

TARTU ÜLIKOOL

Füüsika-keemiateaduskond

Füüsikalise keemia instituut

KRISTO KÄRMAS

**SULFIIDIDE TEKE KOHTLA-JÄRVE PIIRKONNA
REOVEETORUSTIKES JA MÕJU KOHTLA-JÄRVE
REOVEEPUHASTI
AKTIIVMUDAPUHAUSTUSPROTSESSILE**

Magistritöö keskkonnatehnoloogia erialal

Juhendaja: professor, Ph. D TOOMAS TENNO

Tartu 2004

SISUKORD

SISSEJUHATUS	2
I KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	5
1.1 Väevliühenditega kanalisatsioonitorustikes toimuvad protsessid	5
1.2 Sulfiidi tekkimine reoveekogumissüsteemides.....	7
1.3 Sulfiidi vormid reovees	10
1.4 Gaasiline divesiniksulfiid	11
1.5 Füüsikalise-keemilise dünaamilise tasakaal sulfiidi vormide vahel	13
1.6 Sulfiidide mõju reoainete biodegradatsioonile aktiivmudapuhastusprotsessis	16
1.7 Sulfiidide tekke vähendamisest reoveekollektorites	17
II KOHTLA-JÄRVE PIIRKONNA REOVEED JA KOHTLA-JÄRVE REOVEEPUHASTI....	18
2.1 Kohtla-Järve piirkonna reovete iseloomustus.....	18
2.2 Kohtla-Järve reoveepuhasti puhastusprotsess.....	19
2.3 Bioloogilise puhastusprotsessi analüüs	20
2.4 Kohtla-Järve reoveepuhasti aeratsioonisüsteem	24
III H ₂ S TEKE KOHTLA-JÄRVE REOVEEPUHASTI TERRITOORIUMIL JA SULFIIDI TASAKAALULISED SISALDUSED VEE- JA GAASIFAASI VAHEL	26
3.1 Divesiniksulfiidi teke Kohtla-Järve reoveepuhasti territooriumil	26
3.2 Divesiniksulfiidi jaotumine vee- ja gaasifaasi vahel.....	28
IV KIVIÕLI-PÜSSI REOVEEKOLLEKTOR	31
4.1 Kiviõli-Püssi reoveekollektori reovee analüüsid	31
4.2 Divesiniksulfiidi õhuheitmete arvutamise meetoodika	36
4.3 Õige sulfiidide määramismetoodika.....	38
V AKTIIVMUDA HAPNIKUTARBE INHIBEERIMISE TESTID.....	40
5.1 ISO standardtest hapnikutarbe inhibeerimise hindamiseks	40
5.2 Poolkoksi- ja tuhamägede nõrgvesi	42
5.3 AS Viru Keemia Grupp defenoleerimistehhi reovesi	43
5.4 Kiviõli-Püssi reoveekollektori reovesi	44
5.5 Segunenud reovesi enne bioloogilise puhastuse I järku	45
KOKKUVÕTE	51
SUMMARY	53
KASUTATUD KIRJANDUS.....	55

SISSEJUHATUS

Ida-Virumaa, seal asuvate põlevkivikarjääride ja tööstuslinnadega, on Eesti üks olulisemaid tööstuspiirkondi. Narvas asuvate Eesti Elektri jaama ja Balti Elektri jaama kõrval on maakonna üheks suurimaks tööstuskeskuseks Kohtla-Järve linn ja selle ümbrus. Kohtla-Järve piirkonda on koondunud mitmeid põlevkivikeemia tööstusi, suurimatenast neist AS Viru Keemia Grupp ja Kiviõli Keemiatööstuse OÜ. Teistest piirkonna olulisematest tööstusettevõtetest tuleb mainida mineraalväetiste tootmisega tegelevat AS-i Nitrofert ja AS-i Repo Vabrikud puitkiud- ja puitlaastplaadivabrikut.

Tööstusettevõtete tootmisprotsess on paratamatult seotud vee kasutamisega ja tööstuses formeeruva reovee tekkega. Kohtla-Järve piirkonnas tekkivad tööstusreoveed, aga ka linnades moodustuv olmereovesi on kanaliseeritud AS Viru Vesi hallatavasse Kohtla-Järve reoveepuhastisse.

Kohtla-Järve aktiivmudatehnoloogial põhinev reoveepuhasti alustas tööd 1970-ndate aastate lõpus. Suuri rekonstrueerimistöid reoveepuhasti tehnilise sisseseade osas vahepeal teostatud ei ole ning seetõttu on puhastusseadmed suures osas amortiseerunud ning efektiivne reoveepuhastusprotsessi juhtimine ja kontrollimine on tänasel päeval võrdlemisi komplitseeritud. Suurema tööna ehitati Kohtla-Järve reoveepuhasti juurde 1990-ndate aastate lõpus kaks uut radiaaljäreletit. Tänaasel päeval ei suuda reoveepuhasti tagada väljavoolavale heitveele kehtestatud parameetreid, aeg-ajalt tuleb ette tõsiseid tagasilööke puhastusprotsessi läbiviimisel. Viimased on tingitud peamiselt tööstusreovetes leiduvate, aktiivmudaorganismidele toksiliste ühendite liiga kõrgetest kontsentratsioonidest reoveepuhasti sissevoolus.

Käesoleva töö temaatika on ajendatud 2002. aasta suvel Kohtla-Järve linnas ja selle lähiumbruses levinud nn. "ebameeldiva lõhna" problemaatikast. Siis arvati ebameeldiva lõhna põhjustajaks olevat AS-i Viru Keemia Grupp toleaeagne tütarettevõte AS Viru Biopuhastus, kelle halduses olid Kohtla-Järve reoveepuhastusseadmed. Halva lõhna põhjustajaks arvati olevat Kohtla-Järve reoveepuhasti territooriumilt puhastusprotsessi käigus õhku emiteeritud gaasiline divesiniksulfiid (H₂S). Kuna õhu reostumise protsess ja saasteallikas ei olnud üheselt määratletud, palus AS Viru Biopuhastus koostada

eksperthinnangu nende territooriumilt gaasilise divesiniksulfiidi õhkulendumise võimalikkuse kohta. Käesoleva töö autoril oli võimalus osaleda nimetatud eksperthinnangu koostamisel, millest tulenevalt tekkis ka edasine huvi teemaga süvendatult edasi tegeleda, arvestades probleemi tõsidust.

Kohtla-Järve piirkonna tööstusreovetele on iseloomulik üsna kõrge sulfaatide ja sulfiidide sisaldus, mis tuleneb väävlit sisaldavate ainete kasutamisest tööstusettevõtetes. Reovee kogumissüsteemides valitsevate anaeroobsete tingimuste korral kasutavad mikroorganismid sulfaatide koostises olevat hapnikku orgaanilise aine oksüdeerimisel ning protsessi tulemusel moodustuvad sulfiidid esinevad, sõltuvalt keskkonna pH-st, kolmes erinevas vormis – sulfiidi, vesiniksulfiidi või divesiniksulfiidina. Viimane neist, aeroobsetele organismidele toksilise gaasilise aina, on võimeline lenduma veekeskkonnast ja difundeeruma atmosfääri. Kohtla-Järve reoveepuhasti territooriumilt lenduvate gaasilise divesiniksulfiidi õhuheitmete hinnangul tuleb lähtuda reovee kogumissüsteemides ja puhastusprotsessides väävliühenditega toimuvatest füüsikaliskemilistest ning bioloogilistest protsessidest.

Käesolevas töös kirjeldatakse reovee kogumissüsteemides väävlirikaste reovetega toimuvaid protsesse. Praktilise osana on analüüsitud Kohtla-Järve piirkonna Kiviõli-Püssi 16 kilomeetri pikkuses reoveekollektoris (RVK) toimuvaid muutusi sulfaatide ja sulfiidide kontsentratsioonide ning pH muutuste osas. Käsitatud on sulfaatide redutseerumise ja sulfiidi tekke vähendamiseks võimalike meetodite kasutamise võimalusi. Teostati uuringud, millega näidatakse erinevate väävli sulfiidsete vormide vaheliste tasakaalude muutuse kiirusi keskkonna pH muutmise tagajärjel. Tulenevalt reovee kogumise süsteemides väävliühenditega toimuvatest protsessidest, töötati välja massibilansil põhinev arvutusmetoodika õhku emiteeritava gaasilise divesiniksulfiidi koguse arvutamiseks. Olulise aspektina on käsitletud erinevate tööstusreovete sulfiidisisaldusest ja pH-st sõltuvat reovee toksilisust Kohtla-Järve reoveepuhasti aktiivmudaorganismidele. Reovee toksilisust aktiivmuda hapnikutarbele uuriti käesolevas töös standardtesti ISO 8192 alusel. Töö käigus viidi läbi ka Kohtla-Järve reoveepuhasti puhastusprotsessi ulatuslikum analüüs, milles põhiliste aspektidena käsitletakse reoveepuhasti ruumalaliste ressursside ja aeratsioonisüsteemi vastavust reoveepuhastile langeva reostuskoormuse tingimustes. Analüüsiti Kohtla-Järve reoveepuhasti bioloogilise puhastuse I ja II puhastusjärgu puhastusefektiivsusi.

Kirjandusliku ülevaate koostamisel on kasutatud nii teadusartikleid kui ka mitmeid Internetiallikaid. Informatsioon Kohtla-Järve piirkonna reoveekollektorite ja reoveepuhasti olukorra kohta pärineb AS-ist Viru Biopuhastus. Praktiliste uuringute tarbeks on kogutud ja analüüsitud, reoveeproove Kohtla-Järve piirkonna reoveekollektorite sisse- ja väljavooludest ning Kohtla-Järve reoveepuhasti sisse- ja väljavoolust.

Lühidalt väljatooduna on käesoleva töö eesmärgid:

- anda ülevaade reoveetorustikes väävliühenditega toimuvatest protsessidest;
- kirjeldada erinevate väävli sulfiidsete vormide esinemist reovees sõltuvalt keskkonna pH-st;
- kirjeldada väävli sulfiidsete vormide vahelise tasakaalu muutumise kiirust ning gaasilise divesiniksulfiidi emissiooni reoveest veekeskkonna pH muutumise tagajärjel;
- kirjeldada divesiniksulfiidi õhkusattumise võimalusi Kohtla-Järve reoveepuhasti territooriumilt;
- hinnata Kohtla-Järve piirkonna reovete toksilisust Kohtla-Järve reoveepuhasti aktiivmudale;
- hinnata Kohtla-Järve reoveepuhasti vastavaust ja puhastusvõimet reoveepuhastile suunatava reostuskoormuse tingimustes.

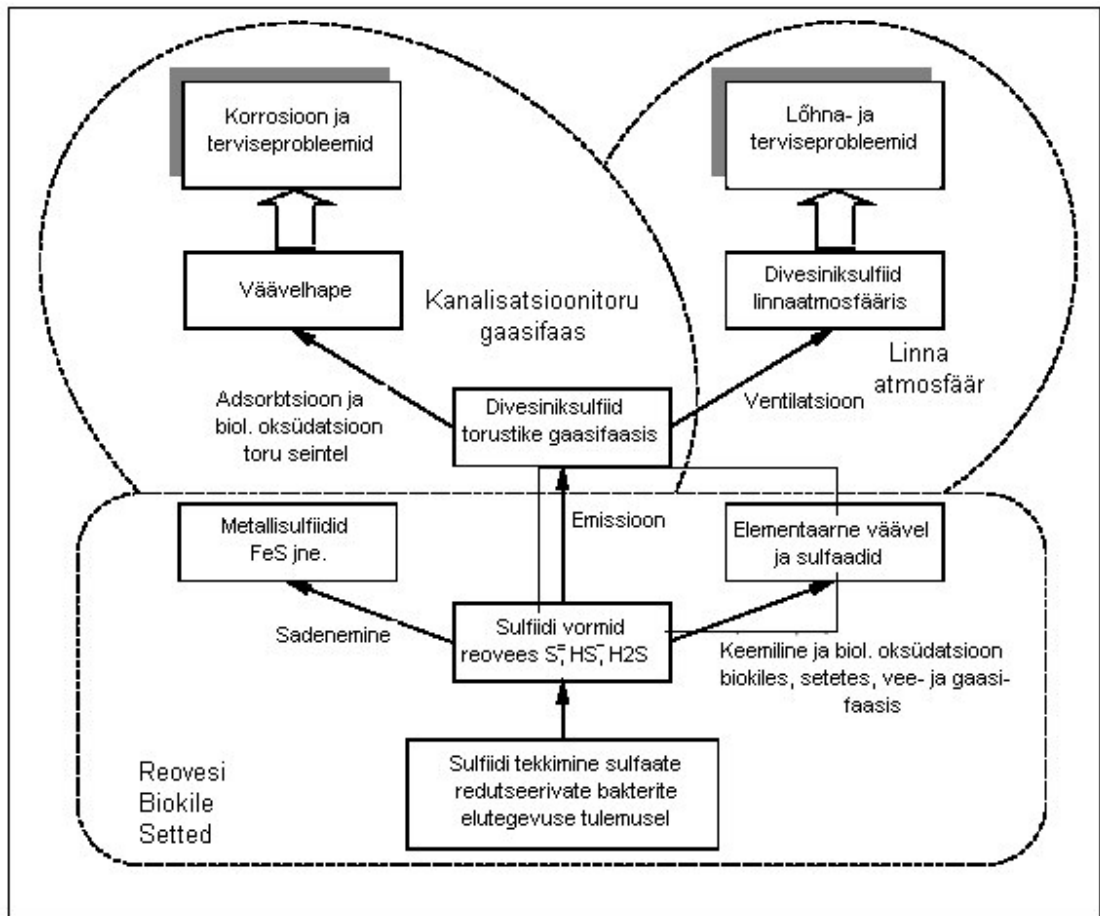
I KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Väävliühenditega toimuvaid bioloogilisi ja keemilis-füüsikalisi protsesse reovee kogumise süsteemides on uurinud ja kirjeldanud mitmed teadlased. Suurt tähelepanu on pälvinud USA-s Pomeroy ja Bowlus'i (1949), Austraalias Thistlethwayte'i ja Goeleb'i (1972) ja Portugalis Matos'i ja Aires'i (1995) poolt teostatud uurimistööd divesiniksulfiidi moodustumise ja lendumise kohta isevoolsetes kanalisatsioonitorudes. Lähiminevikust tuleb oluliseks pidada Yongsiri, Hitved-Jacobsen'i, Vollersten'i, Tanaka ja Nielsen'i (2002) töid sulfiidi tekkimise modelleerimisest kanalisatsiooni isevoolu- ja survetorustikes. Sulfiidi tekkimise kõrval on tunduvalt vähem uuritud kanalisatsioonitorustikes tekkinud sulfiidi, iseäranis aeroobsetele organismidele toksiliselt mõjuva divesiniksulfiidi, mõju aeroobsele aktiivmudareoveepuhastusprotsessile. Põhiliselt on toksiliselt mõjuva gaasilise divesiniksulfiidi kirjeldamisel piirdutud mõjuga inimesele ja laboritingimustes kasvatatavatele pisinärilistele.

1.1 Väävliühenditega kanalisatsioonitorustikes toimuvad protsessid

Reovee kogumissüsteemides toimuvatest väävliühendite ringluse ja muundumise protsessidest tuleb olulisemana nimetada sulfiidi moodustumise, sadenemise, sulfiidi keemilise ja bioloogilise oksüdatsiooni ning divesiniksulfiidi atmosfääri lendumise protsesse, mille tõttu on kanalisatsioonivõrgustiku väljaehitamisel oluline võtta arvesse anaeroobsetes tingimustes tekkiva sulfiidi, s.h. gaasilise divesiniksulfiidi poolt põhjustatavaid võimalikke probleeme [1]. Reoveetorustikes väävliühenditega toimuvatest protsessidest annab ülevaate joonis 1.

Sulfiidi moodustumine on bioloogiliste organismide vahendusel toimuv protsess, mis algab anaeroobsete tingimuste kujunemisel reoveetorustike seinal olevas lima- ja settekihis. Intensiivsem sulfiidi moodustumine leiab uuringute põhjal aset reovee survetorustikes. Protsess toimub aga ka veidi väiksema intensiivsusega reovee isevoolutorudes, kus reovee viibeag on väikese vooluhulga tõttu pikem ning ei ole tagatud piisav reovee reaeratsioon ning reovee temperatuur on suhteliselt kõrge [2,3].



Joonis 1. Väävliühenditega reoveetorustikes toimuvad protsessid ning nende keskkonnamõjud [1].

Divesiniksulfiidi emissioon on füüsikalisk-keemiline protsess, mis hõlmab kanalisatsioonitorustiku, samamoodi aga ka reoveepuhastusseadmete erinevate etappide vee- ja gaasifaasi. Protsessi kulgemisel on oluline roll reovee temperatuuril, pH väärtusel, voolamise iseloomul ning kanalisatsioonisüsteemi gaasifaasi ventilatsioonil. Divesiniksulfiidi emissiooni ei toimu kanalisatsiooni survetorustikes, kuna torustik on veega täidetud ning selles ei esine gaasifaasi. Oluline divesiniksulfiidi lendumine toimub aga reovee väljumisel survetorudest, kuna reovee voolamine on sellisel juhul enamasti turbulentsne ning torustikus tekkinud kõrgema sulfiidisisalduse ning rõhu alanemise tõttu, vee väljumisel torust, püüab süsteem – vesi/õhk kiiremini tasakaalu saavutada [1]. Metallide – raua, tsingi, tina ja vase esinemine reovees viib sulfiidi osalise väljasettimiseni ning vähendab seega divesiniksulfiidi emissiooni keskkonda.

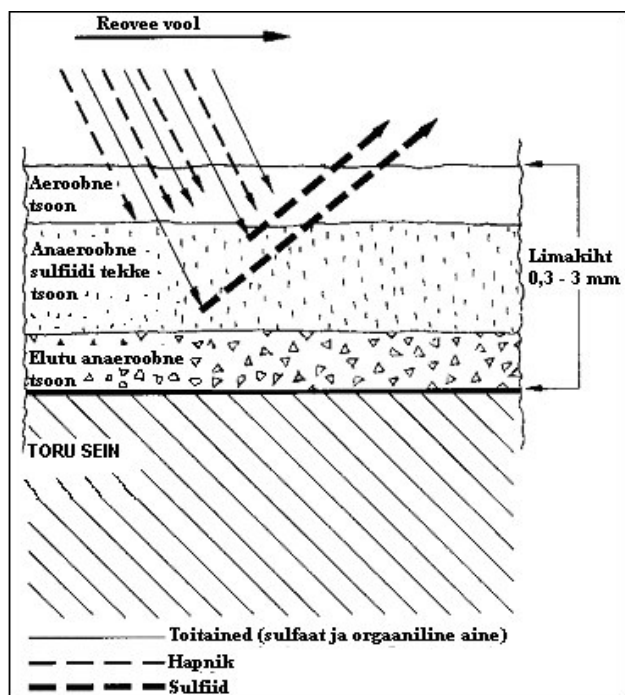
Hapniku olemasolul kanalisatsioonitorustiku vee- ja õhufaasis algab sulfiidi oksüdeerimise protsess, mis kätkeb endas nii sulfiidi keemilist kui ka bioloogilist oksüdeerimist. Oksüdatsiooniprotsess leiab aset kanalisatsioonitorustiku kõigis faasides, haarates biokile- ja setteprotsesse ning samahästi nii vee- kui ka gaasifaasi. On selge, et oksüdatsiooniprotsessi ulatus ning intensiivsus sõltub hapniku kättesaadavusest keskkonnas. Siiski on sulfiidi oksüdeerimise kineetikat suhteliselt vähe uuritud. Wilmot (1988) hinnangul sõltub sulfiidi keemilise ja bioloogilise oksüdatsiooni osakaal sulfiidisisaldusest keskkonnas. Madalatel sulfiidisisaldustel on suurem osakaal sulfiidi bioloogilisel oksüdatsioonil ning sulfiidisisalduse suurenedes suureneb keemilise oksüdatsiooni osatähtsus [4,5]. Aeroobse autotroofse bakteriperekonna *Thiobacillus* elutegevuse tulemusel sulfiidi oksüdeerimise tulemusena tekkinud sulfaat põhjustab niiskete toruseinadega kokkupuutumisel väävelhappe teket. Tekkinud väävelhape reageerib agressiivselt kanalisatsioonitorustiku tsement- ja teraspindadega, põhjustades nende intensiivset korrodeerumist [6].

1.2 Sulfidi tekkimine reoveekogumissüsteemides

Sulfidi tekkimine on mikroorganismide poolt vahendatud protsess, mis toimub eranditult kõigis sulfaate sisaldava reovee kogumise süsteemides [7]. Enamasti ei sisalda reovee kogumissüsteemi sisenev reovesi suurel hulgal sulfide, kuid need tekivad reoveekollektorites juba lühikese aja möödudes [8]. Sulfiidide teket reoveekollektorites, nii isevoolsetes torudes kui ka survetorudes, mõjutavad järgmised parameetrid [9,10]:

- orgaanilise aine ja toitainete (lämmastik ja fosfor) sisaldus reovees;
- sulfaadi kontsentratsioon reovees;
- lahustunud hapniku sisaldus reovees;
- reovee pH;
- reovee temperatuur;
- reovee voolukiirus;
- torustiku sisepinna suurus;
- reovee viibeaeg torustikus.

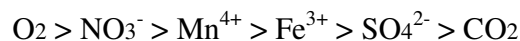
Sulfiidide teket kanalisatsioonitorustikus võib selgitada joonise 2 näitel. Torustiku seinal (isevoolses kanalisatsioonitorustikus allpool veepiiri, survetorustikus kogu perimeetril) moodustub õhuke limakiht, mis koosneb baktermassist ja reovees sisalduvatest toru seinale “kleepunud” tahketest osakestest [11]. Kuigi limakihi paksus on $0,3 \div 3$ mm, võib selles eristada nii aeroobset, ülemist (reoveega kontaktis olevat) osa kui ka anaeroobset, alumist (reoveega mitte kontakteeruvat) osa. Aeroobne kiht, mille paksus on ca 0,1 mm, kujuneb välja tingimustes, kus reovees lahustunud hapniku kontsentratsioon on $1 \div 3$ mgO₂/l ning sellega kokkupuutes olevas limakihis saavad aeroobsed mikroorganismid lagundada orgaanilisi aineid aeroobsetes tingimustes. Aeroobse kihi all paikneb anoksiliste tingimustega limakiht, milles mikroorganismid kasutavad orgaanilise aine oksüdeerimiseks nitraatide (NO₃⁻) koostises olevat hapnikku. Anoksiliste tingimustega kihi all on anaeroobne kiht, kuhu läbi aeroobse ja anoksilise limakihi difundeeruvad sulfaatioonid (SO₄²⁻) ja orgaanilised toitained.



Joonis 2. Sulfiidide teke reoveekollektorites [9].

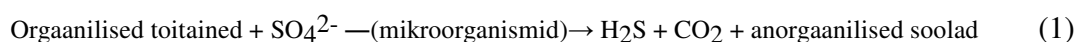
Sulfaate kasutavad elektroniaktseptorina oma elutegevuses sulfaate redutseerivad mikroorganismid ning protsessi tulemusel tekivad sulfiidioonid (S²⁻). Enne sulfaatide redutseerimist peab alati olema ära redutseeritud nitraadi koostises olev lämmastik, alles

seejärel toimub sulfaatide redutseerimine [9]. Elektriaktseptorid reastuvad energeetiliselt järgmiselt:



Toodud järjestus on määratud termodünaamiliselt nende reaktsioonide energeetilise kasuteguriga, s.t. mikroorganismid eelistavad tarbida hapnikku, sest see on energeetiliselt kõige kasulikum [31]. Sulfaatide redutseerimist ja sulfiidi tekke kiirust reoveekollektorites mõjutavad reovees sisalduvate orgaaniliste ainete, lahustunud hapniku ja nitraatide sisaldus, reovee temperatuur, vee voolukiirus ja isevoolsetes kanalisatsioonitorudes veega kaetud toru pinna suurus.

Anaeroobses keskkonnas, kus puuduvad vees lahustunud hapnik ja nitraadid, kasutavad bakterid sulfaadi koostises olevat hapnikku ja väävli redutseerimist (o.a. muutumist +6-st -2-ni) orgaaniliste ainete oksüdeerimiseks [12]. Vabanenud sulfiidioonid (S^{2-}) moodustavad veekeskkonnas divesiniksulfiidi [13]. Protsessi nimetatakse dissimilatoorseks sulfaadi redutseerimiseks ehk sulfaatseks hingamiseks, milles osalevad sulfaate redutseerivad organotroopsed bakterid *Desulfovibrio vulgaris* ja *Desulfovibrio* [14]. Sulfiidi tekkimist kirjeldavad valemid 1 ja 2 [15].



Anaeroobsed tingimused kujunevad reovees ja torustiku seinal esinevate mikroorganismide elutegevuse tagajärjel välja kiiresti. Nii vees lahustunud kui ka nitraatide koostises olevat hapnikku kasutatakse orgaaniliste reoainete oksüdeerimiseks. Hapniku kogus, mis isevoolsetes kanalisatsioonitorus vedelik-õhk piirpinna kaudu reovette difundeerub, on väike ning ei ole piisav, tagamaks aeroobseid tingimusi torustikus voolavas reovees. Survetorustikes, kus puudub reovee kontakt õhuga, kujunevad anaeroobsed tingimused välja kiiremini kui isevoolsetes, gaasifaasiga kanalisatsioonitorustikes.

Kui reovees ei leidu lahustunud hapnikku ja nitraate, algab sulfiidide teke reoveevoolus [16]. On tõestatud, et väikese läbimõõduga ($d < 100$ mm) isevoolsetes kanalisatsiooni-torustikes tekib sulfiidide moodustumise tagajärjel õhus inimesele tajutav gaasilise divesiniksulfiidi lõhn juba üsna lühikese reovee torustikus viibimise aja järgselt (ca 10 minutit). Suurema läbimõõduga isevoolsetes torudes on sulfiidi teke mõnevõrra aeglasem, kuid ka 1 meetrise läbimõõduga torus tekib inimesele tajutav gaasilise divesiniksulfiidi kontsentratsioon pärast 20-30 minutulist reovee viibeaga torustikus. Kanalisatsiooni survetorudes, kus reovee viibeag ületab 10 minutit, on sulfiidide teke kiiresti tekkivate anaeroobsete tingimuste tõttu tunduvalt kiirem. Sulfiidide tekke intensiivsus sõltub oluliselt ka sulfaadi sisaldusest reovees [9,17].

1.3 Sulfiidi vormid reovees

Sulfaatide redutseerimise järgselt liiguvad sulfiidid edasi koos reoveevooluga. Reovees tekib dünaamiline keemiline tasakaal kolme erineva sulfiidi vormi vahel, millised on toodud järgnevalt [10]:

- sulfiidioonid (S^{2-});
- vesiniksulfiidioonid (HS^-);
- vees lahustunud divesiniksulfiid (H_2S_{aq}).

Kirjeldatud kolmest sulfiidi vormist on sagedamini reovees esindatud vesiniksulfiid (HS^-) ja vees lahustunud divesiniksulfiid (H_2S_{aq}), kuna nende sulfiidivormide esinemine on tüüpiline reovee pH väärtustel 6÷9. Sulfiidioonid (S^{2-}) esinevad reovee pH väärtustel üle 9, mis ei ole iseloomulik enamikele reovetele ning esineb mõningate tööstusreovete puhul [1].

Sulfiidioonid (S^{2-})

Sulfiidioonid võivad moodustada reovees esinevate metalliioonidega vees lahustumatuid soolasid (ZnS , CuS , Cu_2S). Mitmete teiste metallide sulfiidid on vees lahustuvad (K_2S , Na_2S) ning esinevad reovees ioonsel kujul. Sulfiidioonid ei saa veest sellel kujul lahkuda ning seetõttu ei põhjusta sulfiidioonide esinemine reovees lõhnaprobleeme [18].

Vesiniksulfiidioonid (HS⁻)

Vesiniksulfiidioonid on negatiivse laenguga ioonid. Vesiniksulfiidioonid ei põhjusta, sarnaselt sulfiidiooniga, lõhnaprobleeme ning esinevad vesilahuses. [18].

Vees lahustunud divesiniksulfiid (H₂S_{aq})

Vees lahustunud divesiniksulfiid on ainus sulfiidi vorm, mis saab veekeskkonnast minna üle gaasilisse keskkonda. Divesiniksulfiidi tasakaal gaasi- ja veekeskkonna vahel, suletud ruumala tingimustes, on määratud Henry seadusega, sõltudes reovee kokkupuutepinnast õhuga (s.h. ka turbulentsist), gaasi rõhust veekeskkonna kohal ja reovee pH-st. Vees lahustunud kujul ei põhjusta divesiniksulfiid reovee lõhnaprobleeme [18].

1.4 Gaasiline divesiniksulfiid

Gaasiline divesiniksulfiid (H₂S_g), võõrkeelses kirjanduses nimetatuna *hydrogen sulphide*, *hydrogene sulfure*, *sewer gas*, *sour gas*, *dihydrogen monosulfide*, *sulfureted hydrogen*, on normaalrõhul värvitu gaas [19]. Peale reoveekogumissüsteemide esineb gaasiline divesiniksulfiid looduslikult vulkaaniliste gaaside koostises, kuumaveeallikates, seisvates veekogudes aga ka näiteks toorõlis ning meresetetes. Tööstuslikult tekib gaasiline divesiniksulfiid nafta rafineerimise tehastes, (raua)maagi sulatamisel, kivisöe põletamisel, aga ka nahkade parkimisel ja paberitööstuses [18,20]. Gaasilise divesiniksulfiidi keemilis-füüsikalisi parameetreid iseloomustab tabel 1.

Tabel 1.

Gaasilise divesiniksulfiidi keemiline ja füüsikaline iseloomustus [19]

Keemiline valem	H ₂ S
Molaarmass	34.08 g
Tihedus	1.54 g/l (gaasilisena)
Plahvatusoht segus	4.3 - 45.5 % (ruumala järgi)
Lõhnalävi	0.01 ppm
Lahustuvus vees	4.0 g/l (20°C), 2.5 g/l (40°C)
Teisenduskoefitsiendid	1 mg/m ³ = 0.706 ppm, 1 ppm = 1.416 mg/m ³

Veefaasist gaasifaasi lendunud divesiniksulfiid põhjustab teravaid lõhnaprobleeme ning on inimesele tuntav väga madalatel kontsentratsioonidel. Suurematel

kontsentratsioonidel on divesiniksulfiid värvitu gaas, mis on inimestele eluohtlik. Gaasiline divesiniksulfiid võib inimesel põhjustada kontsentratsioonidel 10 ppm peavalu, iiveldust ja silmade ärritust. Kontsentratsioonidel üle 100 ppm, põhjustab divesiniksulfiid tõsiseid hingamisprobleeme ning inimesel kaob lõhnataju. Kontsentratsioonidel üle 300 ppm põhjustab gaasiline divesiniksulfiid kiiresti surma [21]. Gaasilise divesiniksulfiidi mõju ja toksilisust inimesele kirjeldab tabel 2.

Gaasilise divesiniksulfiidi toksilisus on seotud mitokondriaalse tsütokroomi oksüdaasi deaktiveerimisega, mille tagajärjel viiakse rivist välja raku aeroobne metabolismisüsteem ning häirub hapnikutranspordisüsteem. Divesiniksulfiid moodustab kompleksideme raudiooniga mitokondriaalse tsütokroomi oksüdaasis. Divesiniksulfiidi toksilisuse mehhanism on sarnane tsüaniidi toksilise mõjuga [22].

Tabel 2.

Gaasiline divesiniksulfiid ja tervisemõjud [23].

H₂S Kontsentratsioon (ppm)	Organismi reaktsioon
0.01 - 0.7	Madalaim lõhnalävi
3 - 5	Tugev, ärritav lõhn
10	Silmade ärritus
20	Limaskestade ärritus
50 - 100	Hingamisteede ärritus ja köha
150	Lõhnataju kadumine
200	Peavalu ja peapööritus
500 - 600	Iiveldus, teadvuse kaotamine
700 - 2,000	Surmav

1.5 Füüsikalis-keemiline dünaamiline tasakaal sulfiidi vormide vahel

Füüsikalis-keemiline dünaamiline tasakaal kolme sulfiidi vormi vahel reovees sõltub keskkonna pH-st. Nõrga happena dissotseerub vees lahustunud divesiniksulfiid 2-astmeliselt [26]:



Valemities 5 ja 6 toodud reaktsioonide tasakaalukonstandid on kirjeldatud Roberts'i ja Tremaine töödes (1985) ning on järgmised [27]:

$$\frac{[\text{HS}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}]} = K_1 = 1,039 \times 10^{-7} \quad (5)$$

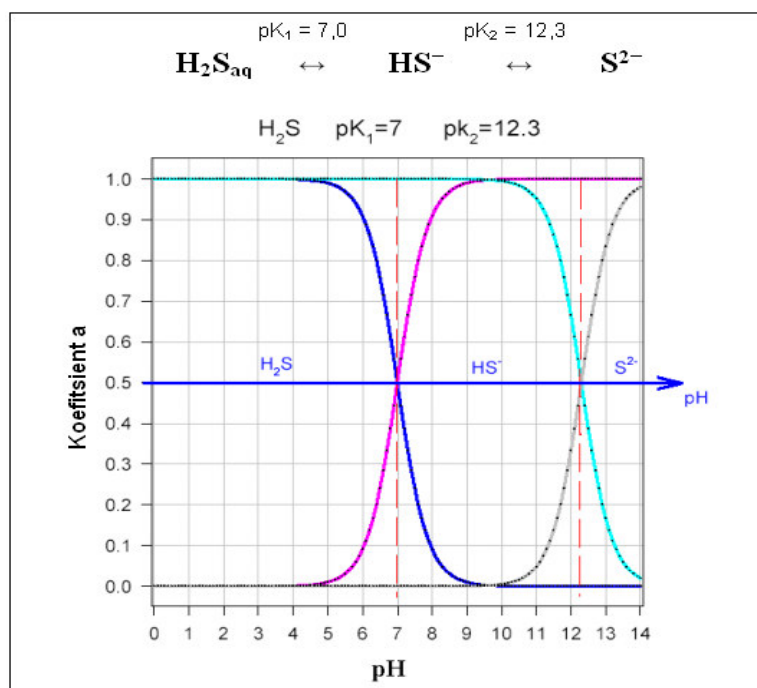
$$\frac{[\text{S}^{2-}] \times [\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]} = K_2 = 6,43 \times 10^{-16} \quad (6)$$

Vastavad pK väärtused, arvestades, et $\text{pK} = -\log K$, on järgmised:

$$\text{pK}_1 = -\log K_1 = 6,98 \quad (7)$$

$$\text{pK}_2 = -\log K_2 = 15,19 \quad (8)$$

Joonisel 3 on graafiliselt kujutatud sulfiidi vormide esinemine sõltuvalt vee pH väärtusest. On näha, vees lahustunud divesiniksulfiid ($\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$) ei esine enam reovees alates pH väärtusest üle 9. pH väärtusel 7,0 on reovees esineva lahustunud divesiniksulfiidi ($\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$) ja vesiniksulfiidiooni (HS^-) osakaal võrdne. Tabelis 3 on esitatud vees lahustunud gaasilise divesiniksulfiidi, ja selle lahustumisel tekkinud HS^- ioonide täpsemad osakaalud, sõltuvalt vee pH-st.



Joonis 3. Sulfiidioonide (S^{2-}), vesiniksulfiidioonide (HS^-) ja vees lahustunud divesiniksulfiidi ($\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$) esinemine vees sõltuvalt keskkonna pH-st [22].

Tabel 3.

H_2S ja HS^- osakaal vees sõltuvalt vee pH-st [3].

pH	Lahustunud H_2S osa	HS^- osa
5.0	0.99	0.01
6.0	0.91	0.09
6.2	0.86	0.14
6.4	0.80	0.20
6.6	0.72	0.28
6.8	0.61	0.39
7.0	0.50	0.50
7.2	0.39	0.61
7.4	0.28	0.72
7.6	0.20	0.80
7.8	0.14	0.86
8.0	0.09	0.91
8.2	0.059	0.941
8.4	0.039	0.961
8.6	0.025	0.975
8.8	0.016	0.986
9.0	0.010	0.99

Reovees lahustunud divesiniksulfiidi sisaldus vee- ja gaasifaasi vahel, suletud süsteemis (kanalisatsioonitorustik), on määratud Henry seadusega.

Henry seadus:

Gaasi lahustuvus vedelikus on võrdelises sõltuvuses gaasi osarõhuga lahuse kohal. Gaaside lahustuvus väheneb temperatuuri tõusuga ja suureneb rõhu suurenemisel [18].

$$C_M = K_h \times p$$

kus

C_M - gaasi molaarne kontsentratsioon lahuses, mol/dm³

p - gaasi osarõhk lahuse kohal, atm

K_h - antud gaasi lahustuvust iseloomustav konstant, mol/l×atm (Henry konstant, sõltub vee temperatuurist)

Divesiniksulfiidi lahustumist iseloomustavad, temperatuurist sõltuvad, Henry konstandi väärtused on esitatud tabelis 4.

Tabel 4.

Henry konstandid divesiniksulfiidile (H₂S_g) erinevatel temperatuuridel [28].

Temperatuur (°C)	H ₂ S
0	0,0268 x 10 ⁴ mol/l×atm
10	0,0367 x 10 ⁴ mol/l×atm
20	0,0483 x 10 ⁴ mol/l×atm
30	0,0609 x 10 ⁴ mol/l×atm
40	0,0745 x 10 ⁴ mol/l×atm
50	0,0884 x 10 ⁴ mol/l×atm
60	0,1030 x 10 ⁴ mol/l×atm

Temperatuuril 20 °C lahustub 1 liitris vees 3850 mg ehk 2,7 liitrit divesiniksulfiidi. Toodud väide kehtib juhul, kui tegu on puhta H₂S gaasilise keskkonnaga ja puhta veega. Õhus, kus H₂S kontsentratsioon on 0,1% (1000 ppm) on puhtas vees 20 °C juures lahustunud H₂S kontsentratsioon 3,85 mg/l. H₂S kontsentratsioon 1 mg/l vees (20 °C) põhjustab õhus divesiniksulfiidi tasakaalulise sisalduse 260 ppm, temperatuuril 30 °C aga suureneb kontsentratsioon 330 ppm – ni [9].

1.6 Sulfiidide mõju reoainete biodegradatsioonile aktiivmudapuhastusprotsessis

Aktiivmuda mikroobipopulatsioon on heterogeenne kooslus, seetõttu on aktiivmuda süsteem reoveepuhastis muutuvate opereerimisparameetrite piirides suhteliselt vastupidav reovee koostise muutuste suhtes [24].

Sulfiidide biomassi inhibeeriv toime sõltub mitmetest teguritest: biomassi koostisest, mikroorganismide aklimatiseerumise tasemest, sulfiidide kontsentratsioonist ning orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite sisaldusest reovees. Aktiivmuda aklimatiseerumisel muda organismid kohanevad sulfiide sisaldava keskkonnaga ning kohanenud mikroorganismid on võimelised efektiivsemalt sulfiide assimileerima. Aklimatiseerumisel väävliühenditega toimub bakterites sageli kahjustatud ensüümide asendamine teiste, sama reaktsiooni katalüüsivate, ensüümidega või hakkab lagunemisprotsess kasutama alternatiivset metaboolset rada. Aklimatiseerumisel kulutatakse uute ensüümide tootmiseks energiat ning kuna rakkude energiavaru on piiratud, ebaõnnestub aklimatiseerumine juhul kui liiga suur hulk ensüüme on samaaegselt kahjustatud (näiteks saastekomponendi löökoormuse korral) ning ensüümide aktiivsuse taastamiseks energiat ei jätku. Aktiivmuda aklimatiseerumine uute saasteainetega sõltub saasteainete kontsentratsioonist: madalate kontsentratsioonide puhul toimub aklimatiseerumise stimuleerimine, keskmised saasteainete kontsentratsioonid stimuleerivad aklimatiseerumist vähesel määral ning kõrgete kontsentratsioonide piirkonnas toimub aklimatiseerumisprotsessi inhibeerimine. Analoogiliselt toimub aktiivmuda aklimatiseerumine sulfiididega. Muutused aktiivmuda mikroobikoosluses omavad olulist rolli aklimatiseerumisprotsessis [25].

1.7 Sulfiidide tekke vähendamiseks reoveekollektorites

Sulfiidide tekke vähendamiseks reoveekollektorites on kasutatud mitmeid võtteid, millest ühe võimalusena praktiseeritakse reoveesurvekollektorisse suruõhu (või puhta hapniku) pumpamist. Selle meetodi juures tuleb arvestada, et õhku tuleb torustikku pumbata torustiku kõige madalamast kohast, et mullid liiguksid mööda torustikku edasi. Kirjeldatud meetod ei ole siiski rakendatav kõikide torustike puhul ja võib tuua kaasa hüdraulilisi lööke ja kavitatsiooni, mis kahjustab torustiku konstruktsiooni ning võib selle lõhkuda [12].

Teine meetod, mida on võimalik kasutada lahustunud hapniku sisalduse suurendamiseks reoveekollektorites, on vesinikperoksiidi (H_2O_2) lisamine. Vesinikperoksiid ei reageeri otseselt sulfiididega, kuid laguneb järk-järgult, suurendades reovees lahustunud hapniku sisaldust. Vesinikperoksiidi kasutamine hapnikuallikana on kallis, kuid seda on praktiseeritud vajamineva hapniku hulga suurendamiseks. Alternatiivne hapnikuallikas võib olla ka nitraat, mida võib reovette lisada naatriumi- või rauasooladena [29].

Lisaks eelpoolnimetatud, üsna kallitele meetoditele, on sulfiidide tekke ja divesiniksulfiidi moodustumise vastu kasutatud naatriumhüdroksiidi ($NaOH$), mida lisatakse perioodiliselt reoveekollektorisse, et hävitada sulfaate redutseerivaid baktereid torustiku seinal olevas limakihis. Piisav efekt saavutatakse, kui torustikku suunatava reovee pH väärtus on 12 püsivalt poole tunni vältel. Sõltuvalt reovee omadustest, temperatuurist ja mikrobioloogilisest aktiivsusest on selle meetodi rakendamise intervall kolmest päevast kuni ühe kuuni. $NaOH$ kasutamise asemel on praktiseeritud ka kaltsiumhüdroksiidi kasutamist [$Ca(OH)_2$] [9,29].

Kõige laiemalt kasutatud meetod sulfiidide tekke vähendamiseks on hüpokloriti kasutamine, mida lisatakse reoveevoolu nii, et kloori sisaldus reovees oleks 50-150 mg/l. Toksiliste klooriühendite lisamine reoveele nõuab aga ka lisauuringuid nende toime kohta reoveepuhasti aktiivmudadele [29].

II KOHTLA-JÄRVE PIIRKONNA REOVEED JA KOHTLA-JÄRVE REOVEPUHASTI

2.1 Kohtla-Järve piirkonna reovete iseloomustus

Kohtla-Järve piirkonna tööstus- ja olmereovetele on, tulenevalt põlevkivi kaevandamisest Ida-Virumaal, iseloomulik kõrge sulfaatide ja sulfiidide sisaldus. Lisaks Kohtla-Järve, Jõhvi, Kiviõli ja Püssi linna olmereovetele juhitakse Kohtla-Järve reoveepuhastisse ka mitmete piirkonna tööstusettevõtete tööstusprotsessi käigus formeerunud tööstusreoveed.

AS Viru Keemia Grupp põlevkivikeemia tööstuskompleksist Kohtla-Järve reoveepuhastisse suunatavatele reovetele on suure sulfaatide ja sulfiidide sisalduse kõrval iseloomulik reovee madal pH ja kõrge fenoolsete ühendite sisaldus. Kiviõli-Püssi reoveekollektori (RVK) kaudu Kohtla-Järve reoveepuhastisse juhitavatele, segunenud, AS Repo Vabrikud ja AS Kiviõli Keemiatööstus tööstusreovetele ning Kiviõli ja Püssi linna olmereovetele, on iseloomulik suur orgaanilise aine sisaldus koos kõrge sulfaatide ja sulfiidide sisaldusega. Pika, kuni 24-tunnise, reovee viibeaja tõttu reoveekollektoris, langeb reovee pH ning orgaanilise aine oksüdeerimiseks kasutatava sulfaadi redutseerumisel moodustub sulfiid. Suur sulfiidide ja sulfaatide sisaldus esineb ka periooditi Kohtla-Järve reoveepuhastisse pumbatavates, põlevkivitööstuse jääkproduktide, poolkoksi- ja tuhamägede nõrgvetes, millele on iseloomulikud kõrged pH väärtused 10÷11.

Tööstusreoveed, milles leidub sulfaate ja sulfiide vähesel määral või üldse mitte, on AS-i Nitrofert mineraalväetiste tootmise protsessi käigus tekkivad reoveed, milles on suur lämmastikühendite sisaldus. AS Velsicol Eesti, kelle põhitegevuseks on bensoehappe tootmine, tootmisprotsessis formeeruvates reovetes on suur osakaal kergesti laguneval orgaanilisel ainel ning reoveed on seetõttu bioloogiliselt hästi puhastatavad.

Käesolevas töös käsitletakse põhjalikumalt suure sulfaatide ja sulfiidide sisaldusega reovesi, mille potentsiaalne negatiivne mõju Kohtla-Järve reoveepuhasti aktiivmudapuhastusprotsessile on suurem. Vaatluse all on AS Viru Keemia Grupp

defenoleerimistehhist pärinev reovesi, Kiviõli-Püssi reoveekollektori reovesi, tuhamägede nõrgvesi ja reoveepuhasti I järgu puhastusprotsessi suunatav segunenud reovesi, mis hõlmab kõiki Kohtla-Järve reoveepuhastisse suunatavaid reovesi.

2.2 Kohtla-Järve reoveepuhasti puhastusprotsess

Kohtla-Järve aktiivmudatehnoloogial põhinev reoveepuhasti alustas tööd 1970-ndate aastate lõpus. Reoveepuhastisse juhitud tööstusreoveed ja Kiviõli ning Püssi linna olmereoveed pumbatakse kokku ühte kogumiskaevu, kust need voolavad isevoolselt edasi ühtlustusbasseinidesse. Täna on kasutuses neli kuni viis ühtlustusbasseini kümnest. Ülejäänud basseinide konstruktsioon on amortiseerunud. Ühtlustusbasseinidest voolab reovesi edasi jaotuskanalisse, kus reovesi jaotub kolme, paralleelselt töötava, aktiivmudapuhastuse sektsiooni vahel, kogumahuga 26 550 m³. Neljas sektsioon on täna kasutuses aeratsioonisüsteemi amortiseerumise tõttu kasutusest väljas. Reovee jaotuskanalisse juhitakse ka Kohtla-Järve ja Jõhvi linna olmereoveed. Jaotuskanalist voolab reovesi aktiivmudapuhastuse I järku, mahuga 6600 m³. Osaliselt puhastatud reovesi voolab pärast I järgu lõpus olevate settimise läbimist aktiivmudapuhastusprotsessi II järku, mille maht on 19 950 m³. Edasi aktiivmudapuhastusprotsessi II järku järelsetites ja puhastunud heitvesi voolab kokku ühte kanalisse, kust see pumbatakse veel edasi kahte, hiljem, 1990-ndate aastate lõpus, ehitatud radiaalsesse järelsetitisse. Puhastunud heitvesi juhitakse 4,5 kilomeetrise torustiku kaudu Soome Lahte.

Suuri rekonstrueerimistöid reoveepuhasti tehnilise sisseseade osas puhastusseadmete käikuandmisest saati teostatud ei ole ning selle tõttu on seadmed suures osas amortiseerunud ja efektiivne reoveepuhastusprotsessi juhtimine ning kontrollimine on täna kasutuses võrdlemisi komplitseeritud. Reoveepuhastusprotsess ei näe ette võimalusi lämmastiku ja fosfori tõhustatud ärastamiseks. Täna kasutuses ei suuda reoveepuhasti tagada väljavoolavale heitveele kehtestatud parameetreid, aeg-ajalt tuleb ette tõsisid tagasilööke puhastusprotsessi läbiviimisel, eelkõige aktiivmudapuhastusprotsessi I järgus. Häired reoveepuhasti töös on enamasti tingitud tööstusreoveses leiduvate ühendite, mis on toksilised aktiivmudaorganismidele, liiga kõrgetest kontsentratsioonidest reoveepuhasti sissevoolus.

Käesoleva töö raames läbiviidud Kohtla-Järve reoveepuhasti puhastusprotsessi analüüs kirjeldab Kohtla-Järve reoveepuhasti reostuskoormust 2002. aasta kuude lõikes. Analüüsitud on reoveepuhasti I ja II järgu puhastusefektiivsust. Arvutatud on optimaalse aktiivmuda puhastusprotsessi läbiviimiseks vajalikud ruumalad ja võrreldud neid kasutuses olevate ruumaladega.

2.3 Bioloogilise puhastusprotsessi analüüs

Kohtla-Järve reoveepuhasti reostuskoormuse analüüs on koostatud 2002. aasta analüüsitulemuste ja hüdraulilise koormuse andmete põhjal. Andmed peamiste reoainete kontsentratsioonide osas on esitatud tabelis 5. Andmed reostuskoormuse kohta ja reoainete omavahelise suhte - BHT : N : P - kohta on esitatud tabelis 6.

Tabel 5.

Kohtla-Järve reoveepuhasti sissevooluvee reoainete sisaldused 2002. aastal.

Kalendrikuu	Sissevool m ³ /d	KHT mg/l	BHT ₇ mg/l	HA mg/l	N _{üld} mg/l	P _{üld} mg/l
Jaanuar *	21533	947	386	69	71,0	3,5
Veebruar *	28264	628	359	49	45,0	2,3
Märts *	23579	665	286	51	51,0	2,9
Aprill	16439	615	254	62	41,0	4,8
Mai	13427	966	317	344	72,0	7,1
Juuni	14412	810	259	190	60,0	5,9
Juuli	13604	1263	370	583	42,0	6,2
August	12351	1417	427	363	47,0	6,9
September	13604	1196	386	354	37,0	5,2
Oktoober	14041	1276	336	95	56,0	4,7
November	17615	1073	278	131	43,0	3,6
Detsember	15319	1340	245	408	53,0	3,9
Keskmine	17016	1016	325	225	51,5	4,8

* Töötas AS Nitrofert

Tabel 6.

Kohtla-Järve reoveepuhasti reostuskoormused ja BHT : N : P suhe 2002. aastal.

							BHT : N : P suhe		
Kalendrikuu	Sissevool m³/d	KHT kg/d	BHT₇ kg/d	HA kg/d	N_{üld} kg/d	P_{üld} kg/d	BHT	N_{üld}	P_{üld}
Jaanuar *	21533	20392	8312	1486	1529	75	110	20	1
Veebruar *	28264	17750	10147	1385	1272	65	156	20	1
Märts *	23579	15680	6744	1203	1203	68	99	18	1
Aprill	16439	10110	4176	1019	674	79	53	9	1
Mai	13427	12970	4256	4619	967	95	45	10	1
Juuni	14412	11674	3733	2738	865	85	44	10	1
Juuli	13604	17182	5033	7931	571	84	60	7	1
August	12351	17501	5274	4483	580	85	62	7	1
September	13604	16270	5251	4816	503	71	74	7	1
Oktoober	14041	17916	4718	1334	786	66	71	12	1
November	17615	18901	4897	2308	757	63	77	12	1
Detsember	15319	20527	3753	6250	812	60	63	14	1
Keskmine	17016	16406	5524	3298	877	75	74	12	1

* Töötas AS Nitrofert

Lähtuvalt reostuskoormuse analüüsist arvatati bioloogilise puhastusprotsessi optimaalseks läbiviimiseks vajalikud aeratsioonimahutite ruumalad, vajalik hapniku hulk etteantud aktiivmuda kuivainesisaldusel ja mudavanusel. Tulemused on esitatud tabelis 7. Tulemuste põhjal selgub, et Kohtla-Järve reoveepuhastis on olemas piisav ruumalaline ressurss puhastile juhitava reostuskoormuse degradeerimiseks. Ka tippkoormuse ajal jaanuaris, on olemas ca 6000 m³ reservruumala, mille arvelt võiks veelgi reoveepuhasti reostuskoormust suurendada. Arvestades, et ruumalaliselt puhastusprotsessi efektiivsus pärsitud ei ole, tuleb vaadelda reoveele iseloomulikke parameetreid põhiliste reostuskomponentide osas.

Analüüsiti puhastusprotsessi läbiviimise efektiivsust toitainete – BHT : N : P – suhte seisukohast. Bioloogiliselt lagundatava orgaanilise aine (BHT – bioloogiline hapnikutarve), üldfosfori (P_{üld}) ja üldlämmastiku (N_{üld}) omavahelisest vahekorrast sõltub bioloogilise puhastusprotsessi efektiivsus. Vajalikud mahutite ruumalad arvatati minimaalse ja maksimaalse reostuskoormuse kohta. Arvutuste tegemisel lähtuti Saksa standardist ATV-A 131E (Dimensioning of Single Stage Activated Sludge Plants upwards from 5000 Total Inhabitants and Population Equivalents, 1991) ning kasutati Hannoveri Ülikooli juures väljatöötatud reoveepuhastite dimensioneerimise programmi Denika [30].

Tabel 7.

Puhastusprotsessi optimaalseks läbiviimiseks vajalikud aeratsioonimahutite ruumalad, vajalik hapniku hulk etteantud aktiivmuda kuivainesisaldusel ja mudavanusel.

Kalendrikuu	BHT ₇ kg/d	HA kg/d	N _{üid} kg/d	P _{üid} kg/d	BHT	N _{üid}	P _{üid}	Vajalik aeratsioonimahuti maht (m ³)	Vajalik hapniku kogus AOR(kgO ₂ /h)	Muda kuivaine (g/l)	Muda vanus (d)	Liigmuda hulk (kgKA/d)
Jaanuar *	8312	1486	1529	75	110	20	1	17957	497,5	3,5	15	4190
Juuni	3733	2738	865	85	44	10	1	11734	223,5	3,5	15	2738

* Töötas AS Nitrofert

Reoainete omavaheline suhe (BHT : N : P) reovees maksimaalse reostuskoormuse korral 2002. aasta analüüsitulemuste põhjal on 110 : 20 : 1 ja minimaalse reostuskoormuse korral 44 : 10 : 1. Aktiivmuda baktermass seob neid reoaineid keskmiselt suhtes BHT : N : P - 100 : 5 : 1. Sellises vahekorras vajavad mikroorganismid neid toitaineid oma rakkude ülesehitamiseks. Kui lämmastiku ja fosfori osakaal on oluliselt suurem, ei suuda baktermass neid endasse siduda. Sel juhul tekib vajadus tegelda liias oleva toitaine tõhustatud ärastusega. Kui lämmastikku või fosforit on optimaalsest suhtest vähem, tuleb neid puhastusprotsessi juurde lisada.

Tabelitest 6 ja 7 selgub, et Kohtla-Järve reoveepuhastisse suunatavates segunenud reovetes on suur lämmastiku sisaldus – seda nii AS Nitrofert tööperioodil (jaanuar) kui ka AS Nitrofert tööprotsessi seiskumise järgselt (juuni). Töö autori poolt kogutud ja analüüsitud reoveeproovide analüüsitulemused bioloogilise puhastusprotsessi I kui ka II järku voolavast reoveest näitavad samuti, et optimaalsest suhtest suurem on lämmastiku ja BHT omavaheline suhe, mistõttu tuleks rakendada tõhustatud bioloogilist lämmastikuärastust. Analüüside tulemused on esitatud tabelites 8 ja 9.

Tabelis 8 ja 9 esitatud reoveeproovide analüüsitulemuste põhjal on näha, et reoveepuhasti bioloogilise puhastuse II järku siseneva reovee reostusparameetrid on samas suurusjärgus I järku suunatava reovee reostusparameetritega, millest lähtuvalt saab öelda, et I järku puhastusefektiivsus on madal. On tõenäoline, et I järku puhastusprotsess on tugevalt inhibeeritud reovees sisalduva toksilise divesiniksulfiidi

(H₂S_{aq}) esinemise tõttu. Reoveepuhasti I järku puhastusefektiivsus BHT₇, üldlämmastiku ja üldfosfori osas, tabelites 8 ja 9 esitatud analüüsitulemuste osas keskmiselt, on vastavalt 32%, 13% ja 55%. Divesiniksulfiidi toksilisust Kohtla-Järve reoveepuhasti aktiivmudapuhastusprotsessile käsitletakse käesoleva töö viiendas peatükis.

Tabel 8.

Reoveeproovide analüüsitulemused biopuhastuse I järku sissevoolust.

Proovi kuupäev				BHT : N : P suhe		
	BHT ₇ mg/l	N _{üld} mg/l	P _{üld} mg/l	BHT	N _{üld}	P _{üld}
Sissevool I järku 25.-26.02.2003.	950	48	2,6	365	18	1
Sissevool I järku 12.03.2003.	707	48	3,5	202	14	1
Sissevool I järku 23.04.2003.	400	30,2	3,6	111	8	1

Tabel 9.

Reoveeproovide analüüsitulemused biopuhastuse II järku sissevoolust.

Proovi kuupäev				BHT : N : P suhe		
	BHT ₇ mg/l	N _{üld} mg/l	P _{üld} mg/l	BHT	N _{üld}	P _{üld}
Sissevool II järku 25.-26.02.2003.	470	43	1	470	43	1
Sissevool II järku 12.03.2003.	747	32	2,2	340	15	1
Sissevool II järku 23.04.2003.	200	31,3	1,2	167	26	1

Kohtla-Järve reoveepuhastisse suunatava, ühtlustusbasseinides segunenud, reovee toitainete sisalduse järgi on vajalik lämmastiku tõhustatud ärastamine reoveest. Tõhustatud lämmastikuärastuse rakendamisel puhastusprotsessis on võimalik lämmastikühendite ärastamist suurendada bioloogiliste protsesside käigus, kus kõigepealt toimub lämmastikühendite nitrifitseerimine ja seejärel nitraatide redutseerumine anoksilistes tingimustes (denitrifikatsioon), mille tulemusena lämmastik eraldub gaasilise lämmastikuna atmosfääri. Tõhustatud bioloogilise lämmastikuärastuse rakendamiseks tuleb puhastusprotsessi skeemi sisse viia vajalikud muudatused.

AS Nitrofert tootmisprotsessi reovete suunamisel Kohtla-Järve reoveepuhastisse, suureneb reovee lämmastikusisaldus sedavõrd, et optimaalse toitainete suhte saavutamiseks jääb puudu ka orgaanilisest aineest. Orgaanilise aine suurendamiseks

reoveepuhastisse suunatavas reovees on otstarbekas juhtida Kohtla-Järve reoveepuhastisse Velsicol Eesti AS tootmisprotsessis tekkivat, kergesti lagunevat orgaanilist ainet sisaldavat reovett, milles on madal lämmastiku ja fosfori osakaal. Ka Velsicol Eesti AS on oma tootmistegevuse laiendamise tõttu huvitatud täiendavate reoveekoguste juhtimisest Kohtla-Järve reoveepuhastisse.

Orgaanilise aine reostuskoormuse suurendamine on otstarbekas ka seetõttu, et praegu suunatakse aeratsioonibasseinidesse ligi 2 korda rohkem õhku (hapnikku), kui seda tänase reostuskoormuse korral vaja on. Õhu kogust kompressori töövõimsuse reguleerimisega vastavate automaatikaseadmete puudumise tõttu aga vähendada ei ole võimalik. Reostuskoormuse suurendamiseks on Kohtla-Järve reoveepuhastis olemas ruumalaline ressurss.

2.4 Kohtla-Järve reoveepuhasti aeratsioonisüsteem

Kohtla-Järve reoveepuhasti tööks vajalik hapnikukogus tagatakse ühe kompressori tööga. Kompressori tootlikkus on 47 000 m³ õhku tunnis (õ/h), mis suunatakse torustike kaudu aeratsioonibasseinidesse. Kompressori võimsus endise AS Viru Biopuhastus Kohtla-Järve reoveepuhasti tehnoloogiainseneri Andra Pärnamäe andmetel on 1000 kilovatti. 2003. aasta suvel, AS Viru Biopuhastus poolt teostatud ühekordsed mõõtmised aeratsioonisüsteemi minevale õhuhulgale näitasid, et I järgu aeratsioonibasseinidesse suunatakse 15 930 m³ õ/h, II järgu aeratsioonibasseinidesse 25 488 m³ õ/h, kokku 41 418 m³ õ/h.

Tabeli 7 põhjal on reovee hapnikutarve maksimaalse reostuskoormuse korral 497,5 kgO₂/h. See on hapniku hulk, mis peab jõudma mikroorganismideni. Hapniku lahustumisel reovees tuleb arvestada hapniku sisestamissügavust ja hapniku ülekandefektiivsust reovette. Hapniku ülekandefektiivsus peenmulliliste aeratsioonisüsteemide korral suureneb 1 meetri kohta keskmiselt 6%. Kohtla-Järve reoveepuhasti aeratsioonibasseinides kasutatakse aeraatoritena keraamilisi peenmullitehnoloogial põhinevaid aeraatoreid, mis on küll mõnedes kohtades osaliselt purunenud ja töötavad seetõttu madalama efektiivsusega. Aeratsioonibasseinide sügavus on 2,8 meetrit. Seega võib hapniku ülekandefektiivsuseks arvestada orienteeruvalt 17%. Hapniku ülekandetegur reovette, alfa, võetakse vahemikus 0,4-0,7. Järgnevas arvutuses on võetud alfa väärtuseks 0,5.

Et tagada mikroorganismidele vajalik hapniku kogus reovees, tuleb aktiivmuda- ja reoveesuspensiooni juhtida 19 509 m³ õhku tunnis:

$$497,5 \text{ kgO}_2/\text{h} \times 1/0,17 \times 1/0,5 = 5852,9 \text{ kgO}_2/\text{h} = 4097 \text{ m}^3 \text{ O}_2/\text{h} = 19 509 \text{ m}^3 \text{ õhk/h} \quad (9)$$

Arvestades, et kompressori poolt antakse aeratsioonisüsteemi ~ 41 000 m³ õ/h, on mikroorganismideni jõudev hapniku hulk piisav, ületades vajaliku süsteemi antava õhu hulga 2 korda. Võib arvata, et ligi 20 000 m³ õ/h sisestatakse aktiivmudasuspensioonist kasutult, ilma et organismid seda vajaksid. Seetõttu on otstarbekas energiakulu kokkuhoidmiseks vähendada aeratsioonisüsteemi antava õhu hulka vajaliku koguseni. Selle tulemusena väheneb energiakulu kuni 50%. Arvestades elektrienergia kilovatt-tunni hinnaks 1 kroon, kulutab 1000 kW võimsusega kompressor tänasel päeval energiat ~ 24 000 krooni eest ööpäevas. Kui õnnestub vähendada kompressori võimsust 50%, ehk vajalikule tasemele, on võimalik säästa kuni 12 000 krooni ööpäevas (4 380 000 EEK/aastas). Säästetud raha on võimalik kasutada reoveepuhasti töörežiimi optimeerimiseks. Teine võimalus on eelpool kirjeldatud reostuskoormuse suurendamine ja reoveepuhastuskulude tasateenimine.

III H₂S TEKE KOHTLA-JÄRVE REOVEEPUHASTI TERRITOORIUMIL JA SULFIIDI TASAKAALULISED SISALDUSED VEE- JA GAASIFAASI VAHEL

3.1 Divesiniksulfiidi teke Kohtla-Järve reoveepuhasti territooriumil

Tingimused gaasilise divesiniksulfiidi tekkeks Kohtla-Järve reoveepuhasti territooriumil on seotud reoveepuhastisse suunatavate reovete sulfaatide ja sulfiidide sisaldusega ning sulfiidide tekke protsessiga reoveekollektorites sulfaadi redutseerumise tulemusel. Reoveetorustikes valitsevate anaeroobsete tingimuste korral kasutavad mikroorganismid sulfaatide koostises olevat hapnikku orgaanilise aine lagundamisel. Seejuures redutseerub sulfaatiooni koostises olev väävel kuni sulfiidini või tekib vaba väävel. Sõltuvalt keskkonna pH-st esinevad sulfiidid vees erinevas vormis. pH väärtustel alla 9,0 esinevad sulfiidid vees lahustunud divesiniksulfiidina ja vesiniksulfiidina. pH 7,0 juures on nimetatud ühendite osakaalud võrdsed. Vee pH vähenemisel suureneb divesiniksulfiidi osakaal (H₂S_{aq}) ja väheneb vesiniksulfiidi (HS⁻) hulk vees. Atmosfääriõhu saastumist ebameeldiva lõhnaga põhjustab nimetatud ühenditest ainult veest lenduv gaasiline divesiniksulfiid (H₂S_g). Sulfaadi redutseerumine kestab sobivate anaeroobsete keskkonnatingimuste korral seni, kuni kogu reovees esinev väävel on redutseeritud.

Niisiis sõltub vees lahustunud divesiniksulfiidi esinemine eelkõige reovee pH-st. Lahustunud divesiniksulfiidi esinemine reovees on võimalik pH väärtustel alates 9-st ja alla selle. Atmosfääriõhu oluline saastumine divesiniksulfiidiga on seega võimalik olukorras, kus sulfiide sisaldava reovee pH on alla 8,0 ning reovesi puutub kokku atmosfääriõhuga. Kohtla-Järve reoveepuhasti territooriumil on selliseks kohaks reovee kogumiskaev, kuhu sisenevad kõik reoveepuhastisse suunatavad tööstusreoveed, aga samuti kogumiskaevule järgnevad ühtlustusbasseinid, kus ei toimu reovee segamist ega õhustamist. Reovee viibeaeg ühtlustusbasseinides on ligikaudu üks ööpäev.

Kohtla-Järve reoveepuhastisse suunatavate reovete 2002. aasta analüüsitulemustest selgub, et pH väärtuste osas on puhastisse suunatavad reoveed, välja arvatud tuhamägede nõrgvesi, pH < 9. Enamik reoveepuhastisse suunatavatest reovetest sisaldavad üsna suurtes kogustes sulfaate. Sulfiidide sisalduse kohta ei ole kõigi reovete puhul võimalik konkreetseid järeldusi teha, kuna andmed sulfiidide sisalduse kohta on puudulikud.

Sulfaatide esinemisega reovees on loodud eeldused sulfiidide tekkeks, kuna reoveekollektorites kasutatakse reovees lahustunud hapnik ja nitraadid orgaanilise aine oksüdeerimisel kiiresti ära ning edasi algab anaeroobsetes tingimustes sulfaatide redutseerumine ja sulfiidide teke. Mida pikem on reovee viibeaeg torustikes, seda rohkem sulfiidi tekib. Reovee viibeaja seisukohalt on kõige kriitilisem Kiviõli-Püssi reoveekollektor (RVK), mille kaudu suunatakse Kohtla-Järve reoveepuhastisse Kiviõli ja Püssi linna olme- ja tööstusreoveed.

Reovee madal pH (5,5 ÷ 6,8) on põhiliselt iseloomulik Kiviõli-Püssi reoveekollektori reoveele ja defenoleerimisprotsessist reoveepuhastisse suunatavale reoveele. Arvestades asjaolu, et välisõhus on divesiniksulfiidi kontsentratsioon väga madal (läheneb nullile), püüab süsteem "atmosfäär-reovesi" saavutada tasakaaluolukorda ning seega on divesiniksulfiidi voog suunatud reoveest välisõhku. Reovee väljumisel survetorudest ja intensiivsel segunemisel kogumiskaevus, intensiivistub ka divesiniksulfiidi lendumine atmosfääri. Kuna süsteem ei ole tasakaalus, jätkub divesiniksulfiidi lendumine atmosfääri kuni saabub tasakaaluolukord kogumiskaevus reovee kohal oleva gaasilise (H_2S_g) ning reovees lahustunud divesiniksulfiidi (H_2S_{aq}) vahel ning moodustuvad vastavad tasakaalulised kontsentratsioonid erinevates faasides. Õhus hajub divesiniksulfiid kiiresti ning seetõttu toimub intensiivne divesiniksulfiidi eraldumine reoveest atmosfääri.

Divesiniksulfiidi võib lenduda atmosfääri ka reovee puhastusprotsessi algfaasis, reovee- ja aktiivmudasuspensiooni õhustamisel. Intensiivsel õhu läbipuhumisel suspensioonist "haaratakse kaasa" samuti vees veel oksüdeerumata divesiniksulfiidi, mis lendub atmosfääri. Siiski võib aga nimetatud protsessi osatähtsust pidada suhteliselt väikeseks, kuna segunenud reovee pH on kõrgem (7,3) ning redutseeritud väävlühendid oksüdeeritakse aeroobses puhastusprotsessis suhteliselt kiiresti sulfaadiks.

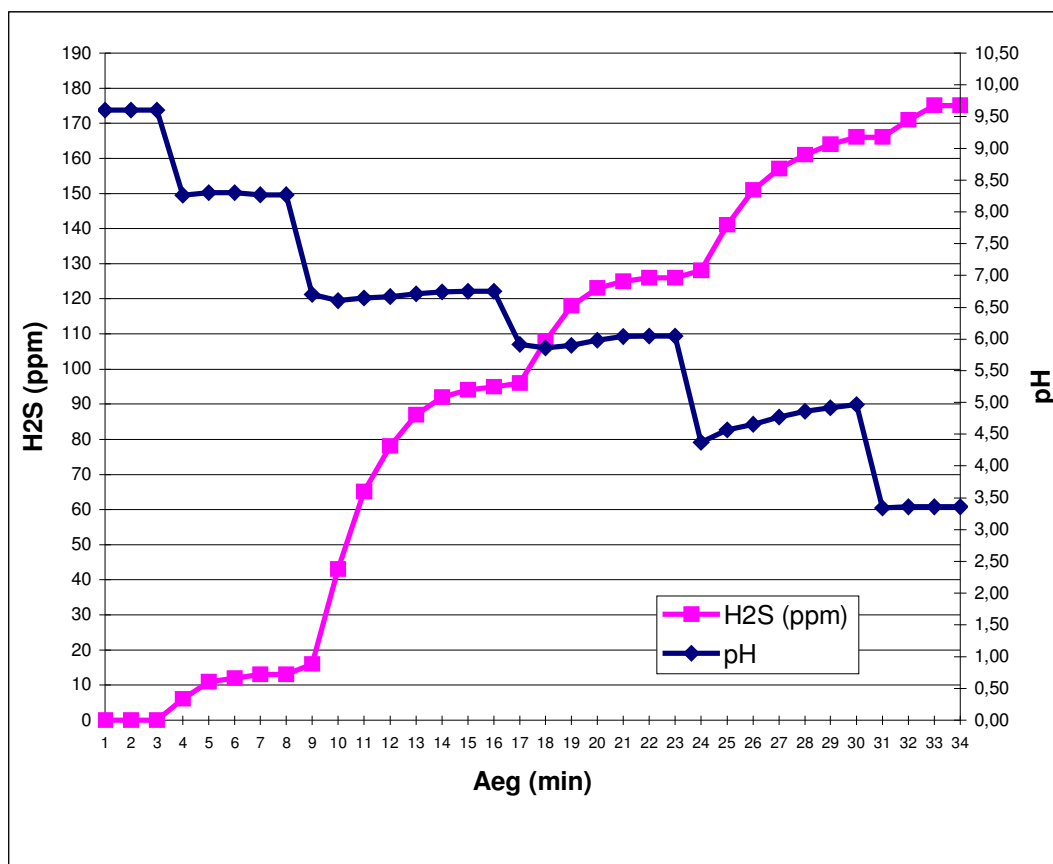
Arvestades ülaltoodut, on tõenäoline, et 2002. aasta suvekuudel – juulis ja augustis – sattus Kohtla-Järve reoveepuhasti territooriumilt atmosfääri divesiniksulfiidi. Kõige tõenäolisemaks divesiniksulfiidi lendumise allikaks võib pidada reovete kogumiskaevu, kuhu suunatakse kokku kõik Kohtla-Järve reoveepuhastisse juhitud tööstusreoveed

ning Kiviõli ja Püssi linna olmereoveed. Torustikest väljuv reovesi seguneb turbulentsi tingimustes, mis intensiivistab veelgi vees lahustunud gaasilise divesiniksulfiidi lendumist atmosfääri. Divesiniksulfiidi veefaasist gaasifaasi ülemineku intensiivsuse hindamiseks ja kahe faasi vahelise jaotuse uurimiseks viidi käesoleva töö koostamise raames läbi katsed, kus divesiniksulfiidi jaotust vee- ja gaasifaasis uuriti sõltuvalt keskkonna pH väärtusest ja selle muutumisest.

3.2 Divesiniksulfiidi jaotumine vee- ja gaasifaasi vahel

Divesiniksulfiidi jaotumist vee- ja gaasifaasi vahel, erinevate pH väärtuste juures, uuriti suletud katsekeskkonna tingimustes. 3300 ml klaasist katseanumasse viidi 300 ml Na₂S lahust, mille kohale jäi 3000 ml gaasifaasi ruumala. Katseanum suleti pealt kaanega ning kaane sisse kinnitatud suletavate torude kaudu tõrjuti gaasifaasist argooni abil välja hapnik, et vältida sulfiidi oksüdeerumist sulfaadiks hapniku toimel. Katseanumas olevat Na₂S lahust segati katse käigus magnetsegaja abil mõõdukal intensiivsusel. Lahuse pH väärtuse muutmiseks soovitud väärtuseni ning selle mõõtmiseks kasutati pH meetrit HANNA HI 991000 (*pH/Temperature Meter*). Divesiniksulfiidi sisaldust gaasifaasis mõõdeti H₂S analüsaatori GA 2000 (*Geotechnical Instruments*) abil.

Katseanumasse viidud Na₂S lahus sisaldas sulfiidi 6,2 mg/l. 300 ml lahusega viidi katsekeskkonda seega 1,86 mg sulfiidi. Kuna Na₂S lahuse pH oli algselt 9,80, siis oli kogu lahuses esinev sulfiid sulfiidioonidena ning veefaasist lahkuda ei saanud. Katse käigus langetati väävelhappe (H₂SO₄) lisamise tulemusel järk-järgult Na₂S lahuse pH väärtust. Samal ajal registreeriti iga minuti järel gaasifaasis oleva divesiniksulfiidi sisaldus. Joonisel 4 esitatud katsetulemuste graafikult selgub, et pH väärtusel 7,30, mis on 2002. aasta analüüsiandmete põhjal Kohtla-Järve reoveepuhasti keskmine segunenud reovee pH, on 48% gaasifaasis maksimaalselt mõõdetud (175 ppm) divesiniksulfiidist lahkunud gaasifaasi. Jooniselt 4 on näha, et lahuse pH muutmise tagajärjel saabub tasakaaluline divesiniksulfiidi kontsentratsioon gaasifaasis 6-7 minuti möödumisel, mis on divesiniksulfiidi tasakaaluliste kontsentratsioonide saavutamise ajaks vee- ja gaasifaasi vahel.



Joonis 4. Na₂S lahuse pH väärtuse ja gaasifaasis oleva divesiniksulfiidisisalduse vaheline sõltuvus.

Katse käigus langetati Na₂S lahuse pH 3,40-ni, kus kogu lahuses olev sulfiid on divesinikslufiidi vormis. Maksimaalseks divesiniksulfiidi sisalduseks gaasifaasis mõõdeti antud pH väärtusel 175 ppm. Katse lõpus mõõdeti Na₂S lahusesse jäänud sulfiidi sisaldus, milleks oli 3,5 mg/l ehk siis 1,05 mg/300ml. Massibilansilise arvutuse põhjal on gaasifaasis oleva divesiniksulfiidi kogus 0,81 mg:

$$1,86 \text{ mg} - 1,05 \text{ mg} = 0,81 \text{ mg} \quad (10)$$

H₂S gaasianalüsaatori mõõdetud maksimaalse divesiniksulfiidi sisalduse (175 ppm) põhjal arvutades tuleb gaasifaasi liikunud divesiniksulfiidi koguseks 0,796 mg:

1. 3000 ml gaasifaasis oleva divesiniksulfiidi kogus ml-tes:

$$(175 \text{ ml} \cdot 3000 \text{ ml}) : 1000000 \text{ ml} = 0,525 \text{ ml} \quad (11)$$

2. 3000 ml gaasifaasis oleva divesiniksulfiidi kogus millimoolides (mmol):

$$0,0525 \text{ ml} : 22,4 \text{ ml/mmol} = 0,023 \text{ mmol} \quad (12)$$

3. 3000 ml gaasifaasis oleva divesiniksulfiidi kogus milligrammides:

$$0,023 \text{ mmol} \cdot 34 \text{ mg/mmol} = 0,796 \text{ mg} \quad (13)$$

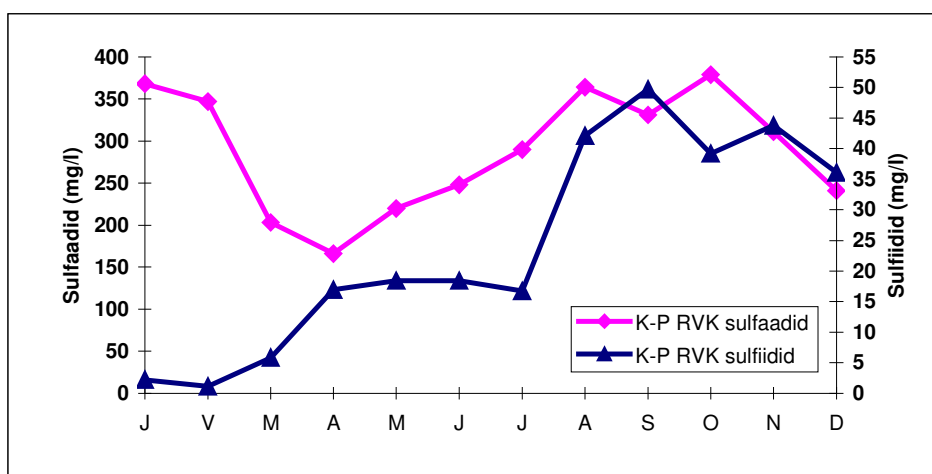
Gaasianalüsaatori poolt mõõdetud ja Na₂S lahuse sulfiidi alg- ja lõppsisalduse järgi arvatud gaasifaasis oleva divesiniksulfiidisisalduse väärtuste vahe on 2,5%, mis näitab tulemuste head kokkulangevust. Gaasifaasis ja veefaasis oleva divesiniksulfiidi suhe H_2S_g/H_2S_{aq} on 0,98:

$$\frac{H_2S_g}{H_2S_{aq}} = \frac{0,79}{0,81} = 0,98 \quad (14)$$

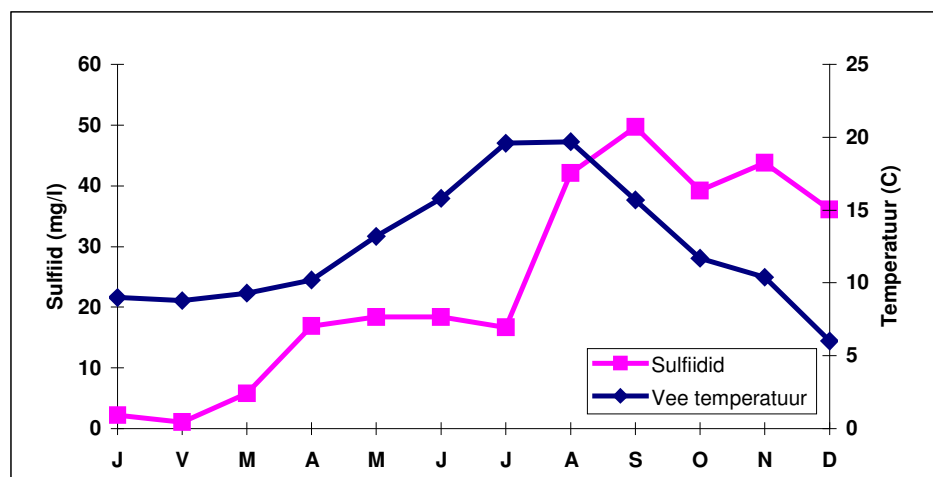
IV KIVIÕLI-PÜSSI REOVEEKOLLEKTOR

4.1 Kiviõli-Püssi reoveekollektori reovee analüüsid

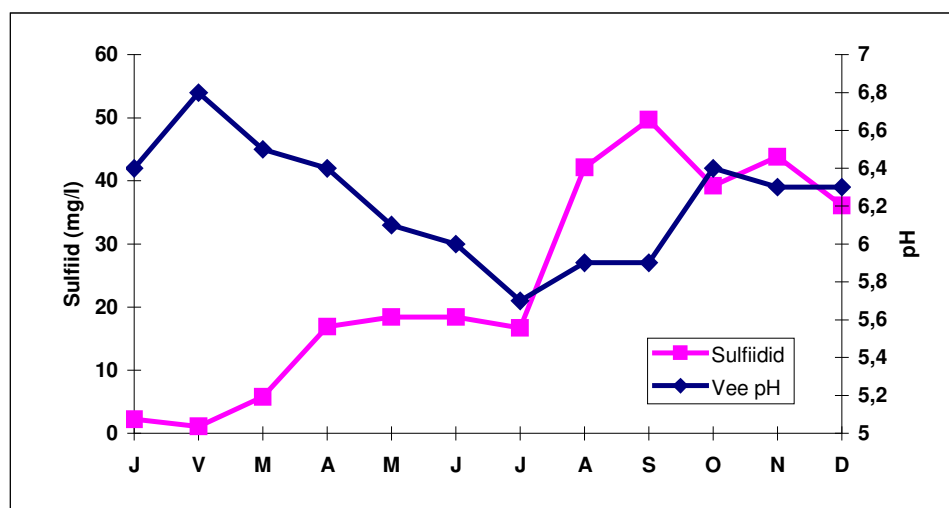
Kohtla-Järve reoveepuhasti 2002 aasta reoveeanalüüside tulemustest selgub, et 2002. aasta suvekuudel suurenes Kiviõli ja Püssi linna segunenud tööstus- ja olmereovees sulfaatide sisaldus. Tavalisest veidi soojema suve tõttu oli üsna kõrge ka reoveekollektoris (RVK) voolanud reovee temperatuur, mis ulatus pidevalt üle 15 °C. Kõrgematel reovee temperatuuridel suureneb mikrobioloogiline aktiivsus ning intensiivistub sulfaatide redutseerumine ning sulfiidide teke. Orgaanilise aine anaeroobse lagunemise käigus tekkivate orgaaniliste hapete tõttu langeb reoveekollektoris reovee pH ja suur osa tekkinud sulfiididest on seetõttu reovees lahustunud divesiniksulfiidina. Kõrgema temperatuuri tõttu väheneb ka gaaside lahustuvus vees, mis omakorda soodustab gaasilise divesiniksulfiidi (H_2S_g) eraldumist kollektorist väljuvast reoveest. Toodud väiteid illustreerivad joonised 5, 6 ja 7.



Joonis 5. Kiviõli-Püssi RVK reovee sulfaatide ja sulfiidide sisaldus kollektoritest väljuvates reovetes 2002. aastal.



Joonis 6. Kiviõli-Püssi RVK reovee sulfiidide sisaldus sõltuvalt reovee temperatuurist 2002. aastal.



Joonis 7. Kiviõli-Püssi RVK reovee sulfiidide sisaldus sõltuvalt reovee pH-st 2002. aastal.

Järgnevalt on kirjeldatud Kiviõli-Püssi RVK reoveeanalüüside tulemusi, millest lähtuvalt hakati välja töötama divesiniksulfiidi õhuheitmete arvutamise meetodikat. Analüüsid teostati 20-22.01.2003. aastal Kiviõli-Püssi RVK reoveest võetud reoveeproovidest. Ööpäeva vältel võeti reoveeproov iga 3 tunni järel Püssi pumbajaamast Kiviõli-Püssi RVK sisenevast reoveest ning 24 tunni möödudes (hinnanguline reovee viibeag torustikus) Kohtla-Järve reoveepuhastipoolsest toru otsast. Proovide analüüsi eesmärk oli hinnata väävlühenditega reoveekollektoris toimuvaid protsesse. Analüüsi tulemused on esitatud tabelis 10. Analüüsitulemused

näitasid, et 24 tunni möödudes võetud proovides oli sulfaatiooni sisaldus reovees vähenenud, välja arvatud üks proov, kus sulfaatiooni sisaldus oli tõusnud, mis on tõenäoliselt seotud reoveekollektoris reovee viibeaja ebatäpse arvestamisega. 20.01.03. kella 15.00 sisenes kollektorisse keskmisest kõrgema sulfaatiooni sisaldusega (506 mg/l) reovesi, mille mõju võis avalduda ka 27 tundi hiljem kollektori väljundis võetud proovi sulfaatiooni sisaldusele (485 mg/l) kuna reovee viibeag RVK-s on hinnanguline.

Lähtudes sulfaatide kontsentratsiooni vähenemisest võib järeldada, et kollektoris toimub sulfaatide redutseerumine sulfiidiks. Enamikus võetud proovides on langenud ka sulfiidide sisaldus reovees. Keskmiselt väheneb sulfiidide sisaldus reoveekollektoris 8% ja sulfaatide sisaldus 20 %. Torustikku suunatav reovesi sisaldab analüüside põhjal keskmiselt 456 mg/l sulfaate ja 41 mg/l sulfiide. Reoveekollektorist väljuv reovesi sisaldab keskmiselt 365 mg/l sulfaate ja 38 mg/l sulfiide. Summaarse väävlis sisaldus reoveekollektorisse sisenevas reovees on 6,03 mmol/l, reoveekollektorist väljuvas reovees aga 4,99 mmol/l. Kuna reoveekollektoris on keskmiselt vähenenud nii sulfaatide kui ka sulfiidide sisaldus, ühtlasi siis ka summaarse väävlis sisaldus. Võib eeldada, et väävlis summaarne kadu on määratud väävlis lahkumisega reoveest gaasilise divesiniksulfiidina (H_2S_g). Sulfiidide massibilansist lähtuvat divesiniksulfiidi õhuheitmete määramise meetoodika väljatöötamist on kirjeldatud järgnevas peatükis.

Kiviõli-Püssi reoveekollektorisse siseneva, ja sealt väljuva, reovee BHT₇ analüüs näitas BHT₇ vähenemist reoveekollektoris, mis tõestab samuti orgaanilise aine lagunemisprotsessi torustikus anaeroobsetes tingimustes. Kollektorisse siseneva reovee BHT₇ oli 890 mg/l ja reoveekollektorist väljuva reovee BHT₇ oli 815 mg/l.

Reoveekollektorist väljuvas reovees on vähenenud reovee pH, mis on selgitatav anaeroobsetes tingimustes toimuva sulfaatiooni mikrobioloogilise lagunemisega. Lagunemisprotsessi käigus tekkivate orgaaniliste hapete tõttu langeb reovee pH 6,8-lt reoveekollektorisse sisenevas reovees 6,3-ni reoveekollektorist väljuvas reovees. Küllaltki olulised reovee pH kõikumised esinesid ka reoveekollektori sisendis, mis on põhjustatud tööstusreovete pH muutumisest ööpäeva jooksul. Madalama pH korral esineb sulfiidne väävel peamiselt divesiniksulfiidina ning selle täpne analüütiline määramine on raskendatud, kuna divesiniksulfiid lendub kiiresti reovee väljumisel torustikust ning nõuab sulfiidide määramise meetoodika täpset järgimist.

Tabel 10.

**Reovee pH, sulfaatide ja sulfiidide sisalduse muutused Kiviõli-Püssi RVK 20-22.
01.2003. aastal.**

	Survekollektorisse sisenev 20.01.03 12.00	Survekollektorist väljuv 21.01.03 12.00	Muutus %
<i>pH</i>	7	6,1	13
<i>Sulfiidid</i>	16,6 mg/l	4,1 mg/l	75
<i>Sulfaadid</i>	431 mg/l	328 mg/l	24
	Survekollektorisse sisenev 20.01.03 15.00	Survekollektorist väljuv 21.01.03 15.00	Muutus %
	6	6	0
<i>Sulfiidid</i>	43 mg/l	56,1 mg/l	-30
<i>Sulfaadid</i>	506 mg/l	325 mg/l	36
	Survekollektorisse sisenev 20.01.03 18.00	Survekollektorist väljuv 21.01.03 18.00	Muutus %
<i>pH</i>	7	6,1	13
<i>Sulfiidid</i>	28 mg/l	33,4 mg/l	-19
<i>Sulfaadid</i>	435 mg/l	485 mg/l	-11
	Survekollektorisse sisenev 20.01.03 21.00	Survekollektorist väljuv 21.01.03 21.00	Muutus %
<i>pH</i>	6,9	6,3	9
<i>Sulfiidid</i>	49,7 mg/l	42,7 mg/l	14
<i>Sulfaadid</i>	461 mg/l	385 mg/l	16
	Survekollektorisse sisenev 20.01.03 24.00	Survekollektorist väljuv 21.01.03 24.00	Muutus %
<i>pH</i>	6,9	6,3	9
<i>Sulfiidid</i>	42 mg/l	52,7 mg/l	-25
<i>Sulfaadid</i>	497 mg/l	410 mg/l	18
	Survekollektorisse sisenev 21.01.03 03.00	Survekollektorist väljuv 22.01.03 03.00	Muutus %
<i>pH</i>	6,9	6,3	9
<i>Sulfiidid</i>	49,4 mg/l	41,2 mg/l	17
<i>Sulfaadid</i>	463 mg/l	295 mg/l	36
	Survekollektorisse sisenev 21.01.03 06.00	Survekollektorist väljuv 22.01.03 06.00	Muutus %
<i>pH</i>	7	6,7	4
<i>Sulfiidid</i>	56 mg/l	33,1 mg/l	41
<i>Sulfaadid</i>	400 mg/l	325 mg/l	19
<i>Keskmiised</i>	Survekollektorisse sisenev	Survekollektorist väljuv	Muutus %
<i>pH</i>	6,8	6,3	8
<i>Sulfiidid</i>	41 mg/l	38 mg/l	8
<i>Sulfaadid</i>	456 mg/l	365 mg/l	20

Kohtla-Järve reoveepuhasti territooriumilt lenduva divesiniksulfiidi vähendamiseks on otstarbekas tõsta Kiviõli-Püssi reoveekollektoris, vajadusel ka teistes kollektorites, reovee pH vähemalt 8,0÷9,0. Sellega vähendatakse vees lahustunud divesiniksulfiidi ($\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$) osakaalu ja suurendatakse vesiniksulfiidiooni (HS^-) osakaalu 90%-ni.

Kaaluda tuleb ka reoveekollektorite otsade suunamist vee alla reovee kogumiskaevus, kuhu voolavad kokku Kohtla-Järve reoveepuhastisse suunatavad tööstusreoveed. Selle tulemusel väheneb turbulents segunemisel ja kokkupuude õhuga, mille tõttu väheneb ka atmosfääri lenduva gaasilise divesiniksulfiidi kogus.

Ühe abinõuna võib veel rakendada reovete kogumiskaevu pealt kinniehitamist ja selle peale divesiniksulfiidi adsorbeeriva filtermaterjali paigaldamist. Adsorbeeriva materjalita kaevkollektori kinniehitamine ei anna tulemust, kuna sellisel juhul saavutab divesiniksulfiid tasakaalu vee- ja gaasifaasi vahel ning kandub reoveega edasi ühtlustusbasseinidesse, kust ikkagi lendub atmosfääri.

4.2 Divesiniksulfiidi õhuheitmete arvutamise meetodika

Järgnevalt on esitatud meetodika divesiniksulfiidi õhuheitmete arvutamiseks. Meetodika lähtub reoveekollektorisse (või basseini) siseneva ja kollektorist (basseinist) väljuva summaarse väevli reostuskoormuse vahest, arvestades reovee viibeaega süsteemis. Kuna väävel lendub reoveest (vastava pH väärtuse korral) ainult divesiniksulfiidina, võib kollektorisse siseneva ja sealt väljuva summaarse väevli reostuskoormuse vahet käsitleda atmosfääri sattunud divesiniksulfiidi hulganä.

Kasutatud tähistused ja arvutusvalemid:

Q	– reovee vooluhulk (m^3/h)
$C_{SO_4^{2-}}^S$	– Sulfaadi kontsentratsioon RVK-sse sisenevas reovees (g/m^3)
$C_{H_2S}^S$	– Divesiniksulfiidi kontsentratsioon RVK-sse sisenevas reovees (g/m^3)
$C_{HS^-}^S$	– Vesiniksulfiidi kontsentratsioon RVK-sse sisenevas reovees (g/m^3)
$C_S^{S^{2-}}$	– Sulfiidi kontsentratsioon RVK-sse sisenevas reovees (g/m^3)
$C_{SO_4^{2-}}^V$	– Sulfaadi kontsentratsioon RVK-st väljuvas reovees (g/m^3)
$C_{H_2S}^V$	– Divesiniksulfiidi kontsentratsioon RVK-st väljuvas reovees (g/m^3)
$C_{HS^-}^V$	– Vesiniksulfiidi kontsentratsioon RVK-st väljuvas reovees (g/m^3)
$C_S^{V^{2-}}$	– Sulfiidi kontsentratsioon RVK-st väljuvas reovees (g/m^3)
$R_{SO_4^{2-}}^S = Q \times C_{SO_4^{2-}}^S$	– Sulfaadi reostuskoormus RVK-sse sisenevas reovees (g/h)
$R_{H_2S}^S = Q \times C_{H_2S}^S$	– Divesiniksulfiidi reostuskoormus RVK-sse sisenevas reovees (g/h)
$R_{HS^-}^S = Q \times C_{HS^-}^S$	– Vesiniksulfiidi reostuskoormus RVK-sse sisenevas reovees (g/h)
$R_S^{S^{2-}} = Q \times C_S^{S^{2-}}$	– Sulfiidi reostuskoormus RVK-sse sisenevas reovees (g/h)
$R_{SO_4^{2-}}^V = Q \times C_{SO_4^{2-}}^V$	– Sulfaadi reostuskoormus RVK-st väljuvas reovees (g/h)
$R_{H_2S}^V = Q \times C_{H_2S}^V$	– Divesiniksulfiidi reostuskoormus RVK-st väljuvas reovees (g/h)
$R_{HS^-}^V = Q \times C_{HS^-}^V$	– Vesiniksulfiidi reostuskoormus RVK-st väljuvas reovees (g/h)
$R_S^{V^{2-}} = Q \times C_S^{V^{2-}}$	– Sulfiidi reostuskoormus RVK-st väljuvas reovees (g/h)
$\Delta R_{SO_4^{2-}} = R_{SO_4^{2-}}^S - R_{SO_4^{2-}}^V$	– Sulfaadi kadu RVK-s (g/h)
$\Delta R_{H_2S} = R_{H_2S}^S - R_{H_2S}^V$	– Divesiniksulfiidi kadu RVK-s (g/h)
$\Delta R_{HS^-} = R_{HS^-}^S - R_{HS^-}^V$	– Vesiniksulfiidi kadu RVK-s (g/h)
$\Delta R_S^{S^{2-}} = R_S^{S^{2-}} - R_S^{V^{2-}}$	– Sulfiidi kadu RVK-s (g/h)
M_S	– Väevli molaarmass
M_{H_2S}	– Divesiniksulfiidi molaarmass
$M_{SO_4^{2-}}$	– Sulfaadi molaarmass
M_{HS^-}	– Vesiniksulfiidi molaarmass
$X_{HS^-}^S$	– Sulfiidi sisaldus RVK-sse sisenevas reovees (moolosa)
$X_{H_2S}^S$	– Divesiniksulfiidi sisaldus RVK-sse sisenevas reovees (moolosa)
$X_{HS^-}^V$	– Sulfiidi sisaldus RVK-st väljuvas reovees (moolosa)
$X_{H_2S}^V$	– Divesiniksulfiidi sisaldus RVK-st väljuvas reovees (moolosa)

$$R_{\text{Väävel}}^S = [(R_{\text{SO}_4^{2-}}^S \times M_S/M_{\text{SO}_4^{2-}})] + [(R_{\text{H}_2\text{S}}^S \times M_S/M_{\text{H}_2\text{S}})] + [(R_{\text{HS}^-}^S \times M_S/M_{\text{HS}^-})] + (R_{\text{S}^{2-}}^S)$$

(15) – Väävli reostuskoormus RVK-sse sisenevas reovees (g/h)

$$R_{\text{Väävel}}^V = [(R_{\text{SO}_4^{2-}}^V \times M_S/M_{\text{SO}_4^{2-}})] + [(R_{\text{H}_2\text{S}}^V \times M_S/M_{\text{H}_2\text{S}})] + [(R_{\text{HS}^-}^V \times M_S/M_{\text{HS}^-})] + R_{\text{S}^{2-}}^V$$

(16) – Väävli reostuskoormus RVK-st väljuvas reovees (g/h)

$$\Delta R_S = R_{\text{Väävel}}^S - R_{\text{Väävel}}^V$$

(17) – Väävli kadu RVK-s (g/h)

Valemid 15, 16 ja 17 arvestavad erinevaid sulfiidse väävli vorme reovees, mida aga analüüsidel tavaliselt eraldi ei määrata. Võttes arvesse, et AS Viru Vesi Kohtla-Järve reoveepuhasti kasutatav reovee analüüsimeetod võimaldab määrata summaarse sulfiidsete väävli vormide kontsentratsiooni, saab reovees lahustunud divesiniksulfiidi reostuskoormuse leida järgmise seose alusel:

$$R_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{R_{\Sigma \text{Sulfiidid}}}{\frac{X_{\text{HS}^-} \times M_{\text{HS}^-}}{X_{\text{H}_2\text{S}} \times M_{\text{H}_2\text{S}}} + 1}$$

(18) – Divesiniksulfiidi reostuskoormus

kus:

$R_{\text{H}_2\text{S}}$	– Divesiniksulfiidi reostuskoormus
$R_{\Sigma \text{Sulfiidid}}$	– Vastavalt juhendile analüüsil määratud vees esinevate sulfiidide sisaldus
X_{HS^-}	– Vesiniksulfiidi sisaldus reovees(moolosa) sõltuvalt pH-st
M_{HS^-}	– Vesiniksulfiidi molaarmass
$X_{\text{H}_2\text{S}}$	– Divesiniksulfiidi sisaldus reovees(moolosa) sõltuvalt pH-st
$M_{\text{H}_2\text{S}}$	– Divesiniksulfiidi molaarmass

Praktikas tuleb reovees lahustunud divesiniksulfiidi sisalduse arvutamiseks:

1. määrata reovee vooluhulk ajaühikus (m^3/h), milleks tuleks reoveekollektorile paigaldada vooluhulga mõõtur;
2. määrata reovee pH kollektorisse sisenevas ja sealt väljuvas reovees ning sulfiidide kujul esineva väävli summaarne sisaldus;

3. leida reostuskoormus sulfiidide järgi;
4. tabelis 3 toodud tasakaaluliste divesiniksulfiidi ja vesiniksulfiidi sisalduste alusel leida vastavalt reovee pH väärtusele reovees lahustunud vesiniksulfiidiga tasakaalulise divesiniksulfiidi sisaldus;
5. leida valemi 18 põhjal divesiniksulfiidi reostuskoormus.

Sulfiidide ja sulfaatide pideva seire teostamiseks kollektorisse sisenevas ja sealt väljuvas reovees tuleb määrata reovee viibeag kollektoris, mis võimaldab leida proovide võtmise ajavahemiku kollektorisse sisenevas ja sealt väljuvas reovees. Sulfaatiooni ja sulfiidide sisalduse muutus reoveekollektoris, võimaldab kontrollida võimalikke väevli kadusid reoveekollektoris.

4.3 Õige sulfiidide määramismetoodika

pH väärtustel alla 9,0 esineb sulfiid vees vesiniksulfiidioonina ja lahustunud divesiniksulfiidina. Viimane neist lahkeb veest kiiresti atmosfääri, kuna atmosfääris on divesiniksulfiidi sisaldus väga madal.

Vältimaks reoveeproovis sisalduva divesiniksulfiidi lendumist atmosfääri, tuleb reovee pH tõstmiseks vees esinev divesiniksulfiid viia sulfiidiooni kujule. Seda on võimalik teha CdCl_2 lahusega, lisades ainet proovipudelis juba enne reoveeproovi võtmist. Proovivõtmisel on veel oluline, et reovesi kallatakse proovipudelis vaikselt, et vältida divesiniksulfiidi lendumist reovee ümbervalamise käigus. Proovipudel tuleb täita korgini, nii et pudelis ei jääks õhku, mille tulemusel sulfiid võib oksüdeeruda sulfaadiks.

Kui reovee pH-d proovivõtmise käigus ei tõsteta, lendub divesiniksulfiid kiiresti ja reoveeanalüüsi käigus seda ei määrata. Selle tõestuseks teostati katseseeria Na_2S lahusega, milles oli $0,22 \text{ g S}^2/\text{l}$.

Lahused reguleeriti erinevale pH väärtusele, misjärel lisati neile 10 ml CdCl_2 . Katsetulemused on esitatud tabelis 11.

Tabel 11.

Lahusest sadenenud sulfiid erinevatel pH väärtustel.

pH	CdS sade (mg)	Värvus
11,36 (alglahus)	19,1 (100%)	Kollane
10,32	13,9 (71,2%)	Tumekollane
7,93	11,4 (59,7%)	Kollane
6,30	7,3 (38,2%)	helekollane

Tabelist 11 on näha, et madalama pH väärtuse korral on sadenenud CdS hulk väiksem, mis tõestab ilmekalt, et madalama pH väärtuse juures on divesiniksulfiidi osakaal lahuses suurem ja sulfiidioon pH väärtusel alla 9 ei esine üldse. pH väärtusel alla 9 tekib sade vesiniksulfiidiooni (HS^-) koostises oleva väävli sadenemisel.

V AKTIIVMUDA HAPNIKUTARBE INHIBEERIMISE TESTID

5.1 ISO standardtest hapnikutarbe inhibeerimise hindamiseks

Aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimise testi kasutatakse reovee toksilisuse hindamiseks kindla aktiivmuda korral. Testi tulemuste järgi arvutatakse välja hapnikutarbe inhibeerimise määr (%) ning proovi kontsentratsioon (EC50), mille korral hapnikutarbe kiirus moodustab 50% hapnikutarbe kiiruse väärtusest pimeproovis (ilma uuritava reoveeta proovis).

Test sünteetilise reoveega (ISO 8192)

Mõõtmisnõudesse valmistati segud, mis sisaldasid lahjendusvett, energia ja toiteainete allikaks vajalikku sünteetilist reovett ja kontrollitavat proovi. Seejärel lisati aktiivmuda. Alati teostati üks pimekatse, kus oli aktiivmuda ja sünteetilist reovett kontrollseguga võrdsetes ruumalades, kuid ei olnud lisatud kontrollitavat reovett. Eraldi mõõdeti ka reovee hapnikutarbe ilma aktiivmuda lisamata. Mõõtmise käigus registreeriti hapniku kontsentratsiooni väärtused mõõtmisnõudes ja arvutati hapniku tarbimise kiirus.

Test uuritavate proovidega

Käesolevas töös uuriti poolkoksi- ja tuhamägede nõrgvee, AS Viru Keemia Grupp defenoleerimistehhi tööstusreovee, Kiviõli-Püssi reoveekollektori reovee ja kõigi, Kohtla-Järve reoveepuhastisse juhivate, segunenud, reovetes sisalduvate sulfiidide mõju Kohtla-Järve reoveepuhasti bioloogilise aktiivmudapuhastusprotsessi I järgu mikroorganismide hapnikutarbele.

Uuritud reovete kõikide kontsentratsioonide jaoks arvutati hapnikutarbe inhibeerimine (%-des) valemi (19) alusel järgmiselt:

$$I = \frac{R_B - (R_T - R_{PC})}{R_B} \times 100 \quad (19)$$

kus R_T – O₂ tarbimise kiirus testitavas segus;
 R_B – O₂ tarbimise kiirus pimeproovis;
 R_{PC} – reovee füüsikalise-keemilise O₂ tarbimise kiirus.

Võttes arvesse ISO standardtesti täpse metoodika järgimist teostatud aktiivmuda hapnikutarbe testides, on oluline ära mainida järgmised asjaolud:

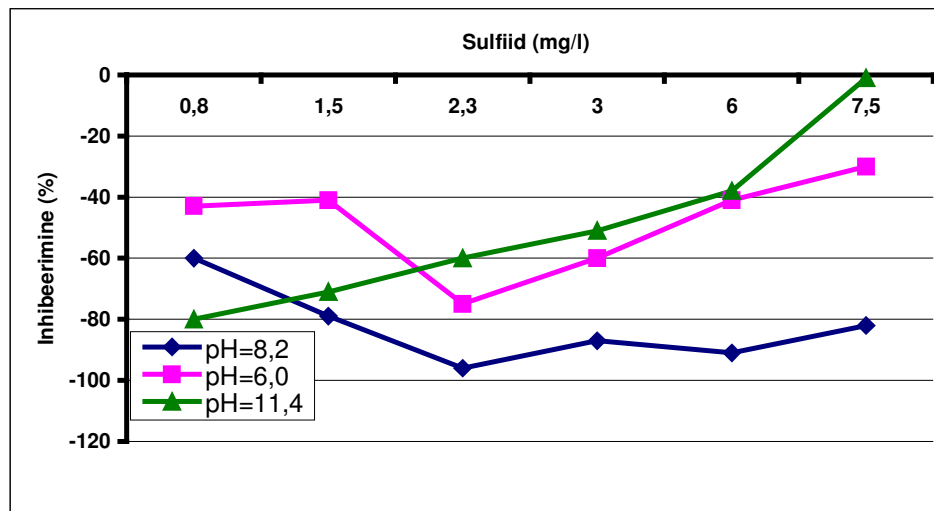
1. ISO standardtesti järgi valmistatud kunstlik reovesi ei ole Kohtla-Järve reoveepuhasti aktiivmudaorganismidele nii hästi lagundatav, kui seda on Kohtla-Järve reoveepuhastisse suunatavad reoveed väiksematel kontsentratsioonidel. Nimetatud asjaolu põhjustab uuritava reovee väiksematel kontsentratsioonidel aktiivmudaorganismide kiirema hapnikutarbekiiruse, kui seda on aktiivmudaorganismide hapnikutarbe kiirus kunstliku reovee baasil valmistatud võrdluslahuses, kuhu ei ole lisatud uuritavat reovett. Sellest tulenevalt esineb hapnikutarbe inhibeerimist kirjeldavatel graafikutel negatiivne inhibeerimine.
2. ISO standardtesti metoodika järgimisel suurenes uuritavate sulfiidide kontsentratsiooni suurendamisel katsekeskkonnas ka uuritavas reovees sisalduvate, mikroorganismidele oluliste toitainete (orgaaniline aine, üldlämmastik, üldfosfor), sisaldus, mis soodustab mikroorganismide hapnikutarbe kiiruse suurenemist. Nimetatud asjaolu põhjustab kahe, teineteisele vastasmõju avaldava protsessi – hapnikutarbe stimuleerimine mikroorganismidele vajalike toitainete suurendamise näol ja hapnikutarbe inhibeerimine toksiliselt mõjuva divesiniksulfiidi toimeil – ilmnemise. Uuritavate reovete madalamatel kontsentratsioonidel ei pääse seega divesiniksulfiidi poolt põhjustatav hapnikutarbe kiiruse vähendamine sedavõrd domineerima ning muutub nähtavaks sulfiidi suurematel sisaldustel katsekeskkonnas.

Nimetatud kahe asjaolu mõju vältimiseks teostati ISO standardtestist mõnevõrra erinevad katsed, kus katsekeskkonnas suurendati ainult sulfiidi, kui uuritava aine sisaldust. Mikroorganismidele vajaliku toitainena kasutati katsekeskkonnades kui ka võrdluslahuses, mille suhtes hapnikutarbe kiirust vaadeldi, Kohtla-Järve reoveepuhasti bioloogilise puhastuse I järku juhivat reovett, mis oli eelnevalt madala pH ja õhustamise tingimustes sulfiididest vabastatud. Mainitud katsete tulemused on esitatud joonistel 13 – 15. Katsetulemused näitavad, et sulfiidisisalduse suurendamine katsekeskkonnas, vähendab aktiivmudaorganismide hapnikutarbe kiirust, samas kui sulfiididest vabastatud, Kohtla-Järve reoveepuhastisse juhitava segunenud reovee sisalduse suurendamine katseanumates põhjustab mikroorganismide hapnikutarbe kiiruse suurenemist.

5.2 Poolkoksi- ja tuhamägede nõrgvesi

Kohtla-Järve reoveepuhastisse juhitava poolkoksi- ja tuhamägede nõrgvee koostis sõltub aastaajast. Reoainete, sealhulgas sulfaatide ja sulfiidide sisaldus nõrgvees sõltub sademete hulgast. Keskmise nõrgvee sulfaadisaldus 2002. aasta analüüsitulemuste põhjal on 535 mg/l ning sulfiidisisaldus 45 mg/l. Keskmise pH on 11,3. Kõrge pH tõttu esineb nõrgvees esinev sulfiid sulfiidioonide ja metallisulfiididena ning ei põhjusta seetõttu divesiniksulfiidist tingitud ebameeldivaid lõhnaprobleeme ja aktiivmudaorganismide hapnikutarbe inhibeerimist.

Poolkoksi- ja tuhamägede nõrgveega teostatud aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimise testides oli uuritava nõrgvee sulfiidisisaldus 20 mg/l. Nõrgvee inhibeerivat toimet aktiivmudaorganismide hapnikutarbele uuriti nõrgvee erinevatel pH väärtustel. Katsete tulemused on esitatud joonisel 8.



Uuritava reovee kogus (ml/l)	Inhibeerimine (%) pH = 8,2	Inhibeerimine (%) pH = 6,0	Inhibeerimine (%) ph = 11,4	Sulfiidi sisaldus (mg/l)
33,3	-60	-43	-80	0,8
66,6	-79	-41	-71	1,5
100	-96	-75	-60	2,3
133,3	-87	-60	-51	3,0
266,6	-91	-41	-38	6,0
333,3	-82	-30	-1	7,5

Joonis 8. Poolkoksi- ja tuhamägede nõrgvee degradeeritavus erinevatel pH väärtustel ning sulfiidisisaldustel.

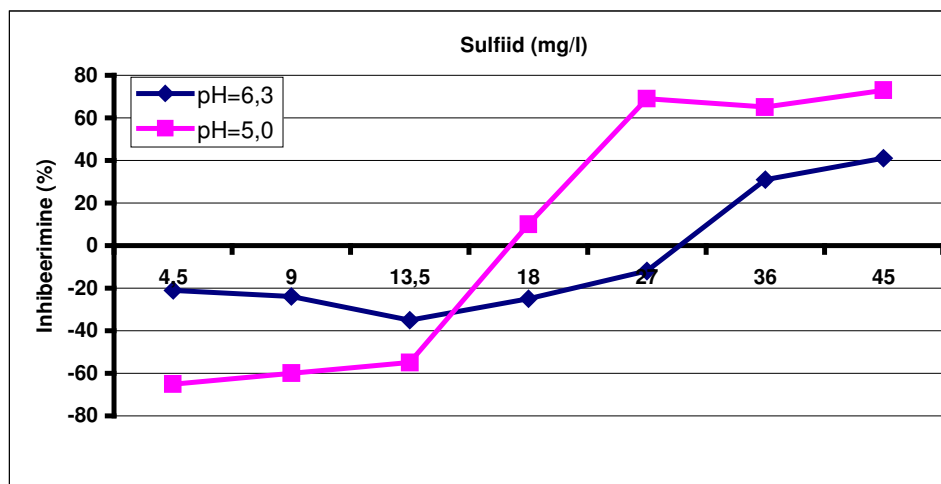
Katsete käigus katsemetoodika täpsel järgimisel lisatud lahjendusvee tõttu saavutati katsekeskkonnas maksimaalne sulfiidi kontsentratsioon 7,5 mg/l, mis ei põhjusta ISO standarddtesti mõistes aktiivmudaorganismidel hapnikutarbe inhibeerimist. Jooniselt on näha, et nõrgvee pH väärtustel 6,0 ja 8,2 väikesed sulfiidikontsentratsioonid isegi kiirendavad hapnikutarbe kiirust, põhjustades negatiivse inhibeerimismäära suurenemise. Hapnikutarbe kiirenemise põhjustajaks ei ole teostatud katsetes mitte väikeste sulfiidikoguste aktiivmuda hapnikutarvet stimuleeriv toime, vaid asjaolu, et sulfiidisisalduse suurendamisega suurendati katsekeskkonnas ka mikroorganismidele vajalike toitainete hulka. Suurematel sulfiidikontsentratsioonidel hakkab aktiivmuda hapnikutarbe kiirus vähenema ning inhibeerimise määr suurenema, mistõttu võib öelda, et sulfiidikontsentratsiooni suurenemine on seotud aktiivmudaorganismide hapnikutarbe kiiruse vähenemisega.

Nõrgvee pH väärtusel 11,4 põhjustab uuritava nõrgvee sisalduse suurenemine katsekeskkonnas aktiivmuda hapnikutarbe kiiruse vähenemise ja inhibeerimismäära suurenemise lineaarse funktsiooni lähedaselt. On tõenäoline, et kõrgel pH väärtusel on aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimist põhjustavaks faktoriks nõrgvee kõrge pH ise. Nõrgveega teostatud aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimise katsete põhjal võib öelda, et sobivaim pH väärtus nõrgvee degradeerimiseks on 8÷9.

5.3 AS Viru Keemia Grupp defenoleerimistsehhi reovesi

AS Viru Keemia Grupp defenoleerimistsehhi ülesandeks on fenoolsete ühendite jääkide eemaldamine, peamiselt põlevkivi gasifikatsiooniprotsessi käigus tekkinud reovetest, ja suunamine tagasi protsessi. Defenoleerimisprotsessist pärast neutraliseerimist Kohtla-Järve reoveepuhastisse suunatavate reovee keskmine sulfiidisisaldus 2002. aasta andmete põhjal on 135 mg/l. Reoveele on iseloomulik madal pH, mille väärtus on 6÷6,5. Aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimise testides uuritud defenoleerimisprotsessi reovee pH oli 6,34. Maksimaalne sulfiidisisaldus, millel aktiivmuda hapnikutarvet uuriti, oli 45 mg/l. Joonisel 9 esitatud katseandmete tulemustest selgub, et aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimist iseloomustav kõver hakkab defenoleeritud reovee pH väärtusel 5,0 tõusma sulfiidisisaldusel 13,5 mg/l, mida võib pidada inhibeerimisläveks

uuritud defenoleerimisprotsessi reovee puhul. Saadud tulemus on lähedane segunenud reovetega teostatud aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimistesti tulemustele, mida on täpsemalt kirjeldatud peatükis 5.5.



Uuritava reovee kogus (ml/l)	Inhibeerimine (%) pH = 6,3	Inhibeerimine (%) ph = 5,0	Sulfiidi sisaldus(mg/l)
33,3	-21	-65	4,5
66,7	-24	-60	9,0
100,0	-35	-55	13,5
133,3	-25	10	18,0
200,0	-12	69	27
266,7	31	65	36
333,3	41	73	45,0

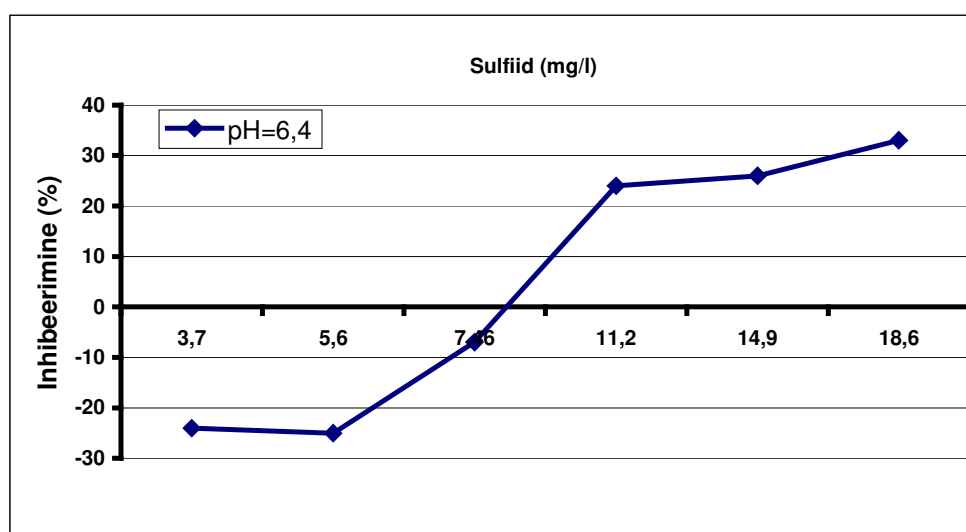
Joonis 9. Defenoleerimisprotsessist tuleva tööstusreovee degradeeritavus erinevatel pH väärtustel ning sulfiidisaldustel.

5.4 Kiviõli-Püssi reoveekollektori reovesi

Kiviõli-Püssi reoveekollektori kaudu juhitakse Kohtla-Järve reoveepuhastisse AS Repo Vabrikud puitlaastplaadi tehase ja Kiviõli keemiatööstuse reoveed, samuti Püssi ja Kiviõli linna olmereoveed. Kiviõli-Püssi reoveekollektori reoveed moodustavad Kohtla-Järve reoveepuhasti ööpäevasest reostuskoormusest ca 25-35%. Reoveekollektori kaudu Kohtla-Järve reoveepuhastisse juhitava reovee keskmine sulfiidisaldus 2002. aasta analüüsitulemuste põhjal on 24,2 mg/l. Sulfiidisaldus reoveekollektorist väljuvas reovees on suurem suveperioodil ja väiksem talvel. Nimetatud asjaolu on selgitatav sulfaadi intensiivsema redutseerumisega kõrgemal temperatuuril toru sisepinnal elavate

mikroorganismide elutegevuse tulemusel. Aktiivmuda hapnikutarbe testides uuritud reovee sulfiidisisaldus oli 56 mg/l.

Joonisel 10 esitatud Kiviõli-Püssi reoveekollektori reoveega teostatud aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimise testi tulemustest selgub, et inhibeerimiskõvera tõus algab pH väärtusel 6,4 sulfiidisisaldusest 5,6 mg/l, millest suurem sulfiidisisaldus põhjustab aktiivmudaorganismide hapnikutarbe inhibeerimist.



Uuritava reovee kogus (ml/l)	Inhibeerimine (%) pH = 6,4	Sulfiidi sisaldus (mg/l)
33,3	-24	3,7
66,7	-25	5,6
100,0	-7	7,46
133,3	24	11,2
200,0	26	14,9
266,7	33	18,6

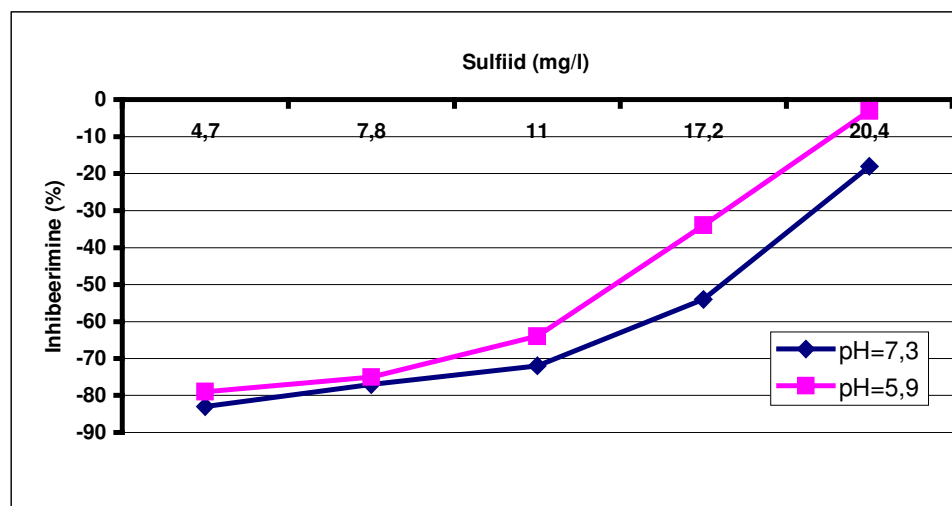
Joonis 10. Kiviõli-Püssi reoveekollektori reovee degradeeritavus erinevatel sulfiidisisaldustel, pH väärtusel 6,40.

5.5 Segunenud reovesi enne bioloogilise puhastuse I järku

Kohtla-Järve reoveepuhastisse juhivad tööstusreoveed ning Kiviõli-Püssi reoveekollektori reovesi pumbatakse kokku ühte kogumiskaevu, kust see voolab edasi ühtlustusbasseinidesse. Ühtlustusbasseinid läbinud reovesi, voolab edasi reovee jaotuskanalisse, kuhu juhatakse ka Kohtla-Järve ja Jõhvi linna olmereovesi, mis jaotab reovee bioloogilise puhastuse I järgu aeratsioonibasseinidesse.

Reovee jaotuskanalist võetud reoveega teostatud aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimise testide tulemused erinevatel reovee pH väärtustel on esitatud joonistel 11 ja 12. Aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimise testides uuritud, segunenud reovee algne pH oli 7,30 ja sulfiidisisaldus 47 mg/l. Segunenud reovee keskmine sulfiidisisaldus 2002. aasta analüüsitulemuste põhjal on 39 mg/l ja reovee pH on 7,20.

Aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimise testides reovee jaotuskanalist võetud reoveega oli maksimaalne sulfiidikontsentratsioon 20,4 mg/l. Jooniselt 11 on näha, et hapnikutarbe inhibeerimiskõver hakkab tõusma mõlemal uuritud reovee pH väärtusel, sulfiidisisaldusel 7,8 mg/l. Sulfiidi mõju uurimiseks kõrgemal kontsentratsioonil, suurendati uuritavas reovees algset sulfiidisisaldust Na₂S lisamisega 143 mg/l. Edasistes katsetes oli maksimaalseks sulfiidisisalduseks 43 mg/l.

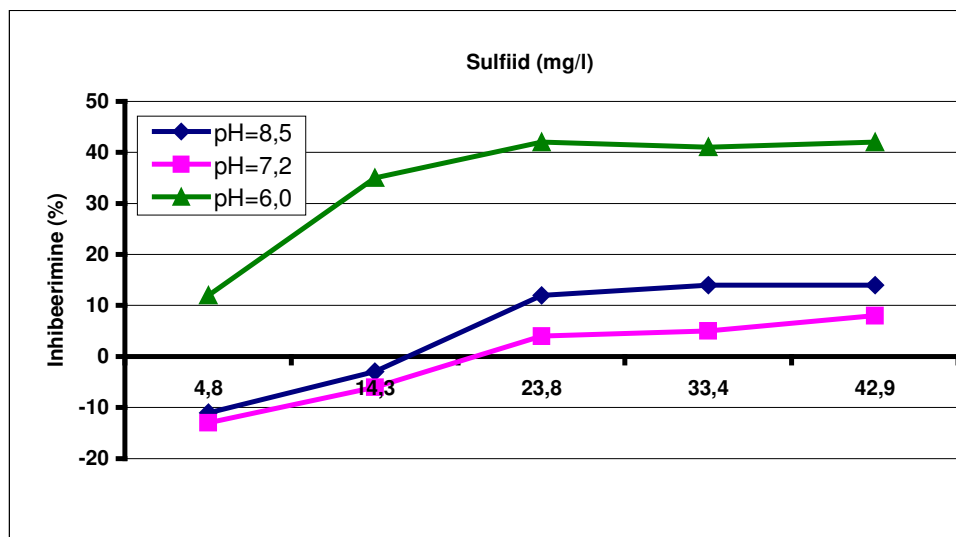


Uuritava reovee kogus (ml/l)	Inhibeerimine (%) pH=7,3	Inhibeerimine (%) pH=5,9	Sulfiidi sisaldus (mg/l)
100	-83	-79	4,7
166,7	-77	-75	7,8
233,3	-72	-64	11,0
366,7	-54	-34	17,2
433,3	-18	-3	20,4

Joonis 11. Segunenud reovee degradeeritavus erinevatel pH väärtustel ning sulfiidisisaldustel.

Joonisel 12 esitatud aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimise testi katseandmetest selgub, et suurendatud sulfiidisisaldusega reovee korral on aktiivmudaorganismide hapnikutarbe inhibeerimise protsendiline määr kõrgem, kui madalama sulfiidisisaldusega reovee korral. Viimane asjaolu on selgitatav sellega, et suurendatud sulfiidisisalduse korral viidi

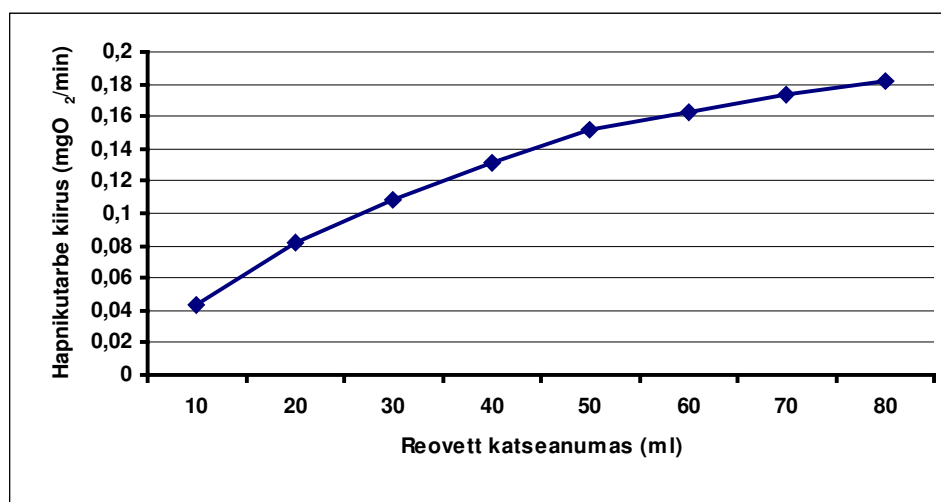
uuritava reoveega katsekeskkonda uuritud sulfiidisisalduse juures vähem toitaineid, kui reovee algse sulfiidisisalduse juures. Tulenevalt kahe, teineteisele vastasmõju omava protsessi – sulfiidi inhibeeriv mõju hapnikutarbele ja toitainete stimuleeriv mõju hapnikutarbele - on hapnikutarbe kiirus, sulfiidi ja toitainete suurema suhte korral, aeglasem.



Uuritava reovee kogus (ml/l)	Inhibeerimine (%) pH=8,5	Inhibeerimine (%) pH=7,2	Inhibeerimine (%) pH=6,0	Sulfiidi sisaldus(mg/l)
33,3	-11	-13	12	4,8
100	-3	-6	35	14,3
166,7	12	4	42	23,8
233,3	14	5	41	33,4
300	14	8	42	42,9

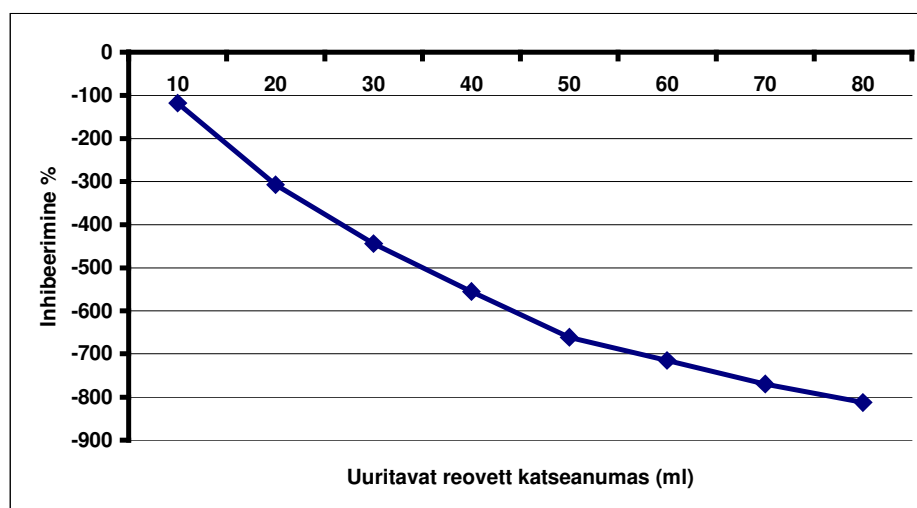
Joonis 12. Segunenud reovee degradeeritavus erinevatel pH väärtustel ning sulfiidisisaldustel.

Kõrvaldamaks reovees sisalduvate toitainete suurendamisest tingitud mõju aktiivmudaorganismide hapnikutarbe suurenemisele, viidi läbi ISO standardtestist mõnevõrra erinev katse, kus esmalt uuriti aktiivmuda hapnikutarbe kiiruse sõltuvust, sulfiidist vabastatud, Kohtla-Järve reoveepuhasti segunenud reovee toimel. Sulfiid eemaldati reoveest madala pH tingimustes reoveest õhku läbi juhtides, mille tulemusena divesiniksulfiidi vormis olnud sulfiid lendus reoveest. Mainitud katse tulemused on esitatud joonisel 13.



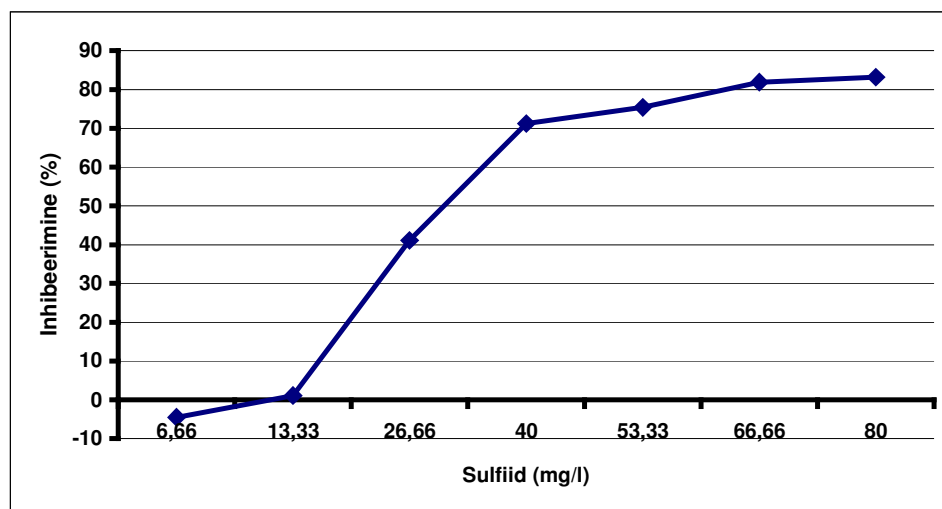
Joonis 13. Aktiivmudaorganismide hapnikutarbe kiiruse sõltuvus katseanumasse lisatud sulfiidivaba reovee kogusest.

Katses uuriti aktiivmudaorganismide hapnikutarbe kiirust katsekeskkonda lisatud reovee kontsentratsioonidel 10...80 ml. Tulemused kinnitavad, et sulfiidist vabastatud Kohtla-Järve reoveepuhastisse suunatava segunenud reovee sisalduse suurendamine katsekeskkonnas, kiirendab aktiivmudaorganismide hapnikutarbe kiirust, põhjustades negatiivse inhibeerimise suurenemist, mida on näha joonisel 14. Sellest tulenevalt võib öelda, et teisi võimalikke aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimist põhjustavaid faktoreid, uuritud kontsentratsioonidel reovees ei esine.



Joonis 14. Aktiivmudaorganismide hapnikutarbe inhibeerimise sõltuvus katseanumasse lisatud sulfiidivaba reovee kogusest.

Järgnevas katses lisati kõigisse katseanumatesse ühesugune kogus (30 ml), sulfiidist vabastatud, Kohtla-Järve reoveepuhasti segunenud reovett. Edasi lisati erinevatesse katseanumatesse erinev kogus Na₂S lahust, pH väärtusega 6,4. Naatriumsulfiidi katsekeskkonda viimisel hoiti katseanumad võimalikult lühikest aega avatuna. Katse ajal olid anumad suletud, et divesiniksulfiidi kujul olev sulfiid ei lenduks õhku. Katsekeskkonda viidud naatriumsulfiidi lahuse kogus oli 10...120 ml. Üks katseanum jäeti võrdluslahuseks, mille suhtes vaadeldi aktiivmuda hapnikutarbe inhibeerimist, ning sinna sulfiidi ei lisatud. Joonisel 15 esitatud katsetulemustest selgub, et sulfiidi mõju aktiivmudaorganismide hapnikutarbe inhibeerimisele suureneb sulfiidisisalduse suurenemisel katsekeskkonnas.



Uuritava reovee kogus (ml/l)	Inhibeerimine (%) pH=6,70	Sulfiidi sisaldus (mg/l)
33,3	-5	6,6
66,7	1	13,3
133,3	41	26,6
200,0	71	40,0
266,7	75	53,3
333,3	82	66,6
400,0	83	80,0

Joonis 15. Aktiivmudaorganismide hapnikutarbe kiiruse inhibeerimise sõltuvus sulfiidisisaldusest katsekeskkonnas.

Sulfiidisisaldusel 6,6 mg/l oli aktiivmudaorganismide hapnikutarbe kiirus veidi suurem, kui sulfiidilahuseta katseanumas, mille põhjal võib arvata, et Kohtla-Järve reoveepuhasti aktiivmudaorganismidel on tekkinud teatav kohanemine sulfiidi suhtes ja seetõttu on väikesel sulfiidisisaldusel organismide hapnikutarve veidi kiirem. On aga ilmne, et sulfiidisisaldusel 13,3 algab juba hapnikutarbe aeglustumine ja aktiivmudareoveepuhastusprotsessi oluline inhibeerimine. Aktiivmuda hapnikutarbe kiirus võrdluses oli kirjeldatud katses 0,125 mgO₂/min, sulfiidisisaldusel 80 mg/l, oli hapnikutarbe kiirus 0,021 mgO₂/min. Hapnikutarbe kiiruse vahe on 5,9 kordne. Sulfiidisisaldusel 40 mg/l oli aktiivmuda hapnikutarbe kiirus 0,074 mgO₂/min, mis on 1,7 korda aeglasem, kui võrdluses aktiivmuda hapnikutarve. Arvestades, et Kohtla-Järve reoveepuhasti segunenud reovee keskmine sulfiidisisaldus 2002. aasta analüüside põhjal on 38 mg/l, on tõenäoline, et I järgu bioloogilise puhastusprotsessi madala puhastusefektiivsuse põhjuseks on aktiivmudamikroorganismide inhibeeritud elutegevus sulfiidide, eelkõige divesiniksulfiidi (H₂S_{aq}), suure sisalduse tõttu reovees.

KOKKUVÕTE

Käesolev töö annab ülevaate sulfaadi- ja sulfiidirikaste reovetega toimuvatest protsessidest reoveekogumissüsteemides. Tavaliselt ei sisalda kanalisatsioonitorustikku suunatav olme- või tööstusreovesi olulisel hulgal sulfide, kuidsulfaatsetest väävliühenditest võivad kanalisatsioonitorustikes kiiresti saabuvate anaeroobsete tingimuste tõttu tekkida mikroobse redutseerimisprotsessi tagajärjel sulfiidid.

Sulfaadi redutseerumise tulemusel moodustunud sulfiid võib sõltuvalt reovee pH väärtusest esineda reovees kolmes eri vormis, milleks on sulfiidioon (S^{2-}), vesiniksulfiidioon (HS^-) ja vees lahustunud gaasiline divesiniksulfiid (H_2S_{aq}). Tavalisematel reovee pH väärtustel (6-8) eksisteerivad vees vesiniksulfiidid ja divesiniksulfiid, millest viimane on gaasiline aine ning seetõttu võimeline veekeskkonnast üle minema atmosfääri, põhjustades sellega ebameeldivat lõhna ning lokaalselt ohtlikku atmosfäärisaastust.

Käesolevas töös on käsitletud kõrge sulfaadi- ja sulfiidisisalduse tõttu põhjustatud probleeme reovete kogumisel ja puhastamisel Kohtla-Järve piirkonna reovete ja AS-i Viru Vesi Kohtla-Järve reoveepuhasti näitel. Kohtla-Järve piirkonna tööstusreoveele on iseloomulik üsna kõrge sulfaatide ja sulfiidide sisaldus, mis ebasoodsatel tingimustel võib põhjustada atmosfäärisaastet ning mõjuda toksiliselt nii reoveepuhasti kui ka antud piirkonna elustikule.

Töö tulemusena selgitati välja sulfiidide tekke ja divesiniksulfiidi õhusaaste põhjustamise seisukohast ohtlikumad reoveed ning analüüsiti divesiniksulfiidi õhkusattumise võimalusi Kohtla-Järve reoveepuhastist. Käesolevas töös on uuritud sulfaatide ja sulfiidide sisalduse muutumise dünaamikat Kiviõli-Püssi 16 km pikkuses reoveekollektoris ning on välja töötatud divesiniksulfiidi õhuheitmete arvutamise meetoodika.

Oluline osa käesolevas uurimistöös on pühendatud väävli sulfiidsete vormide tasakaalude muutumise kiirusele veekeskkonna pH muutumise tagajärjel ning divesiniksulfiidi emissiooni kiirust veefaasist gaasifaasi. Samuti on uuritud erinevate

tööstusreovete inhibeerivat ja toksilist mõju Kohtla-Järve reoveepuhasti aktiivmuda-organismidele sõltuvalt reovee sulfiidisisaldusest ja pH-st. Reovee toksilisust aktiivmuda hapnikutarbele uuriti käesolevas töös standardtesti ISO 8192 alusel.

Käesoleva töö keskkonnatehnoloogilises osas on kirjeldatud sulfaadi- ja sulfiidirikaste reovete käitlemisega seotud probleeme ning pakutud välja nende probleemide lahendamise võimalusi. Reovee kõrgest sulfaadi- ja sulfiidisisaldusest põhjustatud probleeme on oluline võtta arvesse Kohtla-Järve piirkonna reoveekogumissüsteemide ja reoveepuhasti rekonstrueerimisel, mis algab 2005. aastal

SUMMARY

The work was carried out for estimating the processes in Kohtla-Järve wastewater treatment plant (WWTP), which treats the wastewaters originating from several oilshale industries and households. Wastewaters contain a lot of sulphates and sulphides and having fluctuating pH values, frequently below 7. Wastewater, getting of from pipelines in WWTP is source of odours. The other aspect is that the dissolved dihydrogen sulphide in aqueous phase is toxic component for aerobic activated sludge organisms.

Sulphide formation from sulphates, generated by microorganisms, is a prevalent process in anaerobic sewage collection systems. As sulphate is consumed, the sulphide by-product is released back into the wastewater stream, where it immediately establishes a between four forms of sulphide: the sulphide ion (S^{2-}), the hydrosulphide ion (HS^-), aqueous hydrogen sulphide (H_2S_{aq}), and hydrogen sulphide gas (H_2S_g). Once hydrogen sulphide leaves the dissolved phase and enters the gas phase it can cause odour and corrosion. The sulphate reduction does not take place if dissolved oxygen or other strong electron acceptors, e.g. nitrate, are present in wastewater.

The sulphide formation in the 16 km long pressure pipe, where the wastewater retention time is 24 hours, has been investigated. Analyses showed that in the outflow from the pipe the content of the sulphate was decreased 25 %. At the same time sulphide concentration is increased 11%. The sulphur mass balance between inflow and outflow of the pressure pipe is not balanced. The loss of sulphur can be explained by the emission of dihydrogen sulphide to the atmosphere. As the pH in the outflow of the pressure pipe was about 6, the 90% of sulphide is in the form of H_2S and leaves the dissolved phase of the wastewater.

For estimation of the amount of H_2S formed in anaerobic pipelines at different pH values, the distribution between different forms of sulphides and H_2S emission rate was studied. For measuring the content of H_2S in the gas phase of the closed agitated flask. The results show that after changing the pH the constant H_2S content in the gas phase above the Na_2S solution was achieved during 6-7 minutes.

The other aspect of the research was to estimate how the dihydrogen sulphide (H_2S) affects the aerobic organisms in activated sludge process in Kohtla-Järve WWTP. In this work the ISO 8192 standard test has been used to estimate the inhibition of oxygen demand of activated sludge microorganisms.

The mixed wastewater from the inflow of the Kohtla-Järve WWTP, released from sulphide, caused no inhibition of oxygen consumption of activate sludge. At all concentrations of added sulphide free wastewater the oxygen consumption rate was increased. At pH values $6,5 \div 7,4$ typical for inflow to biological stage, H_2S substantially inhibits the oxygen consumption of the activated sludge of Kohtla-Järve WWTP and probably decrease the efficiency of wastewater treatment process in the first biological stage in Kohtla-Järve WWTP. The inhibition effect begins at the sulphide concentration at $11 \div 13$ mg/l.

The practical, environmental technological, aspect of this work consist is to specify the problems which must be take into account in the treatment process of sulphate and sulphide rich wastewaters. The work describes the possible solutions to avoid the sulphate reduction and sulphide formation in sewage collecting systems also defining the methods how to reduce the negative toxic effects of dihydrogen sulphide to aerobic wastewater treatment process. These aspects are necessary to consider in the renovation process of Kohtla-Järve WWTP, begins in 2005.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Yongsiri C., Hvitved-Jacobsen T., Vollersten J. and N. Tanaka (2002) Introducing the Emission Process of Hydrogen Sulphide to a Sewer Process Model (WATS). Sewer Processes and Networks – Paris, France.
2. Nielsen P.H., Raunkjaer K., Norsker N.H., Jensen N.A., and Hvitved-Jacobsen T. (1992). Transformation of Wastewater in Sewer Systems – A Review. *Wat. Sci. Technol.* 25(6), pp. 17-31.
3. Hvitved-Jacobsen T., Vollersten J., and Tanaka N. (2000) An Integrated aerobic/anaerobic Approach for prediction of Sulfide Formation in Sewers. *Wat. Sci. Technol.* 41(6), pp. 107-115.
4. Wilmot P.D., Cadee K., Katinic K.K. and Kavanagah B.V. (1988) Kinetics of Sulfide Oxidation by Dissolved Oxygen. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 60, pp. 1264-1270.
5. Buisman C., Ijspeert P., Janssen A. And Lettings G. (1990) Kinetics of Chemical and Biological Sulphide Oxydation in Aqueous Solutions. *Wat. Res.* 24, pp. 667-671.
6. Milde K., Sand W., Wolff W. and Bock E. (1983) Thiobacilli of the Corroded Concrete Walls of the Hamburg Sewer System. *J. Gen. Microbiol.* 129, pp. 1327-1333.
7. Delgado S., Alvarez M., Rodriguez-Gomes L. E. and Auiar E. “H₂S Generation in a Reclaimed Urban Wastewater Pipe. Case Study: Tenerife (Spain)”, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 2, pp. 539-547, 1999
8. Kitagawa M., Ochi T. and Tanaka S. (1998) Study on Hydrogen Sulfide Generation Rate in Pressure Mains *Wat. Sci. Tech.* Vol 37, No.1 pp. 77-85.
9. Hydrogen Sulfide and Sulfuric Acid Estimation Techniques (Chapter 4)
10. Hvitved-Jacobsen T., Juette P. H., Nielsen P. H. and Jensen N.Aa. (1988) “Hydrogen sulphide control in municipal sewers. In Pretreat. in Chem. Wat. and Wast. Treat., Proceedings of the 3rd International Gothenburg Symposium, eds. H. H. Hahn and R. Klute, pp. 239-247. Springer Verlag, Gothenburg, Sweden
11. Okabe S., Satoh H., Itoh T. and Watanabe Y. (1999) Microbial Ecology of Sulfate-Reducing Bacteria in Wastewater Biofilms analyzed by Microelectrodes and FISH (Flourescent In Situ Hybridization) Technique, *Wat. Sci Tech.* Vol 39, No. 7 pp. 41-47

12. Kitagawa M., Ochi T. and Tanaka S. (1998) Controlling Sulfide Generation in Force Mains by Air Injection *Wat. Sci. Tech.* Vol 37, No.1 pp. 87-95.
13. Manahan E. Stanley "Environmental chemistry", 6-th edition, lk. 167-169, lk. 190.
14. Nielsen P. H., Raunkjaer K. and Hvitved-Jacobsen T. (1998) Sulfide Production and Wastewater Quality in Pressure Mains *Wat. Sci. Tech.* Vol 37, No.1 pp. 97-104.
15. Delgado S., Alvarez M., Rodriguez-Gomes L.E. and Auiar E. (1999) "H₂S Generation in a Reclaimed Urban Wastewater Pipe. Case Study: Tenerife (Spain)", *Wat. Res.* Vol. 33, No. 2, pp. 539-547.
16. Liu David H.F. "Environmental engineers' handbook", 2-nd edition 1996
17. Jayaraman A., Mansfeld F.B., and Wood T.K. (1999) Inhibiting sulfate-reducing bacteria in biofilms by expressing the antimicrobial peptides indolicidin and bactenecin. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 22, pp. 167–175.
18. Pomeroy R. D. and Boon A. G. The problem of hydrogen sulphide in sewers <http://www.cpda.co.uk/techn/clay/w2253.pdf>
19. Cheminfo H₂S, Canadian Centre for Occupational Health & Safety ©2004 <http://www.intox.org/databank/documents/chemical/hydrosul/cie313.htm>
20. Erichsen A.C., Andersen K.K., Mark O. (1999) Sulphide Occurrence in Sewer Networks – a New Topic in MOUSE Trap. 3th DHI Software Conference <http://www.dhisoftware.com/book/materials/book/Sulphide%20Occurrence%20in%20Sewer%20Networks1.pdf>
21. Atta A. Hydrogen Sulphide Emissions and Safety, [http://www1.agric.gov.ab.ca/\\$department/deptdocs.nsf/all/agdex8269?opendocument](http://www1.agric.gov.ab.ca/$department/deptdocs.nsf/all/agdex8269?opendocument)
22. Hydrogen Sulphide <http://www.gtz.de/uvp/publika/English/vol344.htm>
23. Sulphide (as H₂S), http://www.hc-sc.gc.ca/ehp/ehd/catalogue/bch-pubs/devgsup_doysulphide.pdf
24. Gutierrez, M., Etxebarria, J., L. de las Fuentes. (2002): Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox® and activated sludge oxygen uptake inhibition. *Water Research* 36, 2002

25. Burgess, J.E., Stuetz, R.M. (2002) Activated sludge for the treatment of sulfur-rich wastewaters. *Minerals Engineering* 15, 2002
26. Carroll J.J. (1998 – Publication Rights Reserved) A Discussion of the Effect of pH on the Solubility of Hydrogen Sulfide.
<http://www.telusplanet.net/public/jcarroll/ION.HTM>
27. Roberts B.E. and Tremaine P. (1985) *Can. J. Chem. Eng.*, 63, pp. 294-300.
<http://www.telusplanet.net/public/jcarroll/ION.HTM>
28. Gas Transfer
<http://www.swbic.org/education/env-engr/gastransfer/gastransf.html>
29. Bradley Y.Z, Shultz R., and Xie Y.F. Preliminary Studies on Hydrogen Sulfide Removal
<http://www.pwea.org/Images/StudentResearchAwardPapers/YouZhou.pdf>
30. Dimensioning of Single Stage Activated Sludge Plants upwards from 5000 Total Inhabitants and Population Equivalents, ATV-A 131E, 1991.
31. Nõges T. (1993) *Sissejuhatus vee mikrobioloogiasse: õppevahend hüdrobioloogia ja mikrobioloogia eriala üliõpilastele*, Tartu.