema väiksem kui 4, et kindlustada küllaldane veejuhtivus ja minimeerida ummistumise riski (Brix et al., 2000). Selgituseks: d_{10} on terasuurus, mis moodustab üle 10% proovi kuivkaalust ja d_{60} on terasuurus, mis moodustab üle 60% proovi kuivkaalust. Osakeste suurus filtermaterjalides ei ole aga fosfori sidumisel alati määrav (Johansson, 1997). Väiksema fraktsiooniga materjal võib näidata paremat fosfori sidumisvõimet, tänu suuremale osakeste kogupinnale ja kontaktajale. Kui aga hüdrauliline juhtivus on väga madal, võivad ilmned probleemid filtri ummistumisega. Kuna poorsete materjalide pind on ühtlaste sorptsioonikohtadega, siis võib suurem tera näidata ikkagi head fosfori sidumise potentsiaali (Anderson, Rosolen, 2000). Näiteks orgaanilistel muldadel ja savimineraalidel on suurem ionivahetusvõime kui jämedatel mineraalsetel materjalidel nagu kruus (Kim, Geary, 2000). Savidel on küll suur eripind, kuid nende kasutamisel filtermaterjalina fosfori sidumise parandamiseks tekib tihti probleeme ummistumise ja pinnase erosiooniga (Farahbakhshazad, Morrison, 2000).

2.4. Hüdrauliliste tingimuste mõju fosfori sidumisele märgalapuhastites

Vee võime infiltreeruda substraadi pinnale ja nõrguda on märgalapuhastuses väga oluline tegur. Kaks põhilist tehismärgala hüdraulilist omadust on veejuhtivus ja poorsus. Veejuhtivus on peamine mõõdetav suurus vee liikumisel läbi pinnase. Seda mõjutab mulla struktuur ja pooride hulk, mida arvutatakse mineraalsete ja orgaaniliste tahkete ainete ruumstruktuuri kaudu, vee ja avatud pooride maht arvutatakse mulla maatriksist. Poorsus määrab ka eripinna suuruse materjalis ning seega ka fosfori sidumiseks vajalike sorptsioonikohtade hulga (Johansson, 1997).

Et lasta sorptsiooni mehhanismidel toimida, on vaja teatud **kontaktaega e. viibeaega**. Faulkneri ja Richardsoni (1989) järgi liigub vesi kiiresti läbi substraadi suure

veejuhtivuse puhul, luues väikese võimaluse substraadi ja vee kokkupuuteks. Seetõttu on vajalik hoida veejuhtivust tasemel, mis võimaldab sidumisprotsessil toimida.

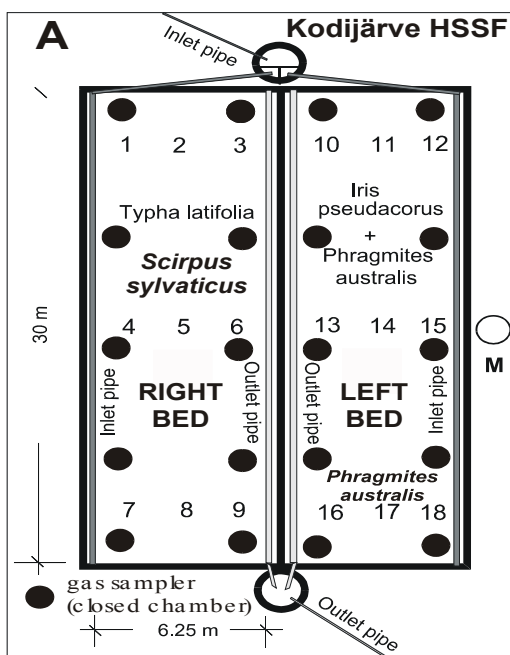
Viibeaga märgalal võib defineerida, kui märgalal oleva veemahu suhet mahulisse veehulka, mis läbib märgala. Viibeaja mõõtmine on sisuliselt kokkupuuteaja mõõtmine süsteemis. Viibeaga saab mõõta süstides sissevoolu märgitud aatomisegu ning mõõtes aatomite kontsentratsiooni väljavoolus. Mõningane osa süstitud ainest läbib märgala väga kiiresti ja jõuab tegeliku viibeajaga võrreldes küllaltki ruttu väljavoolu. Osa ainest satub märgalapiirkonda, kus vee edasiliikumine toimub keskmisest aeglasemalt ja väljub märgalast hiljem. Tavaliselt väljub viimane osa veest alles kolm korda hiljem keskmise viibeajaga võrreldes. Kui märgitud aatomid ei välju märgalalt 100%-liselt, tähendab see, et aatom adsorbeerus või lagundati lagundati (molekul) märgala läbides. Orgaanilised ühendeid, k.a. fluorestseeruvaid värve kasutatakse tihti mineraalsetes süsteemides vee märgistamiseks. Nad kaovad märgalal ja seetõttu tuleks eelistada märgalasüsteemis anorgaanilisi aineid, mis märgala süsteemis ei reageeriks, näiteks liitium- ja bromiidioonid (Kadlec, Knight, 1996). Arvutuslik viibeag ei ole tingimata tegeliku viibeaja indikaator, sest põhineb eeldusele, et kogu veemaht märgalal pärineb sissevoolust. Arvatakse, et aastaegade väikene mõju puhastusefektiivsusele isegi külmas kliimas peamiselt bioloogiliste mehhanismidega seotavate reoainete sidumisel on tingitud piisavalt pikast viibeajast. Seetõttu loetakse külma kliimaga aladel piisavaks 4-nädalast viibeaga (Mander et al., 2001).

Mulla **poorsust** võib defineerida, kui mullapooride suhet kogu mulla mahtu. Mulla poorid võivad olla omavahel ühendatud või mitteühendatud ja ühendatavus pooride vahel mõjutab vee läbilaskvust. Väikeste osakeste hulga kasvades, veejuhtivus kahaneb ja viibeag suureneb. Mulla poorsust on kogu märgala lõikes väga raske arvutada, sest näiteks avavoolulises tehismärgalas erineb poorsus nii piki- kui ka ristisuunas. Poorsus varieerub ka vertikaalselt, väiksem poorsus on põhjalähedases kihis. Pinnasfiltriga märgalal on poorsuse mõõtmised veel keerulisemad. Keskmine puhta liiva ja kruusamaterjali poorsus on tavaliselt vahemikus 30-45%, kuid töötavatel märgaladel blokeerivad taimed osa pooriruumist, sest puhastusprotsessiga kaasneb orgaanilise ja mineraalse aine akumulatsioon.

3. MATERJAL JA METOODIKA

3.1. Kodijärve taimestik-pinnasfilter

Kodijärve taimestik-pinnasfilter ehitati 1996. aasta oktoobris Tartu Ökoinsenerikeskuse poolt. Puhastisse tuleb reovesi endisest Kodijärve mõisas asuvast vanadekodust, kus elab ligikaudu 40 inimest. Reovesi voolab septikutes läbi vertikaalvoolulise killustikfiltri horisontaalvoolulisse taimestik-liivafiltrisse ning sealt eraldi fosfori sidumiseks paigaldatud settefiltrisse. Sealt voolab vesi kraavi mööda järve kaldal kasvavasse looduslikku roostikku, mis töötab omamoodi järelpuhastina.



Kodijärve taimestik-pinnasfilter koosneb kahest peenrast (Joonis 1), mõõtmega: pikkus 30 m, laius 6.25 m ja sügavus 1 m, kogupindala 375 m² (vt. lisa 5). Pinnasena on mõlemas peenras kasutatud kohalikku Ca-, Mg-, ja Fe-rikast jämedat liiva. Pinnasfiltrisse on istutatud hundinuia (*Typha latifolia*), kollast võhumõõka (*Iris pseudacorus*) ja harilikku pilliroogu (*Phragmites australis*). Paremas horisontaalvoolulises filtris on peenema fraktsiooniga liiv ning liigniisked tingimused, vasakus jämedam liiv ning kuivemad tingimused. (Mander et al., 2003).

Joonis. 1. Kodijärve horisontaalvooluline taimestik-pinnasfilter.

3.2. Vee- ja mullaproovid

Veeproove võeti perioodil 1997-2002 kord kuus horisontaalvoolulise pinnasfiltri sisse- ja väljavoolust edasiseks fosfaatse fosfori, üldfosfori ja üldraua sisalduse määramiseks vastavalt APHA (1989) meetodikale Tartu Keskkonnauuringutekeskuses. Alates 2000 aastast mõõdeti iga prooviringi käigus ka redokspotentsiaal ning pH mõlema peenra

ühksast 50 mm läbimõõduga polüetüleenist proovitorust, kasutades Mettler-Toledo redoksanalüsaatorit ning Evikoni E6115 pH meetrit.

Lisaks võeti alates 1997 aasta oktoobrist mullaproovid samuti mõlema peenra 18 (mõlemas peenras 9) punktist, kolmest sügavusest (0-10, 30-40 and 50-60 cm) veeproovitorude ümbrusest. Laktaat-lahustuv P analüüsiti Eesti Põllumajandusülikooli Taime Biokeemia Laboris.

3.3. Fosfori sidumiseefektiivsus ja sidumismäär Kodijärve horisontaalvoolulises märgalapuhastis

Fosfori sisend ja väljund väärtused Kodijärve horisontaalvoolulisele märgalapuhastile arvutati proovivõtuandmete jagamisel ala pindalaga. Kogu fosfori sisendkoormus (g m^{-2} päevas) arvutatakse korrutades keskmistatud vaadeldud ajaperioodi sisend ja väljunud kontsentratsioonid. Fosfori sidumismäär (m^{-2} päevas) (Kadlec, Knight, 1996) arvutati järgnevalt:

$$R = \sum(Q_{in}C_{in} - Q_{out}C_{out})/A \quad (1)$$

kus $(Q_{sisse}C_{sisse} - Q_{välja}C_{välja})$ on päevane sidumine, A on pindala, Q_{sisse} ja $Q_{välja}$ = sissevoolu ja väljavoolu väärtused (m^3 päevas), ja C_{sisse} ja $C_{välja}$ = vastavad kontsentratsioonid väärtused (mg l^{-1}). Fosfori sidumiseefektiivsus E (%) (Kadlec, Knight, 1996) heitveepuhastus-märgalal arvutati kui:

$$E = 100 * (Q_{sisse}C_{sisse} - Q_{välja}C_{välja}) / (Q_{sisse}C_{sisse}) \quad (2)$$

3.4. Fosfaatide sidumiskatsed

Valitud materjalide fosfori sidumist uuriti sarnaselt Zhu et al. (1997) ja Roseth (2001) kasutades erinevaid fosfaadi algkontsentratsioone: 5; 10; 100; 300; 700; ja 1000 mg P l^{-1} . Kasutades KH_2PO_4 (kuivatati 105°C juures 1 tund), valmistati soovitud fosfori kontsentratsioonidega lahused. Iga katse jaoks loksutati 3 g materjali 75 ml lahuses 48 tundi. Enne mõõtmist tehti vajalikud lahjendused ja mõõdeti Murphy ja Riley (1962) poolt kirjeldatud fosforvanadomolüüdatmeetodil meetodil APHA (1989) järgi PO_4^{3-} sisaldus spektrofotomeetriga 840 nm juures. Kasutatavasse molüüdatsegusse lisati H_2SO_4 ning nullprooviks võeti destilleeritud vesi. PO_4^{3-} kontsentratsiooni

määramiseks kasutati kalibreerimisgraafikut, mis koostati seitsme erineva PO_4^{3-} kontsentratsiooni alusel. Fosfori kogus, mis lahusest materjali poolt seoti, arvutati lahuse fosfori kontsentratsiooni vähenemise järgi. Filtermaterjalide fosfori sidumisvõime hindamiseks kasutati järgmist valemit:

$$\Delta C = 100 - (C_1 * 100) / C_2, \quad (3)$$

ΔC - vanni sisse- ja väljavoolu kontsentratsioonide vahe, %

C_1 - vanni sissevoolu fosforikontsentratsioon, mg l^{-1}

C_2 - väljavoolu fosforikontsentratsioon vannis, mg l^{-1}

3.5. Lõimiseanalüüs

Materjalide lõimis määrati sõel- ning pipettanalüüsiga. Sõelanalüüsiga eraldati fraktsioonid >4mm, 4-2; 2-1; 1-0,5; 0,5-0,125; 0,125-0,063 mm ja pipettanalüüsiga fraktsioonid 0,063-0,016; 0,016-0,08; 0,008-0,002 ja <0,002 mm.

Lõimise analüüsimiseks võeti algproovidest keskmiselt 100 g suurused esinduslikud proovid, mida kuivatati kuivatuskapis 105°C juures 3 tundi ning disperseeriti destilleeritud vees. Disperseerimise hõlbustamiseks ja saviosakeste koaguleerimise vältimiseks lisati 2 ml 4% naatriumheksametafosfaadi lahust ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{12}$). Proove töödeldi täiendavalt ultrahelidispergaatoriga 5 minutit võimsusel $\sim 120\text{W}$.

Disperseeritud proovid sõeluti märgsõelumisega 0,063 mm avadega sõelal peen- ja jämepuruosakesteks (vastavalt <0,063 mm ja >0,063 mm). Alla 0,063 mm osakesed koguti pipettanalüüsiks silindritesse. Proovide disperseerimisel hinnati visuaalselt ka nende savikust. Kui savi- ja aleuriidiosakeste sisaldus oli üle 10%, siis tehti lisaks sõelanalüüsile ka pipettanalüüs. Lõimiseandmed arvutati kaaluprotsentideks ning leiti proovide keskmine terasuurus (M) (valemit (4) kasutades), d_{10} , d_{60} ja sorteeritus (*uniformity coefficient*, $CU = d_{60} / d_{10}$) (Del Bubba et al., 2003; Molle et al., 2003). Lõimise standardhälve e. sorteeritus iseloomustab lõimise terasuuruste variatsiooni keskmise terasuuruse (jaotuse mediaani) suhtes. Keskmine terasuurus arvutatakse järgmise valemi järgi:

$$M = \frac{\sum fd}{n} \quad (4)$$

M – keskmine terasuurus (mediaan)

f – lõimise fraktsiooni sisaldus, kaaluprotsentides

d – lõimise fraktsiooni terasuurusvahemike keskväärtus

n – fraktsioonide arv

Lõimist ei määratud põlevkivi lendtuha proovil. Põlevkivi lendtuhk sisaldab vaba lupja (CaO), mis hakkab veega reageerides moodustama Ca(OH)_2 ning nn. tsemendimineraale (ettringiit, portlandiit jt.). Seega ei ole võimalik kasutatud märganalüüsi meetoditega korrektselt analüüsida põlevkivituha algset lõimist. Kikas (1988) järgi on Eesti Soojuselektrijaama lendtuhas ülekaalus aleuriidi (0,002-0,063 mm) ja peenliiva (0,063-0,125 mm) osakesed. Sõel- ja pipettanalüüsi kombinatsiooniga uuriti kõiki proove peale kergkruusade, purustatud tuhaploki ja tuhaplatoosette, millele tehti ainult sõelanalüüs.

3.6. Keemiline koostis

Valitud liivadel, kruusadel ja kergkruusal oli varasemalt Tartu Keskkonnauuringute keskuses leekmenetlusel ja happe eeltötlusel aatomabsorptsiooni meetodil spektrofotomeetriselt määratud Ca, Mg, Fe ja Al sisaldus (g kg^{-1}).

3.7. Materjalid

Filtermaterjalide proovimaterjalidena koguti 14 kohalikku Ca-, Mg-, Fe and Al-rikast materjali, milleks olid erinevad peamiselt Lõuna-Eesti karjääridest võetud liivad ja kruusad, glaukoniit-liivakivi, erinevate fraktsioonidega kergkruus, põlevkivi lendtuhk, põlevkivi tuhaplatoosete ning põlevkivituhka sisaldav tuhaplokk.

Põlevkivi lendtuhk ja põlevkivi tuhaplatoosete on põlevkivitööstuse jääkproduktid, mis tekivad põlevkivi põletamisel $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$ juures. Põlemisprotsessi ajal tekib suur hulk tuhka, jämedama fraktsiooniga tuhk langeb katlapõhja (u. 35%) ja eemaldatakse sealt veega ($>0,25$ mm). Peenema fraktsiooniga tuhk ($<0,15$ mm) ehk siis lendtuhk, kogutakse enne korstnasse jõudmist kinni tolmutõukurites (48%) (Puura, 1989). Kogutud lendtuhk ja küttekolletest hüdrauliliselt eemaldatud tuhk ladustatakse tuhaplatoole. Põlevkivituhka mineraalne osa koosneb kukersiidist ning järelejäänud

lubjakivist, mis pärineb kukersiidi kihtide vahelt (Puura, 1999). Veega reageerides moodustub tuhas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandiiti), CaCO_3 (kaltsiiti) ja tsemendimineraale (Kikas, 1988). Lubjarikastes materjalides sisalduv CaO on kõrge fosfori sidumisvõimega ning moodustab veega kokkupuutel kiiresti portlandiidi ühendeid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) või teisi tsemendimineraale (Johansson, 1997; Brooks et al., 2000; Kikas, 1988; Veskimäe et al., 1997; Comeau et al., 2000).

Kergkruusa algmaterjalina kasutatakse kohalikku savi, mis on paisunud kõrgetel temperatuuridel (1150°C) (www.optiroc.ee, 04.05.04).

Tuhaplokk on ehitusmaterjal, sisaldades kohalikke toormaterjale: põlevkivilendtuhka, liiva ja vett). Poorse struktuuri saavutamiseks on lisatud ka alumiiniumpulbrit (www.silbetiblokk.ee, 04.05.04).

Glaukoniit-liivakivi on Alam-Ordoviitsiumi vanuseline (~ 480 Ma) peeneteraline hästi sorteeritud liivakivi, mis sisaldab roheline värvusega Fe-rikka antigeense savimineraali glaukoniidi 0,1-1,5 mm suurusega teri. Glaukoniidi sisaldus võib ulatuda 50-70%-ni (Raukas, Teedumäe, 1997).

3.8. Põlevkivi tuhaplatoosetega täidetud katsevann fosfori sidumiseks

Eesmärgiga katsetada tuhaplatooset filtermaterjalina Kodijärve tehismärgalal ning analüüsida fosfori sidumist mõjutavaid tegureid, asetati materjal 20-sse plastikust võrkkotti, mida saab vajaduse korral vahetada. Kotid pandi 2,5 m pikkusesse, pool meetrit sügavasse ja sama laia plastikust kolmnurk-ülevooluga vanni. Koguseliselt oli vannis tuhaplatooset umbes 400 kg. Vann paigutati fosfori järelpuhastina märgala väljavoolukraavi, nii et vanni sissevooluks oli ühtlasi Kodijärve tehismärgala väljavool.

Peale vanni paigaldamist võeti 2 kuu jooksul igal nädalal kindlal päeval ja kellaajal proovid vanni sissevoolust ja vanni väljavoolust. Kokku oli mõõtmiskordi 10. Proovipunktidest mõõdeti ka vooluhulk. Tartu Keskkonnauuringute Keskuses määrati proovidest üldfosfori ning fosfaatse fosfori hulk mg l^{-1} . Lisaks määrati järgmise valemi (5) alusel arvutuslik viibeag vannis.

$$\tau = V/Q \quad (5)$$

τ - viibeag märgalal, päeva

V- veemaht märgalal, m³

Q- vooluhulk, m³ päevas

Kuna arvutuslik viibeag ei pruugi näidata tegelikku viibeaga, lisati vanni sissevoolu liitris vees lahustatud 20 g toiduvärvi (fluorestsein), ja hinnati tegelikku veevahetust ning fikseeriti aeg, kui kogu toiduvärv oli vannist väljunud.

Viibeaja arvutamisel arvestati ka materjali poorsusega. Hinnanguline poorsus mõõdeti asetades 500 cm³ tuhaplatoo torusetet klaasnõuga 105°C-sesse kuumutuskappi. Kaaluti kuiv- ning märgproov ja jagati see proovimahuga. Märgproov saadi peale kuivatamist proovi küllastamisel veega. Saadud mõõteandmetel arvutati materjali ligikaudne poorsus valemit (6) kasutades.

$$p = \Delta W / 200 \text{ cm}^3 \quad (6)$$

p – poorsus

$$\Delta W = W_1 - W_2$$

W₁- kuivproovi kaal, g

W₂- märgproovi kaal, g

3.9. Eksperimentaalne tuhafilter Kodijärve märgalapuhasti väljavoolukraavis

Mõõtmel ja mahult suurem fosfori filter paigaldati Kodijärve horisontaalvoolulise liivafiltri väljavoolukraavi katsevanni asemele. Sissetulev vesi filtreeritakse läbi materjali veega küllastunud tingimustes. Filtri mõõtudeks on 4,75 × 2,5 × 0,4 m, mahutades ühtlasi ka 1400 kg tuhaplatoo setet (Joonis 4), mis on pakitud 80-sse plastikkotti (Joonis 11).

Põhi ja küljed on isoleeritud polüetüleenist membraaniga. Kahe esimese kuu jooksul võeti veeproove märgalapuhasti väljavoolust ja fosfori filtri väljavoolust iga nädal, edaspidi iga kahe nädala pärast ning siis üks kord kuus. Lõplik fosfaadi sisaldus määrati APHA (1989) järgi Tartu Keskkonnauuringutekeskuses. Lisaks määrati veeproovide võtmisel ka väljavoolu pH, kasutades Evikoni E615 pH meetrit.

4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1. Fosfori sidumine Kodijärve heitveepuhastus-tehismärgalal (1997-2002)

Keskmsed fosfori sisse- ja väljavoolu kontsentratsioonid Kodijärve märgalapuhastis olid $14,6 \pm 5 \text{ mg P l}^{-1}$ ja $3,2 \pm 1,8 \text{ mg P l}^{-1}$ (Tabel 1). Keskmise puhastusefektiivsus kogu süsteemi jaoks oli 78,4%, ja kogu sidumine sama perioodi jooksul oli $0,14 \text{ g m}^{-2} \text{ p}^{-1}$.

Tabel 1. Keskmsed fosfori sidumiseefektiivsused, sidumismäärad ja sisse- ning väljavoolu kontsentratsioonid Kodijärve heitveepuhastus-tehismärgalal (Keskmise väärtus \pm Standardhälve).

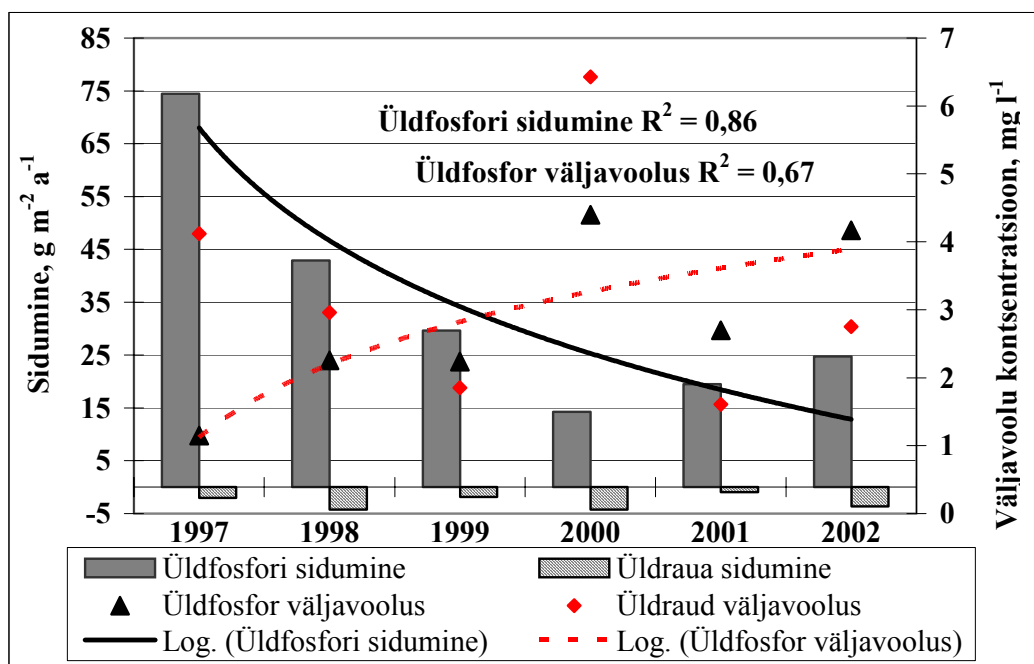
| Parameeter | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | Keskmine |
|--|---------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Q (l min^{-1}) | $3,5 \pm 1,9$ | $3,1 \pm 1,1$ | $1,7 \pm 1,5$ | $0,7 \pm 0,6$ | $1,17 \pm 0,9$ | $4,39 \pm 3,3$ | $2,4 \pm 2,2$ |
| Sidumiseefektiivsus (%) | 95 ± 3 | 76 ± 21 | 84 ± 12 | 64 ± 26 | 83 ± 9 | 77 ± 20 | 79 ± 19 |
| Keskmine sissevool (mg P l^{-1}) | 16,7 | 12,2 | 13,8 | 15,3 | 16,3 | 13,2 | $14,6 \pm 4,6$ |
| Keskmine väljavool (mg P l^{-1}) | 1,1 | 2,3 | 2,2 | 4,4 | 2,7 | 4,2 | $2,8 \pm 1,8$ |
| Sidumismäär ($\text{g P m}^{-2} \text{ p}^{-1}$) | $0,3 \pm 0,3$ | $0,14 \pm 0,1$ | $0,09 \pm 0,08$ | $0,04 \pm 0,04$ | $0,07 \pm 0,06$ | $0,22 \pm 0,21$ | $0,14 \pm 0,16$ |

Mõningad erinevused on vasaku ja parema peenra vahel. Keskmise fosfori sidumine oli paremas peenras veidi kõrgem (81%) kui vasakus (70%). Taoline tulemus on tõenäoliselt põhjustatud anaeroobsetest tingimustest vasakus peenras. Mõõdetud redokspotentsiaal perioodil 2000-2002 oli paremas peenras keskmiselt 34 ± 27 ja vasakus peenras $-39 \pm 9 \text{ mV}$. Keskmise sidumine erines peenardes vähesel määral ($0,13 \text{ g m}^{-2} \text{ p}^{-1}$ vasakus peenras ja $0,14 \text{ g m}^{-2} \text{ p}^{-1}$ paremas).

Keskmine koormus Kodijärve horisontaalvoolulisele pinnasfiltrile perioodil 1997-2002 oli $55,7 \text{ g P m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Keskmise sissevool aastati oluliselt ei erinenud, kuid kõikuvad vooluhulgad ning seega muutlik P koormus võib olla põhjuseks puhastusefektiivsuse varieerumisele viimasel aastal (Tabel 1). Ka Mander ja Muring (1997) on leidnud positiivse korrelatsiooni toitainete koormuse ja puhastusefektiivsuse vahel.

Kuigi väljavoolu kontsentratsioonid Kodijärve märgalafiltris näitasid veidi tõusvat trendi perioodil 1997-2002 (Joonis 2), on fosfori sidumiseefektiivsus olnud küllaltki hea

(63-95%). Kõrge sidumiseefektiivsuse põhjuseks on ilmselt Ca-, Mg- and Fe-rikas liiv. Kodijärve liivas määratud Ca, Mg ja Fe sisaldus oli vastavalt: 41,5; 8,0 ja 2,4 g kg⁻¹ (Tabel 4). Ka arvutuslik sidumisevõime oli Kodijärve liival teistest testitud looduslikest materjalidest kõrgeim (1,9 g P kg⁻¹). Sorteerituselt sobiv suure liivafraktsiooni ning peenosise sisaldusega ning väikese sauesisaldusega Kodijärve liiv tagab tõenäoliselt ka edukaks sidumiseks vajaliku sorptsioonipinna ning kontakti reoveega (Anderson, Rosolen, 2000). Horisontaalfiltri keskmine pH (2000- 2002) oli 7,4 kõikudes 6,6 – 8,4. Keskmine pH sissevoolus- ning väljavoolus perioodil 1997-2002 oli vastavalt 7,5 ja 7,4 seetõttu võib oletada, et fosfor seotakse Kodijärve märgalapuhastis peamiselt Ca-ühenditesse. Fosfori sidumine perioodil 1997-2002 kahanes 74,5 isegi 24,7 g m⁻² a⁻¹.



Joonis 2. Üldfosfori ja üldraua sidumine (g m⁻² a⁻¹) and väljavoolu kontsentratsioonid (mg l⁻¹) Kodijärve taimestik pinnasfiltriga märgalapuhastis perioodil 1997-2002.

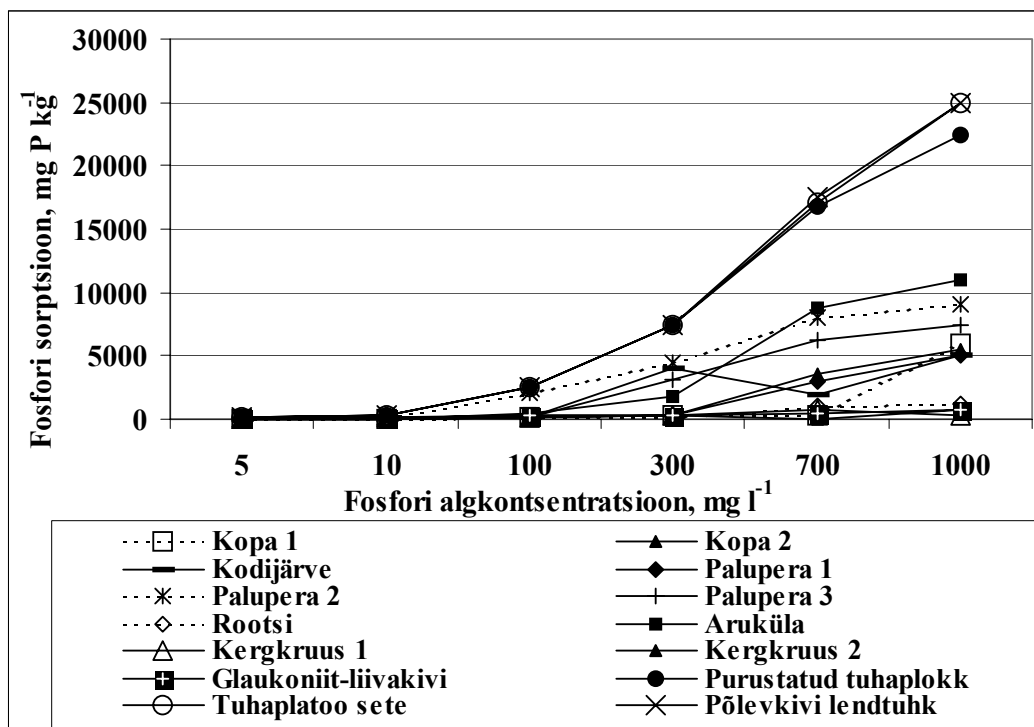
Vähenenud fosfori sidumise põhjuseks on ilmselt filtriliiva küllastumine fosforiga. Pärast 5 aastast töötamist on kumulatiivne fosfori sidumine Kodijärvel olnud 52,8 kg, millest põhiline osa (88,1%) seoti pinnases. Kuigi nagu ka kogu fosfori sidumine süsteemis, on ka laktaat-lahustuva fosfori hulk pinnases vähenenud. Sidumine taimede poolt (6,1%) ja mikrobioloogiline immobilisatsioon (4,4%) peamiselt toetasid sidumisprotsessi (Mander et al., 2003). Devai et al. (1988) ning Gassmanni ja Glindemanni (1993) järgi

võib gaasiline fosfori kadu fosfiini (PH₃) näol Kodijärve perioodil 1997-2001 ulatuda mitte rohkem kui 10 g fosforit, mis on <0,02% süsteemist seotud fosfori (Mander et al., 2003).

4.2. Potentsiaalsete filtermaterjalide fosfori sidumisvõime

Laboratoorsed fosfori sidumiskatsed näitasid kuidas sidumisvõime suurenes kasvavate P kontsentratsioonidega alglahuses (Joonis 3). Jenssen ja Krogstad (2003) näitasid, et märgalapuhastites kasutatava Norra kergkruusa Filtralite-P arvutuslik sidumisvõime on võrdne 50% seotud fosforiga 360 ppm kontsentratsiooniga lahusest. Kasutades seda meetodit leidsid nad arvutusliku sidumisvõime uue kergkruusa tootepõlvkonna, Filtralite-P jaoks 3-4 g P kg⁻¹. Vanema generatsiooni arvutuslik sidumisvõime oli 1 g P kg⁻¹, mis on siiski üle viie aasta töötavates süsteemides üles näidanud väga kõrget sidumisvõimet (>90%) (Mæhlum, Stålnacke, 1999).

Parimad materjalid meie töös näitasid arvutuslikku sidumisvõimet 4 g P kg⁻¹ ringis (purustatud tuhaplokk, põlevkivi lendtuhk ja tuhaplatoo sete, Joonis 4). Aruküla kruus ja Palupera kruus (Joonis 3) näitasid aga arvutuslikku sidumisvõimet, mis ulatus 1,2 – 1,7 g P kg⁻¹, samal ajal kui Eesti kergkruusa jaoks ulatus 0,1-0,2 g P kg⁻¹ (Joonis 3). Parima liiva (Kodijärve liiv) arvutuslik sidumisvõime oli kruusadest veidi kõrgem (1,9 g P kg⁻¹). Roseth (2001) leidis, et arvutuslik sidumisvõime parima lubiliival (*shell sand*) on 1 g P kg⁻¹. Parimate materjalide keskmine P sidumisvõime (purustatud tuhaplokk, põlevkivi lendtuhk ja tuhaplatoo sete) oli väga kõrge (98,9%; 96,5% ja 98,4%).



Joonis 3. Potentsiaalsete filtermaterjalide fosfori sidumisvõime. (Palupera 3- Palupera karjääri liiv Ø 1,0-1,4 cm, Palupera 1- Palupera karjääri liiv, Palupera 2 – Palupera karjääri purukruus, Kopa 1- Kopa karjääri punane liiv, Kopa 2- Kopa karjääri jäme liiv, Rootsi – Rootsi karjääri liiv, Kodijärve – Kodijärve karjääri liiv, Aruküla – Aruküla karjääri kruus, kergkruus 1- Ø 0,4-1,0 cm, kergkruus 2- Ø 0,2-0,4 cm).

Kõrge fosfori sidumisvõime suurtel kontsentratsioonidel (700–1000 mg P l⁻¹), mis leiti põlevkivitööstusest pärit materjalidele, ei näidanud küllastumise märki ning peaks seetõttu siduma jätkuvalt P.



Joonis 4. Põlevkivi tuhaplatoosette (a), põlevkivi lendtuha (b), purustatud tuhaploki (c), Palupera purukruusa (d), Kodijärve liiva (e) ja Aruküla kruusa (f) proovid.

Seetõttu peaks eksperimentaalse tuhaplatoosette filtri katsetamine Kodijärve hübriidsüsteemis kindlasti andma informatsiooni materjali puhastusefektiivsuse kohta realselt töötavas süsteemis. Tuhamaterjalidest oli see ka sobivaim, kuna ei vajanud mingisugust lisatöötlust (purustamine, agregeerimine). Lisaks on tuhaplatoosete kergesti kättesaadav poorne materjal.

4.3. Filtermaterjalide keemilised ja füüsilised omadused

4.3.1. Terasuurus

Keskmine terasuurus Lõuna-Eesti liivadele ja kruusadele oli lõimiseanalüüsi järgi 0,07-1,01 mm ja 0,92-1,84 mm (Palupera purukruus ja Aruküla kruus (Tabel 3). Liivadest osutusid jämedamateks Palupera liiv (1,0-1,4 cm) ja Kopa jäme liiv, mis sisaldasid osakesi fraktsiooniga > 0,5 mm 63% ja 44%. Kõige peenema lõimisega oli Kodijärve liiv, milles >0,5 mm fraktsioon puudus ning glaukoniit-liivakivi, mis sisaldas üle 0,5 mm fraktsiooniga osakesi vaid 0,8%. Kõigis ülejäänud liivades oli >0,5 mm osakesi üle 10%. Filtermaterjalide keskmise terasuuruse ja fosfori sidumiseefektiivsuse vahel olulist sõltuvust ei leitud.

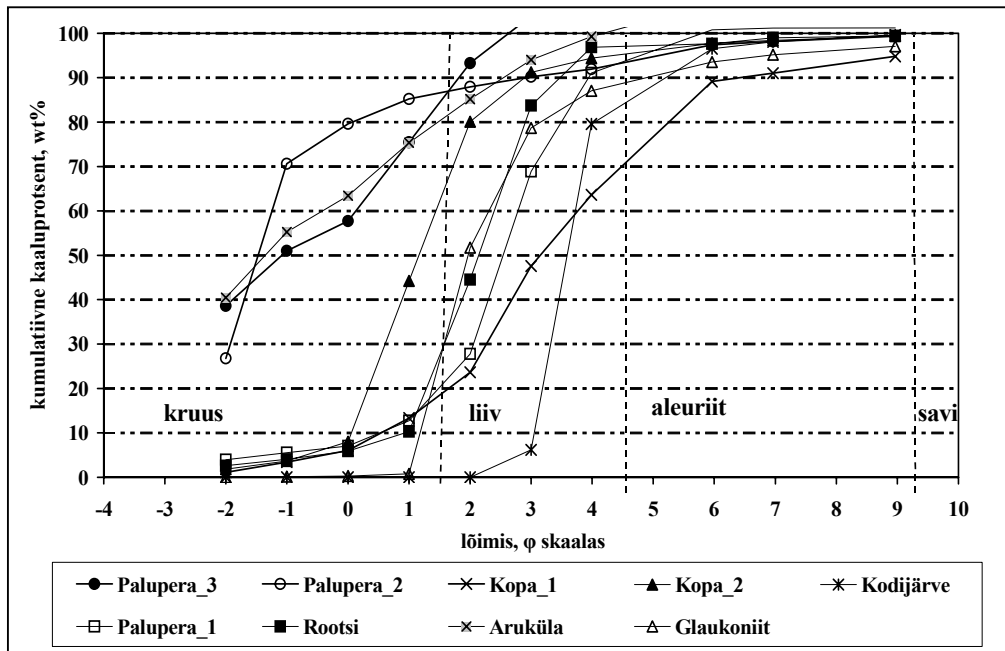
Lõimiseanalüüsi tulemuste põhjal klassifitseeriti (Jaanisoo jt., 1998) looduslikud materjalid liivadeks ja kruusadeks (vt. Tabel 2).

Tabel 2. Looduslike materjalide klassifikatsioon (Jaanisoo jt., 1998).

| Pinnase tüüp | Kruusaterade sisaldus (2-60 mm) | Liivaterade sisaldus (0,06-2 mm) | Peenosise sisaldus (<0,06 mm) | Sauesisaldus (<0,002 mm) |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Liivad | | >50% | <5% | |
| Möllikas liiv | | | 5-15% | <20% |
| Rohke kruusaga möllikas liiv | 25-50% | | 5-15% | <20% |
| Mölline liiv | | | 15-40% | <20% |
| Kruusad | >50% | | | |
| Rohke liivaga kruus | | 25-50% | <5% | |
| Liivaga möllikas kruus | | 10-25% | 15-40% | <20% |
| Rohke liivaga möllikas kruus | | 25-50% | 15-40% | <20% |

Võrreldes liivade ja kruusade fosfori sidumisvõimet, sidusid mõlemad kruusad keskmiselt paremini fosforit (Palupera purukruus 50,2% ja Aruküla 32,6%).

Lõuna-Eesti liivade keskmine sidumisvõime ulatus 8,6-27,2%. Palupera purukruusa sidumisvõime võib olla kõrge ka materjali poorse struktuuri tõttu (purustatud kivid) (vt. Joonis 4), sest poorsel pinnal leidub piisaval hulgal sorptsioonikohti.



Joonis 5. Looduslike liivade, kruusade ja glaukoniit-liivakivi lõimisekõverad

(Palupera 3- Palupera karjääri liiv Ø 1,0-1,4 cm, Palupera 1- Palupera karjääri liiv, Palupera 2 – Palupera karjääri purukruus, Kopa 1- Kopa karjääri punane liiv, Kopa 2- Kopa karjääri jäme liiv, Rootsi – Rootsi karjääri liiv, Kodijärve – Kodijärve karjääri liiv, Aruküla – Aruküla karjääri kruus, Glaukoniit – glaukoniit-liivakivi).

Tabel 3. Materjalide klassifikatsioon, keskmine terasuurus ja keskmine fosfori sidumisvõime.

| Materjal | Kruusad (%) (2-60 mm) | Liivad (%) (0,06-2 mm) | Peenosise sisaldus (%) (<0,006 mm) | Sauesisaldus peenosises (%) (<0,002/<0,06 mm) | Pinnase tüüp | Keskmine terasuurus (mm) | Keskmine P sidumine (%) |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--|---|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Kopa 1 | 3,4 | 60,2 | 36,4 | 14 | mölline liiv | 0,09 | 16,8 |
| Kopa 2 | 3,7 | 90,7 | 5,6 | 11 | möllikas liiv | 0,39 | 13,6 |
| Kodijärve | 0 | 79,5 | 20,5 | 0,4 | mölline liiv | 0,07 | 24 |
| Palupera 1 | 4,1 | 85,5 | 10,4 | 3 | möllikas liiv | 0,18 | 14,4 |
| Palupera 2 | 70,6 | 21,3 | 8,1 | 9 | liivaga möllikas kruus | 1,84 | 50,3 |
| Palupera 3 | 38,7 | 55,8 | 5,5 | 5 | rohke kruusaga möllikas liiv | 1,01 | 27,2 |
| Rootsi | 4,1 | 92,8 | 2,9 | 12 | liiv | 0,24 | 8,9 |
| Aruküla | 44,4 | 44 | 11,6 | 12 | rohke liivaga möllikas kruus | 0,92 | 32,6 |
| Kergkruus 1 | 100,0 | - | - | - | ehitusmaterjal | 8,74 | 12,6 |
| Kergkruus 2 | 99,3 | 0,7 | - | - | ehitusmaterjal | 3,32 | 8,4 |
| Glaukoniit- liivakivi | 0,2 | 86,9 | 12,9 | 23 | möllikas liiv | 0,16 | 20,5 |
| Tuhaplokk | 25,2 | 74,7 | - | - | ehitusmaterjal | 0,87 | 96,5 |
| Tuhaplatoo sete | 67,4 | 32,6 | 0 | 0 | tootmisjätmed | 2,59 | 98,4 |
| Pölevkivi lendtuhk | - | - | - | - | tootmisjätmed | - | 98,9 |

(Kopa 1-Kopa karjääri punane liiv, Kopa 2-Kopa karjääri jäme liiv, Kodijärve-Kodijärve karjääri liiv, Palupera 1-Palupera karjääri liiv, Palupera 2- Palupera karjääri purukruus, Palupera 3-Palupera karjääri liiv (1,0-1,4 cm), Rootsi-Rootsi karjääri liiv, Aruküla- Aruküla karjääri kruus, Kergkruus 1- fraktsiooniga 0,4-1,0 cm, Kergkruus 2- fraktsiooniga 0,2-0,4 cm, tuhaplokk-purustatud tuhaplokk, tuhaplatoo sete- purustatud tuhaplatoo torusete

Kõige paremini kirjeldas looduslike materjalide P sidumiseefektiivsust liivafraktsiooni sisaldus ($R^2=0,83$) (Joonis 6). Liivafraktsiooni vähenedes, suurenes materjali keskmine fosfori sidumiseefektiivsus.

4.3.2. Mineraalne koostis

Palupera kruus sisaldas rohkesti Ca, Mg, Fe ja Al (140, 41, 7,8, 3,5) ja Aruküla kruus sisaldas võrreldes teiste materjalidega rohkesti rauda, kuid ka Ca, Mg ja Al (9,6; 20, 12, 5 g kg⁻¹) (Tabel 4). Ka leitud determinatsioonkordaja (R^2) sidumiseefektiivsuse ja summeeritud Ca, Mg, Fe ja Al sisalduse vahel oli piisav, et ($R^2=0,56$) (Joonis 7), näidata mineraalide positiivset mõju fosfori sidumisele. Filtermaterjalide Mg, Ca, Fe ja Al sisalduse suurt mõju sidumiseefektiivsusele ($R^2= 0,93$) on täheldanud ka Zhu et al. (1997).

Tabel 4. Kaltsiumi (Ca), magneesiumi (Mg), raua (Fe), alumiiniumi (Al) sisaldus (g kg⁻¹) filtermaterjalides.

| Materjal | Ca (g kg ⁻¹) | Mg (g kg ⁻¹) | Fe (g kg ⁻¹) | Al (g kg ⁻¹) | Summa (g kg ⁻¹) |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Palupera liiv | 110 | 11 | 2 | 1,5 | 124,5 |
| Kopa jäme liiv | 72 | 12 | 3,4 | 1,3 | 88,7 |
| Kodijärve liiv | 54 | 8 | 2,4 | 1,5 | 65,9 |
| Kopa punane liiv | 3,3 | 3,6 | 9,4 | 5,8 | 22,1 |
| Palupera liiv (1,0-1,4 cm) | 87 | 52 | 3,3 | 2,7 | 145,0 |
| Palupera kruus | 140 | 41 | 7,8 | 3,5 | 192,3 |
| Aruküla liivakivi | 20 | 12 | 9,6 | 5 | 46,6 |
| Eesti kergkruus | 1 | 0,6 | 2,4 | 1,3 | 5,3 |
| Purustatud Eesti kergkruus | 1,5 | 1,0 | 2,9 | 2,2 | 7,6 |
| *Norra kergkruus Filtralite TM | 31 | 13 | 3 | 12 | 59 |

* Andmed pärinevad Zhu et al. (2003) allikast.

Määratud kaltsiumisisaldus erines materjalides 1-140 g kg⁻¹ kuivkaalu kohta, olles väikseim kergkruusas ja suurim Palupera kruusas. Materjalides määratud Mg, Fe ja Al sisaldused olid Ca sisaldusega võrreldes palju madalamad (Tabel 4). Norra

kergekruusaga suurepärasest fosfori sidumisvõimetest seletab Eesti kergkruusast mitmeid kordi suurem Ca, Mg ja Al sisaldus. Rootsi kergkruusa sisaldus arvatakse olevat madal tãnu väikesele Ca sisaldusele (Johansson, 1997).

Kaltsiumi ioonid moodustavad fosforiga reageerides stabiilseid lahustumatuid ühendeid mistõttu peetakse kaltsiumirikkaid materjale lootustandvateks fosfori sidujateks. Lisaks on Ca-ühenditesse seotud fosfor kättesaadav ka taimedele.

4.3.3. Sorteeritus

Sorteerituse e. ühetaolisuse koefitsient (d_{60}/d_{10}) ulatus Lõuna-Eesti looduslikel liivadel 1,5 – 8,0, olles sobivaim märgaladel kasutamiseks Kopa 2 (jãmedal) liival, Rootsi liival, glaukoniit-liivakivil ja Kodjärve liival vastavalt: 2,6; 2,6; 2,1 ja 1,5 (Tabel 5), sest sorteerituse koefitsient, mis on väiksem kui 4 kindlustab küllaldase veejuhtivuse ja minimeerib ummistumise riski märgalafiltris (Brix et al., 2000).

Kruusadel, kergkruusadel, Palupera liival ja tuhaplatoo settel puudus terasuurus, mis moodustaks üle 10% proovi kuivkaalust (Joonis 5).

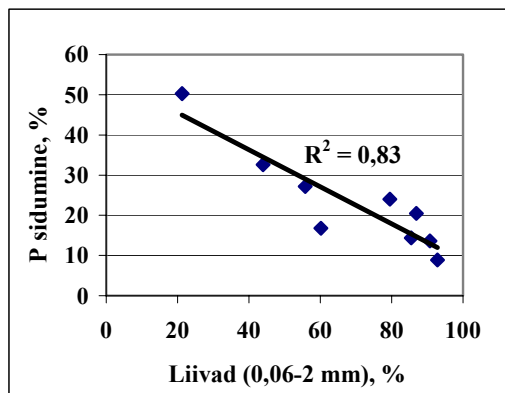
Tabel 5. Filtermaterjalide sorteeritus (d_{60}/d_{10}).

| Materjal | Sorteeritus | | |
|----------------------|---------------|---------------|---------------------------------|
| | d_{10} (mm) | d_{60} (mm) | koefitsient (d_{60}/d_{10}) |
| Palupera liiv | 1,5 | 7,0 | 4,6 |
| Kopa jãme liiv | 1,1 | 2,8 | 2,6 |
| Rootsi liiv | 2,0 | 5,3 | 2,6 |
| Kodijärve liiv | 8,6 | 13,0 | 1,5 |
| Kopa punane liiv | 1,7 | 13,9 | 8,0 |
| Glaukoniit-liivakivi | 2,3 | 4,9 | 2,1 |
| Purustatud tuhaplokk | 3,5 | 1,7 | 0,5 |

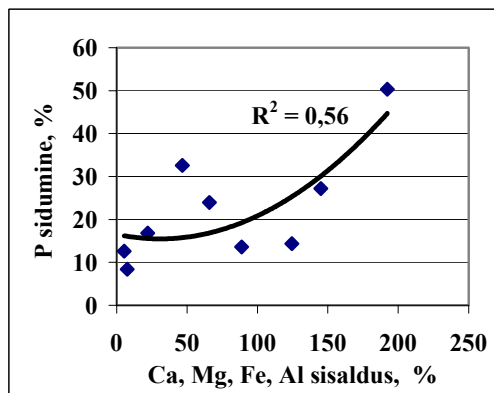
Erinevatel Norrast pärit mereäärsetel liivadel kõikus sorteeritus näiteks 2,7 – 5,6, looduslikel liivadel aga 2 – 2,9-ni, kergkruusal e. Lecal on selleks mõõdetud 3,9 (Roseth, 2001), vermikuliidil ja kaltsiidil 4,1 ning purustatud marmoril 2,4 (Brix et al., 2000).

4.3.4. Põlevkivi tuhaplatoosette mineraalne koostis

Tartu Ülikooli Geoloogia Instituudi laboris läbi viidud mineraloogiline analüüs (Lokotar, 2001) näitas, et nii põlevkivi lendtuhk kui ka tuhaplatoosete sisaldasid enne fosforilahusega reageerimist vaba CaO ja Ca(OH)₂. Pärast segamist fosforilahusega, mis sisaldas 0-1000 mg P l⁻¹ sisaldasid mõlemad materjalid Ca(PO₄)*nH₂O ja CaCO₃.



Joonis 6. Looduslike materjalide mineraalse koostise ja sidumiseefektiivsuse vaheline seos.



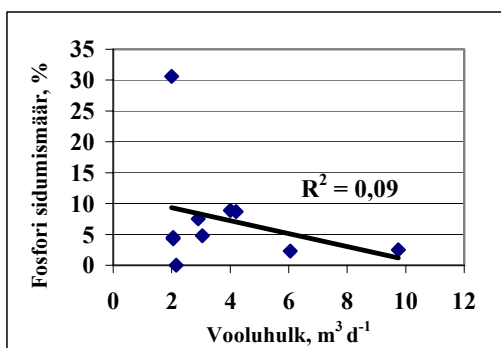
Joonis 7. Looduslikes materjalides sisalduva liivafraktsiooni ja sidumiseefektiivsuse vaheline seos.

Karimov (2003) märkis, et fosfaatide sadenemine arvatavasti ikka toimub vahetusreaktsioonina portlandiidi ja kaltsiidi/vateriidiga, teisalt ka kaltsiidi ja vateriidi (CaCO₃) lahustumisel lahusesse viidud Ca²⁺ arvelt. Röntgendifraktsiomeetriga määrati algproovidest kaltsiiti (27%) ja ettringiiti (28%) (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂*24H₂O), samuti ka Ca- ja Al-hüdraate, kipsi/bassaniiti, jälgedena kvartsi, K-päevakive ning põletusprotsessi tulemusel tekkinud silikaate (beliit, meliliit, vollastoniit). Peale fosfaadiga töötlemist filtratsioonikolonnis olid materjali mineraalses koostises toimunud olulised muutused. Mineraalidest olid kadunud ettringiit ja suuremas osas ka Ca-sulfaadid. Koostises domineeris kaltsiit. Määratavas koguses oli ka kipsi, Ca-, Al-hüdraate, portlandiiti ja Ca-fosfaati. Ettringiidi kadumist võib seletada tema lahustumisega happelises KH₂PO₄ lahuses (Myneni et al., 1998). Vabanenud Ca²⁺ ioonid seoti arvatavasti fosfaatkompleksi (Karimov, 2003). Kuna röntgendifraktomeetriselt pole amorfseid ühendid määratavad, siis võimalike muude ühendite tekke kohta informatsioon puudub.

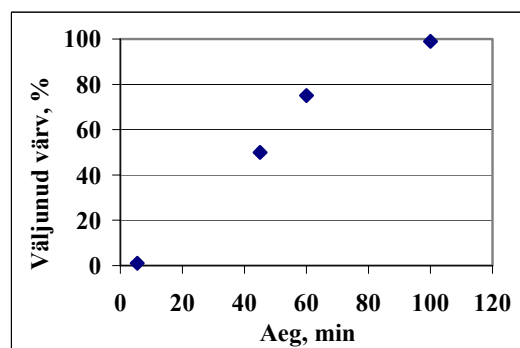
4.4. Fosfori sidumine kaltsiumirikka põlevkivituha abil

4.4.1. Põlevkivi tuhaplatoosetega täidetud katsevann fosfori sidumiseks

Fosfori sidumisvõime (%) arvutati valemi (3) abil saades tulemused, mis kõikusid 0-30%-ni. Materjal sidus fosforit keskmiselt 7,4%. Vanni sissevoolus kõikus üldfosfori kontsentratsioon 4-4,9 mg l⁻¹, väljavoolus aga 3,4-5,3 mg l⁻¹. Keskmise üldfosfori kontsentratsioon sissevoolus oli 4,4 mg l⁻¹ ja väljavoolus keskmiselt 3,6 mg l⁻¹. Üldfosfori kontsentratsioonid vanni sissetulevas vees varieerusid vähe ning seetõttu ei saanud oodatust madalam fosfori sidumiseefektiivsuse olla seotud fosfori koormusega. Keskmised vooluhulgad vanni sissevoolus kõikusid küllalt palju (2,9-14 m³ päevas), keskmine vooluhulk oli keskmiselt 5,5 m³ päevas. Leitud determinatsioonikordaja fosfori sidumise ja vooluhulkade ning nende alusel arvatud viibeajast vahelist seost ei kirjeldanud (R²=0,09) (vt. Joonis 8). Kuna vann asus väljavoolukraavi põhjas võis vooluhulkasid suurendada ka pinnavee sissevool. Kuid samas on ka teised autorid märkinud, et alati ei pruugi olla olulist lineaarset seost sidumiseefektiivsuse ja viibeaja vahel (Lund et al., 2000).



Joonis 8. Vooluhulga ja fosfori sidumiseefektiivsus vaheline seos Kodijärve katsevannis.



Joonis 9. Katsevanni värvimisel fikseeritud veevahetus vannis.

4.4.2. Viibeag katsevannis

Arvutuslik viibeag, mis leiti valemi (6) järgi, varieerus 31-149 minutini, olles keskmiselt 100,4 minutit. Tuhaplatoosetega sooritatud fosfori sidumiskatsetel laboris oli lahuse kokkupuuteaeg materjaliga 48 tundi. Kui 48 tunnise viibeajaga sidus materjal keskmiselt 96%, siis keskmise viibeajaga vannis (100,4 minutit ehk umbes 1,5 tundi) oleks arvestatav sidumismäär 3,1%. Siit võib järeldada, et materjali ja reovee kokkupuuteaeg oli liiga lühike materjali tegeliku fosfori sidumispotentsiaali realiseerumiseks.

4.4.3. Värvimiskatse

Et kontrollida arvutuslikku viibeaga, tehti katselises tuhavannis lihtne värvimiskatse. Värvimiskatse käigus väljus enamuse värvi vannist 110 minuti pärast värvi sisse panemist. Arvutuslikult tuli samal päeval viibeajaks vannis 103 minutit. Selgub, et mõõdetud viibeag vannis on enam-vähem võrdne sama päeva kohta leitud arvutusliku viibeajaga (Joonis 9). Tuleb arvestada aga sellega, et ei arvutuslik ega ka värvisegu abil mõõdetud viibeag ei pruugi näidata tegelikku viibeaga vannis (Kadlec, Knight, 1996). Osa värvist võib jääda vanni alumistesse vähem liikuvatesse veekihtidesse ja väljuda sealt hiljem.

Üldiselt oli fosfori sidumine vannis väike. Ilmselt on vann liiga väike ja viibeag pole küllaldane seal toimivate puhastusprotsesside maksimaalseks toimimiseks. Tuleb muidugi arvestada, et fosfori sidumine võib olla pikaajaliselt palju madalam maksimaalsest laboris mõõdetud tulemusest. Laborilahustes välditakse igasugust bioloogilist aktiivsust, mis võiks segada füüsikalisi ja keemilisi fosfori sidumismehhanisme. Bioloogilised komponendid võivad reovees aga mõjutada teisi fosfori sidumismehhanisme, näiteks kompleksimoodustumist orgaanilise aine, fosfaatiooni ja Fe-ga, fosfaadi fikseerimist Fe poolt, kui orgaanikarikkad mullad stabiliseerivad pH tasemele, mis antud protsessi soodustab (Johansson, 1997).

4.5. Eksperimentaalne tuhafilter Kodijärve märgalapuhasti väljavoolukraavis

Efektiivseks fosfori sidumiseks vajaliku materjali koguse hindamiseks ja küllaldase viibeaja saavutamiseks mõõdeti tuhaplatoosette ligikaudseks poorsuseks 60% (Valem

6). Suur poorsus kindlustab suure eripinna, kus küllaldaselt viibeajal saavad toimuda sidumismehhanismid (Kadlec, Knight, 1996).

Laborikatsete alusel võib 1400 kg tuhaplatooset siduda lahusest umbes 5-6 kg fosforit. Katseperioodi jooksul mõõdetud kumulatiivne P koormus fosfori filtrile oli 4 kg. Sellise koormuse juures võib aga tuhaplatoosete arvutuslikult siduda fosforit kusagil 1,5 aastat. Siinkohal peaks märkima, et vihma- ja lumesulamisperioodil võis väljavoolukraavi põhjas paiknevasse tuhafiltrisse pinnaveega sissetulev fosfor sealset fosforikoormust oluliselt tõsta.

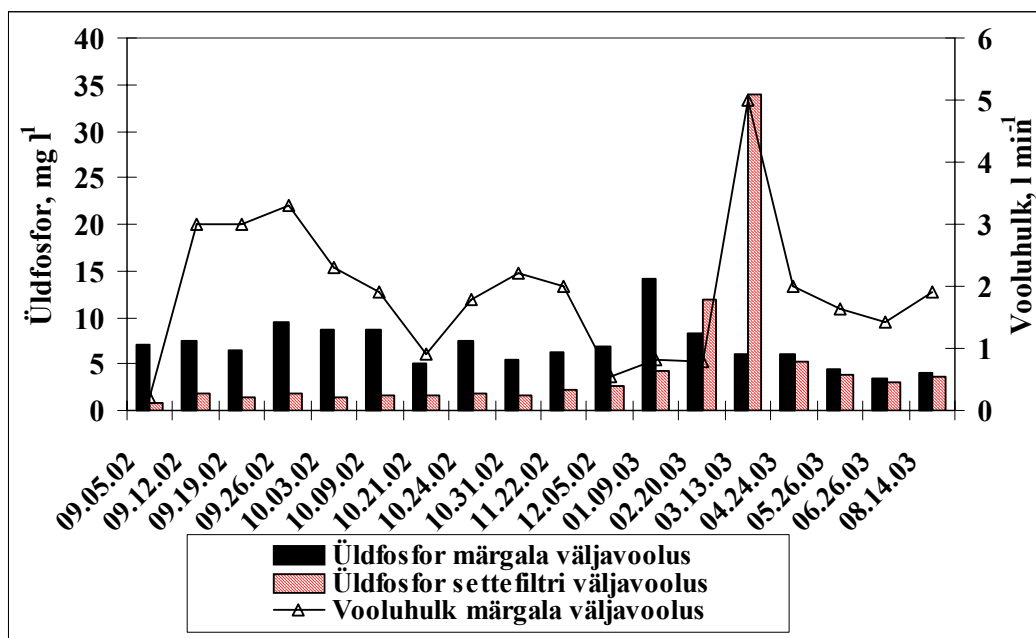
Kuna reaalses puhastussüsteemis pole materjal mitte P lahuses, vaid keskkonnas, siis tuleb arvestada, et töötavas süsteemis võib fosfori sidumine olla vahel ettearvamatu. Esimese kuue kuu jooksul oli keskmine sissetulev fosfori kontsentratsioon fosfori filtrisse $7,7 \text{ mg P l}^{-1}$. Ka fosfori sidumisvõime filtris oli samal perioodil küllaltki hea (keskmiselt 74%, Joonis 10).

Väga kõrged P kontsentratsioonid filtri väljavoolust mõõdeti kahel korral: 20.02.03 ja 13.03.03. Põhjus võis olla selles, et väga madalatel temperatuuridel veebruaris 2003 külmus pealmine veekiht ja ka ülemine filtermaterjalikiht. Sellele vaatamata voolas vesi läbi filtri, tänu sellele, et veetase oli piisavalt kõrge ning kogu filter läbi ei külmunud. Kuna filtri sisse- ja väljavool olid uputatud ning külmaperioodil jääkaanega kaetud, võis taoline olukord tekitada anaeroobseid tingimusi filtris ning vabastada seotud fosfori. Märtsis voolas filtrisse külgedelt sisse lumesulamisvesi, suured vooluhulgad lühendasid viibeaga ning võisid põhjustada väljavoolu fosfori kontsentratsiooni olulist tõusu (Joonis 10).

Arvutuslikuks viibeajaks oli filtris kaks päeva, võrdues kokkupuuteajaga laborikatsetel. Veetase vannis ulatus 20-30 cm üle filtermaterjalikihi, seega võis veekihi ülemisel osal olulise sidumise tagamiseks materjaliga tõenäoliselt olla liiga lühike kokkupuuteaeg.

Peale kõrgete fosfori kontsentratsioonide mõõtmist filtri väljavoolus veebruaris ja märtsis olulist fosfori sidumist enam ei toimunud (Joonis 10). Võib oletada, et sügisperioodil filtrisse langenud lehtede lagunemisel eraldunud fosfor võis lisaks vihma- ja sulamisperioodil pinnasega sissekantud fosforile olla põhjuseks tõusnud filtri väljavoolu kontsentratsioonidele kevadperioodil. Samas võis sidumisvõimet mõjutada ka suveperioodil vetikate ning biofilmi moodustumine filtris. Ka Sakadevan, Bavor (1998) ning Moshi et al. (1974) on leidnud, et näiteks mulla orgaaniline aine võib

negatiivselt fosfori sidumist mõjutada kahel moel: (1) nii blokeerides adsorptsioonikohad kui ka (2) võisteldes fosforiga adsorptsioonikohtade pärast.



Joonis 10. Fosfori sidumine ja keskmine vooluhulk fosfori filtris 2002-2003.

Samas väidab Saunders (1965), et mulla orgaanilisel ainel on võib olla ka positiivne roll fosfori sidumiseks, moodustades Al ja Fe kelaadi näol soodsa pinna fosfori adsorptsiooniks.

Keskmine fosfori koormus filtris oli katseperioodil 14,2 mg min⁻¹ ning sidumiseefektiivsus oli 52%.

Kasvavad väljavoolukontsentratsioonid ($R^2=0,63$, väga kõrgeid P väljavooluväärtusi kahel proovivõtmiskorral ei arvestatud) näitavad selgelt, et fosfori filter on tõenäoliselt fosforiga küllastunud. Kui võrrelda filtri arvutuslikku sidumisvõimet tulemustega katseperioodil, võib küllaltki kiire filtri küllastumise põhjuseks olla ülalpool mainitud hüdraulilised tingimused.

Ka võib põhjusi otsida karbonaatsete materjalide omapärasest lahustumiskineetikast. Molle et. al. (2003) kirjeldab fosfori sidumist sõltuvust kaltsiidil lahuse küllastusastmest (indeksist), mis reguleerib kaltsiidi lahustumiskineetikat. Ta väidab, et seni kuni lahus pole küllastunud, toimub Ca ja HCO₃ vabanemine ning pH tõus, mis omakorda soodustab fosfori sidumist Ca-ühenditesse. Song et al. (2001) leidis, et

homogeenne fosfori sadenemine on soodustatud kõrge pH-st ja Ca/P suhtest, seetõttu madalatel fosfori kontsentratsioonidel ja neutraalsel pH-l on homogeenne sadenemine vähetähtis. Ka tuhamaterjaliga läbi viidud filtratsioonikatsed näitasid, et kraanivee läbi tuhakolonna juhtides, muutus väljavoolu pH seda vähem, mida kiiremini vesi kolonna läbis. Näiteks vooluhulgal 6 l tunnis stabiliseerus pH 7 juures juba viie minuti jooksul. Aeglasem fosforilahuse juhtimine (pH aeglasem langus) läbi filtraadi pikendas ka fosfaatide kontsentratsiooni tõusu filtratsioonikolonna väljavoolus (Karimov, 2003).



Joonis 11. Tuhaplatoosetega täidetud eksperimentaalne filter Kodijärve märgalapuhasti väljavoolukraavis.

Taolist fosfori väljavoolu kontsentratsiooni sõltuvust koormusest on täheldanud ka filtreerimisel fosfaadilahust läbi kergkruusa (Filtralite-P) filtri (Adam et al., 2003).

Suurem filtermaterjali kogus ja kontrollitavamad hüdraulilised tingimused tõenäoliselt pikendavad fosfori sidumist tuhaplatoosette filtris. Ilmselt oli fosfori sidumine filtris mõjutatud rohkem siiski hüdraulilistest tingimustest (pinnavee sissevool, filtri osaline külmumine ja orgaanika lagunemine kevadel) k.a. sissevoolukoormusest, mis eraldi võttes aga P sidumisele mõju ei avaldanud ($R^2=0,06$).

Karimovi (2003) katse tulemuste põhjal võib eeldada, et fosfori sidumisel tuhaplatoosettes mängib olulist rolli lahuse pH. Filtratsioonikolonna katses jäi pH suurte

vooluhulkade kasutamisel muutumatuks. Niisiis võisid tuhamaterjalidega läbi viidud sidumiskatsed näidata väga kõrget fosfori sidumisvõimet tänu happelisele kaaliumdivesinikfosfaadi lahusele, mis karbonaate lahustas ning ilmselt ka tänu tuhamaterjalide kõrgele pH-le, mis kinnises anumal pika kontaktaja juures tekitas soodsa keskkonna fosfori sadenemiseks. Ka Kodijärve väljavoolu keskmine pH (7,3) tõuseb veidi peale tuhafiltri läbimist keskmiselt 7,6-ni, mis mõjus eeldatavasti positiivselt fosfori sidumisprotsessidele enne filtri küllastumist.

Et tagada fosfori sidumiseks parimaid tingimusi, ehitati 2003 aasta suvel ümber filtri korralikud kaitsevallid ning külvati neile muruseeme. See peaks takistama täiendava pinnaveevoolu sisenemist süsteemi, mis varem (peamiselt kevaditi) heitvett mõnevõrra lahjendas (Joonis 11). Tuhaplatooset võiks katsetada ka vertikaalvoolulises süsteemis ning samuti võiks asendada sellega osa Kodijärve horisontaalvoolulisest pinnasfiltrist. Lisaks võiks uurida ka fosforiga küllastunud põlevkivi tuhaplatoosette sobivust kasutamiseks mulla tekstuuri parandajana ning potentsiaalse fosforiväetisena.

5. KOKKUVÕTE

Vähenev fosfori sidumiseefektiivsus Kodijärve horisontaalvoolulises taimestatud pinnasfiltriga märgalapuhastis näitas, et taoline pinnasfilter võib küllastuda fosforiga pärast 5-6 aastast töötamist. Vaatamata sellele näitas Kodijärve puhasti uurimisperioodil 1997-2002 üles küllaltki kõrget P sidumisvõimet (63-95%). Kuna 88,1% kogu sissetulnud fosforist seoti liivafiltrisse, mis sisaldas küllaltki palju Ca, Mg ja Fe, on pinnasfiltri olulisemaks P sidumisvõimet mõjutavaks faktoriks nimetatud elementide sisaldus filtermaterjalis. Kodijärve liiv sisaldas võrreldes Mg ja Fe sisaldusega suurtes kogustes Ca ($41,5 \text{ g kg}^{-1}$), seetõttu võib oletada, et Ca - sisaldus mõjutab ilmselt fosfori sidumist pinnasfiltris. Sellel viitab selgesti ka suhteliselt kõrge pH väärtus (keskmiselt 7,4) filtermaterjali rajatud vaatluskaevudes ja ka väljavoolus (keskmiselt 7,4). Samas näitas Kodijärve liiv testitud looduslikest materjalidest ka kõrgeimat arvutuslikku sidumisvõimet ($1,9 \text{ g P kg}^{-1}$). Lisaks oli Kodijärve liival ka sobiv sorteeritus ($d_{10}/d_{60}=1,5$), suur liivafraktsiooni ja peenosise sisaldus ning väike sauesisaldus, mis tõenäoliselt tagavad edukaks fosfori sidumiseks vajaliku sorptsioonipinna ning kontaktaja.

Laborikatsetes näitasid väga kõrget P sidumisvõimet põlevkivi lendtuhk, purustatud tuhaplokk ja tuhaplatoo sete (keskmiselt 98,9%; 96,5% ja 98,4%). Nii põlevkivi lendtuha kui ka tuhaplatoo sette algproovid sisaldasid peamiselt kaltsiiti (27%), ettringiiti (28%), Ca-, Al-hüdraate ja kipsi, kuid peale fosfaatlahusega töötlemist filtratsioonikolonnis oli tuhamaterjalidest kadunud ettringiit ja suuremas osas ka Ca-sulfaadid. Seetõttu võib oletada, et tuhamaterjalide kõrge fosfori sidumisvõime on seotud sadenemisprotsessiga, mille käigus toimuvad ühelt poolt vahetusreaktsioonid portlandiidi ja kaltsiidi/vateriidiga ning teiselt poolt fosfaatide sadenemine kaltsiidi ja vateriidi lahustumisel vabanevate Ca^{2+} mõjul.

Filtermaterjalide keskmise terasuuruse ja fosfori sidumisvõime vahel olulist seost ei leitud. Fosfori sidumisvõimet kirjeldas hästi liivafraktsiooni sisaldus materjalis, tuues välja kruusade parema sobivuse fosforit siduvaks filtermaterjaliks. Kuna kruusad sisaldasid ka rohkesti Ca, Mg, Al ja Fe, võis ka see olla parema sidumisvõime põhjuseks. Sorteerituselt osutusid sobivamateks filtermaterjalideks Palupera, Kopa, Rootsi ja Kodijärve liivad ning glaukoniit-liivakivi.

Tuhaplatoosetega täidetud filter fosfori eemaldamiseks näitas võrreldes laborikatsetega loodetust madalamat fosfori sidumisvõimet. Esmane eksperimentaalne tuhavann osutus

oluliseks fosfori sidumiseks liiga väikeseks. Mõõtmelt ja filtermaterjali mahult suurem tuhafilter näitas esimese poole aasta jooksul suhteliselt head fosfori sidumisvõimet, kuid edaspidi olulist sidumist enam ei toimunud. Kiire küllastumise põhjuseks oli arvatavasti kombinatsioon hüdraulilistest tingimustest, bioloogilistest mõjuteguritest ning keemilisest poolest, mille arvestamine ja parem kontroll võib põlevkivi tuhaplatoosette sidumisvõimet oluliselt pikendada. Ka laboratoorsed filtratsioonikolonne näitasid tuhaplatoosette fosfori sidumisvõime sõltuvust vee filtratsiooni kiirusest.

Optimaalsete fosfori sidumistingimuste saavutamiseks tuleks põlevkivi tuhaplatoosette uurimist ning analoogseid katseid märgalasüsteemides jätkata. Üks võimalus on katseline vertikaalvooluline pinnasfilter. Samuti võiks tuhaplatoosetega asendada osa Kodijärve horisontaalvoolulisest pinnasfiltrist. Lisaks võiks uurida ka fosforiga küllastunud põlevkivi tuhaplatoosette sobivust kasutamiseks mulla tekstuuri parandajana ning potentsiaalse fosforiväetisena.

SUMMARY

Alternative filter media for phosphorus removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland

Using alternative filter media with high phosphorus binding capacity would sustain phosphorus removal in a subsurface constructed wetlands, in which the phosphorus removal is poor or in case of saturation with phosphorus.

Batch experiments and particle size distribution were among the first analyses to test the characteristics of filter media. This was followed by testing of the P removal efficiency of the best media - sediment from oil shale ash plateau, using an experimental filter bed established at the outlet from the Kodijärve HSSF CW.

Decreasing annual P binding shows that planted sand filters like the Kodijärve HSSF CW can be saturated with P over 5-6 years of operation. High outwash and negative retention of Fe from the filter bed (from 2 to 3.7 g m⁻² yr⁻¹) obviously increased the P outlet concentrations. But decreasing annual phosphorus retention indicates the saturation with P of filter media. According to the results the average phosphorus retention decreased from 74.5 - 24.7 g m⁻² yr⁻¹ (67%). The amounts of Ca, Mg and Fe compounds in Kodijärve sand were: 41.5, 8.0 and 2.4 g kg⁻¹, respectively. The content of Ca and Mg compounds was at the same time highest among all tested sands. The average pH (2000-2002) in filter bed was 7.4, which can reflect the sedimentation of P with Ca but also with Mg-compounds. Batch experiments showed a very high P removal capacity for oil shale fly ash, crushed ash block and the sediment from oil shale ash plateau (averagely 99%, 97% and 98%, respectively). Both the fly ash samples and the sediment from ash plateau consisted initially calcite (27%), ettringite (28%), Ca-, Al-hydrates and gypsum. After reaction with phosphorus solution, ettringite and Ca-sulphates had dissappeared from the mineral composition of tested ash samples. Hence phosphorus removal by ash materials is supposedly related with the sedimentation process, where exchange reaction between portlandite and calcite/vaterite and precipitation of phosphorus with Ca²⁺, released during the dissolution of portlandite and calcite/vaterite, are taking place at the same time.

Calculated design capacity for ash materials was around 4 g P kg⁻¹ (for Filtralite-P, 3-4 g P kg⁻¹). The best sand (Kodijärve sand) had a design capacity of 1.9 g P kg⁻¹.

We did not find any significant correlation between average grain size and uniformity (sorting coefficient) and the P removal efficiency of the tested filter media. We found that the sand fraction (0.06-2 mm) in filter media described quite well removal capacity ($R^2=0.82$). The determination coefficient (R^2) between average removal efficiency and summarized Ca, Mg, Fe and Al content was 0.56. Obviously the high content of Ca in Palupera crushed gravel and high Fe content in Aruküla gravel guaranteed better removal for these gravels. Among tested materials, Palupera, Kopa, Rootsi and Kodijärve sand and glauconite-sandstone had the uniformity coefficient sufficient for the constructed wetland design. To find out the phosphorus binding efficiency for the ash plateau in working system, a small pilot plant was installed to the outflow ditch of Kodijärve planted sand filter. According to the results the pilot plant was too small to allow the removal take place. So the bigger filter unit, containing the same ash material, was installed instead of the small pilot plant. According to the design capacity the ash sediment in new filter unit can bind P from Kodijärve outlet in about 1.5 years. During first six months filter bed showed satisfactory phosphorus removal efficiency. No significant P removal was occurred in the ash filter after the winter period and during the summer. The ash filter saturated quicker than expected, obviously because of the high inflow of surface water, partial freezing of filter media, and the decay of organic matter and biofilm in the filter bed. Larger amount of sediment from oil-shale ash plateau and better hydraulic environment can probably prolong the P removal capacity of oil-shale ash sediment. Earthwells were constructed and grass was seeded on it in August 2003, to prevent the surface water flow in. Experiments with oil-shale ash should be continued in order to achieve optimal hydraulic conditions and purification efficiency in the phosphorus removal filter bed. One of the opportunities is to reconstruct the filter bed to the vertical subsurface flow system or to test this media as one part from the horizontal subsurface filter bed. For further should be investigated the saturated sediment from oil-shale ash plateau to enrich the soil and estimate the availability of P for plants.

TÄNUAVALDUSED

Antud uurimistöö on läbi viidud EU 5 FP RTD projekti EVK1-2000-00728 “**PR**ocess Based **I**ntegrated **M**anagement of Constructed and **R**iverine Wetlands for **O**ptimal Control of Wastewater at Catchment **S**cale” (PRIMROSE), ja Eesti Haridus- ja Teadusministeeriumi sihtfinantseerimiseteema Nr. 0182534s03 toetusel.

Autor tänab ka kõiki, kes juuresoleva töö valmimisele kaasa aitasid s.h. juhendajat prof. Ülo Manderit, keskkonnatehnoloogia magistranti Elar Põldveret ja doktoranti Alar Noorveed, prof. Kalle Kirsimäed ja Keskkonnaministeeriumi keskkonnakorralduse ja -tehnoloogia osakonna spetsialisti Ingrid Tamme.

KASUTATUD KIRJANDUS

- Adam, K., Suliman, F. R. D., Jenssen, P. D., Heistad, A.** 2003. Phosphorus sorption by Filtralite-P – small scale box experiment. In: Mander, Ü, Vohla, C, Poom, A. (Eds.) *Constructed and Riverine Wetlands for Optimal Control of Wastewater at Catchment Scale, Publicationes Instituti Geographici Universitatis Tartuensis* 94, University of Tartu, pp. 53-58.
- Anderson, B. C., Rosolen, S.** 2000. Post-installation solutions for phosphorus reduction in cold climate treatment wetlands. In: *7th International Conference of Wetlands Systems for Water Pollution Control*, Grosvenor Resort, Lake Buena Vista, Florida, Nov 11–16, Vol 1, University of Florida, pp. 143–149.
- APHA.** 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 17th Edition, American Public Health Organisation, Washington.
- Arias, C.A., Del Bubba, M., Brix, H.** 2001. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water Res.*, 35, 1159-1168.
- Behrends, L., Houke, L., Bailey, E., Jansen, P., Brown, D.** 2000. Reciprocating constructed wetlands for treating industrial, municipal and agricultural wastewater. In: *7th International Conference of Wetlands Systems for Water Pollution Control*, Grosvenor Resort, Lake Buena Vista, Florida, Nov 11 – 16, Vol 1, University of Florida, pp. 1043-1050.
- Brix, H., Arias, C. A., Del Bubba, M.** 2000. How can phosphorus removal be sustained in subsurface-flow constructed wetlands? In: *7th International Conference of Wetlands Systems for Water Pollution Control*, Grosvenor Resort, Lake Buena Vista, Florida, Nov 11 – 16, Vol 1, University of Florida, pp. 65-74.
- Brix H., Arias, C. A., Del Bubba, M.** 2001. Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Sci. Technol.*, 44, 47-54.
- Brooks, A. S., Rozenwald, M. N., Geohring, L. D., Lion, L. W., Steenhuis, T. S.** 2000. Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate. *Ecol. Eng.*, 15, 121-132.
- Cheug, K. C., Venkitachalam, T. H.** 2000. Improving phosphateremoval of sand infiltration system using alkaline fly ash. *Chemosphere*, 41, 243-249.
- Comeau, Y., Brisson, J., Reville, J-P., Forget, C., Drizo, A.** 2000. Phosphorus removal from trout farm effluents by constructed wetlands. In: *7th International*

- Conference of Wetlands Systems for Water Pollution Control*, Nov 11 – 16, Grosvenor Resort, Lake Buena Vista, Florida, Vol 1, University of Florida, 87-94.
- Del Bubba, M., Arias, C.A., Brix, H.** 2003. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Res.*, 37, 3390–3400.
- Devai, I., DeLaune R.D.** 1995. Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils. *Org. Geochem.*, 23(3), 277-279.
- Devai, I., Felföldy, I., Wittner, I., Plosz, S.** 1988. Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere. *Nature*, 333(26), 343-345.
- Drizo, A., Frost, C. A., Grace, J., Smith, K. A.** 1999. Physico-chemical screening of phosphate- removing substrates for use in constructed wetland system. *Water Res.*, 33(17), 3595-3602.
- Farahbakhshazad, N., Morrison, G. M.** 2000. Phosphorus removal in a vertical upflow constructed wetland system. In: *7th International Conference of Wetlands Systems for Water Pollution Control*, Grosvenor Resort, Lake Buena Vista, Florida, Nov 11 – 16, Vol 1, University of Florida, pp. 95-104.
- Faulkner, S.P., Richardson, C.J.** 1989. Physical and chemical characteristics of freshwater wetland soils. In: Moshiri, G.A. (Ed.) *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, pp. 315-320.
- Gassmann, G., Glindemann, D.** 1993. Phosphane (PH₃) in the biosphere. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 32, 761-763.
- Grubb, D. G., Guimaraes, M. S., Valencia, R.** 2000. Phosphate immobilisation using an acidic type fly ash. *J. Hazard. Mater.*, 76, 217-236.
- Grüneberg, B., Kern, J.** 2000. Phosphorus retention capacity of iron-ore and blast furnace slag in subsurface flow constructed wetlands. In: *7th International Conference of Wetlands Systems for Water Pollution Control*, Grosvenor Resort, Lake Buena Vista, Florida, Nov 11 – 16, University of Florida, Vol 1, pp. 113-120.
- Jaanisoo, V., Oll, K., Lemberg, U.** 1998. Eesti projekteerimisnormid EPN-ENV 7.1 Lisa 9. Tallinn.
- Jenssen, P.D., Krogstad, T.** 2003. Design of constructed wetlands using phosphorus sorbing Lightweight Aggregate (LWA). In: Mander, Ü., Jenssen P.D. (Eds.) *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Cold Climates, Advances in Ecological Sciences*, Vol. 11, WIT Press, Southampton, Boston, pp. 259-272.

- Johansson, L.** 1997. Phosphorus sorption to filter substrates-potential benefits for on-site wastewater treatment. Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology (KTH), Sweden.
- Kadlec, R. H., Knight, R. L.** 1996. *Treatment Wetlands*. CRC Press/Lewis Publishers, New York, 893 pp.
- Karimov, M.** 2003. Fosfaatide sidumine põlevkivituhaga II: hüdratiseeritud platoosette PO₄³⁻ ärastamisvõime filtratsioonikolonni katses. Ülemastmetöö. Tartu Ülikool, Geoloogia Instituut, 28 lk.
- Khadhraoui, K., Watanabe, M., Kuroda, M.** 2002. The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity. *Water Res.*, 36, 3711-3718.
- Kikas, V.** 1988. Mineral matter of kukersite oil shale and its utilisation. *Oil Shale*, 5/1,15-28.
- Kim, S-Y., Geary, P. M.** 2000. The impact of biomass harvesting on phosphorus uptake by wetland plants. In: *7th International Conference of Wetlands Systems for Water Pollution Control*, Grosvenor Resort, Lake Buena Vista, Florida, Nov 11 – 16, Vol 1, University of Florida, pp. 105-112.
- Lokotar, A.** 2002. Fosfaatide sidumine hüdratiseerumata põlevkivituha ja põlevkivituhaplatoode settega. Keskastme uurimistöö, Tartu Ülikool, Geoloogia Instituut, 16 lk..
- Lund, M. A., Lavery, P. S., Froend, R. F.** 2000. Removing filterable reactive P from highly coloured stormwater using constructed wetlands. In: *7th International Conference of Wetlands Systems for Water Pollution Control*, Nov 11 – 16, Grosvenor Resort, Lake Buena Vista, Florida, Vol 1, University of Florida, pp. 135-142.
- Mæhlum, T., Stålnacke, P.** 1999. Removal efficiency of three cold-climate constructed wetlands treating domestic wastewater: effects of temperature, seasons, loading rates and input concentrations. *Water Sci. Technol.*, 40(3), 273-281.
- Mander, Ü., Kuusemets, V., Öövel, M., Mauring, T., Ihme, R., Sevola P., Pieterse, A.** 2001. Wastewater purification efficiency in experimental treatment wetlands in Estonia. In: Vymazal, J. (Ed.) *Nutrient Transformations in Natural and Constructed Wetlands*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 201-224.

- Mander, Ü., Mauring, T.** 1997. Constructed wetlands for wastewater treatment in Estonia. *Water Sci. Technol.*, 35(5), 323-330.
- Mander, Ü., Teiter, S., Kuusemets, V., Lõhmus, K., Öövel, M., Nurk, K., Augustin, J.** 2003. Nitrogen and phosphorus budgets in a subsurface flow wastewater treatment wetland. In: Brebbia, C.A., (Ed.) *Water Resources Management II*, WIT Press, Southampton, Boston, pp. 135-148.
- Maurer M., Abramovich D., Siegrist H., Gujer W.** 1999. Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in wastewater treatment. *Water Res.*, 33, 484–93.
- Molle, P.; Liénard, A., Grasmick, A., Iwema, A.** 2003. Phosphorus retention in subsurface constructed wetlands: investigations focused on calcareous materials and their chemical reactions. *Water Sci. Technol.*, 48(5), 75–83.
- Moshi A. O., Wild A., Greenland G. D.** 1974. Effect of organic matter on the change and phosphate adsorption characteristics of Kikuyu red clay from Kenya. *Geoderma*, 11, 275-285.
- Murphy J., Riley J. P.** 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27, 31-36.
- Myneni, S. C. B., Traiana, S. J., Logan, T. J.** 1998. Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K. *Chem. Geol.*, 148, 1-19.
- Puura, E.** 1989. Tehnogeensed mineraalid põlevkivirajooni tehispinnavormides Kirde-Eestis. Bakalaureuse töö. Tartu Ülikool, 38 lk. (kokkuvõte inglise keeles).
- Puura, E.** 1999. Technogenic minerals in the waste rock heaps of Estonian oil shale mines and their use to predict the environmental impact of the waste. *Oil Shale*, 16(2), 99-107.
- Qualls, R. G., Richardson, C. J.** 1995. Forms of soil phosphorus along a nutrient enrichment gradient in the northern Everglades. *Soil Sci.*, 160(3), 183-198.
- Raukas, A., Teedumäe, A.** (Eds.). 1997. *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn, Estonian Academy Publishers, pp. 58-59.
- Roseth, R.** 2001. Shell sand a new filter medium for constructed wetlands and wastewater treatment. *J. Environ. Sci. Heal. A.*, 35(8), 1335 – 1355.
- Sakadevan, K., Bavor, H. J.** 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Res.*, 32, 393-399.

- Saunders W.M.H.** 1965. Phosphate retention by New Zealand soils and its relationship to free sesquioxides, organic matter and other soil properties. *New Zeal. J. Agr. Res.*, 8, 30-57.
- Song Y., Hahn, H. H., Hoffmann, E.** 2001. The effect of pH and Ca/P ratio on the precipitation of calcium phosphate. In: *Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes*, March 12-13, The Netherlands.
- Sposito, G.** 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, Inc. New York.
- Zhu, T., Jenssen, P.D., Mæhlum, T., Krogstad, T.** 1997. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA)-potential filter media in treatment wetlands. *Water Sci. Technol.*, 35 (5), 103-108.
- Zhu, T., Mæhlum, T., Jenssen, P. D., Krogstad, T.** 2003. Fate of phosphorus in a light-weight aggregate wastewater treatment wetland. In: *8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, September 16 – 19, Dar Es Salaam, Tanzania, Vol 2, University of Dar Es Salaam, pp. 567-579.
- Tan, K.H.** 1993. *Principles of Soil Chemistry*. Marcel Dekker, Inc., pp. 245-254.
- Tenno T.; Koorits A.** 1989. Pindnähtused ja adsorptsioon. Tartu Ülikooli kirjastus, lk 53 – 54.
- Ugurlu, A., Salman, B.** 1998. Phosphorus removal by fly ash. *Environ. Int.*, 24 (8), 911-918.
- Veskimäe, H., Kuusik, R., Veiderma, M.** 1997. Phosphorus removal from solutions by carbonaceous wastes. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, 46, 21-30.
- Vymazal, J.** 2001. Types of constructed wetlands for wastewater treatment: their potential for nutrient removal. In: Vymazal, J. (Ed.) *Transformation of Nutrients in Natural and Constructed Wetlands*, Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 1-93.
- Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. F., Green M. B., Haberl, R.** (Eds.) 1998. *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 366 p.
- Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. F., Haberl, Grüneberg, B., Kern, J.** 2000. Phosphorus retention capacity of iron-ore and blast furnace slag in subsurface flow constructed wetlands. In: *7th International Conference of Wetlands Systems for*

Water Pollution Control, Grosvenor Resort, Lake Buena Vista, Florida, Nov 11 – 16, University of Florida, Vol 1, 113-120.

Internetiallikad:

1. <http://www.optiroc.ee/index.php?lang=est&id=9,8,9> (02.04.04).
2. <http://www.silbetiplokk.ee/> (02.04.04).

LISA I