

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut

Kris-Robin Sirge

**Väiksemahulise minimaalse veeheitega veeringlussüsteemi membraanbioreaktori
käivitamine**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja Taavo Tenno, PhD

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja: _____

allkiri, kuupäev

Tartu 2021

Infoleht

Väiksemahulise minimaalse veeheitega veeringlussüsteemi membraanbioreaktori käivitamine

Minimaalse veeheitega veeringlussüsteem ehk *Minimal liquid discharge* (MLD) on veeringlussüsteem, mille eesmärk on ringlusesse võtta kasutuses olnud vett (reovett) ning puhastusprotsessi käigus tekkinud teisi kõrvalprodukte. Käesolevas bakalaureusetöös uuriti kahel erineval katseperioodil Harku alevikku rajatud MLD pilootsüsteemi bioloogilise membraanpuhasti käivitamist veeanalüüside põhjal, mis teostati töö autori poolt Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli keskkonnaanalüüsi laborites.

Analüüsitavateks parameetriteks olid peamiselt orgaaniliste süsinikühendite ja lämmastikühendite ärastust kirjeldavad näitajad. Lisaks mõõdeti elektrijuhtivust ja heljumit pöördosmoosi toimivuse hindamiseks, mis on antud MLD süsteemis järgmine etapp peale membraanbioreaktorit. Täiendavalt uuriti fosfori ja veekareduse akumulatsioonivust, kuna need kaks näitajat võivad kuhjuda taolises kinnises süsteemis. Analüüside tulemuste põhjal tehti pilootsüsteemis vajalikke tootearenduslikke muudatusi ning langetati opereerimisotsuseid.

Märksõnad: reovesi, reoveepuhastus, MLD, süsinikühendid, lämmastikühendid, aktiivmudaprotsess.

Töö teadusala CERCS kood: T270 keskkonnatehnoloogia ja reostuskontroll

Abstract

The start-up of a membrane bioreactor in a minimal liquid discharge water circulation system

The minimal liquid discharge (MLD) system is a water circulation system that aims to recycle used water (wastewater) and other by-products from the treatment process. In this bachelor's thesis, the performance of the membrane bioreactor of the MLD pilot system built in Harku town in two different experimental periods was studied on the basis of water analyzes performed by the author in the environmental analysis laboratories of the Chair of Colloid and Environmental Chemistry of the University of Tartu.

The analyzed parameters were mainly those describing organic carbon and nitrogen removal. Furthermore, electrical conductivity and suspended solids were measured to evaluate reverse osmosis performance, which is the next step in a given MLD system after membrane bioreactor. In addition to the previous parameters, the accumulation of phosphorus and water hardness was also studied, as these two parameters can accumulate in such closed system. Based on the results of the analyzes, necessary product development changes and operating decisions in the pilot system were made.

Keywords: wastewater, wastewater treatment, MLD, carbon compounds, nitrogen compounds, activated sludge process.

Scientific field of work CERCS code: T270 Environmental technology and pollution control

Kasutatud lühendid

MLD – *minimal liquid discharge* veeringlussüsteem ehk minimaalse veeheitega veeringlussüsteem

ZLD – *zero liquid discharge* veeringlussüsteem ehk veeheiteta suletud veeringlussüsteem

BHT – biokeemiline hapnikutarve

KHT – keemiline hapnikutarve

TN – *total nitrogen* ehk üldlämmastik

DO – *dissolved oxygen* ehk lahustunud hapniku kontsentratsioon

MBR – membraanbioreaktor

MLSS – *mixed liquor suspended solids* ehk heljumi kontsentratsioon aktiivmudaprotsessis

Sisukord

Infoleht	2
Abstract	3
Kasutatud lühendid	4
Sissejuhatus	6
1. Kirjanduse ülevaade	7
1.1 Olmereovesi ja selle koostis.....	7
1.2. Reoveepuhastus	8
1.2.1. Süsinikuärastust kirjeldavad parameetrid	9
1.2.2. Lämmastikuärastust kirjeldavad parameetrid.....	10
1.3. Membraanbioreaktor	11
1.4. Pöördosmoos.....	12
1.5. <i>Minimal liquid discharge</i> ehk minimaalse veeheitega veekäitlussüsteemid	13
2. Materjal ja meetodid.....	15
2.1. Piloitseadme kirjeldus.....	15
2.2. Katseplaan.....	19
2.3. Analüütilised mõõtmised	20
2.4. Kohapealsed mõõtmised	21
2.5. Kasutatud valemid ja arvutused	21
3. Tulemused ja arutelu	22
3.1. Esimene katseperiood	22
3.1.2. Analüütilised tulemused ja järeldused	23
3.2 Teine katseperiood	24
3.2.1 Analüütilised tulemused ja järeldused	25
Kokkuvõte	30
Summary.....	32
Kasutatud kirjandus.....	34

Sissejuhatus

Kasvav linnastumine ja industrialiseerimine on kaasa toonud suurema nõudluse puhta vee järele paljudes piirkondades üle maailma. Magevee puudujääk on üks suuremaid rahvusvahelisi probleemküsimusi, mis toob ja on endaga kaasa toonud otsese ohu inimeste tervisele, ökosüsteemidele ning kaudselt ka kogu maailmamajandusele. (UN-Water, 2020)

Traditsioonilisel viisil kogutakse kasutuses olnud vesi ehk reovesi kanalisatsiooni kaudu kokku ning suunatakse reoveepuhastusjaama. Seal puhastatakse vesi mitmeetapiliselt puhastusastmeni, mis loodusesse edasi juhtides oleks ohutu (Tchobanoglous et al., 2003). Piirkondades, kus puhas vesi on defitsiitne, võetakse aina rohkem kasutusele tehnoloogiaid, mille eesmärk on kasutuses olnud vett ja selle puhastuse käigus tekkinud kõrvalprodukte taaskasutada. Erialases kirjanduses nimetatakse sellisel põhimõttel süsteeme minimaalse veeheitega (MLD – *minimal liquid discharge*) ja veeheiteta (ZLD – *zero liquid discharge*) veeringlusüsteemideks. (Panagopoulos & Haralambous, 2020)

Käesolevas töös uuritakse Harku alevikus olevat MLD veeringlussüsteemi. Antud süsteemis on vee tarbijateks kolmes kontorihoones töötavad inimesed. Tekkinud reovesi puhastatakse kolmes peamises etapis taas joogivee puhastusastmeni ning juhitakse tagasi tarbijani. Protsessi käigus tekib kaks kõrvalprodukti, milleks on bioloogilise puhastuse liigmuda ning pöördosmoosi rejektvesi. Antud süsteemis rejektvesi suunatakse alati tagasi puhastusprotsessi algusesse ning liigmuda stabiliseeritakse settikäitlusseadmes reoveesette kasutamise määruse piirnormideni. Vaadeldavatel katseperioodidel liigmuda alakoormuse tõttu ei tekkinud, mistõttu selle käitluseks vajalikku seadet pole veel välja arendatud.

Uurimistöö eesmärk on uurida eelmainitud veeringlussüsteemi ühe etapi, membraanbioreaktori, käivitamist. Kahel erineval katseperioodil toimuva töö käigus langetatakse laboris tehtud veeanalüüside alusel bioreaktori efektiivseks toimiseks vajalikke opereerimisotsuseid ning tehakse ettepanekuid pilootseadme tootearendusprotsessis. Peamised uuritavad parameetrid veeanalüüsidest on süsinikühendite ja lämmastikühendite ärastust kirjeldavad näitajad. Ühtlasi uuritakse kahe näitaja – üldkareduse ja fosfori potentsiaalset akumulatsioonivust, kuna taolises suletud süsteemis on see võimalik. Täiendavalt mõõdeti veel elektrijuhtivust ja heljumit, et hinnata, kui suur koormus langeb pöördosmoosi membraanile.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Olmereovesi ja selle koostis

Reovesi on kasutuses olnud vesi, mida on tarvitatud kodumajapidamises, tööstustes või muudes avalikes kohtades. Reovee keemiline koostis on ajas kõikuv, kuna see sõltub, millises kohas ja koguses on vesi kasutuses olnud (Tuser, 2020). Laias laastus saab reovee jagada olme- ja tööstusreoveeks. Keskkonnasõnastiku järgi on olmereovesi ehk majapidamisreovesi vesiklosettides, köökides, pesutoimingutes vms kohtades tekkinud reovesi (*EnDic2004, 2005*).

Olmereovesi koosneb põhiliselt veest, vaid ligikaudu 0,1% sellest moodustab osa, mille reoveepuhastid eemaldavad. Eemaldatav osa koosneb mikroorganismidest ning anorgaanilisest ja orgaanilistest ühenditest. Peamised reoveepuhastis eemaldatavad ained on orgaaniline süsinik ning fosfori- ja lämmastikuühendid. (Tuser, 2020) Reoveepuhastite dimensioneerimisel kasutatava standardi põhjal tekitab üks inimene ööpäevas järgneva reostuskoormuse: keemiline hapnikutarve 120 g, heljum 70 g, lämmastik 11 g, fosfor 1,8 g (*German ATV-DVWK Rules And Standards, 2000*).

Süsinik, fosfor ja lämmastik eemaldatakse reoveest, kuna nad on ohtlikud looduskeskkonnale. Orgaaniline süsinik on ohtlik seetõttu, et puhastamata reovett veekogusse juhtides hakkab orgaaniline aine reovees lagunema tarbides vees lahustunud hapnikku. Fosfori ning lämmastiku liigsete koguste veekokku juhtimisel tekib olukord, kus toitainete ülekülluse tõttu hakkab taimestik vohama, mille käigus tarbitakse samuti liigselt hapnikku. Hapniku liigse tarbimise tõttu tekib hapnikuvaegus ehk hüpoksia, mille põhjusel saavad kahjustada veeloomade kudemispaigad ning võib väheneda või kaduda mõnede liikide levik, mis on veekogude ökosüsteemidele otseselt suureks ohuks. (*Wastewater Treatment Water Use, 2018*)

Lisaks eelmainitule jõuab olmereovee kaudu reoveepuhastitesse veel raskemetalle, plasti, haigustekitajaid ja ravimijääke, mis on samuti loodusele kahjulikud. Näiteks võib puhastamata reovee veekogusse juhtimine viia selleni, et kalad söövad kantserogeensete mõjudega raskemetalle ja ravimijääke, mis nendes akumuluvad ja võivad jõuda inimeste toidulauale. Samuti võivad ohtlikuks osutada patogeenid, mis veekogusse juhtides jõuavad supelrandadesse ja sealt vahetult inimesteni. Reoveepuhastuse käigus eemaldatakse enamik toksilisi elemente ja mikroorganisme ning teine osa kandub edasi reoveesettesse, mis puhastuse käigus tekib. Reoveesette kasutamiseks

on seaduses ettenähtud nõuded, et looduskeskkonnas negatiivseid tagajärgi vältida. (Lemmiksoo et al., 2015)

1.2. Reoveepuhastus

Reoveepuhastus toimub etapiviisiliselt keemiliste, bioloogiliste ja füüsikaliste protsesside abil. Reovee jõudmisel puhastusjaama eemaldatakse esmalt suuremad tahked jäägid, seejärel suunatakse puhastatav vesi edasi keemilis-bioloogilisse töötlusesse ja lõpuks järelpuhastisse. Peale puhastusprotsessi juhitakse tekkinud heitvesi järve, jõkke või muusse veekogusse. (Tchobanoglous et al., 2003)

Primaarse puhastusprotsessi käigus eemaldatakse esmalt mehaanilise võre abil suuremad tahked jäätmed, mis on reovette sattunud. Liivapüünise, mis kuulub samuti esmase puhastusetapi alla, abil setitatakse tahked mineraalosakesed. Paljude reoveepuhastite juures kasutatakse esimeses puhastusetapis veel eelsetitit, mille eesmärk on gravitatsiooni abil eemaldada 0,1–1 mm suurused mittelahustunud osakesed, näiteks rasv ja õli (*Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems*, 2004).

Sekundaarses puhastusprotsessis eemaldatakse bioloogiliselt aktiivse muda abil reoveest orgaanilist süsinikku. Süsinik eraldub reoveest mikroorganismide tegevuse käigus süsinikdioksiidina atmosfääri. Tertsiaalses puhastusetapis ärastatakse lämmastiku- ja fosforiühendeid, milleks on vajalik mitmeastmeline bioloogiline puhastus. Lämmastiku eraldamiseks vajaliku õhulämmastiku (N_2) saamiseks on eelnevalt vaja viia lämmastikühendid vaheetappides nitriti ja nitraadi kujule, mida teevad erinevatest perekondadest mikroorganismid spetsiifilistes tingimustes. Fosforiühendite eemaldamiseks on võimalik kasutada lämmastikuärastusega sarnasel põhimõttel bioloogilist puhastusviisi, kuid fosforiühendite eemaldamisel on vaja lisaks kasutada kemikaali, et vastavad ühendid keemiliselt sadestada. (Gerba & Pepper, 2009)

Bioloogilist puhastust võimaldav aktiivmuda on oma olemuselt heljuvaine suspensioon, mille moodustavad bakterid ehk biomass. Aktiivmudapuhastus on laialt levinud lahendus lämmastiku- ja fosforiärastuseks tänu oma efektiivsusele ning seda kasutatakse üldiselt kõikides bioloogilise puhastusega reoveepuhastites. Erinevate spetsiifiliste keskkondade (aeroobne, anoksiline, anaeroobne) bakteriaalne koostis aktiivmudas on erinev (Jørgensen & Fath, 2008). Suspensioon

võib leiduda erinevate perekondade baktereid: *Chloroflexi*, *Proteobacteria*, *Acidobacteria*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Bacillus* (Zhang et al., 2018).

Reovee järelpuhastuse käigus eraldatakse esmalt gravitatsioonijõul järelsetitis veest aktiivmuda, millest üks osa suunatakse tagasi tagastusmudana sekundaarsesse puhastusse ning teine osa eraldatakse süsteemist liigmudana, mida on võimalik kasutada biogaasijaama toormena või järeltöödelda mõnel muul viisil. Lisaks kasutatakse järelpuhastuse käigus erinevaid desinfitseerimiseadmeid, et tagada heitvee piirväärtusele vajalik vastavus. Desinfitseerimiseks kasutatakse keemilisi meetodeid, näiteks osooni või kloori, kuid protsessi on võimalik läbi viia ka UV-kiirgusega. (*Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems*, 2004)

1.2.1. Süsinikuärastust kirjeldavad parameetrid

Reoveepuhastuses kasutatakse süsinikuärastuse kirjeldamiseks kõige enam kahte parameetrit, milleks on keemiline hapnikutarve (KHT) ja biokeemiline hapnikutarve (BHT). Mõlema testi põhimõtteks on hinnata lagunemisreaktsioonides kulunud hapniku kogust. (Grady Jr et al., 2011)

KHT määramiseks kasutatakse testi, millesse on lisatud tugevat oksüdeerijat (kaaliumdikromaati). Test viiakse läbi termostaadis, mis tõstab temperatuuri kaheks tunniks 140 kraadini ning selle aja jooksul suudab tugevate oksüdeerivate omadustega kemikaal lagundada kogu orgaanilise materjali. (Dedkov et al., 2000)

BHT määramise põhimõte on leida, kui palju hapniku tarbivad mikroorganismid orgaanilise aine lagundamiseks mingil perioodil. Enimlevinud BHT testi perioodid on BHT₅ ja BHT₇, kus lastakse mikroorganismidel lagundada orgaanilist ainet vastvalt 5 ja 7 päeva. Testi läbiviimiseks tehakse vajaliku lahjendusega reoveelahus, kuhu lisatakse lahustina hapnikuga küllastunud lahus koos vajalike toitainetega. Seejärel pannakse reoveelahusega täidetud pudel vastavaks perioodiks 20-kraadisesse inkubaatorisse seisma. (Grady Jr et al., 2011)

Süsinikuühendite oksüdatsioon BHT pudelis on kirjeldatav kahe reaktsiooniga: katabolism energia saamiseks (1. reaktsioonivõrrand) ja anabolism rakkude ehitamiseks ning mikroorganismide arenguks (2. reaktsioonivõrrand) (Grady Jr et al., 2011):

1. $\text{CHON (orgaaniline materjal)} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{madalmolekulaarsed ühendid} + \text{energia}$

2. $\text{Madalmolekulaarsed ühendid} + \text{O}_2 + \text{energia} = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N (orgaaniline materjal)} + \text{H}_2\text{O}$

Tüüpilised olmereovee BHT ja KHT suhete väärtused langevad vahemikku 0,3...0,8. Töödeldud reovee BHT ja KHT suhe võiks langeda alla 0,3. (Tchobanoglus et al., 2003)

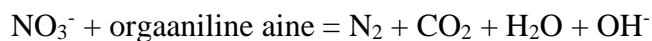
1.2.2. Lämmastikuärastust kirjeldavad parameetrid

Lämmastikuühendite kontsentratsiooni reovees on võimalik iseloomustada üldlämmastiku (TN – *total nitrogen*) põhjal. TN on summa nitraatlämmastikust (NO_3^- -N), nitritlämmastikust (NO_2^- -N), ammoiumlämmastikust (NH_4^+ -N) ja orgaaniliselt seotud lämmastikust. Reovee tekkefaasis on lämmastik suuremalt jaolt orgaaniliselt seotud, ent ammonifikatsiooni käigus, mis on oma olemuselt biokeemiline protsess, viiakse see järk-järgult üle ammooniumlämmastiku kujule. Ammooniumlämmastik on mikroorganismidele kõige paremini omastatav lämmastikuvorm. (*Total Nitrogen in Wastewater*, n.d.)

Nitrifikatsiooni käigus viiakse ammooniumlämmastik mikroorganismide poolt üle aeroobses keskkonnas esmalt nitritlämmastikuks *nitroosmonas* bakterite poolt ja siis nitraatlämmastiku kujule *nitrobakter* bakterite poolt. Optimaalne lahustunud hapniku kontsentratsioon biopuhastis nitraadi tekitamiseks jääb 1-3 mg/l juurde. (Tchobanoglus et al., 2003) Üle aereerides võivad lisaks suurenenud energiakuludele tekkida aktiivmudapuhastis erinevad probleemid, näiteks väheneb suure hapniku sisalduse juures aktiivmuda settimine, mis on oluline omadus järelsetitega reoveepuhastites (Higgins & Kern, 2016). Samuti suureneb kõrgema hapniku sisaldusega *nitroosmonas* bakterite elutegevus, mis võib viia liialt suurte nitriti kontsentratsioonideni biopuhasti väljavoolus (Ramdhani et al., 2013). Nitrit aga on oma omadustelt ohtlik nii looduskeskkonnale kui inimese tervisele (Council & others, 1995). Nitrifikatsiooni biokeemilised reaktsioonivõrrandid näevad lihtsustatult välja järgmised:



Denitrifikatsioon on lämmastikuärastuse viimane etapp, kus aeroobses keskkonnas tekitatud nitraat viiakse anoksilisse keskkonda. Anoksilises keskkonnas toimub denitrifitseerivate bakterite poolt järgmine reaktsioon, mille tulemusel vabaneb lämmastik gaasina süsteemist:



Kriitilise tähtsusega on ka lämmastikuärastuse juures jälgida vesikeskkonna pH'd, kuna nitrifikatsiooni käigus kulutatakse 7.14 grammi kaltsiumkarbonaati (CaCO_3) ühe grammi ammoniumlämmastiku kohta. Denitrifikatsiooni käigus tuuakse aga pool ehk 3.57 grammi CaCO_3 tagasi grammi nitraatlämmastiku kohta. Seega peab nitrifikatsioon ja denitrifikatsioon olema tasakaalus, et ei hakkaks domineerima vesinik- või hüdroksiidioonid, mis bioloogilisele aktiivsusele mõju avaldab. (*Biological Nutrient Removal (BNR) Operation in Wastewater Treatment Plants*, 2006)

1.3. Membraanbioreaktor

Membraanbioreaktor (MBR) on aktiivmudapuhasti, kus bioloogilise puhastuse etapis eraldatakse aktiivmudast vett membraaniga vaakumi abil, mistõttu pole vajadust järelsetiti jaoks. Membraanbioreaktorid on levinud tööstus- ja olmereovee puhastamiseks (Amin et al., 2016).

Võrreldes tavapärase reoveepuhastusega on membraanbioreaktoril mitu eelist: väiksem keskkonna jalajälg, puhtam heitvesi ning lisaks puudub vajadus heitvee desinfitseerimiseks. Samuti on võimalik membraanbioreaktorit kasutada kõrgema aktiivmuda kontsentratsiooniga, mis annab parema efektiivsuse C, N ja P ühendite eemaldamisel. Membraanreaktori peamisteks puudusteks on ummistusel tekkivad probleemid. Kuna aktiivmuda on oma olemuselt suspensioon, siis vaakumiga vett imedes paratamatult membraaniseinad ummistuvad ning seetõttu väheneb membraani tootlikkus. Selle vältimiseks on vaja membraanile teha regulaarselt tagasipesu või puhastada membraani selle pihta õhku aereerides. (Cao et al., 2005)

Õõneskiud-membraan (vt joonis 1) on üks membraanbioreaktorites kasutatavatest membraani liikidest. See membraan on omadustelt poolläbilaskev ning on tehtud sünteetilisest materjalist. Lisaks reoveepuhastusele kasutatakse õõneskiud-membraani merevee magestamisel, raku ja koematerjalide inseneerias ning meditsiinis. (Feng et al., 2013)



Joonis 1. Õõneskiud-membraan. (Foto: Kris-Robin Sirge)

1.4. Pöördosmoos

Pöördosmoos on protsess, mille käigus looduslikult esinev osmoos toimub vastupidiselt. Selle käigus surutakse poolläbilaskvast membraanist vesi kõrgema kontsentratsiooniga lahusest madalama kontsentratsiooniga lahusesse lisarõhku rakendades. Pöördosmoosi käigus tekib rejektvesi, milles on kõrge jääkide (peamiselt soolade) kontsentratsioon, ja permaatvesi, mis on läbinud membraani ja on omaduselt praktiliselt puhas vesi, mis ei sisalda lahustunud aineid. Seda

protsessi kasutatakse tänapäeval peamiselt joogivee puhastamiseks, magevee tootmisel (destileerimise alternatiivina), kuid ka näiteks heitveepuhastuses ja toidutööstuses (kontsentreerimisel). (*Reverse Osmosis Explained and Usage*, n.d.)

Pöördosmoosi õigesti kasutades on võimalik eemaldada üle 99% saasteainetest, milleks on lahustunud soolad (ioonid), kolloidid, bakterid, orgaanilised ained ja muud osakesed. Kõik saasteained, mille molekul on raskem kui 200 daltonit, on õigesti töötavas pöördosmoosis juhitud rejektvette. Ioonide käitumine membraani suhtes sõltub nende laengust. Näiteks ühevalentne naatriumioon läbib pöördosmoosi suurema tõenäosusega kui kahevalentne kaltsiumioon. Sarnasel põhjusel ei eemalda pöördosmoos sissetulevast veest lahustunud gaase (nt CO₂), kuna need ei ole lahuses ioniseeritud ning neil on väga väike molekulmass. (*Puretec Industrial Water | What Is Reverse Osmosis?*, n.d.)

Pöördosmoos-seadet dimensioneerides tuleb arvestada väga mitmete parameetritega: elektrijuhtivuse, temperatuuri ja vajaliku permaatvee vooluhulgaga. Üldiselt kehtib reegel, et mida puhtamat sisendvett kasutada, seda suurem on permaatvee osakaal. Membraani efektiivsuse langemisel peab rakendama suuremat rõhku, kuna langeb permaadi tootlikkus ja võib tekkida vajadus membraani väljavahetamiseks, mis kokkuvõttes tähendab igatepidi märkimisväärseid lisakulusid (*Puretec Industrial Water | What Is Reverse Osmosis?*, n.d.). Elektrijuhtivuse põhjal on kaudselt võimalik leida vees kogu lahustunud ainete kontsentratsioon (TDS) vastavalt vee päritolule ja omadustele (Rusydi, 2018). Lisaks tuleb jälgida, et pöördosmoosi membraankomponent ei saaks kahjustada *foulingu*, *scalingu* või mehaanilise vigastuse tagajärjel. *Fouling* on nähtus, kus membraan pinnale tekib saaste, milleks võib olla kolloidne materjal, orgaaniline aine või mikroorganismid. *Scaling on* nähtus, kus membraani pinnale tekib anorgaanilistest ainetest kiht, mis samuti vähendab oluliselt membraani efektiivsust. (*Puretec Industrial Water | What Is Reverse Osmosis?*, n.d.)

1.5. *Minimal liquid discharge* ehk minimaalse veeheitelga veeringlussüsteemid

Kasvav linnastumine ja industrialiseerimine on kaasa toonud suurema nõudluse puhta vee järele paljudes piirkondades üle maailma. Magevee puudujääk on üks suuremaid rahvusvahelisi probleemküsimusi, mis toob ja on endaga kaasa toonud otsese ohu inimeste tervisele, ökosüsteemidele ning kaudselt ka kogu maailmamajandusele. (UN-Water, 2020)

Näiteks mageveetehaste juures on probleem destilleerimisel tekkinud soolaveega, kuna praeguseid käitlusmeetodid (evaporatsioonitiigid, pinnavette ja pinnasesse laskmine) pole keskkonna suhtes jätkusuutlikud, sest nende tagajärjel tekivad sooldunud alad. Selle vältimiseks kaalutakse alternatiivseid soolvee kui jäätmehääljuhtimise viise, mis ei põhine soolvee kõrvaldamisel, vaid selle vähendamisel. Soolvee kui jäägi kõrvaldamise puhul juhitakse see evaporatsioonitiiki, pinnavette või pinnasesse. Soolvee vähendamise puhul on aga eesmärk vett töödelda nii, et alles jääb vaid magevesi ning tahke jääde (sool). Peamised alternatiivsed töötlustehnikad on *Minimal Liquid Discharge* (MLD) ja *Zero Liquid Discharge* (ZLD). (Panagopoulos, 2020)

MLD on veeringlussüsteem, mille eesmärk on taaskasutatada kasutuses olnud vett ning protsessi käigus tekkinud teisi kõrvalprodukte. MLD puhul on tegu veepuhastusprotsessiga, kus 70–95% veest saadakse tagasi ning selle saavutamiseks kasutatakse tavaliselt membraantehnoloogiad, nagu pöördosmoos ja nanofiltratsioon. ZLD veeringlussüsteemi põhimõte on sama, ent taaskasutatakse üle 95% veest ning reeglina põhinevad ZLD süsteemid aurustamise ja kristalliseerimise tehnoloogiatel. Lisaks mõlema strateegia positiivsetele keskkonnamõjudele, on need abiks üleminekule lineaarselt majanduselt ringmajandusele, kus taastatakse veest kättesaadavaid võimalikke ressursse (nt soolasid). (*Minimum Liquid Discharge Opportunities / ForwardOsmosisTech*, 2016)

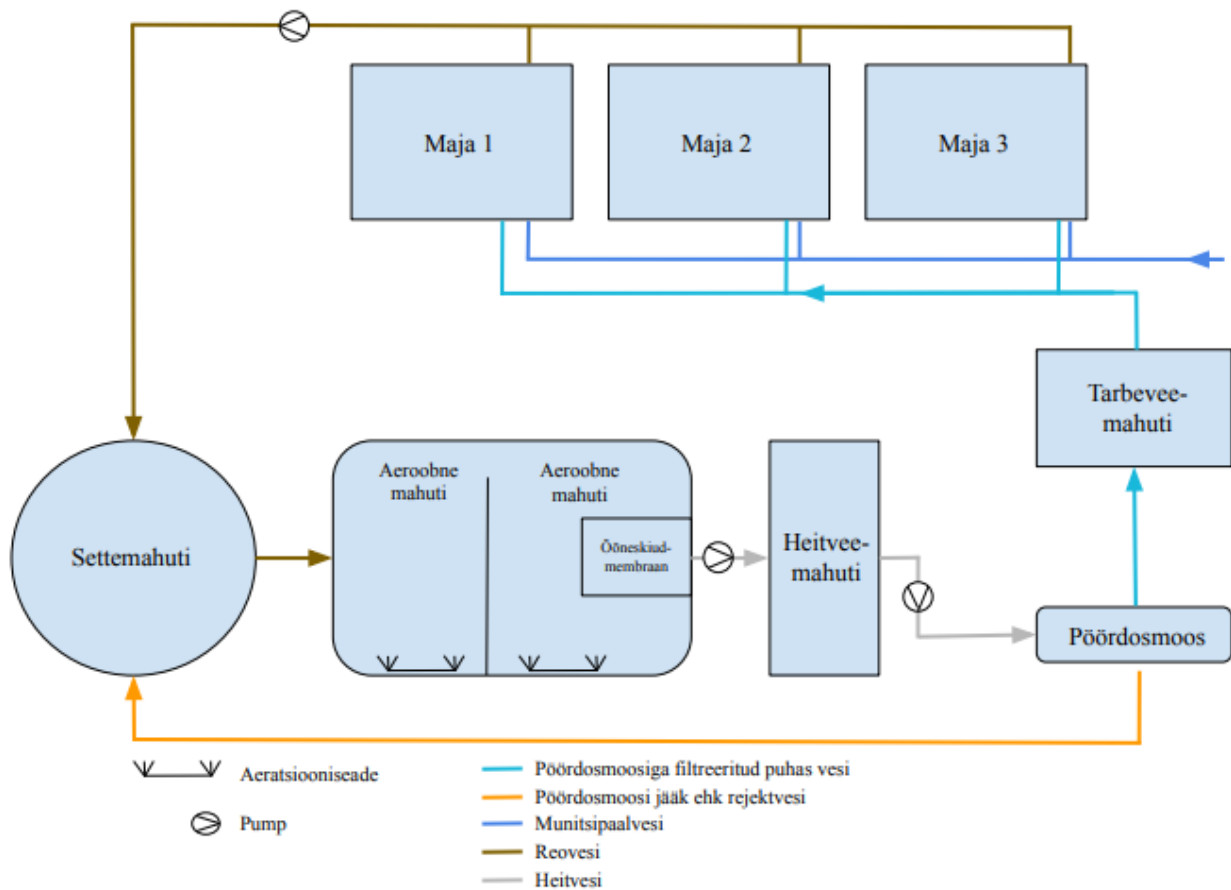
Vaatamata sellele, et ZLD puhul taaskasutatakse vesi uuesti täies ulatuses, siis viimasel ajal on rohkem kandepinda leidnud MLD süsteemid, kuna need on nii rahaliselt kui ka energeetiliselt soodsamad ning samal ajal on nende süsteemide puhul taakastutatud vee osakaal väga kõrge (kuni 95%). Ateena Ülikoolis läbi viidud uuring näitab, et MLD süsteemi energiakulu on keskel läbi kaks korda väiksem kui ZLD oma. (Panagopoulos & Haralambous, 2020)

2. Materjal ja meetodid

Õõneskiud-membraaniga membraanbioreaktori käivitusprotsessi hindamiseks ja opereerimisotsuste langetamiseks tehti veeanalüüse, mis teostati Tartu Ülikooli Keemia Instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli keskkonnaanalüüsi laborites. Uuringud jagunesid ajaliselt kahte perioodi: 2020 suvi (1. katseperiood) ja 2021 talv/kevad (2. katseperiood). Lisaks tehti teisel katseperioodil *in situ* mõõtmisi, et saada paremat aimu biopuhasti toimivusest. Analüüsitulemuste graafiliseks esitamiseks kasutati programmi MS Excel.

2.1. Pilootseadme kirjeldus

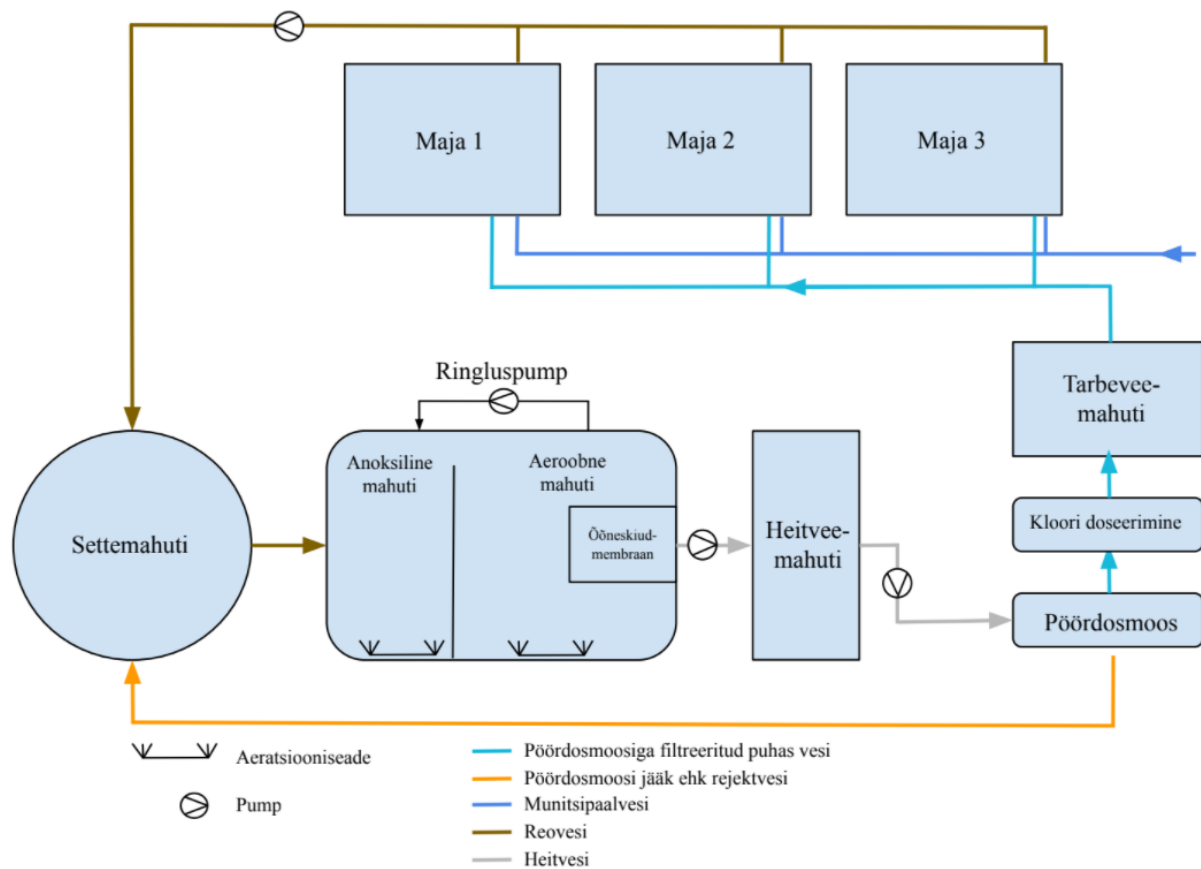
Minimaalse veeheitega veeringlussüsteem rajati Harku alevisse, kuna seal on tootearendusprojekti juhtivate ettevõtete MSM OÜ ja Kodasema OÜ kontorid. 2020. aasta suveks valmis esimene pilootseade, mille põhjal tehtud uuringud jäid 1. katseperioodi. 2020. aasta sügisel ehk katseperioodide vahel ehitati tootearendusmeeskonna poolt pilootseade välitingimustest ümber merekonteinerisse, et tagada puhastis piisav veetemperatuur ja stabiilne ümbritsev keskkond pilootseadme hoolduseks. Teise katseperioodi käigus lisati mõningaid tehnoloogilisi komponente, nagu interneti teel juhitud automaatikasüsteem, ringluspump ja klooridosaat, mille eesmärk oli tõsta puhasti efektiivsust ja parandada tehnilist toimivust. Tehtud muudatused on võrreldavad allolevatel joonistel (vt jooniseid 2-5). Veepuhastustehnoloogia projekteerimisel on arvestatud 50 inimekvivalendi suuruse olmereoveelise reostuskoormuse tekkega. Puhastusprotsess on jaotatud neljaks: mehaaniline puhastus, bioloogiline puhastus, settekäitlus ning puhta vee tootmine. Käesoleva töö katseperioodide jooksul ei tekkinud vajadust settekäitlussüsteemi välja ehitamiseks, kuna reaalne reostuskoormus oli liialt väike, mistõttu jäi aktiivmuda kontsentratsioon vaadeldavatel perioodidel märkimisväärselt alla ülempiiri ehk alla 10 mg/l.



Joonis 2. Pilootsüsteemi lihtsustatud skeem esimese katseperioodi alguses.



Joonis 3. Pilootsüsteem esimesel katseperioodi alguses. (Foto: Kris-Robin Sirge)



Joonis 4. Pilootsüsteemi lihtsustatud skeem teise katseperioodi lõpus.



Joonis 5. Pilootsüsteem teise katseperioodi alguses. (Foto: Kris-Robin Sirge)

Uuritavas pilootseadmes toimub mehaaniline puhastusetapp läbivoolses settemahutis, kus 1 m³ suuruses mahutis toimub suuremate tahkiste sadestumine ning orgaanilisest ainest moodustunud sette anaeroobne lagunemine. Käesoleva töö jaoks võeti reoveeproove settemahutist (vt joonis 2,4), kuna see oli esimene koht, kus torreoveele ligipääs oli.

Bioloogiline puhastusetapp toimub kaheseksioonilises 5 m³ mahutis (vt joonis 2,4). Esimesel katseperioodil sektsioonide vahel hapnikusisalduse erinevus puudus ning biopuhasti eesmärk oli eraldada reoveest ainult orgaanilised süsinikühendeid, sest need moodustavad valdava osa reostusest (*German ATV-DVWK Rules And Standards*, 2000). Aeroobsete mahutite toimivuseks rakendati mõlemas mahutis aereerimistsükleid, kus aeratsiooniseade oli 10 minutit töös ning 10 minutit väljas.

Teisel katseperioodil lisati membraanbioreaktorile ringluspump (vt joonis 4) ning vähendati esimese sektsiooni aereerimist, et võimaldada efektiivset lämmastikuärastust. Aereerimistsükliid muudeti esialgu esimeses mahutis nii, et aeratsiooniseade töötas 30 sekundit ja oli pausil 20 minutit. Aeratsiooniseadme eesmärk oli hoida muda suspendeeritud olekus liigset hapnikku lisamata, et mahuti oleks anoksiline. Mehhaanilist segurit mahutisse ei lisatud, kuna see oleks tulnud rahaliselt kordades kulukam. Lisaks pidi lämmastikuärastuse efektiivseks toimivuseks tegema *in situ* mõõtmiseid, et hoida eesmärgipäraselt esimene mahuti anoksilisena ja teises mahutis hapnikukontsentratsioon 1-3 mg/l vahel, mis on optimaalne lämmastikuärastuseks (Higgins & Kern, 2016).

Ringluspump pandi tööle intervalliga 30 sekundit tunnis, mis arvutuste kohaselt pumpas ringlusesse ligikaudu neljakordse puhasti sissevoolu, mida soovitatakse ka reoveepuhasti dimensioneerimise standardis (*German ATV-DVWK Rules And Standards*, 2000).

Biopuhastist vee eraldamiseks kasutatakse õõneskiud-membraani (vt joonis 2,4), mis töötab vastavalt mahutile paigaldatud tasemeanduritele ning juhib filtreeritud vee hallveemahutisse. Õõneskiud-membraani väljavoolust võeti ühtlasi ka proovid membraanbioreaktori omaduste analüüsiks.

Puhta vee tootmisel kasutatakse pöördosmoosil põhinevat membraantehnoloogiat (vt joonis 2,4) ning veetrassi rõhkude ühtlustamiseks on paigaldatud hüdrofoor. Vee mikrobioloogilise reostuse vältimiseks doseeritakse kloori, mis jääb joogivee piirnormidesse. Ühtlasi tehti puhta vee

mikrobioloogiliste näitajate jälgimiseks mõlemal katseperioodil umbes kahe nädalase intervalliga Eesti Keskkonnauuringute Keskuse poolt analüüse.

2.2. Katseplaan

Esimesel katseperioodil ehk 2020. aasta suvel toimus proovide võtmine ja analüüsimine vahemikus 11.06.2020 kuni 3.09.2020 ning sellel perioodil võeti pilootseadmest punktproove peale mõne tootearendusliku muudatuse tegemist. Esimesel katseperioodil oli biopuhasti eesmärk vähendada süsinikuühendite sisaldust reovees, mistõttu laboratoorsetel analüüsidel peamiselt ka sellega seonduvaid parameetreid mõõdeti. Kuna esimeses etapis tõhustatud lämmastiku- ja fosforiärastust ei toimunud, siis oli eesmärk hinnata lisaks nende kahe elemendi akumulatsioonivast. Fosfori akumulatsioonivast hinnati fosforfosfaadi põhjal, ent lämmastiku akumulatsioonivast hindamisel tehti mõõtmistel süstemaatiline viga. Nimelt mõõdeti kõikidest lämmastikuühenditest vaid ammoniumlämmastikku, mistõttu polnud võimalik saada adekvaatset ülevaadet üldisest lämmastiku kuhjumisest süsteemis.

2021. aasta alguses alanud katseperiood ehk teine katseperiood algas merekonteinerisse paigaldatud puhasti valmimisel ja jäi vahemikku 14.01.2021 – 14.05.2021. Teise katseperioodi käigus võeti proove ja tehti analüüse regulaarselt iga kahe nädala tagant. Laboratoorsetel analüüsidel mõõdeti teises faasis lisaks esimese katseperioodi parameetritele aktiivmuda (MLSS), nitritlämmastikku (NO_2^- -N), nitraatlämmastiku (NO_3^- -N), üldlämmastiku (TN), heljumi kontsentratsiooni ning vee elektrijuhtivust ja üldkaredust. Lisatud parameetrite määramise vajadus tekkis, kuna esimese katseperioodiga võrreldes annab täiendav määramine parema ülevaate üldisest biopuhasti toimivusest, mille põhjal läbimõeldud opereerimisotsuseid langetada. Ühtlasi oli vaja määrata järgmise etapi (pöördosmoosi) õigeks toimimiseks heljumi, elektrijuhtivust ja veekaredust, et vältida *fouling*'ut ja *scaling*'ut. Elektrijuhtivuse ja üldkareduse tulemuste empiiriline hüpotees oli, et mõlemad näitajad ajas alati suurenevad, sest inimeste tekitatud reostusega kui ka süsteemiga ühendatud Tallinna joogivee kaudu peaks süsteemis mineraalide kontsentratsioon suurenema.

Täiendavate mõõtmisvahendite abil oli võimalik teisel katseperioodil teha kohapealseid mõõtmisi, mis andsid parema ülevaate lahustunud hapniku kontsentratsioonist ja pHst. Mõõdetud lahustunud hapniku kontsentratsiooni põhjal oli võimalik muuta aeratsioonitsüklideid, et hoida lahustunud

hapniku kontsentratsioon vahemikus 1-3 mg/l, mis on optimaalne lämmastikuärastuseks (Higgins & Kern, 2016). pH jälgimine oli vajalik, kuna toimiva lämmastikuärastuse puhul püsib see pidevalt neutraalne.

2.3. Analüütilised mõõtmised

Analüüsitavateks parameetriteks olid esimesel katseperioodil BHT, KHT ja $\text{PO}_4\text{-P}$ ning teisel katseperioodil lisaks eelnevale MLSS (aktiivmuda kontsentratsioon), $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{N}_{\text{üld}}$, heljum, pH, elektrijuhtivus ja üldkaredus. Iga parameetri mõõtmiseks kasutatud spetsiifilised meetodid ja standardid on toodud tabelis 1. Mõõtmiseid teostas töö autor Kris-Robin Sirge Tartu Ülikooli Keemia Instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli keskkonnaanalüüsi laborites. Mõlemal perioodil teostati analüüsid 24 tundi pärast punktproovide võtmist.

Tabel 1. Kasutatud määramismetoodikad ja aparatuur.

Parameeter	Meetod/standard	Kasutatud aparatuur
BHT ₇	EVS-EN ISO 6815-1 (lahjendatud proovi puhul) EVS-EN 872:2005 (lahjendamata proovi puhul)	Marvet Junior 200 hapnikuandur
KHT	ISO 6060:1989- dikromaatne oksüdeeritavus	Spektrofotomeeter: Hach Lange DR 2800, Termostaat Hach Lange LT 200
$\text{PO}_4\text{-P}$	Kolorimeetriline määramine molübdaadi ja askorbiinhappega	Spektrofotomeeter: Hach Lange DR 2800
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	USEPA 8038 – Nessleri meetod	Spektrofotomeeter: Hach Lange DR 2800
$\text{NO}_2^-\text{-N}$	SFS 3029 – asovärvaine kolorimeetriline määramine	Spektrofotomeeter: Hach Lange DR 2800
$\text{NO}_3^-\text{-N}$	SFS 5752 – kolorimeetriline määramine naatrium-salitsülaadi ja väävelhappega	Spektrofotomeeter: Hach Lange DR 2800
$\text{N}_{\text{üld}}$	Küvett-test küvetiga LCK 238 määramispiiriga 5-40 mg/l.	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800, Termostaat Hach Lange LT 200.

pH	Potentsiomeetriline määramine	pH meeter: Evikon E6115
Elektrijuhtivus	Elektrokeemiline määramine	Jenway 4320 Conductivity Meter
Karedus	EDTA tiitrimine	Bürett
Heljum	EVS-EN 872:2005	Polüamiidmembraanfiltrid, Kuivatuskapp SNOL 67/350, Analüütiline kaal Scaltec Instruments SBC31
MLSS	Gravimeetriline määramine 105 °C	Kuivatuskapp 105 °C, ultratsentrifuug

2.4. Kohapealsed mõõtmised

Teisel katseperioodil tehti proovide võtmise käigus ka kohapealsed hapniku, temperatuuri ja pH mõõtmised. Antud parameetrite määramiseks oli kasutusel Marvet Junior 200 seade, mis võimaldas lahustunud hapniku sisaldust ja temperatuuri määrata. Lahustunud hapniku sisaldus mõõdeti poole tunni vältel iga viie minuti tagant ning võeti saadud tulemustest keskmine. pH mõõtmiseks kasutati Hach HQ30D seadet ning tulemus võeti ühekordse mõõtmisega.

2.5. Kasutatud valemid ja arvutused

Laboris saadud tulemuste analüüsimiseks kasutati allolevaid valemeid ja arvutuskäike:

- BHT₇ arvutamiseks kasutati valemit 1, kus:
 - C_{O2alg} - proovi hapnikusisaldus enne inkubeerimist;
 - C_{O2lõpp} - proovi hapnikusisaldus pärast inkubeerimist;
 - V_{proov} - heitvee sisaldus (ml) 1 liitris lahjendatud segus

$$BHT_7 = (C_{O2alg} - C_{O2lõpp}) * 1000 / V_{proov} \quad (1)$$

- MLSS arvutamiseks kasutati valemit 2, kus:
 - muda kuivaine sisaldus (g/l);
 - m - kuivanud muda kaal (g);
 - V - proovi ruumala (ml),

$$MLSS = m \cdot 1000 / V \quad (2)$$

- Heljumi (HA) arvutamiseks kasutati valemit 3, kus:
 - M_1 - filterpaberi kaal (mg)
 - M_2 - filterpaberi ja sellel oleva hõljuvaine kaal (mg)
 - V - filtreerimiseks võetud proovi kogus (ml)

$$HA = (M_2 - M_1) \cdot 1000 / V \quad (3)$$

- Üldkareduse arvutamiseks kasutati valemit 4, kus:
 - C_{EDTA} - EDTA lahuse kontsentratsioon (mol/dm^3)
 - V_{EDTA} - tiitrimisel kulunud EDTA lahuse ruumala
 - V_{proov} - tiitrimiseks võetud proovi ruumala

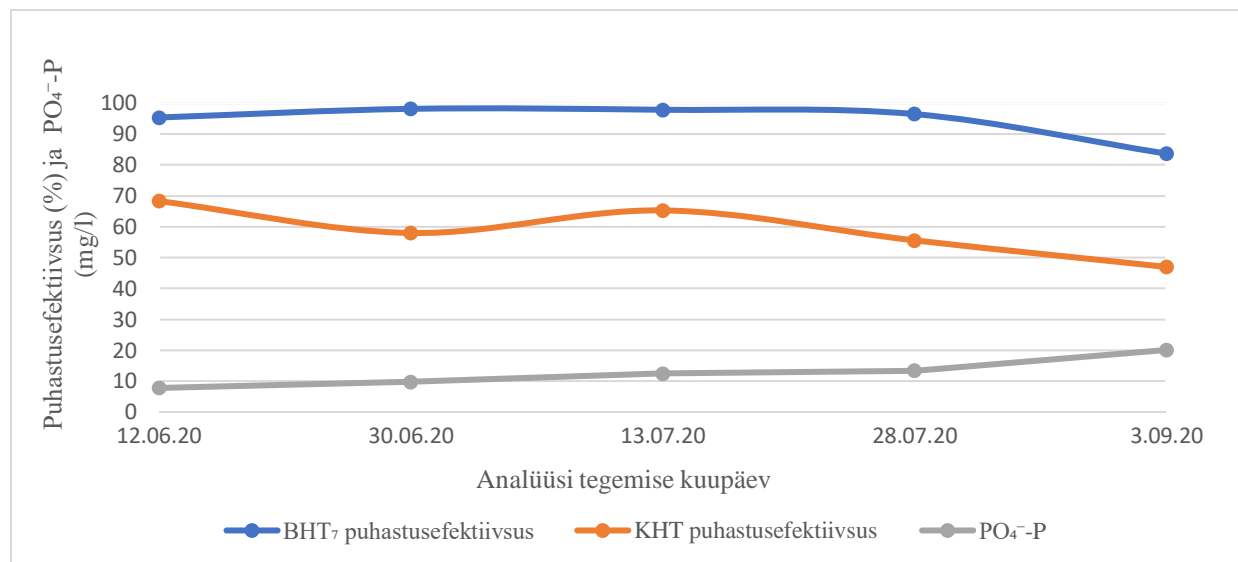
$$\text{Üldkaredus} = C_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 1000 / V_{\text{proov}} \quad (4)$$

3. Tulemused ja arutelu

3.1. Esimene katseperiood

Esimese katseperioodi alguses oli membraanbioreaktori eesmärk vähendada ainult süsinikuühendite sisaldust reovees, mistõttu laboratoorsetel analüüsidel peamiselt ka sellega seonduvaid parameetreid uuriti. Lisaks uuriti fosfori potentsiaalset akumulerevust fosforfosfaadi kaudu, kuna selle ärastust ei toimunud. Lämmastiku akumulerevuse hindamisel tehti mõõtmistel süstemaatiline viga, sest mõõdeti kõikidest lämmastikuühenditest vaid ammooniumlämmastikku, mistõttu polnud võimalik saada adekvaatset ülevaadet üldisest lämmastiku kuhjumisest süsteemis. Analüüside tulemused on toodud välja lisa 1 ja joonisel 6.

3.1.2. Analüütilised tulemused ja järeldused



Joonis 6. KHT, BHT₇ puhastusefektiivsus ja PO₄⁻-P kontsentratsioon esimesel katseperioodil.

Laborianalüüsides on näha, et KHT ärastusefektiivsus piirdub siin vaid 68 protsendiga (vt joonis 6), mis võrdlemisi väikese KHT sisalduse juures (~300 mg/l) pole soovitud eesmärk. Katse algusfaasis välja, et puhasti algsed rajajad lisasid aktiivmuda asemel biomassi inokuleerimiseks kompostikäivitajat. Kõnealune vedelik tõenäoliselt ei tõstnud puhasti bioloogilist aktiivsusust, kuid juulikuu algul lisati biopuhastisse 200 liitrit aktiivmuda, mis aitas mõnevõrra süsinikuärastusele kaasa, kuna KHT puhastusefektiivsus seetõttu tõusis 7-8% (vt joonis 6). Väikese ja ebahütlase reostuskoormuse ning üledimensioneeritud puhasti tõttu aga aktiivmuda kontsentratsioon suve jooksul taas langes, mis kajastus ka puhasti BHT ja KHT ärastusefektiivsuses.

Kolmanada parameetri ehk PO₄⁻-P määramisel uuriti fosfori akumulereeruvust süsteemis, kuna antud puhastis fosforiärastust ei kasutata. Saadud tulemustest saab järeldada, et süsteemis tõusis vaadeldaval perioodil fosfaadi kontsentratsioon 3 korda (vt joonis 6), mis on märk akumulereeruvusest. Fosfaatioonide kontsentratsioon oleks saanud langeda ilma fosforiärastuseta ka aktiivmuda eemaldamisel või mahutite ülevoolu kaudu. Aktiivmuda eemaldamis oleks fosfori kontsentratsioon langenud, kuna bakterite üks koostiselement on fosfor (Metcalf et al., 1991), kuid väikese aktiivmuda kontsentratsiooni tõttu sellel katseperioodil liigmuda eraldamist süsteemis ei

toimunud. Samuti ei esinenud süsteemist mahutite kaudu ülevoolu, mis oleks olnud teine variant kontsentratsiooni vähenemisel.

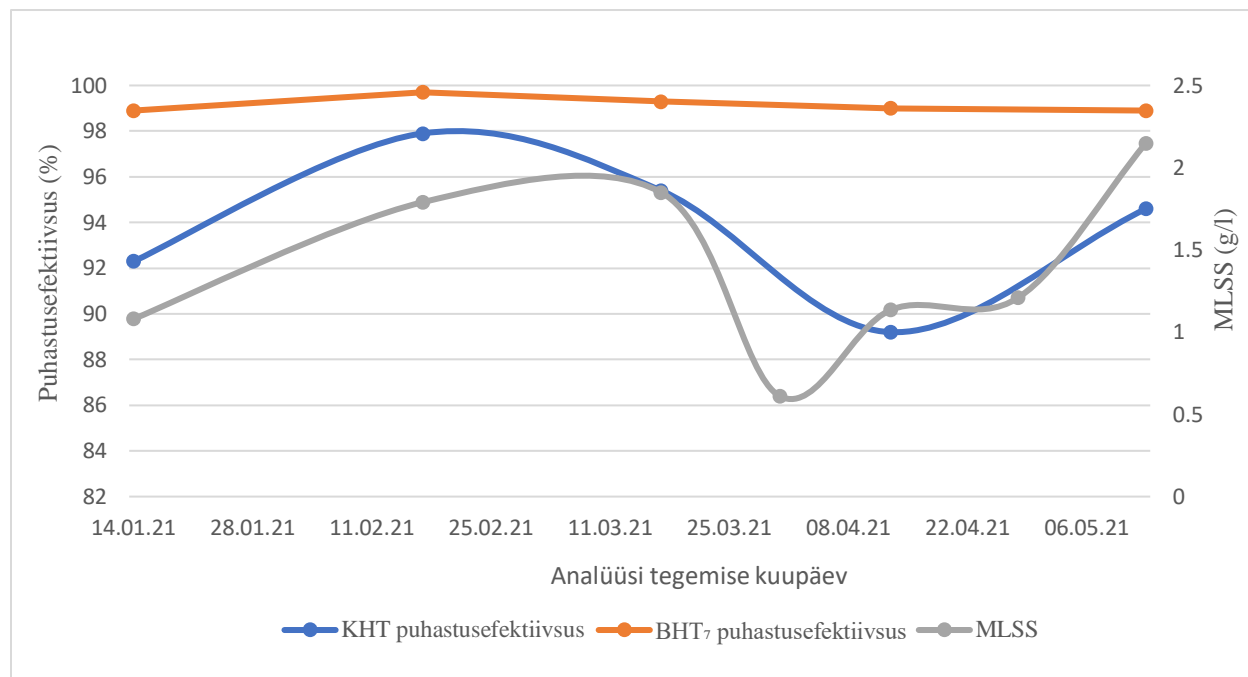
3.2 Teine katseperiood

Teiseks katseperioodiks ehitati pilootseade ümber välitingimustest sisetingsimustesse (vt joonis 5), et vältida puhasti läbikülmumist ning pakkuda mugavamaid opereerimistingimusi talvisel ajal. Sellel katseperioodil keskenduti bioloogilise puhastuse stabiilse töö saavutamisele ja efektiivsuste tõstmisele, eeskätt lämmastikuärastuse osas. Lämmastikuärastus lisati, kuna sellega on võimalik vähendada lahustunud osakeste osakaalu pöördosmoosi juhitavas vees, mis on otstarbekas pöördosmoosi tootlikkuse ja kestlikkuse suurendamisel. Efektive lämmastikuärastuse toimivuseks lisati teiseks katseperioodiks süsteemile ringluspump ning esimene mahuti bioloogilises puhastuses muudeti anoksiliseks (vt joonis 4), et saaks toimuda denitrifikatsioon, mille kaudu saab lämmastik atmosfääri eralduda (*Biological Nutrient Removal (BNR) Operation in Wastewater Treatment Plants*, 2006).

Ühtlasi oli teada, et esimesel katseperioodil märgati fosforfosfaadi kontsentreerumist süsteemis, kuid selle jaoks uude süsteemi fosforiärastust ei lisatud, vaid esialgu arvati, et piisab liigmuda eraldamisega kaasnevast fosforühendite eemaldamisest. Fosforiärastuse mittelisamise poolt oli ka veel fakt, et kemikaaliga fosforit sadestades võib tekkida süsteemi rohkem lahustunud osakesi, mis ei ole sobiv pöördosmoosi toimimisele.

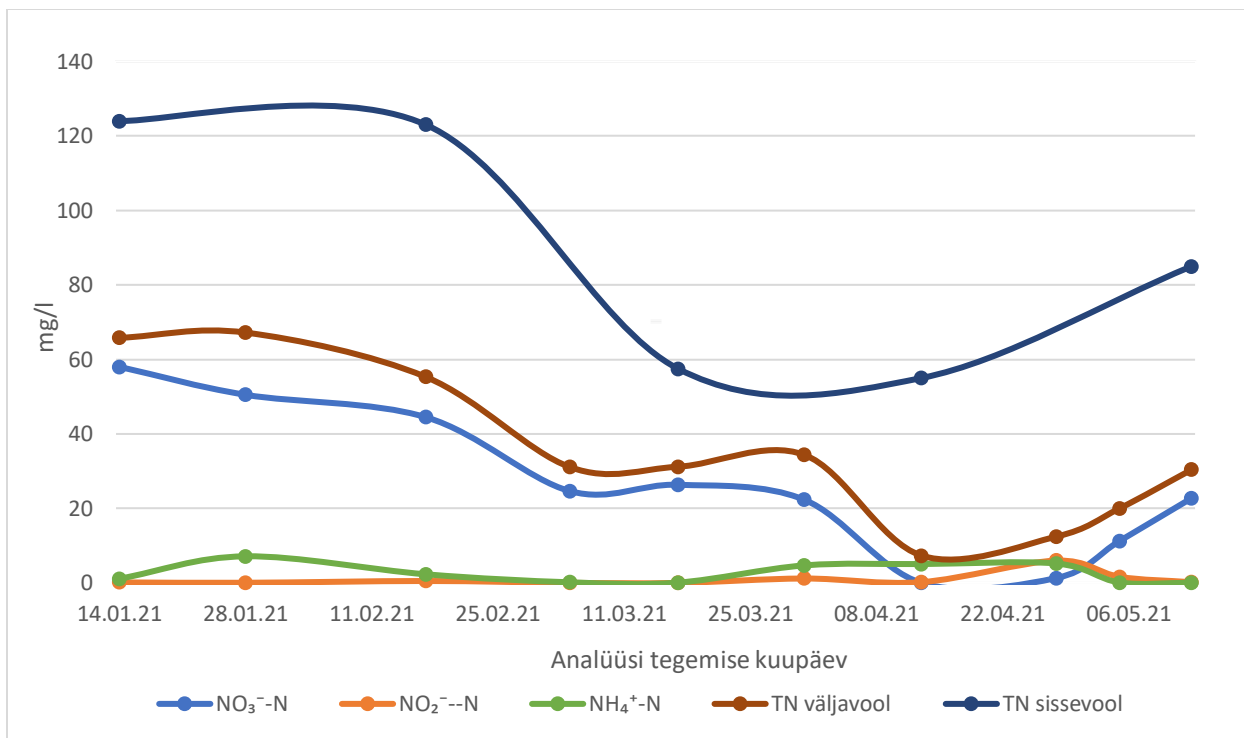
Laborianalüüside ja muude mõõtmiste eesmärk oli anda tagasisidet automaatika seadistustele ja üldiselt hinnangut seadmete toimivuse osas. Lämmastikuärastust ja süsinikuärastust kirjeldavate parameetrite kõrval oli tähtsal kohal ka elektrijuhtivuse, heljumi, kareduse ja fosforfosfaadi mõõtmine. Elektrijuhtivust ja heljumit määrati, kuna selle järgi saab hinnata, kui suur koormus langeb pöördosmoosi membraanile. Kareduse ja fosfaadi määramise eesmärk oli hinnata akumulatsioon süsteemist, kuna need kaks komponenti saavad süsteemist väljuda antud seadmes vaid mahutite ülevoolu või liigmuda kaudu. Teise katseperioodi jooksul analüüsitud proovide tulemused on toodud lisa 2 ja joonistel 7-10.

3.2.1 Analüütilised tulemused ja järeldused

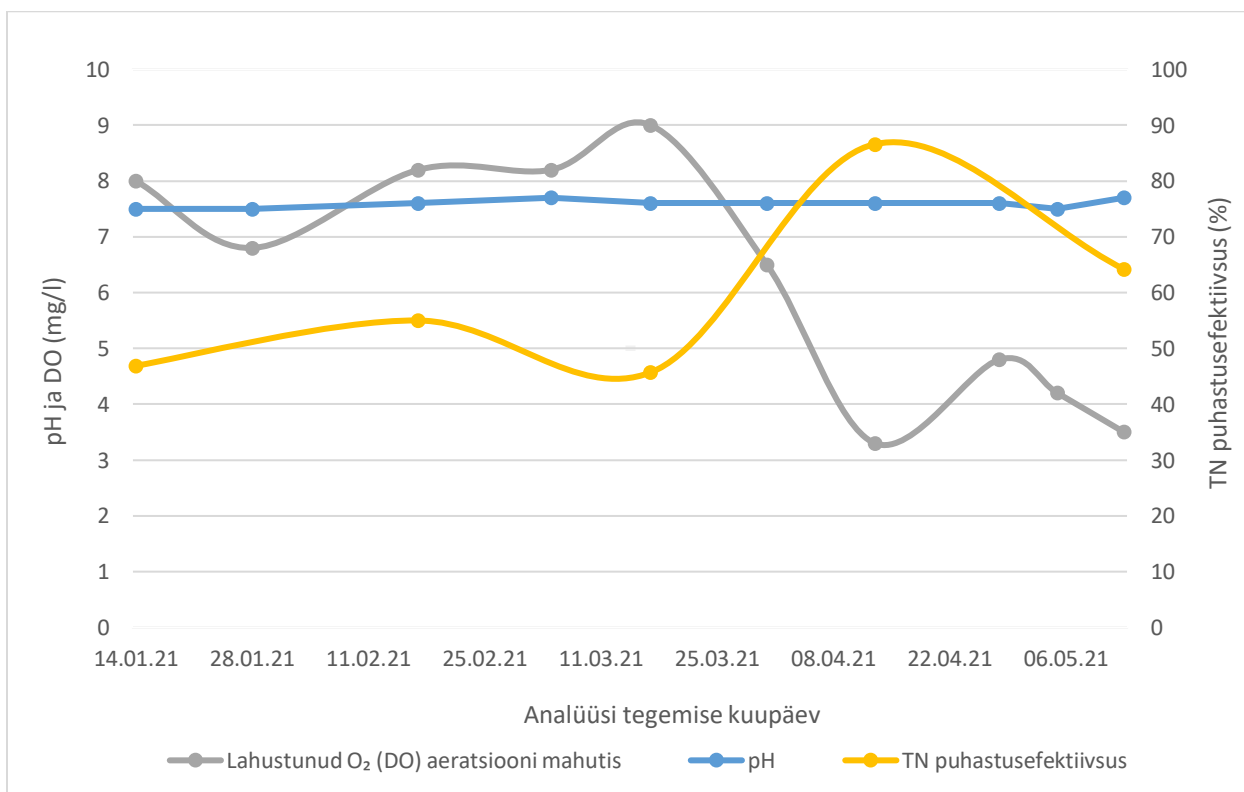


Joonis 7. KHT ja BHT₇ puhastusefektiivsus ning MLSS kontsentratsioon teisel katseperioodil.

Teisel katseperioodil olid BHT ja KHT ärastusefektiivsused üsna stabiilsed ning märkimisväärselt paremad, kui esimesel katseperioodil, kus KHT puhastusefektiivsused jäid 60% ümbrusesse (vt joonis 6). KHT puhastusefektiivsus tõusis veebruarikuuks tänu sellele, et teise katseperioodi algul lisatud 1 m³ aktiivmuda oli hakanud kasvama ning bakterimassi tekkis juurde, mis kajastus ka MLSS ehk aktiivmuda kontsentratsiooni suurenemises (vt joonis 7). COVID-19 piirangutest tulenevalt vähenes kontoris käivate inimeste arv märtsikuus märkimisväärselt, mille tagajärjel ei olnud ka puhasti reostuskoormus niivõrd suur. Selle mõju tõttu vähenes ka MLSS väärtus ning KHT ärastusefektiivsus. Aprilli- ja maikuu jooksul piirangute leevendes kontorist töötavate inimeste arv suurenes ning puhasti hakkas süsinikühendite ärastuse osas taas paremini tööle (vt joonis 7).



Joonis 8. Lämmastikuärastust kirjeldavad analüüside tulemused teisel katseperioodil.



Joonis 9. Bioloogilist puhastust kirjeldavate mõõtmiste tulemused teisel katseperioodil.

Lämmastikuärastuse efektiivsus teise katseperioodi keskpaigani polnud eesmärgile vastav, kuna ärastusefektiivsus jäi 80-90 protsendi asemel 50 protsendi juurde (vt joonis 9). Selle põhjuseks oli kõrge lahustunud hapnikusisaldus bioloogilise puhasti aeratsiooni osas (vt joonis 9), mille optimaalne sisaldus jääb 1-3 mg/l juurde (Higgins & Kern, 2016). Selle tõttu jõudis ringluspumba kaudu hapnikurikas vesi anoksilisse mahutisse, mis vähendas oluliselt denitrifikatsiooni toimimist, mille tagajärjel langes üldine lämmastikuärastuse efektiivsus. Denitrifikatsiooni mittetoimimine kajastub joonisel 8, kus on näha, et antud katseperioodi esimestel mõõtmistel oli nitraatlämmastiku kontsentratsioon kõrge.

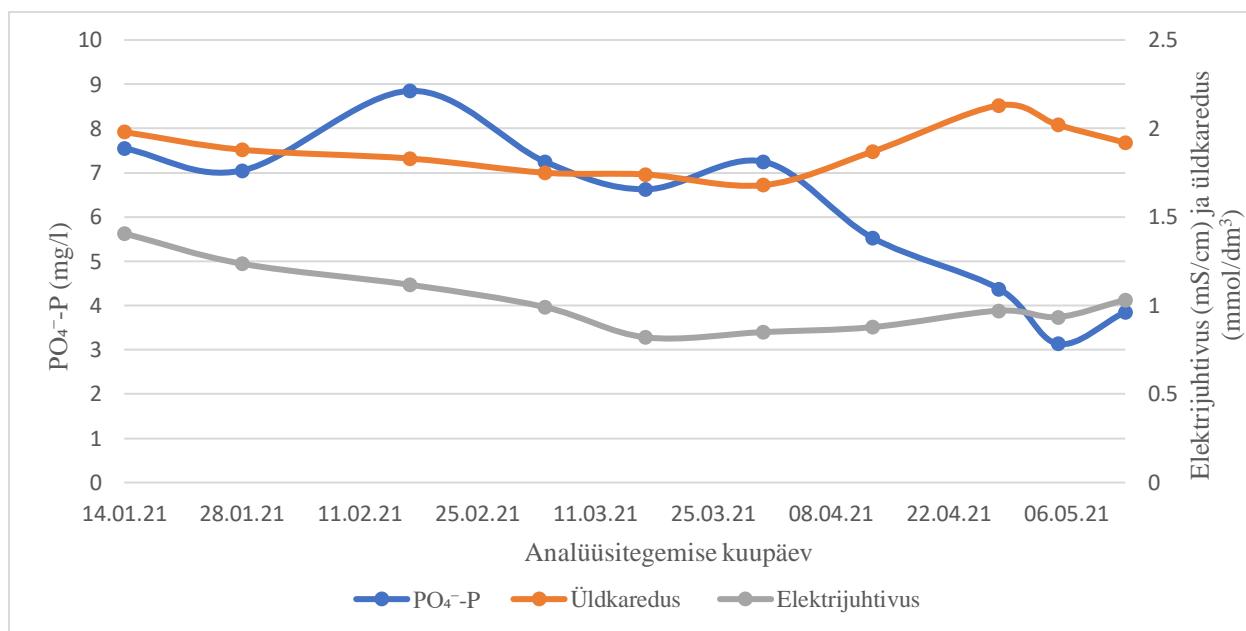
Peamine viis lämmastikuärastuse korrigeerimiseks oli lahustunud hapniku kontsentratsiooni muutmine aeratsioonimahutis, mida sai juhtida läbi automaatika aeratsiooniseadme ajalisi intervalle muutes ning vähesel määral ka ringluspumba tööaega vähendades. Ajaliste intervallidega stabiilse tulemuse saamine osutus keerukaks, sest vajaliku hapniku sisalduse saamiseks tulid intervallid nii pikad, et muda jõudis selle aja jooksul põhja settida. Probleemi lahendamiseks lisati seadmele aprilli alguses sagedusmuundur, mis võimaldas puhuri jõudlust vähendada. Tänu sellele sai puhurit pikemat aega töös hoida ilma, et aktiivmuda põhja settiks ja lahustunud hapniku kontsentratsioon liialt tõuseks.

Aprilli algul, mil sagedusmuunduri oli kaks nädalat töös olnud, saadi 14. aprilli proovivõtmisteks head tingimused, kus aktiivmuda oli mahutis segunenud ning hapniku kontsentratsioon võrdlemisi madal. Nendes laborianalüüsides kajastusid siiani kõige paremad lämmastikuärastust kirjeldavad tulemused, sest lämmastikuärastus tõusis üle 85% (vt joonis 9).

Aprillikuu lõpus tuli ilmsiks, et sagedusmuunduril töötav nõrgema võimsusega aeratsiooni- ja segamissüsteem ei ole piisav, et aktiivmuda pidevalt suspendeeritud olekus hoida. 28. aprillil tehtud opereerimise käigus tuli välja, et kogu aktiivmuda oli settinud mahuti põhja ning aeratsiooniseade ei suutnud seda suspendeeritud olekusse viia. See kajastus ka laboritulemustes, kus tuli välja, et nitritlämmastiku kontsentratsioon oli oluliselt tõusnud, mis viitab ebaefektiivsele lämmastikuärastusele (vt joonis 8). Probleemi lahenduseks kirjutati automaatikasüsteemi käsk, kus sagedusmuunduril töötav segunemine toimub teatud intervallide järel täisvõimsusel, et aktiivmuda suspendeeritud olekus hoida ilma, et hapnikukontsentratsioon liigselt tõuseks.

Viimastel kohapealsetel mõõtmistel sai kinnitust automaatikasse lisatud uue käsu toimivus, sest aktiivmuda oli tänu sellele pidevalt suspendeeritud olekus. Samuti oli langenud oluliselt

nitritlämmastiku sisaldus, mis andis märku, et liigset aereerimist ei toimunud ja puhasti oli naasnud efektiivsesse olekusse. Viimastel laborianalüüsidel saadud madalam lämmastikuärastuse efektiivsus põhjuseks on vähenenud puhastatava vee viibeag biopuhastis, sest reostuskoormus oluliselt suurenes, kuna inimesed hakkasid pandeemia piirangute leevendes päeva pealt rohkem kontorites tööl käima. Ühtlasi oli lahustunud hapniku sisaldus veel mõnevõrra kõrge, mis tuleks viia veel alla poole, et ärastusefektiivsus maksimumini tõsta. Lisaks jäi vaadeldaval katserperioodil pH stabiilseks, mis on märk, et lämmastikuärastuses toimus nitrifikatsioon ja denitrifikatsioon ligikaudu võrdselt.



Joonis 10. PO₄-P, üldkaredus ja elektrijuhtivus teisel katseperioodil.

Nagu mainitud, siis elektrijuhtivust ja heljumi hinnati, kuna selle järgi saab järeldada, kui suur koormus langeb pöördosmoosi membraanile ja kuidas see ajas muutub. Üldkareduse ja fosforfosfaadi mõõtmiste eesmärk oli hinnata akumulatsioon, kuna need kaks komponenti said süsteemis väheneda ainult kahel viisil. Esimene võimalus on mõlemal komponendil väljuda süsteemist mahutite ülevoolu kaudu, kui tekib süsteemi vedelikubilansi muudatus. Vedelikubilansi muudatus võib tekkida, kuna süsteemiga on ühendatud Tallinna joogivesi ning lisaks sellele toovad inimesed paramatult süsteemi vedelikku juurde. Üldkaredus võib väheneda, kui karbonaatne karedus süsteemi pindadele katlakivina välja sadeneb (Evelyn & others, 2001). Kolmas variant oleks olnud akumulatsioonipotentiaaliga näitajate vähenemine liigmuda kaudu, ent käesoleva töö katseperioodide jooksul liigmuda eraldamist ei toimunud, kuna reostuskoormus oli liialt väike.

Joonis 10 põhjal on näha, et jaanuarist märtsini toimus vee elektrijuhtivuse kui ka üldkareduse langemine. Kuna süsteemi on ühildatud ka Tallinna joogvesi, siis empiirilise hüpoteesi kohaselt oli ootus, et mõlemad näitajad ajas alati suurenevad. Loogilise järeldusena saab öelda, et karbonaatset karedust põhjustavad kaltsium- ja magneesiumiühendid sadestusid katlakivina süsteemi pindadele või väljusid süsteemist ülevoolu kaudu. Alates aprillikuust hakkasid tõusma mõlemad näitajad, mis oli hüpoteesile vastav. Kuigi maikuus oli näha jälle kareduse langemist (vt joonis 10), siis lõplike järelduste tegemiseks on vaja rohkem andmeid. Analüüsitava perioodi jooksul on olnud elektrijuhtivuse näitaja märgatavalt alla tootja ette antud ülempiiri (2 mS/cm). Lisaks on lisas 2 välja toodud heljumi näitajad, mis jäid tervel vaadeldaval katseperioodil alla määramispiiri, mis on hea pöördosmoosi tootlikkust ja kestlikkust silmas pidades.

Fosforfosfaadi kontsentratsioon on mõningate kõikumistega üldprintsiihis vähenenud (vt joonis 10). Esialgse hüpoteesi kohaselt oli oodata ka selle komponendi akumulereeruvust, nagu toimus see esimesel katseperioodil. Teisel katseperioodil oli eesmärk eemaldada fosfor süsteemist aktiivmuda eraldades, ent seda väikese aktiivmuda kontsentratsiooni tõttu ei tehtud. Fosforiühendite kõige tõenäolisem tee süsteemist välja oli ülevoolu kaudu, kuna erinevalt esimest katseperioodist teisel katseperioodil ülevool korduvalt esines.

Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti Harku vallas asuva MLD pilootseadme membraanbioreaktori käivitamist kahel erineval katseperioodil. Protsessi hindamiseks, opereerimisotsuste langetamiseks ja tootearenduslike ettepanekute tegemiseks teostati töö autori poolt veeanalüüse Tartu Ülikooli Keemia Instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli keskkonnaanalüüsi laborites. Lisaks tehti teisel katseperioodil *in situ* mõõtmiseid, et saada täpsemat ülevaadet biopuhasti toimivusest.

Esimesel katseperioodil, mis toimus 2020. aasta suvekuudel, oli membraanbioreaktori eesmärk eemaldada reoveest ainult orgaanilised süsinikühendid, kuna need moodustavad enamuse reostusest. Katseperioodi algul tuli välja, et süsteemi algsed rajajad lisasid aktiivmuda asemel biomassi inokuleerimiseks kompostikäivitajat, mis ei andnud head tulemust süsinikühendite ärastuse osas (vt joonis 6). Probleemi lahendamiseks toodi membraanbioreaktorisse sisse aktiivmuda. Lisaks leiti, et esimesel katseperioodil suurenes fosfaatioonide kontsentratsioon 3 korda, mis on märk fosfori akumulerevusest süsteemis (vt joonis 6).

2020. aasta sügisel ehitati MLD süsteemi veepuhastuse osa välistingimustest sisetimingimustesse. Lisaks ümberehitustele lisati membraanbioreaktorile lämmastikuärastus ning kogu süsteemile detailne automaatikasüsteem, et tõsta puhasti efektiivsust ja töökindlust. Peale ümberehitusi alanud katseperioodil uuriti laboris lisaks süsinikühendite ärastust kirjeldavatele näitajatele lämmastikuärastust kirjeldavaid parameetreid. Peale selle mõõdeti heljumit ja elektrijuhtivust, kuna nende näitajate jälgimine on tähtis süsteemi järgmise etapi, pöördosmoosi, efektiivseks toimiseks. Täiendavalt uuriti fosfori ja veekareduse akumulerevust, kuna need kaks näitajat võivad kujuda taolises kinnises süsteemis.

Süsinikuärastuse efektiivsus tõusis teisel katseperioodil oluliselt võrreldes esimese katseperioodiga ning ärastusefektiivsus vastas soovitud eesmärgile (>90%). Lämmastikuärastuse efektiivsus teise katseperioodi esimesel poolel aga ei vastanud soovitud eesmärkidele, kuna membraanbioreaktori aeratsiooni osas oli liialt kõrge lahustunud hapniku sisaldus (vt joonis 9), mis takistas lämmastikuärastuse ühe etapi – denitrifikatsiooni toimimist. Katseperioodi teisel poolel lisati aeratsiooniseadmetele sagedusmuundur, millega viidi lahustunud hapniku kontsentratsioon alla, mis parandas oluliselt lämmastikuärastuse efektiivsust. Sagedusmuunduri

probleemiks kujunes see, et puhurid ei suutnud madalamal võimsusel aktiivmuda suspendeeritud olekus hoida, mille tulemusel näitajad taas halvenesid. Probleemi lahendamiseks lisati automaatikasüsteemi käsk, mis aitas muda suspendeeritud olekus hoida.

Elektrijuhtivus ja üldkareduse uurimisel tuli välja, et nende kontsentratsioon süsteemis enamus aega teisest katseperioodist langes, mis oli empiirilisele hüpoteesile vastupidine. Ühtlasi ei märatud teisel katseperioodil esimesele katseperioodile sarnast fosfori akumulereeruvust süsteemis. Nende anomaaliate põhjuseks on tõenäoliselt vedelikubilansi muutusest tekkinud mahutite ülevool, mille kaudu fosfori ja üldkareduse kontsentratsioon sai väheneda. Üldkareduse puhul võis karbonaatne karedus ka mahutite pindadele settida. Heljumi näitajad jäid tervel vaadeldaval katseperioodil alla määramispiiri, mis on hea pöördosmoosi tootlikkust ja kestlikkust silmas pidades.

Üldiselt muutus membraanbioreaktori tegevus teise katseperioodi lõpuks stabiilseks nii süsinik- kui ka lämmastikühendite ärastuse osas, mis oli ühtlasi käivitusprotsessi soovitud eesmärk. Teiste näitajate akumulereeruvuse hindamiseks on vaja teha täiendvaid mõõtmiseid, et saada ammendav ülevaade.

Summary

In this bachelor's thesis, the start-up of the membrane bioreactor of the MLD pilot plant in Harku municipality was studied in two different experimental periods. In order to evaluate the process, make operating decisions and make product development proposals, the author performed water analyzes in the environmental analysis laboratories of the Chair of Colloid and Environmental Chemistry of the Institute of Chemistry, University of Tartu. In addition, *in situ* measurements were made during the second test period to obtain a more accurate picture of the performance of the bioreactor.

In the first test period, which took place in the summer months of 2020, the membrane bioreactor aimed to remove only organic carbon compounds from the wastewater, as they form for the majority of the total pollution. At the beginning of the experimental period, it turned out that the original founders of the system added a compost booster to inoculate biomass instead of activated sludge, which gave unpurposeful results in terms of carbon sequestration (see Figure 6). To solve the problem, activated sludge was brought into the membrane bioreactor. In addition, it was found that the concentration of phosphate ions increased 3 times during the first experimental period, which is a sign of phosphorus accumulation in the system (see Figure 6).

In the autumn of 2020, the water treatment of the MLD system was built from the outdoor to the indoor. In addition to the transformation, nitrogen removal was added to the membrane bioreactor and a detailed automation system was added to the entire system to increase the efficiency of pollution treatment. During the second experimental period, more parameters were measured to evaluate carbon and nitrogen removal better. In addition, suspended solids and electrical conductivity were measured, as the study of these parameters is important for the efficient operation of the next stage of the system, which is reverse osmosis. The accumulation of phosphorus and water hardness in the system was also investigated, as these two parameters can accumulate in such closed system.

The efficiency of carbon removal increased significantly in the second experimental period compared to the first experimental period, and the removal efficiency met the desired targeted (>90%). However, the efficiency of nitrogen removal in the first half of the second experimental period did not meet the desired objectives, as the aeration of the membrane bioreactor had too high

dissolved oxygen concentration (see Figure 9), which obstructed one stage of nitrogen removal. In the second half of the test period, a frequency inverter was added to the aeration devices to reduce the dissolved oxygen concentration, which significantly improved the nitrogen removal efficiency. The problem with the frequency inverter was that the blowers could not keep the activated sludge in a suspended state at a lower power, which resulted in lower removal efficiencies. To solve the problem, an automation system command was added to help keep the sludge suspended.

Study of the electrical conductivity and overall hardness revealed that their concentration in the system decreased most of the time from the second experimental period, which was contrary to the empirical hypothesis. Also, no phosphorus accumulation in the system was found in the second test period as it was in the first test period. These anomalies are probably caused by the overflow of the tanks due to the change in the liquid balance, through which the concentration of phosphorus and total hardness could be reduced. In the case of total hardness, the carbonate hardness could also settle on the surfaces of the tanks. The suspended solids remained below the limit of quantification throughout the test period, which is good in terms of reverse osmosis flow rate and durability.

In general, the operation of the membrane bioreactor became stable by the end of the second test period in terms of the removal of both carbon and nitrogen compounds, which was also the desired goal of the start-up process. In order to assess the accumulation of other indicators, additional measurements are needed to obtain a comprehensive overview.

Kasutatud kirjandus

- Amin, M. M., Afsharmanesh, S., Izanloo, H., & Ebrahimi, H. (2016). Municipal Wastewater Treatment Using a Hollow Fiber Membrane Bioreactor. *Journal of Safety, Environment, and Health Research*, 1(1), 27–30.
- Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants.* (2006). McGraw-Hill.
- Cao, J.-H., Zhu, B.-K., Lu, H., & Xu, Y.-Y. (2005). Study on polypropylene hollow fiber based recirculated membrane bioreactor for treatment of municipal wastewater. *Desalination*, 183(1–3), 431–438.
- Council, N. R. & others. (1995). *Nitrate and nitrite in drinking water*. National Academies Press.
- Dedkov, Y. M., Elizarova, O., & Kel'ina, S. Y. (2000). Dichromate method for the determination of chemical oxygen demand. *Journal of Analytical Chemistry*, 55(8), 777–781.
- EnDic2004.* (2005). <https://mot.kielikone.fi/mot/indic/netmot.exe?UI=ened>
- Evelyn, F. W. T. J. R. & others. (2001). *Calcium carbonate: From the Cretaceous period into the 21st century*. Springer Science & Business Media.
- Feng, C., Khulbe, K., Matsuura, T., & Ismail, A. (2013). Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications. *Separation and Purification Technology*, 111, 43–71.
- Gerba, C. P., & Pepper, I. L. (2009). Wastewater treatment and Biosolids Reuse. *Environmental Microbiology*, 503–530. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-370519-8.00024-9>
- German ATV-DVWK Rules And Standards: Standard ATV-DVWK-A 131E - Dimensioning of Single-Stage Activated Sludge Plants.* (2000). ATV-DVWK.

- Grady Jr, C. L., Daigger, G. T., Love, N. G., & Filipe, C. D. (2011). *Biological wastewater treatment*. CRC press. <file:///C:/Users/krisr/Downloads/Biological-Wastewater-Treatment-2nd-Edition.pdf>
- Higgins, W., & Kern, J. (2016). *Too Much Air? Understanding the Critical Role of Aeration Systems*.
https://www.tpomag.com/editorial/2016/03/too_much_air_understanding_the_critical_role_of_aeration_systems
- Jørgensen, S. E., & Fath, B. D. (Eds.). (2008). *Encyclopedia of ecology* (1st ed). Elsevier.
- Lemmiksoo, V., Tenno, T., & Tamm, A. (2015). *Regionaalsete reoveesete käitlemise lahenduste väljatöötamine ja jäätmete lakkamise kriteeriumite väljatöötamine reoveesete kohta, III osa aruannne*. Eesti Keskkonnaministeerium, SA Keskkonnainvesteeringute Keskus, OÜ Aqua Consult Baltic. https://www.envir.ee/sites/default/files/iii_osa.pdf
- Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (1991). *Wastewater engineering: Treatment, disposal, and reuse* (Vol. 4). McGraw-Hill New York.
- Minimum Liquid Discharge opportunities | ForwardOsmosisTech*. (2016, August 30).
<https://www.forwardosmosistech.com/is-mld-the-new-zld-for-forward-osmosis-technologies/>
- Panagopoulos, A. (2020). Process simulation and techno-economic assessment of a zero liquid discharge/multi-effect desalination/thermal vapor compression (ZLD/MED/TVC) system. *International Journal of Energy Research*, 44(1), 473–495.
- Panagopoulos, A., & Haralambous, K.-J. (2020). Minimal Liquid Discharge (MLD) and Zero Liquid Discharge (ZLD) strategies for wastewater management and resource recovery–

- Analysis, challenges and prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104418, 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104418>
- Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems*. (2004). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Wastewater Management. <https://www3.epa.gov/npdes/pubs/primer.pdf>
- Puretec Industrial Water / What is Reverse Osmosis?* (n.d.). Puretec Industrial Water. Retrieved May 7, 2021, from <https://puretecwater.com/reverse-osmosis/what-is-reverse-osmosis#fouling>
- Ramdhani, N., Kumari, S., & Bux, F. (2013). Distribution of nitrosomonas-related ammonia-oxidizing bacteria and nitrobacter-related nitrite-oxidizing bacteria in two full-scale biological nutrient removal plants. *Water Environment Research*, 85(4), 374–381.
- Reverse Osmosis explained and usage*. (n.d.). Ecologix Environmental Systems. <https://www.ecologixsystems.com/library-reverse-osmosis/>
- Rusydi, A. F. (2018). Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: A review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 118, 012019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/118/1/012019>
- Tchobanoglous, G., Burton, F., & Stensel, H. D. (2003). Wastewater engineering: Treatment and reuse. *American Water Works Association. Journal*, 95(5), 201.
- Total Nitrogen in Wastewater*. (n.d.). CHEMSCAN. Retrieved May 8, 2021, from <https://www.chemscan.com/total-nitrogen-in-wastewater.html>
- Tuser, C. (2020, September 1). *What is Wastewater?* Water & Wastes Digest. <https://www.wwdmag.com/wastewater-treatment/what-wastewater>

UN-Water, U. (2020). *United Nations World Water Development Report 2020: Water and Climate Change*. UNESCO: Paris, France.

Wastewater Treatment Water Use. (2018). https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/wastewater-treatment-water-use?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects

Zhang, B., Xu, X., & Zhu, L. (2018). Activated sludge bacterial communities of typical wastewater treatment plants: Distinct genera identification and metabolic potential differential analysis. *AMB Express*, 8(1), 184. <https://doi.org/10.1186/s13568-018-0714-0>

Lisa 1. Esimese katseperioodi analüütilised tulemused.

Parameeter	Ühik	12.06.20	30.06.20	13.07.20	28.07.20	3.09.20
Biopuhasti sissevool						
KHT	mgO ₂ /l	385	293	329	243	215
BHT ₇	mgO ₂ /l	206.7	135.3	145.7	120.1	110.4
PO ₄ ⁻ -P	mg/l	7.8	9.8	12.5	13.4	20.1
Biopuhasti väljavool						
BHT ₇	mgO ₂ /l	9.5	2.4	3	4.2	18
KHT	mgO ₂ /l	122	123	114	108	114

Lisa 2. Teise katseperioodi analüütilised tulemused.

Parameeter	Ühik	14.01.21	28.01.21	17.02.21	05.03.21	17.03.21	31.03.21	13.04.21	28.04.21	05.05.21	13.05.21
Biopuhasti sissevool											
KHT	mg/l	456.6	-	960	-	432	-	381	-		367
BHT ₇	mg/l	183	-	677	-	270	-	298	-	-	180
ÜldN	mg/l	124	-	123	-	57.5	-	55			85
Biopuhasti väljavool											
KHT	mg/l	35.3	33	20	20	20	40.6	41.2	21.1	20	20
BHT ₇	mg/l	2	2	2	2	2	3.5	3	-	2	2
NO ₃ -N	mg/l	58	50.5	44.5	24.65	26.35	22.35	0	1.325	11.25	22.75
NO ₂ -N	mg/l	0.15	0.05	0.52	0.027	0.007	1.19	0.215	6	1.65	0.195
NH ₄ ⁺ -N	mg/l	1.1535	7.15	2.32	0.172	0.095	4.704	5.069	5.22	0.133	0.051
ÜldN	mg/l	65.8	67.2	55.3	31.1	31.2	34.4	7.35	12.45	20	30.4
MLSS	g/l	1.08	-	1.79	-	1.85	0.61	1.135	1.21	-	2.15
pH		7.5	7.5	7.6	7.7	7.6	7.6	7.6	7.6	7.5	7.7
DO aeratsiooni mahutis	mg/l	8	6.8	8.2	8.2	9	6.5	3.3	4.8	4.2	3.5
PO ₄ ⁻ -P	mg/l	7.55	7.05	8.85	7.25	6.625	7.25	5.525	4.375	3.135	3.855
Üldkaredus	mmol/dm ³	1.98	1.88	1.83	1.75	1.74	1.68	1.87	2.13	2.02	1.92
Elektrijuhtivus	mS/cm	1.407	1.236	1.117	0.991	0.82	0.85	0.878	0.971	0.935	1.032
Heljum	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kris-Robin Sirge,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Väiksemahulise minimaalse veeheitega veeringlussüsteemi membraanbioreaktori käivitamine“, mille juhendaja on Taavo Teeno, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commonsi litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **01.06.2026** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Kris-Robin Sirge

01.06.2021