

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

KEEMIA INSTITUUT

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Krista Kupits

**DENITRIFITSEERIVA FOSFORIÄRASTUSE
KÄIVITAMINE LABORISKAALAS ANNUSPUHASTIS**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: MSc Anni Mandel

Tartu 2016

Denitrifitseeriva fosforiärastuse käivitamine laboriskaalas annuspuhastis

Käesolevas töös konstrueeriti denitrifitseeriva fosforiärastuse läbiviimiseks 10 l annuspuhasti ning antakse ülevaade selle opereerimisest käivitamisperioodil (21.03.2016-10.05.2016), mil sissevooluna kasutati sünteetilise reovee kontsentraati (OECD). Töös analüüsitakse käivitamisperioodil orgaanilise aine, fosfori ja lämmastiku ärastamise efektiivsusi. Leiti, et antud töös suudeti käivitada denitrifitseeriva fosforiärastuse annuspuhasti, millega suudeti siduda maksimaalselt 66,9% üldlämmastikku, 91,9% fosfaati ja 97,1% orgaanikat. Faasianalüüside tulemused kinnitasid, et toimus denitrifitseeriv fosforiärastus. Anoksilises faasis ärastati maksimaalselt 77,9% fosofrit. Uuriti KNO_3 doseerimise ja muda adapteeritusse mõju denitrifitseerivale fosforiärastusele.

Märksõnad: *denitrifitseeriv fosforiärastus, annuspuhasti, laboriskaala, denitrifitseerivad fosforit akumulatsioonid, sünteetiline reovesi, efektiivsus, aktiivmuda*

Töö teadusala CERCS kood: P305 Keskkonnakeemia, T270 keskkonnatehnoloogia ja reostuskontroll, T490 Biotehnoloogia

Start-up of denitrifying phosphorus removal in a laboratory scale sequencing batch reactor

The start-up and operating of denitrifying phosphorus removal in a laboratory scale (10 L) sequencing batch reactor was studied in this paper during 21.03.2016-10.05.2016. As an inflow OECD synthetic wastewater concentrate was used. This paper analyzes the removal efficiencies of organic matter, phosphorus and nitrogen. In this work a sequencing batch reactor was constructed where denitrifying phosphorus removal process was started. The latter was able to remove 66.9% of total nitrogen, 91.9% phosphate and 97.1% of organic matter. Phase analyzes proved that denitrifying phosphorus removal was working. The maximum phosphorus removal efficiency in anoxic phase was 77.9%. The impact of KNO_3 dosing and sludge adaption on denitrifying phosphorus removal was analyzed.

Keywords: *denitrifying phosphorous removal, sequencing batch reactor, laboratory scale, denitrifying phosphorous removal organisms, synthetic wastewater, efficiency, activated sludge*

CERCS code: P305 Environmental Chemistry, T270 Environmental technology, pollution control, T490 Biotechnology

Sisukord

Infoleht.....	3
Sissejuhatus.....	6
1 Kirjanduse ülevaade.....	8
1.1 Fosforiühendid reovees	8
1.2 Fosforiärastuse meetodid.....	9
1.2.1 Tõhustatud bioloogiline fosforiärastus.....	9
1.2.2 Fosfori keemiline sadestamine.....	11
1.2.3 Denitriifitseeriv fosforiärastus.....	12
1.3 Denitriifitseeriva fosforiärastuse tehnoloogilised süsteemid.....	13
1.3.1 Annuspuhasti (SBR).....	13
1.3.2 Biokile-annuspuhasti (SBR-BF)	15
1.3.3 Aktiivmudapuhasti kombineeritud bioloogilise aereeritud filtriga (AAO-BAF)	16
2 Eksperimentaalne osa	18
2.1 Annuspuhasti tehnilised andmed.....	18
2.1.1 Tsüklid.....	20
2.1.2 KNO ₃ doseerimine	20
2.1.3 Sissevool	21
2.2 Proovide võtmine ja analüüs	22
2.3 Tulemused ja arutelu	25
2.3.1 Reostuskoormus.....	25
2.3.2 Orgaanilise aine ärastus	26
2.3.3 Lämmastikuärastus	27
2.3.4 Fosforiärastus.....	29
2.3.5 Faasianalüüsid.....	31

Kokkuvõte.....	36
Summary.....	38
Kasutatud kirjandus	40
Tänuavaldused	44
LISAD.....	45
Lisa 1	45
Lisa 2.....	46
Lihtlitsents	47

Sissejuhatus

Inimene tarvitab vett paljudeks otstarveteks. Puhast vett vajatakse nii toiduvalmistamiseks kui ka tööstus- ja põllumajanduslikuks tegevuseks. Puhas vesi muutub kasutamisel reoveeks, mis sisaldab erinevaid jääk- ja lagunemisprodukte, toitaineid, kemikaale ja ka mikroorganisme.

Liigne toitainete (lämmastiku ja fosfori) sattumine suublasse põhjustab veekogu eutrofeerumist. Toitainete liigsusest tingitud eutrofeerumine on muutunud põhiliseks veekvaliteedi halvenemise põhjuseks maailma magevee- ning rannikuökosüsteemides [1,2]. Suure eutrofeerumisriskiga veekogudeks Euroopas on muuhulgas Soome laht ning Läänemeri, sest vesi vahetub neis aeglaselt. HELCOM on muutnud karmimaks reoveepuhastite heitvete (puhastatud reovete) fosfori piirväärtustele esitatavaid nõudeid, et vähendada ja vältida Läänemere eutrofeerumist [3].

Veekogude eutrofeerumise vältimiseks tuleb reovesi enne suublasse juhtimist puhastada liigsetest toitainetest, sealhulgas ka fosforist. Hetkel on fosfori ärastamiseks kasutusel valdavalt bioloogiline protsess heterotroofsete (kasutavad süsinikuallikana orgaanilist ainet) fosforit akumulereivate organismide (FAO-d) abil, kes kasutavad fosforiärastuse teises etapis elektronakseptorina hapnikku [4].

Osad FAO-d on võimelised kasutama lahustunud hapniku asemel fosforiärastuse teises etapis elektronakseptorina ka nitraati või nitritit (protsess toimub anoksilistes tingimustes). Selliseid fosforit akumulereivaid organisme nimetatakse denitrititseerivateks fosforit akumulereivateks organismideks (DFAO-d). Fosforiärastuse esimeses etapis omastavad DFAO-d anaeroobsetes tingimustes kergesti lagundatavat substraati (lenduvad rasvhapped jne), mis seotakse rakusiseselt polühüdrosüalkanoaatidena. Fosfori sidumiseks anoksilistes tingimustes oksüdeerivad DFAO-d rakusiseseid polühüdrosüalkanoaate, kasutades elektronakseptorina nitraati või nitritit (fosforiärastuse teine etapp) [4].

DFAO-de poolt läbiviidaval denitrititseerival fosforiärastusel on FAO-de poolt läbiviidava fosforiärastuse ees mitmeid olulisi eeliseid. Denitrititseeriva fosforiärastuse korral ei pea protsessi läbiviivad organismid konkureerima limiteeritud orgaanilise aine pärast – denitrititseeriva fosforiärastuse korral toimub denitrifikatsioon ja fosforiärastus samas

organismis. Seega ärastavad DFAO-d samaaegselt nii fosforit kui ka lämmastikku, vajavad vähem orgaanilist ainet (seda ei ole vaja denitrifikatsiooni toimumiseks juurde lisada) ja hapnikku, mistõttu on nende poolt läbiviidaval protsessil madalam aeratsioonikulu ja 20–30% madalam liigmuda teke. Vaatamata eelpoolmainitud eelistele on denitrifitseerivat fosforiärastust võrreldes FAO-de poolt läbiviidava fosforiärastusega siiski veel võrdlemisi vähe uuritud [5].

Bakalaureusetöö teoreetiline osa annab ülevaate fosforiühenditest reovees, erinevatest fosforiärastuse meetoditest ning denitrifitseeriva fosforiärastuse tehnoloogilistest lahendustest.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks on konstrueerida denitrifitseeriva fosforiärastuse protsessi läbiviimiseks laboriskaalas annuspuhastisüsteem, käivitada selles denitrifitseeriva fosforiärastuse protsess ning analüüsida käivitamisperioodil orgaanilise aine, lämmastiku- ja (denitrifitseeriva) fosforiärastuse efektiivsusi. Antakse ülevaade denitrifitseeriva fosforiärastuse läbiviimiseks konstrueeritud annuspuhasti opereerimisest käivitamisperioodil.

1 Kirjanduse ülevaade

1.1 Fosforiühendid reovees

Reovesi on olmes või tootmises tekkinud vesi, mille keemiline koostis või füüsikalised omadused on esialgsetega võrreldes muutunud. Reovett liigitatakse tekkimisvaldkonna põhjal kolmeks: olme- ja tootmisreoveeks ning sademeveeks. Olenevalt päritolust sisaldab reovesi erineval hulgal ning erineva koostisega jääk- ja laguaineid, mikroorganisme ning ka toitaineid [6].

Oluliseks toiteelemendiks reovees on fosfor, mis on oluline nii vetikatele kui ka teistele veeorganismidele. Hingamisprotsessis, fotosünteesis (ATP (adenosiinrifosfaat) koostises) ning lipiidide moodustamisel on fosforil keskne koht, sest fosfor lülitub kiiresti ainevahetusse ning moodustab energiarikkaid ühendeid [6].

Reovees esineb fosfor anorgaaniliste fosfaatide (polüfosfaadid, ortofosfaadid) ja orgaaniliste fosforiühendite koosseisus. Kokku moodustavad need üldfosfori ($P_{\text{üld}}$) [7]. Peamine osa reovees sisalduvast fosforist on lahustunud ortofosfaatide kujul. Ortofosfaadid on PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 , millest kolme esimest vormi kasutavad taimed fotosünteesiks ja hingamiseks [7].

Olmereovette satub enamus fosforist inimtegevuse käigus. Paljud pesuvahendid sisaldavad suurtes kogustes fosforit, mis jõuab kanalisatsiooni kaudu reoveepuhastitesse. Ligi 30% reovee koostises olevast fosforist on pärit pesuainetest. Lisaks sellele on ka inimese väljaheited suureks fosforiallikaks olmereovees. Ühe inimese kohta tekib keskmiselt 1,89–2,06 g fosforit päevas [8].

Kui jõgedes on tavaliselt fosfori sisaldus alla 0,05 mg P/l [9], siis olmereovesi sisaldab fosforit keskmiselt 4–15 mg P/l [10]. Tööstuslike reovete fosfori kontsentratsioonid on valdkonna ning tehnoloogia spetsiifilised ja võivad suuresti varieeruda [9]. Näiteks põlevkiviõlised ning teisi põlevkivist saadavaid kemikaale tootvas Viru Keemia Grupis on olnud reovee fosforisisaldus isegi üle 100 mg P/l [11]. 1996. aastal põhjustas AS Eesti Fosforiit territooriumil tegutsenud väetistega tegelevate aktsiaseltside lohaku territooriumi

sademevee fosforisisalduse kuni 230 mg P/l [12]. Tööstusliku reovee puhastamine on kallim, sest sisaldab suuremas kontsentratsioonis reoaineid [9].

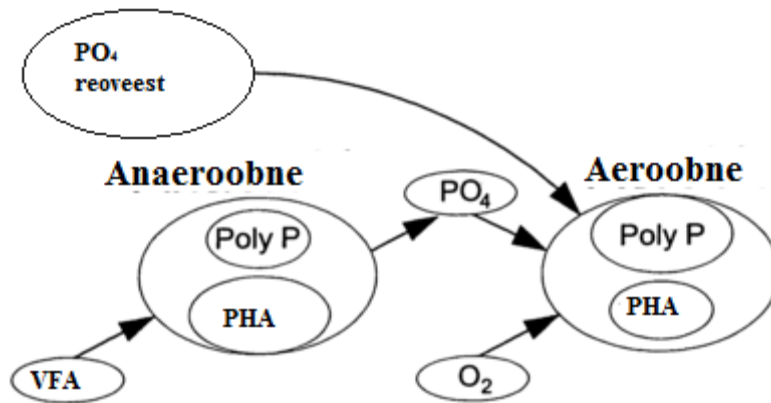
Enne loodusesse tagasijuhtimist tuleb reovett puhastada seadusandluses nõutud heitvee reostusnäitajate piirväärtusteni. Heitvesi on inimkasutuses olnud ja loodusesse tagasi lastud vesi [6]. Eesti seadusandluses on fosforisisaldusele heitvees seatud piirnorm, mis olenevalt kogumisala suuruselt jääb vahemikku 0,5–2 mg P/l [13]. Kui fosforisisaldus pinnaseveekogudes tõuseb üle piirnormi, võib veekogu liigse toitainete kontsentratsiooni tõttu eutrofeeruda. Eutrofeerumisega kaasneb vee läbipaistvuse vähenemine, hapnikuvaegus või täielik hapnikukadu veekogu sügavamates kihtides, planktoni ja bentose hulga suurenemine, elustiku liigilise koosseisu muutumine ning põhjasetete mudastumine [9].

1.2 Fosforiärastuse meetodid

Fosforit on võimalik reoveest ärastada nii bioloogiliselt kui ka keemiliselt. Bioloogilist fosforiärastust kasutatakse laialdaselt peamiselt selle lihtsuse, odavuse ja keskkonnasäästlikkuse tõttu [14]. Bioloogilist reoveepuhastust läbiviivad organismid tarvivad süsinikku (C), lämmastikku (N) ja fosforit (P) suhtes 100:5:1. Tõhustatud bioloogilise fosforiärastuse korral on see suhe 100:5:3. Kui bioloogilise fosforiärastuse korral ei suudeta saavutada seadusandluses ette nähtud heitvee piirnorme, tuleb täiendavalt rakendada järelejääva fosfori ärastamiseks keemilist sadestamist [9].

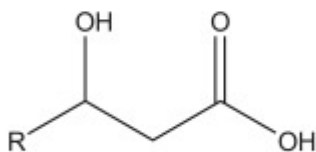
1.2.1 Tõhustatud bioloogiline fosforiärastus

Bioloogilist fosforiärastust on praktiseeritud juba üle 33 aasta [15]. Tõhustatud bioloogiline fosforiärastus (EBPR, ingl *enhanced biological phosphorus removal*) on saanud kõige levinumaks meetodiks fosfori eemaldamiseks reoveest [10,14]. EBPR toimib tänu anaeroobse ja aeroobse keskkonna vaheldumisele, mis tekitab fosforit akumulierivates mikroorganismides (FAO-des) stressi ning seetõttu on nad aeroobsetes tingimustes võimelised endasse akumulierima fosforit rohkem kui nende baasainevahetuseks vajalik [16]. Akumulieritud fosfor ladestatakse bakteris polüfosfaatidena [10].



Joonis 1. Tõhustatud bioloogilise fosforiärastuse protsessi skeem [15].

Tõhustatud bioloogilise fosforiärastuse (joonis 1) korral läbib biomass kõigepealt anaeroobse faasi, kus toimub orgaanilise süsiniku (lenduvate rasvhapete (VFA, ingl *volatile fatty acids*)) salvestamine FAO-des polühüdrosüalkanoaatidena (PHA). Salvestamiseks vajalik energia saadakse polüfosfaatide (joonisel 1 polyP) lagundamisest ortofosfaatideks (joonisel 1 PO₄). [15]. Polühüdrosüalkanoaadid (joonis 2) on bakterite varuained, mis oma struktuurilt on polüestrid, ning neid kasutatakse süsiniku ja energia talletamiseks, kui keskkonnas ei ole piisavalt lämmastikku, fosforit, väävlit või hapnikku [16].



Joonis 2. PHA monomeer [17].

Aeroobses tsoonis on FAO-d võimelised kasutama vees olevaid ortofosfaate polüfosfaatide moodustamiseks ja biomassi kasvuks [18]. Polüfosfaatide moodustumiseks vajalik energia saadakse hüdrolyüüsi teel anaeroobses faasis FAO-desse salvestunud PHA-de lagundamisest. Anaeroobsetes tingimustes moodustunud PHA-de lõhustumise lõpp-produktideks aeroobsetes tingimustes on süsihappegaas ja vesi [19]. Fosforiärastus saavutatakse muda eraldamise teel [20].

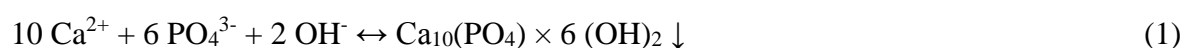
On leitud, et FAO-de elutegevust pidurdavad ja fosforiärastust inhibeerivad järgmised parameetrid: toitainete koostis ja hulk, toksilised lisandid reovees (kemikaalid, raskmetallid: tina, vask, hõbe jm) ja reaktori opereerimise parameetrid (faaside pikkused). Teiste hulgas on inhibeerivaks ka nitriti kõrge kontsentratsioon, kuid seda vaid juhul, kui bakterikultuurid ei ole sellega adapteerunud [21].

Tõhustatud bioloogilist fosforiärastust viivad läbi peamiselt järgmised bakteriperekonnad: *Arthrobacter*, *Aeromonas*, *Nocardia* ja *Pseudomonas* [22]. Uuringud on näidanud, et *Candidatus Accumulibacter*-id moodustavad enamuse FAO-de populatsioonist [23].

1.2.2 Fosfori keemiline sadestamine

Fosfori keemiline sadestamine on fosfori ärastamise meetod reoveest koagulatsiooni teel. Koagulatsioonil kolloidsüsteemi (reovee) osakesed liituvad koagulantide toimel suuremateks osakesteks, mis raskusjõu mõjul settivad [24]. Koagulantidena kasutatakse põhiliselt kaltsiumihüdraate, raua- või alumiiniumisooli. Koagulantide lisamisel reovette moodustab reovees sisalduv fosfaation (PO_4^{3-}) koagulandi koostises oleva metalliiooniga rasklahustuva ühendi [25]. Settinud mass (muda) eemaldatakse süsteemist. Muda läbib tihendamise ja tahendamise, mille tõttu muutub see kuivaks ning pudedaks. Saadud töödeldud massi võib ladestada kompostimisväljakutele. Selliselt eemaldatakse reoveest ennekoike anorgaanilise fosfori vorme [25].

Kaltsiumit lisatakse reovette tavaliselt hüdraadina, mis vees dissotsieerub kaltsiumiooniks ja veeks. Kaltsiumiooni reaktsioonil fosfaationiga (võrrand 1) moodustub hüdroksiapatiit. Reaktsioon toimub, kui keskkonna pH on üle 10 [25].



Laialt levinud fosforiärastuse koagulandiks on ka alumiiniumsulfaat (võrrand 2), millega on saadud fosforiärastuse efektiivsuseks 80–90%. Kemikaali doseeritakse olenevalt reovee koostisest ja ärastatava fosfori hulgast 50 kuni 200 mg/l päevas. Doosi täpne kontsentratsioon sõltub ka keskkonna happelisusest, pHst ja mikroelementide sisaldusest reovees [25].



Reoveest fosfori sadestamiseks on võimalik kasutada ka raudkloriidi või –sulfaati (võrrand 3). Võrrandis 3 tähistab n ortofosfaadi oksüdatsiooniastet ja selles sisalduvate vesinikaatomite arvu ning vabanevate vesinikioonide moolide arvu.

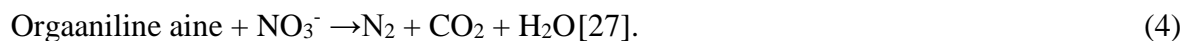


Võrreldes teiste fosforiärastuse meetoditega, on keemilise fosforiärastuse suurimateks kitsaskohtadeks kemikaalide kallis maksumus ning suhteliselt suure hulga edasist käitlemist vajava muda teke [25].

1.2.3 Denitriifitseeriv fosforiärastus

Osa fosforit akumulereivaid organisme on võimelised kasutama hapniku asemel/puudumisel bioloogilise fosforiärastuse teises etapis elektronaktseptorina ka nitraati ja/või nitritit, võimaldades fosforit ärastada anoksilistes tingimustes. Selliseid fosforit akumulereivaid organisme nimetatakse denitriifitseerivateks fosforit akumulereivateks organismideks (DFAO-d, ingl *denitrifying phosphorus/phosphate accumulating organisms*) ning nende poolt läbiviidavat protsessi nimetatakse denitriifitseerivaks fosforiärastuseks [26].

DFAO-d omastavad anaeroobsetes tingimustes kergesti lagundatavat substraati (lenduvaid rasvhapped jne), mis seotakse rakusiseselt polühüdrosüalkanoaatidena (PHA). Fosfori sidumiseks anoksilistes tingimustes oksüdeerivad DFAO-d rakusiseseid PHA, kasutades elektronaktseptorina nitraati (toimub denitriifikatsioon vastavalt võrrandile 4) ja/või nitritit [26].



Denitriifitseeriv fosforiärastus võimaldab sama orgaanilise aine allikat kasutades ärastada reoveest samaaegselt nii fosforit kui ka lämmastikku. Uuringud on näidanud, et denitriifitseeriva fosforiärastuse eelisteks tõhustatud bioloogilise fosforiärastuse ees on 30% madalam aeratsiooni- ning 50% madalam orgaanilise aine vajadus ja väiksem liigmuda teke [28].

On kindlaks tehtud, et denitrifitseerivate fosforit akumulatsioonivõime organismide hulka kuuluvad näiteks järgmised bakteriperekonnad: *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Aeromonas*, *Comamonas*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Paracoccus*, *Thauera* ja hõimkond *Planctomycetes* [29].

Denitrifitseeriva fosforiärastuse miinusteks teiste fosforiärastuse meetoditega võrreldes võib olla vajadus järelaeroobse faasi järele ning võimalik N₂O (kasvuhoonegaas) teke N₂ asemel [30,31].

Denitrifitseeriva fosforiärastuse inhibitsiooni on vähe uuritud ja inhibiitorid/inhibitsiooniläved ei ole veel täielikult teada. Zhang et al. on leidnud, et liigne nitriti hulk, orgaanilise aine kontsentratsioon ning pH liiga kõrged ja madalad väärtused inhibeerivad denitrifitseerivat fosforiärastust. Uuring näitas, et kõige sobivam pH vahemik denitrifitseeriva fosforiärastuse jaoks jääb 7–8 vahele ning süsinikuallikana on sobivaim kasutada atsetaati (denitrifitseeriva fosforiärastuse efektiivsus 80,7%). Butaanhappe ja glükoosiga tehtud katsetes olid denitrifitseeriva fosforiärastuse efektiivsus vastavalt 66,5% ja 34,4%. Selle uuringu kohaselt saavutati parimad denitrifitseeriva fosforiärastuse efektiivsus, kui nitriti kontsentratsioon oli 15,2 mg N/g MLSS (aktiivmuda suspensiooni kontsentratsioon, ingl *mixed liquor suspended solids*) [32]. Mielcarek *et al* andmetel on denitrifitseeriva fosforiärastuse puhul kõige paremaks C/N/P suhteks 100:50:5 [33].

Kuna inhibiitorid toovad kaasa protsessi olulise aeglustumise (peatumise), siis fosfori sidumisvõime suurendamiseks ning efektiivseks ja stabiilseks denitrifitseeriva fosforiärastuse toimimiseks on vajalik tulevikus läbi viia täiendavaid uuringuid selles valdkonnas.

1.3 Denitrifitseeriva fosforiärastuse tehnoloogilised süsteemid

Denitrifitseeriva fosforiärastuse läbiviimiseks on kasutatud erinevaid süsteeme, kusjuures kasutatav konfiguratsioon võib muuta denitrifitseeriva fosforiärastuse efektiivsust. Järgnevalt on kirjeldatud mõned kirjanduses levinumad tehnoloogiad denitrifitseeriva fosforiärastuse läbiviimiseks.

1.3.1 Annuspuhasti (SBR)

Annuspuhasti on reoveepuhasti, mis töötab aktiivmudaprotsessil ning reovett puhastatakse selles tsüklite kaupa ühes mahutis (reaktoris). Reaktoris vahetuvad järgmised faasid: sissevool, anaeroobne, anoksiline, aeroobne, settimine, *idle* ja dekanteerimisfaas ehk väljavool. Annuspuhastis ei toimu pidev reovee pealevool. Uus kogus reovett juhitakse puhastusmahutisse alles siis, kui eelnev puhastatud kogus on mahutist väljunud [34].

Võrreldes denitrititseeriva fosforiärastuse erinevaid tehnoloogiaid, on annuspuhasti ehk SBR (ingl *sequencing batch reactor*) neist kõige kergemini kasutatav ning paigaldatav. SBR süsteem on kompaktne ja lihtsa konstruktsiooniga, sest kogu protsess toimub ühes mahutis. Kõik need omadused muudavad SBR-i sobivaks pilootskaalas ja ka madala vooluhulgaga reoveepuhastite loomiseks [35].

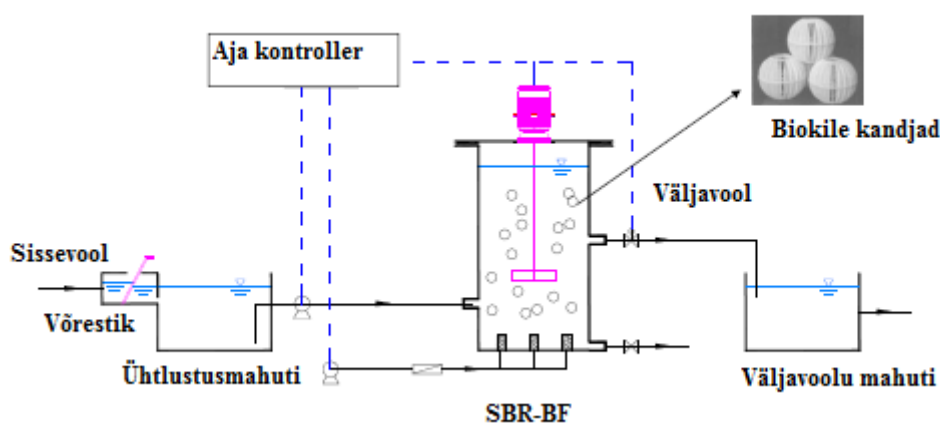
Suurimaks kitsaskohaks denitrititseeriva fosforiärastuse läbiviimisel annuspuhastiga võib pidada seda, et autotroofsed nitrititseerivad ja heterotroofsed DFAO-d on SBR-is omavahel täiesti segunenud ning võistlevad omavahel toitainete pärast [35].

SBR-i on denitrititseeriva fosforiärastuse läbiviimiseks kasutanud näiteks Wang *et al.*, kelle poolt teostatud uuringus saavutati fosforiärastuse efektiivsuseks anoksilise faasi lõpus 4% ning pärast täiendavat aeratsiooni 64%. Uuringus saadi lämmastikuärastuse efektiivsuseks 66%. Antud uuringus kasutati SBR-i sissevooluna naatriumatsetaadil põhinevat sünteetilist reovett ning anaeroobse, anoksilise ja aeroobse faasi pikkusteks SBR-is olid vastavalt 90 minutit, 210 minutit ja 30 minutit. Katsed viidi läbi täiendava nitraadi allikaga: anaeroobse faasi lõpus lisati reaktorisse 100 ml KNO_3 lahust selliselt, et NO_3^- -N kontsentratsioon SBR-is oli 40 mg N/l [26].

Wang *et al.* poolt teostatud uuringus viidi sama reoveega läbi ka katse, kus SBR-i anaeroobne faas oli 60 minutit (pool tundi lühem), anoksiline faas 210 minutit ja aeroobne faas 30 minutit pikad ning NO_3^- -N kontsentratsioon SBR-is oli anoksilise faasi alguses endiselt 40 mg N/l. Sellistel tingimustel saadi lämmastikuärastuse efektiivsuseks 94–100% ja fosforiärastuse efektiivsuseks anoksilise faasi lõpus endiselt 4% ning pärast täiendavat aeratsiooni 42% [26]. Anaeroobse faasi lühendamisel 90 minutilt 60 minutini kasvas PHA süntees umbes 1,8 korda. Sünteesitud PHA-de lagunemine anoksilises faasis on

võtmeelement fosfori ärastamiseks. Mõlemas uuringus oli aktiivmuda suspensiooni kontsentratsioon reaktoris ligikaudu 3,7–4,7 g/l ning muda viibeaeg reaktoris oli 20 päeva [26].

1.3.2 Biokile-annuspuhasti (SBR-BF)



Joonis 3. Biokile-annuspuhasti skeem [36].

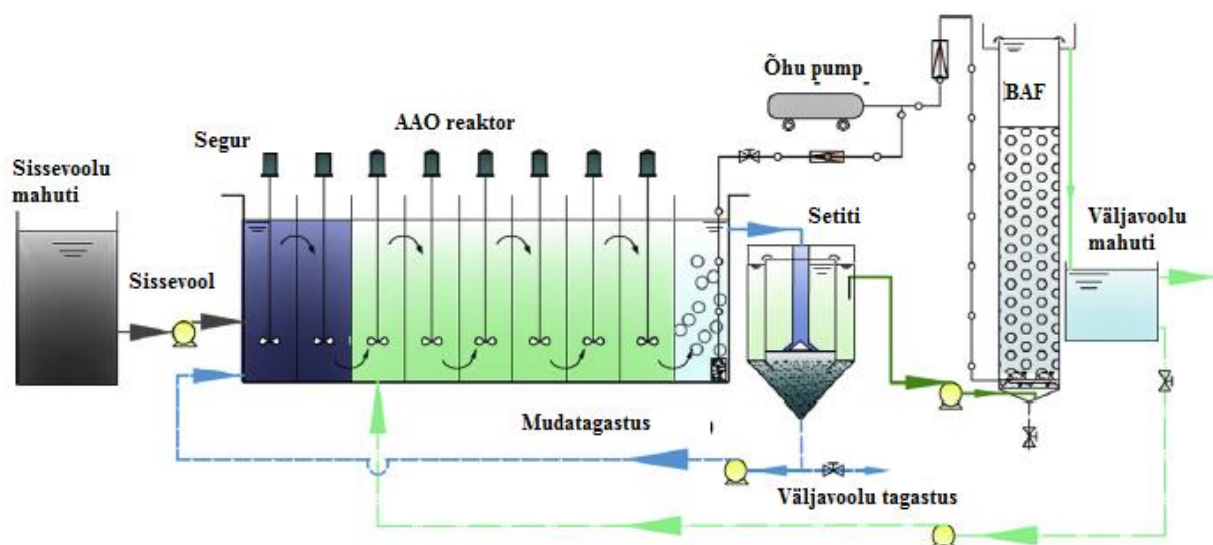
Biokile-annuspuhasti (SBR-BF, ingl *batch reactor biofilm system*) süsteemis on kombineeritud annuspuhasti ehk SBR-i ja biokile ehk BF-i (ingl *biofilm*) tehnoloogiad (joonis 3). Biokile on reovett puhastava biofiltri täidisele või graanulitele moodustuv limane kiht, milles elavad reovees sisalduvatest ainetest toituvad mikroobid [6]. Mahutis on olemas erinevate tingimustega elupaigad, mistõttu saavad erinevad bakterid koos eksisteerida ning see pikendab muda viibeaega reaktoris. Teiste hulgas saavad SBR-BF süsteemis koos kasvada ammoniumit oksüdeerivad bakterid, nitritit oksüdeerivad bakterid, fosforit akumulatsioonivahetavad bakterid (FAO-d) ja ka denitrifitseerivad fosforit akumulatsioonivahetavad organismid (DFAO-d) [36].

Yin *et al* poolt läbi viidud uuringus saavutati kolme kuu jooksul töötanud laboriskaalas SBR-BF reaktoris lämmastiku ärastusefektiivsuseks anoksilise faasi lõpus 94% ja fosforiärastuse efektiivsuseks anoksilises faasis 80,1%. Nimetatud tulemused saadi, kui anaeroobse ja anoksilise perioodi pikkused olid vastavalt 90 minutit ja 140 minutit. Reoveena oli kasutusel ühe kortermaja reovesi, mille $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ja üldfosfori sisaldused olid vastavalt 25-45 mg/l ja

8–15 mg/l. Täiendavat nitraadiallikat ei kasutatud. Muda viibeaeg reaktoris oli 20 päeva ning reaktori ruumalast moodustasid 30% biokile kandjad [36].

Miinuseks SBR-BF süsteemi puhul on see, et puuduvad uuringud, kuidas töötab biokileannuspuhasti erinevate reovete (näiteks tööstusliku reovee) puhul. Kõik uuringud on seni läbi viidud vaid olmereoveega. Ka ei ole SBR-BF süsteemi puhul teada denitrifitseeriva fosforiärastuse stabiilsus pikema aja jooksul [36].

1.3.3 Aktiivmudapuhasti kombineeritud bioloogilise aereeritud filtriga (AAO-BAF)



Joonis 4. AAO-BAF süsteemi skeem [37].

Aktiivmudapuhasti (AAO, ingl *anaerobic–anoxic–oxic reactor*) kombineeritud bioloogilise aereeritud filtriga (BAF, ingl *biological aerated filter*) koosneb aktiivmudatehnoloogial põhinevast reoveepuhastist, milles vahelduvad anaeroobne, anoksiline ja aeroobne tsükkel, ning eraldiseisvast bioloogilisest aereeritud nitrifikatsiooni filtrist (joonis 4). Kuna nitrifitseerivad bakterid asuvad DFAO-dest eraldi süsteemivälisel biokilekandjal, siis ei pea nitrifitseerivad ja denitrifitseerivat fosforiärastust läbiviivad bakterid AAO-BAF süsteemis omavahel toitainete pärast konkureerima [37].

Sellist süsteemi on seni kasutatud ainult olmereovee puhastamiseks. Uurimistulemused olmereoveega, mille KHT/N suhe oli 4:1 ja fosfaadisaldus 6,1 mg/l, näitasid, et sellise

süsteemiga on võimalik fosfaadi ärastusefektiivsuseks anoksilises faasis saavutada 94%, ning nitraadi kontsentratsioon langes anoksilise faasi käigus 7,56 mg/l-lt 1,02 mg/l-ni (ärastusefektiivsus 86,5%) [37]. Katsetes kasutatud reaktori hüdrauliline viibeag oli 7,6 tundi, muda viibeag 20 päeva ning täiendavat nitraadiallikat ei kasutatud. Antud uuringust ilmnes, et fosforiärastus antud süsteemiga on väga kõikuv ning efektiivseks fosforiärastuseks on vajalik täiendav aereerimine [37].

Erinevate tehnoloogiliste süsteemide võrdlemisel selgub, et on suudetud saavutada kõrgeid denitriifitseeriva fosforiärastuse efektiivsuseid. Parimad denitriifitseeriva fosforiärastuse tulemused saadi aktiivmudapuhastiga, mis oli kombineeritud bioloogilise aereeritud filtriga. Anoksilises faasis saavutati maksimaalselt 94% fosfaadi ning 86,5% nitraadi sidumine [37].

2 Eksperimentaalne osa

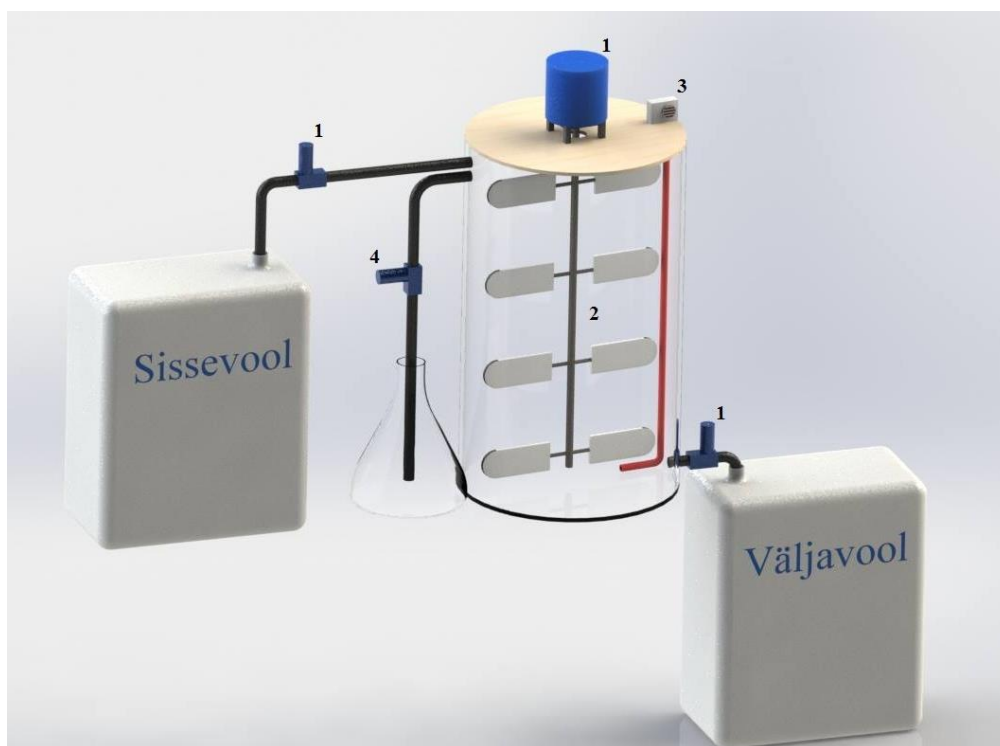
Käesoleva bakalaureusetöö eksperimentaalne osa viidi läbi Tartu Ülikooli kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli reovee ja keskkonnanalüüsi laborites ajavahemikul 21.03.2016–10.05.2016. SBR-i inokuleeriti sel perioodil aktiivmudaga, mis pärines reoveepuhastist inimekvivalendiga 24 000.

Eksperimentaalse osa eesmärgiks oli konstrueerida denitrifitseeriva fosforiärastuse läbiviimiseks annuspuhastisüsteem ning analüüsida käivitamisperioodil orgaanilise aine, lämmastiku- ja (denitrifitseeriva) fosforiärastuse efektiivsusi. Lisaks antakse ülevaade konstrueeritud annuspuhasti opereerimisest käivitamisperioodil.

2.1 Annuspuhasti tehnilised andmed

Töös konstrueeritud annuspuhasti (kujutatud joonisel 5) oli pleksiklaasist ning seda kattis aurumise vältimiseks kaas. Annuspuhastit iseloomustasid järgmised parameetrid:

- Maht: 10 liitrit
- Aktiivruumala: 9,4 liitrit
- Vooluhulk: 7 liitrit/d
- Kõrgus: 36 cm
- Sisemine diameeter: 19 cm
- Muda viibeaeg (SRT, ingl *solids retention time*): 8,8 päeva
- Hüdrauliline viibeaeg (HRT, ingl *hydraulic retention time*): 1,4 päeva
- Aktiivmuda suspensiooni kontsentratsioon reaktoris (MLSS, ingl *mixed liquor suspended solids*): keskmiselt 3,6 g/l
- KHT inimekvivalent: ~0,033 g/(IE*d)
- Fosfori inimekvivalent: ~0,036 g/(IE*d)
- Lämmastiku inimekvivalent: ~0,036 g/(IE*d)



Joonis 5. Eksperimentaalse osa läbiviimiseks konstrueeritud reaktori 3D mudel

Protsessi juhtimine toimus läbi Siemens LOGOPower BEP 1331-1SH02 juhtpaneeli (lisa 1), mida juhiti automaatselt LOGO! Soft Comfort V7.0 programmi alusel.

Sissevoolu pealejuhtimiseks ja väljavoolu ärajuhtimiseks kasutati SEKO PR4 peristaatilisi pumпасid ning seguri liikumapanemiseks sama tüüpi pumpa (number 1 joonisel 5), mille külge oli kinnitatud käsitsi valmistatud labadega (8 tükki) segur (number 2 joonisel 5).

Veetaseme hoidmiseks kasutati Fine Automation FD3001DES ujuklüliti.

Aeratsioonifaasis kasutati aereerimiseks aeraatorit Tetra ABS 300 (number 3 joonisel 5). Lahustunud hapniku sisalduse kontrollimiseks aeroobses faasis oli kasutusel kontrolleri Blue Sense GmbH (lisa 2), mis hoidis lahustunud hapniku sisaldust 2–4 mg/l.

Vajadus pH reguleerimise üle reaktoris puudus, sest pH oli suhteliselt stabiilne (7,3–8,0) ning denitritiseeriva fosforiärastuse läbiviimiseks optimaalne [22].

SBR töötab toatemperatuuril 21 ± 2 °C.

Anoksilise faasi alguses KNO₃ lahuse doseerimiseks (100 ml 2 minuti jooksul) kasutati dosaatorpumpa SEKO PR4 (number 4 joonisel 5), mida juhiti samuti LOGO! Soft Comfort V7.0 programmiga.

2.1.1 Tsüklid

Annuspuhasti töotsükkel jagunes kolmeks 8 tunniliseks (480 minutiliseks) tsükliks ööpäevas. Üks tsükkel koosnes sissevoolust, anaeroobsest, anoksilisest ja aeroobsest faasist, settimisest, väljavoolust ning tööseisakust (ingl *idle*). Töö käigus tehti muudatusi anaeroobse, anoksilise ja aeroobse faasi pikkuste osas. Sissevoolu, väljavoolu, settimise ja *idle* perioodi pikkusi ei muudetud.

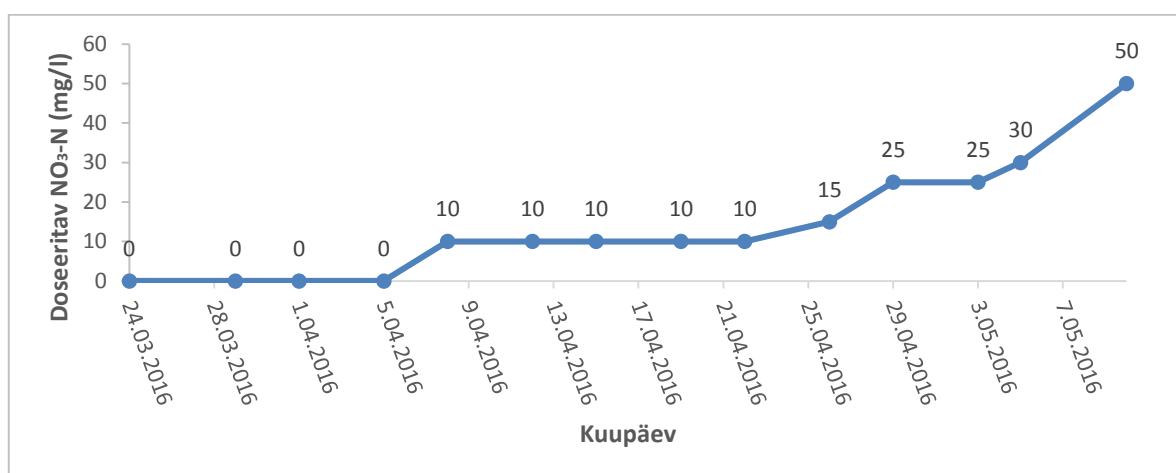
Faaside pikkused ning muudatused on toodud tabelis 1.

Tabel 1. Annuspuhasti töotsüklid

Faas /Aeg (min)	21.03.	28.03	04.04	08.04	11.04	19.04	06.05
Sissevool	15	15	15	15	15	15	15
Anaeroobne faas	60	60	60	90	90	120	90
Anoksiline faas	120	180	210	180	210	210	210
Aeroobne faas	180	120	90	90	60	30	60
Settimine	30	30	30	30	30	30	30
Väljavool	15	15	15	15	15	15	15
Tööseisak	60	60	60	60	60	60	60

2.1.2 KNO₃ doseerimine

Reaktorisse lisati anoksilise faasi alguses kahe minuti jooksul 100 ml KNO₃ lahust. Joonisel 6 on toodud doseeritava NO₃-N kontsentratsioonid (väljendatuna mg N/l) analüüsiperioodi jooksul.



Joonis 6. Doseeritava NO₃-N kontsentratsioonid

2.1.3 Sissevool

Reaktori sissevooluna kasutati OECD (Majanduskoostöö ja Arengu Organisatsioon, ingl *Organization for Economic Co-operation and Development*) [38] poolt väljatöötatud koostisega sünteetilise reovee kontsentrati (koostis tabelis 2). Sissevool valmistati analüüsipäevale eelneval päeval.

Tabel 2. OECD sünteetilise reovee põhikoostis [38] ja kasutatud kontsentradi koostis.

Aine	Mg/l OECD	Mg/l 21.03.16-10.05.16 OECD
NaCl	7,0	8,75
MgSO ₄ × 7H ₂ O	2,0	2,5
K ₂ HPO ₄	28,0	35
(NH ₂) ₂ CO	30,0	37,5
Pepton	160	320
Lihaekstrakt	110	220
CaCl ₂ × 2H ₂ O	4,0	5,0
C/N/P		100/7/2

Alates 29.03.2016 lisati sissevoolule iga liitri kohta 1 ml aluselist ja 1 ml happelist mikrotoitainete lahust (koostised tabelis 3). Mikrotoitainete lahuseid lisati, et tagada bakteritele ellujäämiseks ja kasvuks vajalikke toitaineid.

Tabel 3. Aluselise ja happelise mikrotoitainete lahuste koostised [39].

	Aine	Kontsentratsioon (g/l)
Happeline	FeCl ₂ ×4H ₂ O	1,491
mikrotoitainete	H ₃ BO ₃	0,062
lahus	ZnCl ₂	0,068
	CuCl ₂ ×2H ₂ O	0,017
	MnCl ₂ ×4H ₂ O	0,099
	CoCl ₂ ×6H ₂ O	0,119
	NiCl ₂ ×6H ₂ O	0,024
	HCl	4,18*
Aluseline mikrotoitainete	NaSeO ₄ ×10H ₂ O	0,017
lahus	NaWO ₄ ×2H ₂ O	0,033
	NaMoO ₄ ×2H ₂ O	0,024
	NaOH	0,4

*ml/l

2.2 Proovide võtmine ja analüüs

Sissevoolust ja väljavoolust võeti proove kaks korda nädalas. Sissevoolu ja väljavoolu analüüsimiseks kasutati vedelfaasi. Tahke ja vedela faasi eraldamiseks tsentrifuugiti proove WIFUG 500 S tsentrifuugiga 10 minutit 3000 pöret/minutis. Tsentrifugeeritud väljavoolust ning sissevoolust mõõdeti samal päeval lahustunud orgaanilise süsiniku (DOC) (ingl *dissolved organic carbon*), PO₄-P, NO₂-N, NO₃-N, NH_x-N kontsentratsioonid ning pH ja keemilise hapnikutarbe (sKHT) väärtused. Aeg-ajalt määrati sissevoolu BHT₇ (bioloogiline hapniku tarve). sKHT viitab keemilise hapnikutarbe määramisele vedelfaasist (*soluble*, eesti k lahustunud).

12.04.2016 määrati reaktoris anaeroobse, anoksilise ja aeroobse faasi lõpus järgmised parameetrid: PO₄-P, KHT, DOC, NO₃-N ja NO₂-N.

10.05.2016 määrati reaktoris (adapteeritud muda) ning *batch*-katseseerias (värske adapteerimata mudaga) anaeroobse ja anoksilise faasi alguses ja lõpus ning aeroobse faasi lõpus järgmised parameetrid: PO₄-P, KHT, NO₃-N, NO₂-N. Reaktoris ja *batch*-katseseerias olid anaeroobse, anoksilise ja aeroobse faasi pikkused samad (vastavalt 90, 210 ja 60 minutit). Doseeritava KNO₃ kontsentratsioonid olid sellised, et nii reaktoris kui ka *batch*-katsepudelis oleks anoksilise faasi alguses nitraadi kontsentratsioon 50 mg N/l. *Batch*-katse jaoks pesti värske muda kolm korda läbi. Seejärel pandi 1 liitrisse katsepudelisse 400 ml pestud muda ja 600 ml ühe päeva seisnud sünteetilist reovett (kasutati sama sünteetilist reovett, mis läks antud päeval reaktori sissevoolu) ning segati. Enne aktiivmuda suspensiooni katsepudelisse panekut määrati selle kuivaine sisaldus (3938 mg/l). Järgnevalt valati aktiivmuda suspensioon magnetsegajal olevasse katsepudelisse ja deaereeriti katsepudelit lämmastikuga 90 minutit. Anoksilise faasi alguses lisati katsepudelisse 100 ml KNO₃ lahust. Pärast anoksilise faasi lõppu pandi katsepudelid aereerima 60 minutiks. Anaeroobse ja anoksilise faasi alguses ja lõpus, ning aeroobse faasi lõpus võeti 100 ml proovi.

Analüüsimisel kasutatud meetodid koos aparatuuriga on toodud tabelis 4.

Fosfaatfosfori, üldlämmastiku, DOC ja KHT reostuskoormused leiti valemist (4) ja ärastusefektiivsused leiti valemist (5). Hüdrauliline viibeag ja muda viibeag arvutati vastavalt valemistest (6) ja (7).

$$\text{Reostuskoormus (mg/(l*d))} = \frac{\sum X_{\text{sissevool}}}{\text{HRT}} \quad (4)$$

$$\text{Ärastusefektiivsus (\%)} = \frac{\sum X_{\text{sissevool}} - \sum X_{\text{väljavool}}}{\sum X_{\text{sissevool}}} * 100 \quad (5)$$

$$\text{HRT (d)} = \frac{V}{Q} \quad (6)$$

$$\text{SRT (d)} = \frac{MLSS * V}{BHT7 * Q} \quad (7)$$

$\sum X_{\text{sissevool}}$ on reoaine summaarne kontsentratsioon sissevoolus. Fosfori puhul on selleks P_{üld}, KHT puhul KHT keskmine väärtus sissevoolus ja üldlämmastiku puhul kõikide sissevoolu lämmastikuvormide summaarne sisaldus ning lisaks doseeritava nitraatlämmastiku sisaldus.

$\sum X_{\text{väljavool}}$ on reoaine summaarne sisaldus väljavoolus. HRT on reovee hüdrauliline viibeag,

milles Q on vooluhulk ja V on SBR-i aktiivruumala. SRT on muda viibeaeg, milles MLSS on aktiivmuda suspensiooni keskmine kontsentratsioon reaktoris, BHT₇ on sissevoolu keskmine bioloogiline hapnikutarve, Q on vooluhulk ja V on SBR-i aktiivruumala.

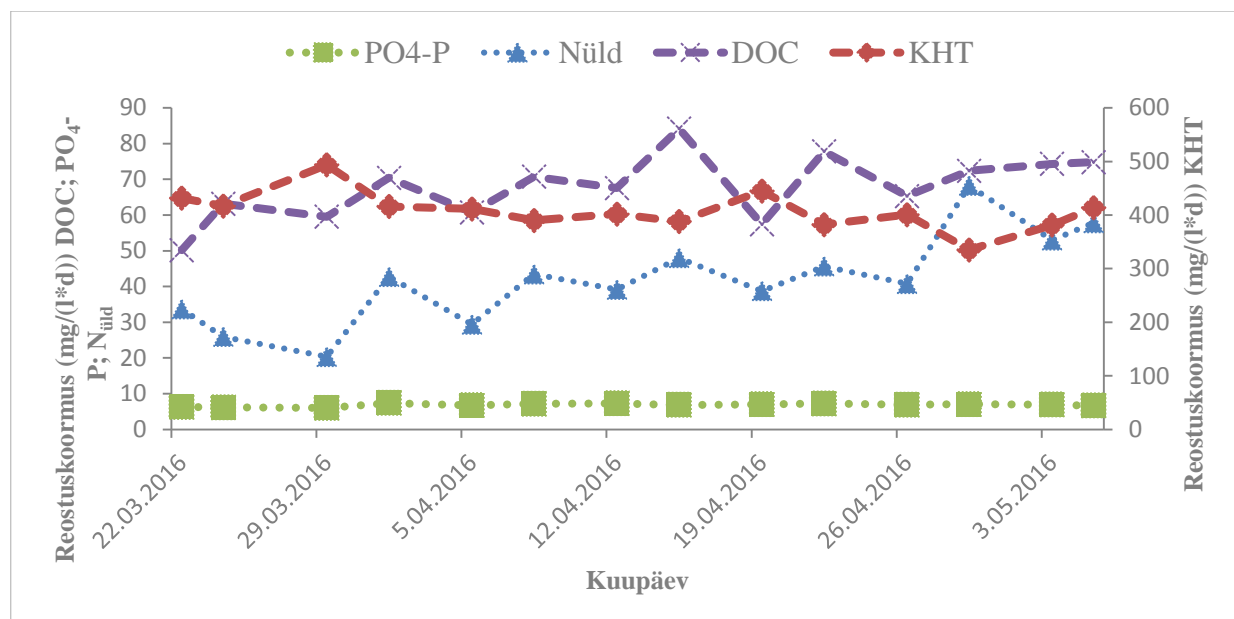
Analüüsitulemuste töötlemiseks ja analüüsiks kasutati programmi MS Excel.

Tabel 4. Töös kasutatud meetodite ja aparatuuri loetelu

Parameeter	Meetod	Aparatuur
NH _x -N	USEPA 8038 – Nessleri meetod	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800
NO ₂ ⁻ -N	SFS 3029 – asovärvaine kolorimeetiline määramine	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800
NO ₃ ⁻ -N	SFS 5752 – kolorimeetiline määramine naatriumsalitsülaadi ja väävelhappega	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800, vesivann
pH	Potentsiomeetiline määramine	pH meeter Jenway 3510
MLSS	Standardmeetodil 2540D	Kuivatuskapp SNOL 67/350, Leedu, tsentrifuug, kaal Radwag WPS 360/C/2
KHT	ISO 15705:2002	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800, termostaat Marcherey-Nagel Nanocolor Vario 3
DOC	ISO 7827:2010	Analytikjena Multi N/C UV HS
Üldfosfor	ISO 6878-1: 1986	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800, autoklaav Certoclav Sterilizer GMBH A-4050
PO ₄ ³⁻ -P	ISO 6878:2004	Spektrofotomeeter Hach Lange DR 2800
BHT ₇	ISO/CD 5815-1	Termostaat, hapnikuanalüsaator Marvet Junior

2.3 Tulemused ja arutelu

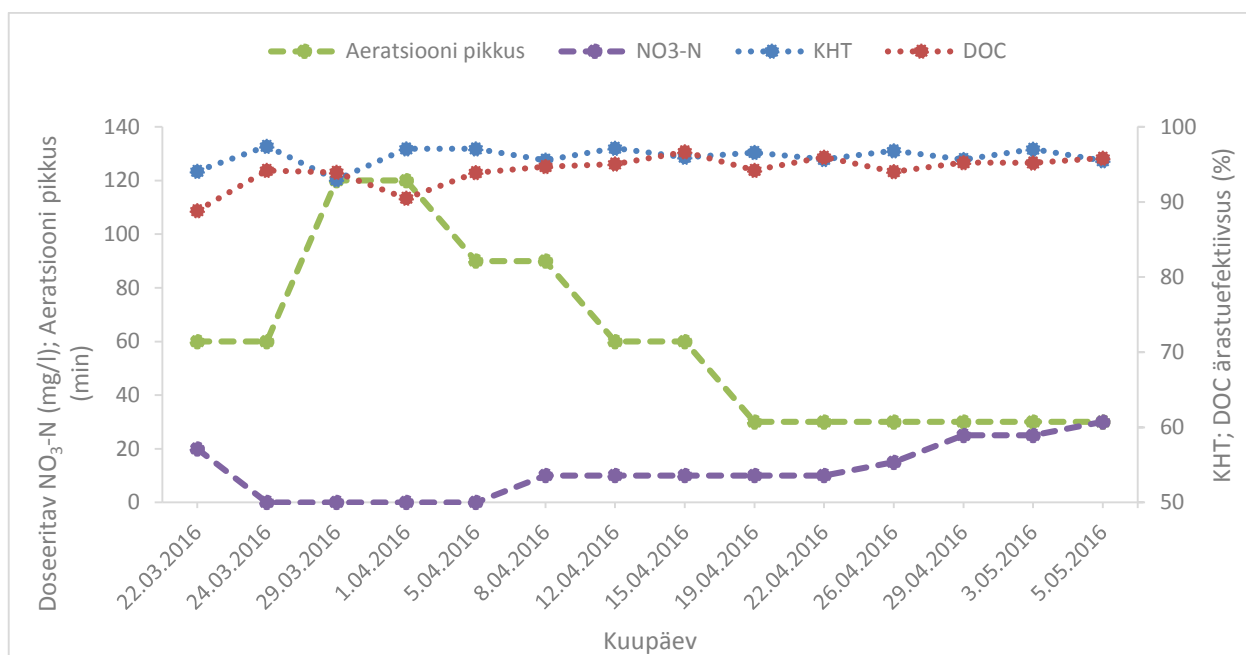
2.3.1 Reostuskoormus



Joonis 7. DOC, PO₄-P, Nüld, KHT reostuskoormused

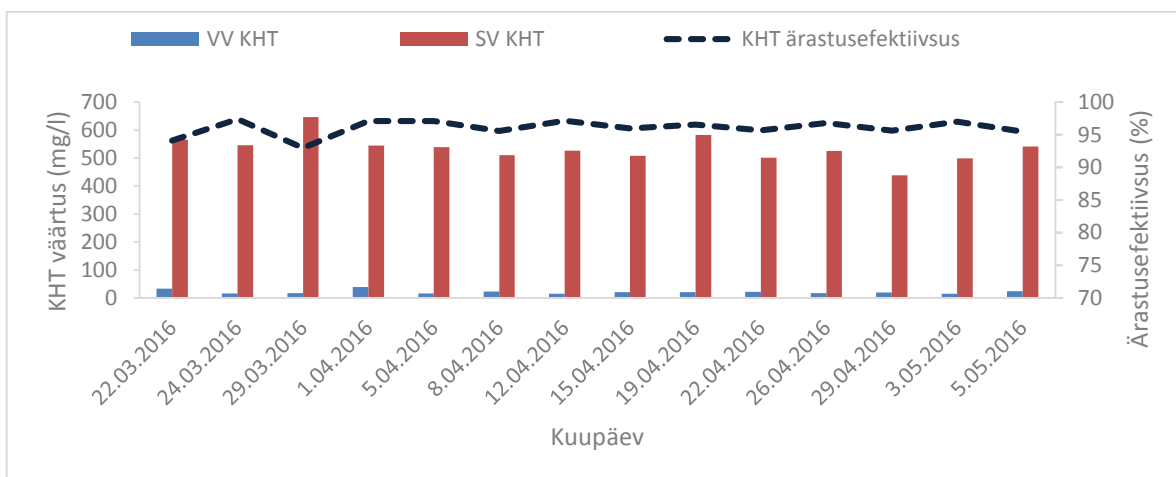
Joonis 7 kirjeldab reostuskoormuseid käivitamisperioodil. Fosfaadi reostuskoormus oli vaadeldaval perioodil ühtlane, keskmiselt 6,85 mg/(l*d), sarnades Wang *et al.* poolt läbi viinud uuringus kasutatud reostuskoormusega (alla 10 mg/(l*d) [26]). DOC reostuskoormus oli keskmiselt 67,74 mg/(l*d) ning ei kõikunud suurtes vahemikes. KHT reostuskoormus oli vaadeldaval perioodil samuti ühtlane, olles keskmiselt 407,6 mg/(l*d). Kirjanduses on denitrifitseeriva fosforiärrastuse uurimisel kasutatud veidi madalamat KHT reostuskoormust (341 mg/(l*d) [26]) kui antud töös kasutatud. Kõige ebahühtlasem oli käivitamisperioodil üldlämmastiku reostuskoormus, jäädes 25,9 mg/(l*d) ja 68,2 mg/(l*d) vahele. Üldlämmastiku reostuskoormuse kõikumine on tingitud doseeritava NO₃-N kontsentratsiooni muutmisest.

2.3.2 Orgaanilise aine ärastus



Joonis 8. KHT ja DOC ärastusefektiivsuse sõltuvus aeratsiooni pikkusest ja doseeritava NO₃-N kontsentratsioonist

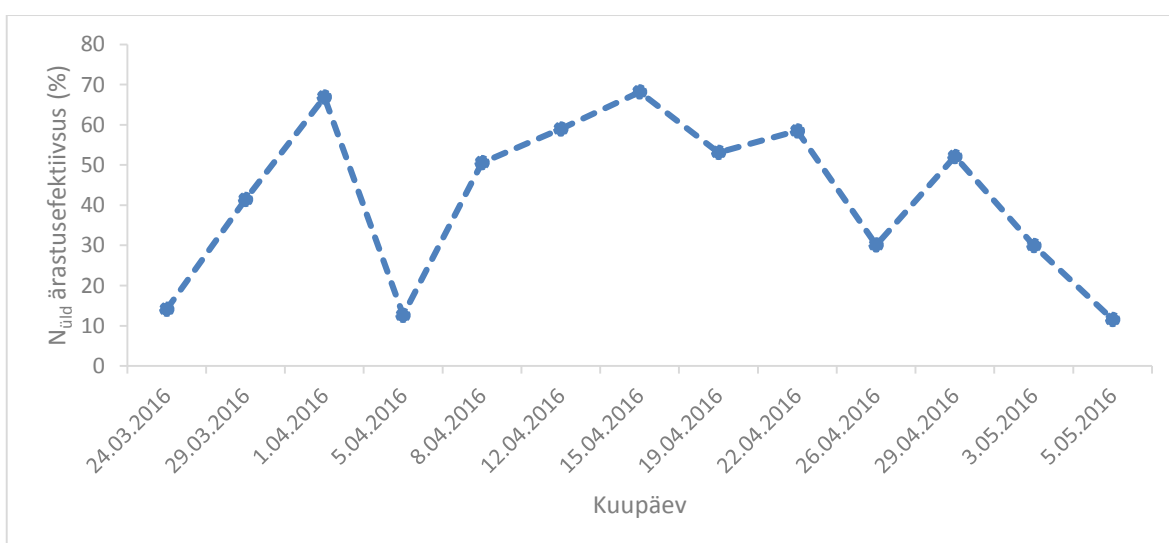
Analüüsiperioodil olid nii DOC kui ka KHT ärastusefektiivsused suhteliselt kõrged (joonis 8). Keskmine KHT ärastusefektiivsus oli 96% ning keskmine DOC ärastusefektiivsus 94%. Üldiselt aeratsiooni pikkus ei mõjutanud orgaanilise aine ärastamise efektiivsust. Madalaimad KHT ja DOC ärastusefektiivsused (vastavalt 93% ja 90%) esinesid analüüsipäevadel 29.03 ja 01.04, mil esines katkestus seguri ja aeraatori töös. Tulemustest ilmnes, et ka doseeritava nitraadi kontsentratsioon ei mõjutanud märgatavalt KHT ja DOC ärastusefektiivsusi. DOC ja KHT ärastusefektiivsused olid ühtviisi kõrged nii kõrgete (30 mg N/l) kui ka madalate (0 mg N/l) doseeritava nitraatlämmastiku kontsentratsioonide juures.



Joonis 9. KHT väärtused väljavoolus ja sissevoolus ning ärastusefektiivsused

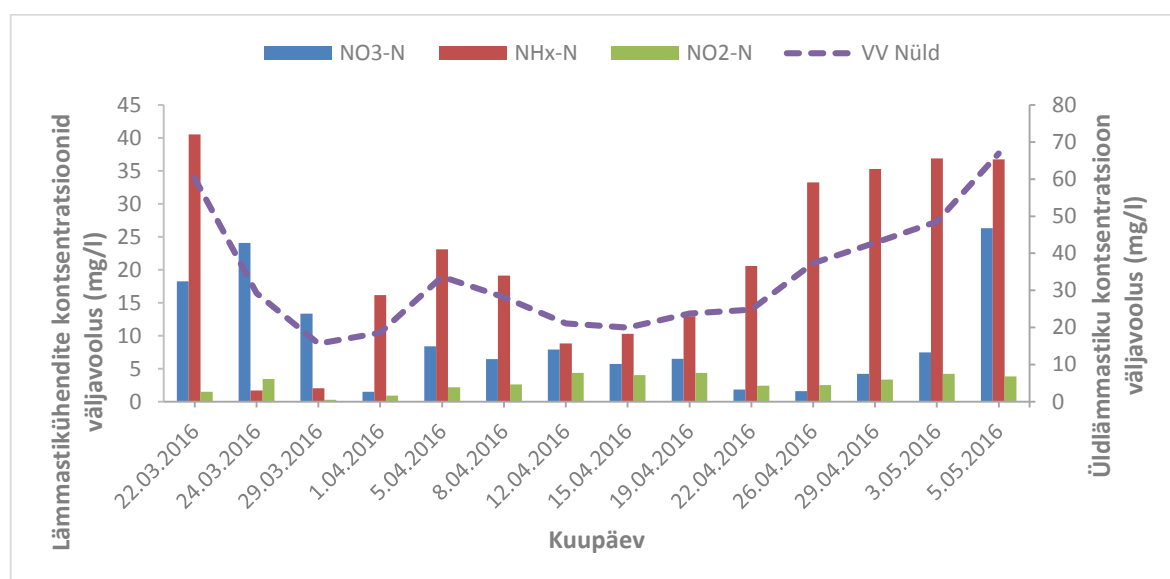
Vastavalt Vabariigi Valitsuse määruse (RT I, 04.12.2012, 1) „Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed” lisale 1 peab alla 300 inimekvivalendise (ie) reoveepuhasti heitvee KHT väärtus olema alla 150 mg/l ning reovee puhastusaste 75% [15]. Antud töös vastasid annuspuhasti heitvee KHT väärtused ja puhastusaste nimetatud määruses kehtestatud nõuetele, jäädes vastavalt alla 40 mg/l ja üle 90% (joonis 9).

2.3.3 Lämmastikuärastus



Joonis 10. Üldlämmastiku ärastusefektiivsus

Üldlämmastiku ärastusefektiivsus oli analüüsiperioodil väga kõikuv, jäädes 11,6% ja 66,9 vahele (joonis 10). Keskmine üldlämmastiku ärastusefektiivsus oli analüüsiperioodil 42%. Kõrgeim ärastusefektiivsus esines 01.04 (üle 65%). Madalaim ärastusefektiivsus esines 05.05 (11,6%), selle põhjuseks võis olla liigne $\text{NO}_3\text{-N}$ doseerimine (30 mg N/l), mistõttu DFAO-d ei suutnud kogu lisatavat nitraati ära tarbida ning üleliigne nitraat jäi väljavoolu. Samuti oli madal efektiivsus 05.04 (12,6%). Ärastusefektiivsuse langus võis olla tingitud aeratsiooni vähendamisest 120 minutilt 90 minutile (tabel 1) mistõttu nitrifikatsiooni läbiviivad mikroorganismid ei suutnud nii palju nitraati toota kui varem (nitrifikatsioon ei olnud enam nii efektiivne). Sellel perioodil (24.03-05.04) puudus ka täiendava nitraadi doseerimine, mis põhjustas denitrifikatsiooni efektiivsuse langemise.

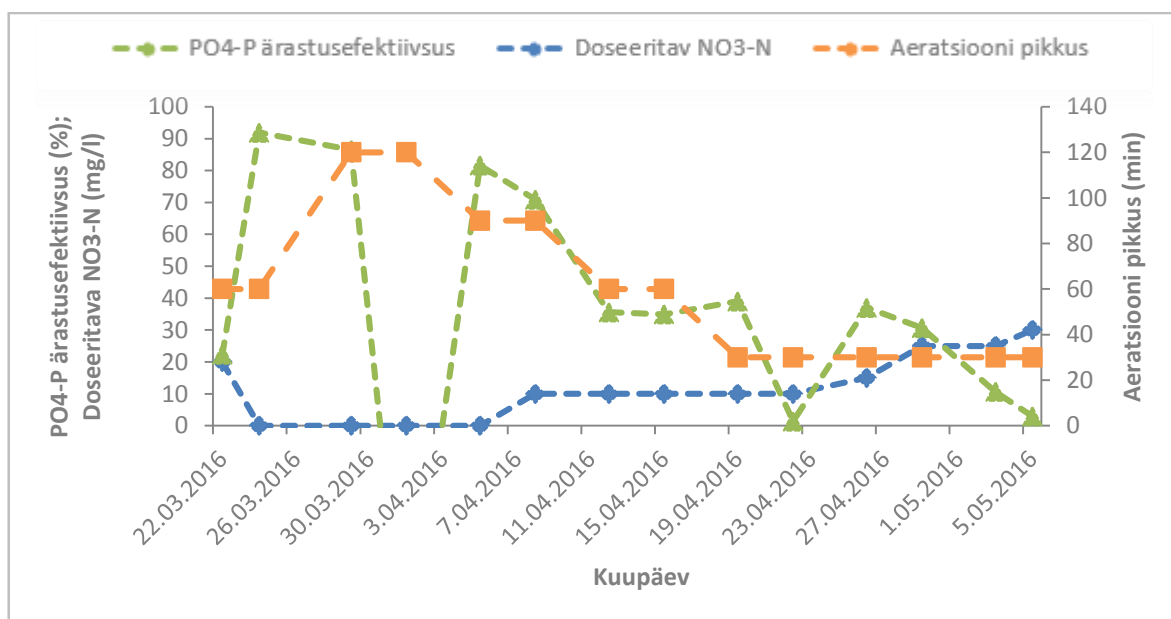


Joonis 11. $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_x\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ja $\text{N}_{\text{üld}}$ väärtused väljavoolus

Vastavalt Vabariigi Valitsuse määruse (RT I, 04.12.2012, 1) „Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed” lisale 1 ei ole alla 300 inimekvivaledniga (antud reoveepuhasti ~0,033ie) reoveepuhasti heitvee üldlämmastiku sisaldus kohaldatud [15]. Kuid jooniselt 11 on näha, et üldlämmastiku kontsentratsioon väljavoolus oli pidevalt üle 15 mg/l. Keskmiselt oli väljavoolus $\text{N}_{\text{üld}}$ kontsentratsioon 33,61 mg N/l. Madalaim saavutatud üldlämmastiku kontsentratsioon oli

15,6 mg N/l ning kõrgeim sisaldus üle 65 mg N/l. Kuna antud töös olid annuspuhasti heitvee üldlämmastiku väärtused kõrged, tuleks edaspidises töös leida meetod või süsteem, kuidas oleks võimalik saavutada ühtaegu nii toimiv denitriifitseeriv fosforiärastus kui ka efektiivne lämmastikuärastus (näiteks on kirjanduses selleks kasutatud eraldi nitrifikatsioonimahutit [37]).

2.3.4 Fosforiärastus



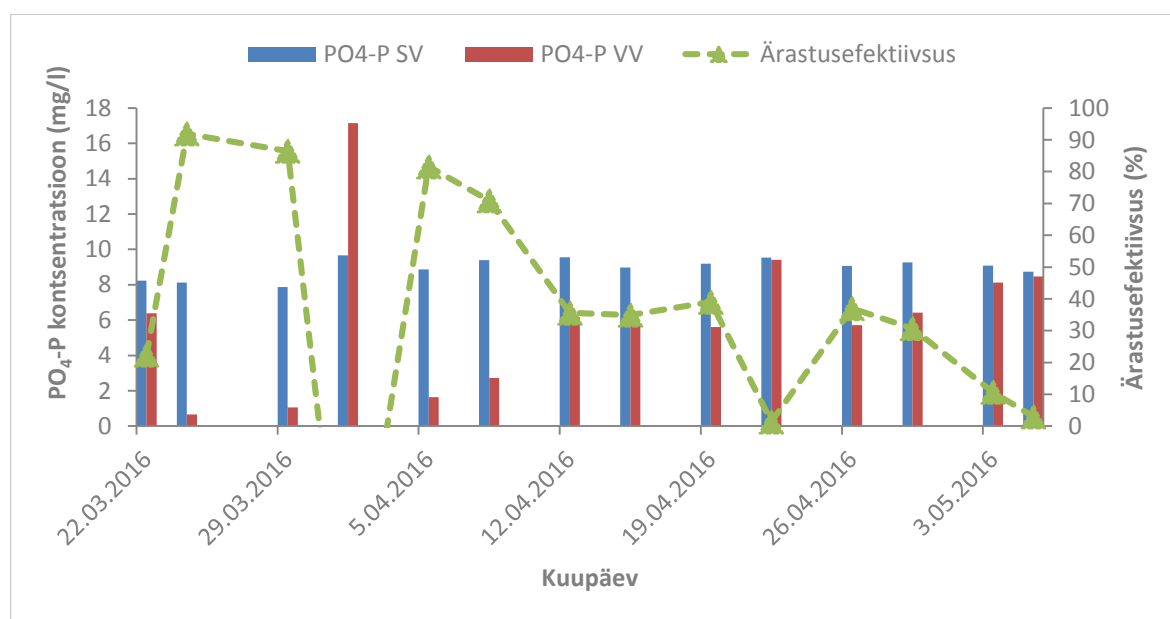
Joonis 12. Fosfaadi ärastusefektiivsuse sõltuvus doseeritavast NO₃-N-ist ja aeratsiooni pikkusest

Fosforiärastuse efektiivsus oli käivitamisperioodil suhteliselt kõikumine, jäädes 0% ja 91,9% vahele. 30.03–01.04 oli katkestus SBRi töös (segur seisis) ning aeraatori voolik oli ummistunud, sellest tulenevalt ei toimunud sel ajavahemikul fosforiärastust (puudus ka NO₃-N doseerimine). Madal ärastusefektiivsus (1,4%) 22.04 oli taaskord seotud aeraatori vooliku ummistumisega.

Tulemustest võib oletada, et tõenäoliselt ei toimunud 21.03.2016–05.04.2016 olulisel määral denitriifitseerivat fosforiärastust, sest aeratsiooni faas oli pikk (90–180 minutit) ja sel perioodil täiendavalt nitraati reaktorisse ei lisatud. Kui aeratsiooni on liiga palju, siis domineerib tavaline tõhustatud bioloogiline fosforiärastus, sest bakterid kasutavad eelistatult elektronaktseptorina hapnikku (annab rohkem energiat) kui nitraati. Selleks, et soodustada

just denitrifitseeriva fosforiärastuse toimumist, langetati alates 01.04 järk-järgult aeratsiooni pikkust 120-lt minutilt 30 minutini ning tõsteti järk-järgult anoksilisse faasi doseeritava NO₃-N kontsentratsiooni (10 mg/l-lt 30 mg/l-ni). Fosforiärastus langes (70,9%-lt 35,5%-ni) pärast aeratsiooni langetamist (120-lt 90-ne minutini) ja täiendava nitraadi lisamist (10 mg/l) 12.04 ning edaspidi jäi keskmiselt 35% ümber. Edasine aeratsiooni langetamine (05.04-19.04) 90-lt minutilt 30-le ning doseeritava NO₃-N kontsentratsiooni tõstmine 10 mg N/l-lt 30 mg N/l-le vähendas veelgi fosforiärastuse efektiivsust (alla 35%). Jättes kõrvale perioodid, mil fosforiärastust ei toimunud tehniliste tõrgete tõttu, võib kokkuvõtvalt öelda, et fosfaatfosfori ärastusefektiivsus oli käivitamisperioodil langev ning doseeritava nitraatlämmastiku kontsentratsiooni tõstmine ei muutnud ärastust efektiivsemaks. Kui aeratsiooni kestvust vähendati, siis ei toimunud enam nii palju aeroobses faasis fosfori sidumist (ehk tavalist fosfori ärastust), sest bakterid ei saa niipalju energiat kätte nitraadist kui hapnikust.

Keskmiselt oli fosforiärastuse efektiivsus käivitamisperioodil 45,3%.



Joonis 13. Fosfaadi kontsentratsiooni sisse- ja väljavoolus ning ärastusefektiivsus

Vastavalt Vabariigi Valitsuse määruse (RT I, 04.12.2012, 1) „Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed” lisale 1 ei ole alla 300 inimekvivalendiga reoveepuhasti heitvee üldfosfori kohaldatud [15]. Kuid

sellele vaatamata olid antud töös annuspuhasti heitvee fosfaatfosfori kontsentratsioonid kõrged ja puhastusaste madal, olles keskmiselt vastavalt 4,9 mg/l ja 45,3% (joonis 13).

Kuna sissevoolu ja väljavoolu analüüsides ei selgu, kas ja mil määral toimub denitrititseeeriv fosforiärastus, siis tuli teha ka analüüse anaeroobse, anoksilise ja aeroobse faasi lõpus.

2.3.5 Faasianalüüsid

12.04.2016 ja 10.05.2016 teostati faasianalüüse. 12.04 teostati faasianalüüse SBR-is anaeroobse, anoksilise ja aeroobse faasi lõpus (tabel 5, joonised 14 ja 15). 10.05 teostati faasianalüüse nii adapteeritud biomassiga SBR-is (tabel 6, joonised 14 ja 15) kui ka *batch*-katsetes värske (adapteerimata) mudaga (tabel 7, joonised 14 ja 15) anaeroobse ja anoksilise faasi lõpus ja alguses ning aeroobse faasi lõpus. Faaside pikkused olid 12.04 ja 10.05 samad. Erinevuseks oli doseeritava NO₃-N kontsentratsioon (vastavalt 10 mg/l ja 50 mg/l). Faasianalüüside alapeatükis mõistetakse fosfaadi ärastusefektiivsuse all olenevalt kontekstist, kas anaeroobses faasis vabanenud fosfaadi sidumist/ärastamist anoksilises faasis (denitrititseeeriv fosforiärastus) või ärastust aeroobses faasis (tavaline tõhustatud bioloogiline fosforiärastus).

Tabel 5. Faasianalüüside tulemused 12.04 ning faaside pikkused

12.04 (mg/l)	PO ₄ -P	sKHT	NO ₃ -N	NO ₂ -N	Faasi pikkus (min)	Doseeritav NO ₃ -N
Anaeroobne lõpp	35,0	<15	0	0,086	90	
Anoksiline lõpp	25,7	<15	0,089	0,115	210	10
Aeroobne lõpp	7,6	22,9	4,52	3,99	60	

Tabelist 5 ilmneb, et anoksilise faasi lõpuks langesid nii fosfaatfosfori kui ka nitraatlämmastiku kontsentratsioonid, mis annab märku denitrititseeeriva fosforiärastuse

toimumisest. Fosfaatfosfori kontsentratsioon langes anoksilise faasi lõpuks 35 mg/l-ilt 25,69 mg/l-ni. Denitrititseeeriva fosforiärastuse efektiivsus oli seega 22,6%. Nitraadi kontsentratsioon langes anoksilise faasi lõpuks 99,11%. Aeroobse faasi lõpuks oli fosfaatfosfori kontsentratsioon langenud 7,55 mg/l-ni, mis teeb traditsioonilise tõhustatud bioloogilise fosforiärastuse efektiivsuseks 70,61%. Kuna aeroobse faasi lõpus ei saa lahustunud orgaanilise aine sisaldus kasvada, siis KHT väärtuse tõus aeroobse faasi lõpuks on tingitud määramisveast. NO₂-N kontsentratsiooni kasv aeroobse faasi lõpuks 3,99 mg/l-ni on tingitud aereerimisest.

Tabel 6. Reaktori faasianalüüside tulemused 10.05 ning faaside pikkused

10.05 reaktor (mg/l)	PO₄-P	sKHT	NO₃-N	NO₂-N	Faasi pikkus (min)	Doseeritav NO₃-N
Anaeroobne algus	30,8	174	0,125	0,622	90	
Anaeroobne lõpp	34,0	32,3	0,175	0,513		
Anoksiline algus	23,0	30,4	43,7	2,82	210	50
Anoksiline lõpp	9,02	59,2	23,2	4,03		
Aeroobne lõpp	7,50	47,4	33,7	5,98	60	

Reaktori faasianalüüside tulemustest 10.05 (tabel 6) selgus, et lahustunud KHT langes anaeroobses faasis 174 mg/l-ilt 32,3 mg/l-ni. See on tingitud sellest, et anaeroobses faasis kergesti lagunev orgaaniline aine salvestatakse rakusiseselt polühüdrosüalkanoaatidena (PHA). Lahustunud KHT väärtuse kasv anoksilises faasis on arvatavasti tingitud KHT määramisveast, sest tegelikult peaks anoksilises faasis denitrifikatsiooni tõttu toimuma hoopis lahustunud orgaanilise aine sisalduse vähenemine. Lahustunud KHT väärtuse alanemine aeroobse faasi lõpus (võrreldes anoksilise faasi lõpuga) on tingitud orgaanilise aine oksüdatsioonist molekulaarse hapnikuga.

Fosfaatfosfori kontsentratsioon vähenes tsükli lõpuks 34 mg P/l-ilt 7,5 mg P/l-ni, mis teeb üldiseks fosforiärastuse efektiivsuseks 77,9%. Fosfaatfosfori sisalduse tõus (30,8 mg/l-ilt 34,0 mg/l-ni) anaeroobses faasis on tingitud sellest, et DFAO-d omastavad anaeroobsetes tingimustes kergesti lagundatavat substraati, mis seotakse rakusiseselt

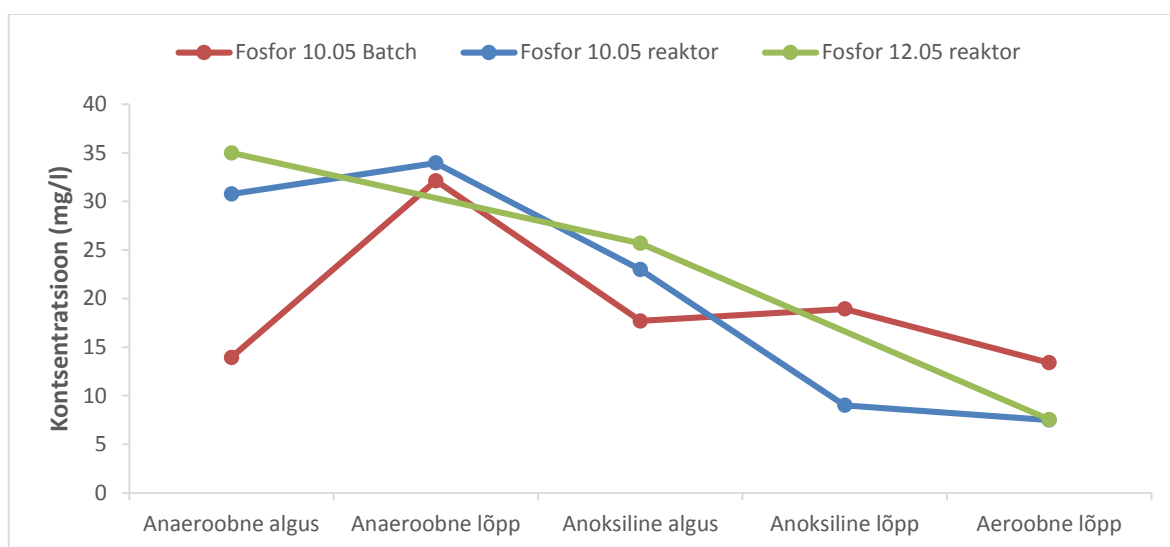
polühüdrosüalkanoaatidena, ning omastamiseks vajalik energia saadakse polüfosfaatide lagundamisest (toimub ortofosfaatide vabanemine lahusesse). Anoksilistes tingimustes DFAO-d oksüdeerivad rakusiseseid PHA-sid polüfosfaatide moodustamiseks, kasutades elektronaktseptorina nitraati (toimub denitrifikatsioon), mistõttu nitraatlämmastiku ja anaeroobses faasis vabanenud lahustunud fosfaatfosfori kontsentratsioonid alanevad anoksilise faasi lõpuks (vastavalt 50 mg/l-lt 23,2 mg/l-ni ning 34,0 mg/l-lt 9,02 mg/l-ni. Seega oli anoksilises faasis NO₃-N ärastusefektiivsus 53,6% ja denitrifitseeriva fosforiärastuse efektiivsus 73,4%. Aeroobse faasi fosforiärastuse efektiivsus oli madalam, 16,3%. NO₂-N kontsentratsiooni kasv aeroobse faasi lõpuks 5,89 mg/l-ni on taaskord tingitud aereerimisest 10.05 viidi läbi täiendav *batch*-katseseeria värske, adapteerimata aktiivmudaga (tulemused tabelis 7).

Tabel 7. *Batch* faasianalüüside tulemused 10.05 ning faaside pikkused

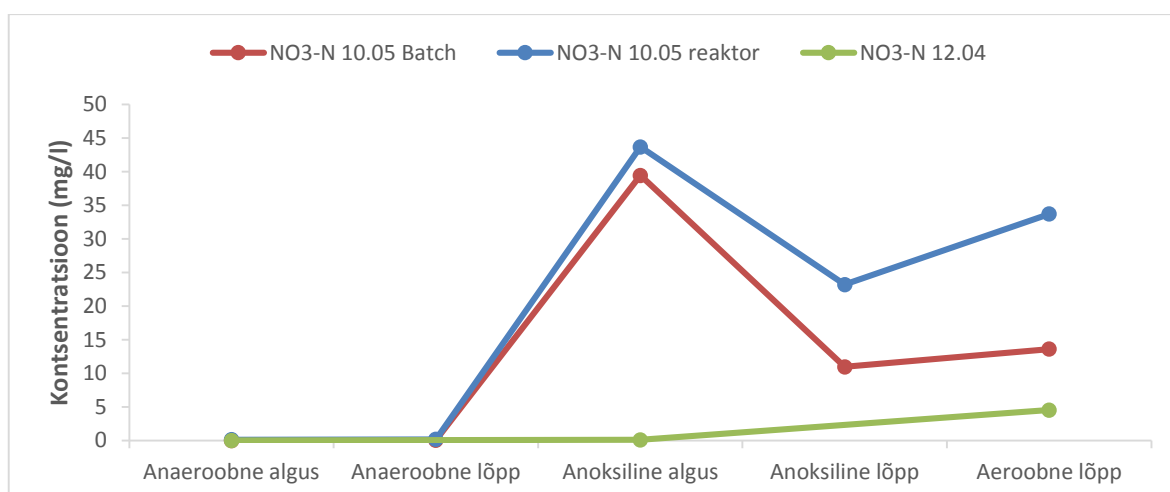
10.05 Batch (mg/l)	PO₄-P	sKHT	NO₃-N	NO₂-N	Faasi pikkus (min)	Doseeritav NO₃-N
Anaeroobne algus	13,9	189	0	0,007	90	
Anaeroobne lõpp	32,1	143	0,05	0,009		
Anoksiline algus	17,7	112	39,5	2,53	210	50
Anoksiline lõpp	18,9	70,2	11,0	5,65		
Aeroobne lõpp	13,4	64,1	13,6	15,1	60	

Tabelis 7 toodud tulemustest ilmneb, et NO₃-N väärtused langesid anoksilise faasi lõpuks 50 mg N/l-lt 10,95 mg N/l-ni (ärastusefektiivsus 78,1%). Samas langes fosfaatfosfori kontsentratsioon 32,13 mg/l-lt 18,93 mg/l-ni (ärastusefektiivsus 41,1%). Seega võib öelda, et fosfaatfosfori ja nitraatlämmastiku kontsentratsiooni alanemine anoksilise faasi lõpuks on põhjustatud denitrifitseeriva fosforiärastuse toimumisest: DFAO-d sidusid anoksilistes tingimustes fosfaati rakusiseselt polüfosfaatidena, kasutades polühüdrosüalkanoaatide oksüdatsioonil elektronakseptorina nitraati. Denitrifitseeriva fosforiärastuse toimumist kinnitab ka KHT vähenemine anoksilise faasi lõpuks (70,2 mg/l-ni). Aeroobses faasis oli fosforiärastuse efektiivsuseks 29,1%. Üldine fosforiärastuse efektiivsus oli *batch*-katseseerias 58,3%.

Aeroobses faasis tõusis $\text{NO}_3\text{-N}$ kontsentratsioon 2,6 mg/l võrra aeratsiooni tõttu. Anaeroobses faasis tõusis fosfaatfosfori sisaldus ligi 3 korda. See on taaskord põhjustatud sellest, et fosforiärastust läbiviivad organismid salvestavad anaeroobsetes tingimustes kergesti lagundatavat orgaanilist ainet rakusiseselt polühüdrosüalkanoaatidena ning salvestamiseks vajalik energia saadakse polüfosfaatide lagundamisest ortofosfaatideks, mis vabastatakse lahusesse. $\text{NO}_2\text{-N}$ kontsentratsiooni kasv aeroobse faasi lõpuks 15,1 mg/l-ni on tingitud aereerimisest.



Joonis 14. Faasianalüüside fosfaatfosfori kontsentratsiooni muutused



Joonis 15. Faasianalüüside nitraadi kontsentratsiooni muutused

Kuigi denitrititseeriv fosforiärastus toimis ka adapteerimata mudaga, võib siiski tabelite 6 ja 7 võrdlusest ning jooniselt 14 järeldada, et muda pikemaajaline adaptatsioon oli efektiivsema

denitrifitseeriva fosforiärastuse saavutamiseks pigem vajalik, sest adapteerunud muda denitrifitseeriva fosforiärastuse efektiivsused olid kõrgemad, kui *batch*-katseseerias. Adapteerunud mudaga oli denitrifitseeriva fosforiärastuse efektiivsus 73,4%, *batch*-seerias 41,1%. Parimad kirjanduses saavutatud denitrifitseeriva fosforiärastuse efektiivsused olid 94% [37] ning 80,1% [36]. Tabelitest 6 ja 7 ning jooniselt 15 ilmneb, et nitraadiärastus (anoksilises faasis) oli seevastu just adapteerimata mudaga efektiivsem (adapteerunud mudaga 53,6%, *batch* seerias 78,1%).

Faasianalüüside jooniselt 14 ning tabelitest 7 ja 6 saab järeldada, et denitrifitseeriv fosforiärastus oli efektiivsem, kui traditsiooniline fosforiärastus. Anoksilises faasi olid fosforiärastuse efektiivsused 73,4% (10.05) ning 41,1 (*batch seerias*), samade katsete aeroobsete faaside ärastuseefektiivsused olid vastavalt 16,2% ja 29,2%.

Tabelitest 6 ja 7 ilmneb, et NO₂-N kontsentratsioon aeroobse faasi lõpuks kasvab rohkem *batch*-seerias adapteerimata mudaga (15,1 mg/l-ni). Adapteerunud mudaga tekkis aeroobse faasi lõpuks nitraati 5,89 mg/l.

Jooniselt 15 ning tabelitest 5 ja 6 selgub, et kui SBR-i lisati nitraati 10 mg N/l, ärastati anoksilises faasis praktiliselt kogu nitraat (efektiivsus 99,11%). 50 mg N/l lisamisel oli see ärastuseefektiivsus 53,6%, seega suur osa nitraati jäi DFAO-de poolt kasutamata. Denitrifitseeriv fosforiärastuse efektiivsus oli 22,6%, kui lisati nitraati 10 mg N/l (12.04) ning 50 mg N/l (10.05) lisamisel oli denitrifitseeriva fosforiärastuse efektiivsus 3,2 korda kõrgem (73,4%). Seega optimaalne nitraatlämmastiku doos denitrifitseeriva fosforiärastuse toimumiseks jääb 10 ja 50 mg N/l vahele.

Efektiivsema denitrifitseeriva fosforiärastuse saavutamiseks tuleb teha veel täiendavaid edaspidiseid uuringuid. Tuleks leida optimaalne nitraatlämmastiku doos, mis annaks kõige paremaid denitrifitseeriva fosforiärastuse tulemusi. Samuti tuleks kasutada KHT määramisel võrdluseks ka teisi meetodikaid ning teha rohkem paralleele, et tulemused oleks usaldusväärsemad. Oluline on ka teha süstemaatiliselt faasianalüüse ning nende analüüsimisele rohkem tähelepanu pöörata. Pärast protsessi stabiilselt tööle saamist tuleks edaspidi uurida protsessi inhibeerivaid parameetreid.

Kokkuvõte

Käesolevas töös konstrueeriti laboriskaalas annuspuhasti (SBR) ning uuriti selles denitrifitseeriva fosforiärastuse käivitamist. Bakalaureusetöös kirjeldatakse konstrueeritud annuspuhasti opereerimist ning analüüsitakse orgaanilise aine, lämmastiku- ja (denitrifitseeriva) fosforiärastuse efektiivsusi käivitamisperioodil (21.03.2016–10.05.2016).

Konstrueeritud annuspuhasti faasid olid järgmises järjekorras: sissevool, anaeroobne, anoksiline ja aeroobne faas, settimine, väljavool ning *idle*. Sissevooluna oli kasutusel OECD sünteetilise reovee kontsentraat. Käivitamisperioodi jooksul vähendati järk-järgult aeratsiooni 120 minutilt 30 minutile. Anoksilise faasi alguses doseeriti täiendavalt $\text{NO}_3\text{-N}$, kusjuures viimase kontsentratsiooni tõsteti käivitamisperioodil järk-järgult 0 mg N/l-lt 50 mg N/l-ni.

Sissevoolu ja väljavoolu analüüsides tuli välja, et antud töös suudeti konstrueeritud SBR-is ärastada maksimaalselt 66,9% üldlämmastikku, 91,9% fosfaati ja 97,1% orgaanikat. Tulemustest ilmnes, et kõrgemaid fosforiärastusi saavutati, kui aeratsioonifaas oli pikk ning nitraati ei doseeritud või doseeriti madalas kontsentratsioonis. Uuringuperioodi jooksul oli fosforiärastus langevad trendis.

Kuna sissevoolu- ja väljavoolu analüüsides ei selgu, kas, mil määral ja kui efektiivselt toimub SBR-is denitrifitseeriv fosforiärastus, siis teostati analüüse ka anaeroobse, anoksilise ja aeroobse faasi siseselt. Et teada saada, kas muda on vaja denitrifitseeriva fosforiärastuse toimumiseks adapteerida, viidi võrdluseks läbi faasianalüüsid ka *batch*-katseseriais. Faasianalüüsides kinnitasid, et antud töös suudeti konstrueeritud annuspuhastis käivitada denitrifitseeriv fosforiärastus. Anoksilises faasis olid üldlämmastiku, fosfaadi ja orgaanilise aine sidumisvõimed vastavalt 88,3%, 73,4% ning 72,8%. Töös ilmnes, et fosfaatfosfori sidumisvõime anoksilises faasis oli kõrgem, kui kasutati adapteerunud muda. Kõrgemad fosfaatfosfori sidumisvõimed anoksilises faasis saavutati kõrgema doseeritava nitraadi kontsentratsiooni juures: 50 mg N/l ja 10 mg N/l doseerimisel oli fosfaatfosfori sidumisvõime anoksilises faasis vastavalt 73,4% ja 22,6%. Samas jäi kõrgema doseeritava nitraatlämmastiku kontsentratsiooni juures palju nitraati tarbimata. Sellest järeldati, et denitrifitseeriva fosforiärastuse jaoks optimaalne doseeritava $\text{NO}_3\text{-N}$ doos jääb 10–50 mg

N/l vahele. Faasianalüüsidest oli fosfaatfosfori ärastus efektiivsem pigem anoksilises faasis kui aeroobses faasis.

Kindlasti vajab denitritseeriva fosforiärastuse protsessi käivitamine ning efektiivsemate opereerimistingimuste leidmine edasist uurimustööd. Oluline on teha süstemaatilisemalt faasianalüüse ning nende analüüsimisele rohkem tähelepanu pöörata. Tuleks leida optimaalne nitraatlämmastiku doos ning samuti tuleks kasutada KHT määramisel võrdluseks ka teisi meetodikaid ning teha rohkem paralleele, et tulemused oleks usaldusväärsemad. Pärast protsessi stabiilselt tööle saamist tuleks edaspidi uurida protsessi inhibeerivaid parameetreid.

Start-up of denitrifying phosphorus removal in a laboratory scale sequencing batch reactor

Krista Kupits

Summary

In this paper laboratory scale sequencing batch reactor (SBR) was constructed and the process of denitrifying phosphorus removal was studied. This bachelor's thesis describes the operation of constructed sequencing batch reactor and also analyzes the removal efficiencies of organic matter, phosphorus and nitrogen in the start-up period (21.03.2016-10.05.2016).

The sequence of phases in SBR were following: inflow, anaerobic, anoxic and aerobic phase, a settling, effluent, and idle. As an inflow OECD synthetic wastewater concentrate was used. The duration of aeration period was reduced gradually from 120 minutes to 30 minutes. $\text{NO}_3\text{-N}$ was additionally dosed into the reactor at the beginning of anoxic phase. The concentration of dosed $\text{NO}_3\text{-N}$ was gradually increased from 0 to 50 mg N/l.

The results of inflow and outflow analyzes showed that the maximum removal efficiencies of total nitrogen, phosphate and organic matter, were 66.9%, 91.9% and 97.1%, respectively. The results showed that higher phosphorus removal efficiency was achieved under a long aeration phase and when the concentration of dosed $\text{NO}_3\text{-N}$ was low

As the inflow and outflow analyzes were not clear whether, and how efficiently denitrifying phosphorous removal works, phase analyzes were performed in the anaerobic, anoxic and aerobic phases. To found out if adaption of mud was necessary for denitrifying phosphorous removal, batch phase analyzes were also carried out. Phase analyzes confirmed that in this work it was managed to start up denitrifying phosphorus removal in the constructed SBR. In the anoxic phase total nitrogen, phosphate, and organic matter binding capacities were 88.3%, 73.4% and 72.8%, respectively. Results showed that the removal efficiency of phosphate in a anoxic phase was better when adapted activated sludge was used. Higher phosphate phosphorus binding ability of the anoxic phase was archived with higher concentrations of the nitrate: 50 mg N/L and 10 mg N/L were dosed and phosphate phosphorus binding capacity in anoxic phase were 73.4% and 22.6%, respectively. However, when the dosing of nitrate nitrogen concentration was higher much nitrate was not

consumed. It was concluded that the optimum dose of $\text{NO}_3\text{-N}$ for denitrifying phosphorus removal was between 10-50 mg N/L. It showed that in phase analyzes phosphate phosphorus removal in anoxic phase more effective rather than aerobic phase.

The denitrifying phosphorus removal definitely needs further research to find effective operating conditions. It is important to pay more attention to systematical phase analyzes. In addition optimal dose of nitrate nitrogen should be found, as well as to get more reliable results of COD analyzes other methods and more parallels should be considered. After the process of obtaining stable employment the inhibitory process parameters should be investigated.

Kasutatud kirjandus

1. Eschlera, A.; Röpenacka, P.; Herlyna, E.K.P.; Roesnerb, J.; Pillea, K.; Büsingc, K.; Vollmard, B.; Mittlmeiera, T.; Gradle, G.; The standardized creation of a lumbar spine vertebral compression fracture in a sheep osteoporosis model induced by ovariectomy, corticosteroid therapy and calcium/phosphorus/vitamin D-deficient diet; Saksamaa; 2015
2. Smith, V. H.; Schindler, D. W. *Eutrophication science: where do we go from here?* *Trends in Ecology and Evolution*; 2009
3. Updated Fifth Baltic Sea pollution load compilation (PLC-5.5). Baltic Sea Environment Proceedings No. 145 HELCOM; 2015
4. Kuba, T.; van Loosdrecht, M.C.M.; Heijnen, J.J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of nitrification in a two-sludge system; *Water Res.* 30; 1996
5. Sorm, R.; Wanner, J.; Saltarelli, R.; Bortone, G.; Tilche, A. Verification of anoxic phosphate uptake as the main biochemical mechanism of the dephanox process. *Water Sci Technol*; 1997, p. 87–94
6. Masing, V. *Ökoloogialeksikon. Loodusteaduslik oskussõnastik* Eesti Entsüklopeedia kirjastus. Tallinn; 1992 p. 27; 216;
7. Langemets, M.; Tiits, M.; Valdre, T.; Veskis, L.; Viks, Ü.; Voll, P. *Eesti keele seletav sõnaraamat* <http://www.eki.ee/dict/ekss/> Viimati vaadatud 19.04.2016
8. Gilmour, D.; Blackwood, D.; Comber, S.; Thornell, A. Identifying human waste contribution of phosphorous load to domestic wastewater, 2008 <https://goo.gl/ihdE44> viimati alla laetud 14.04.2016
9. Hammer, M.J. *Water and Wastewater Technology*, Pearson Prentice Hall: New Jersey; 2008, p. 553.
10. Davis, L-M.; *Water and wastewater engineering. Design Principles and Practice*, New York: McGraw-Hill; 2010, p. 1301.
11. Kupits, T.; Metsur, M.; Salu, M.; Kais, P.; Kupits, K. *Ohtlike jääkreostus kollete kontroll ja uuringud.* Aruanne http://www.maves.ee/Projektid/2004/OJRK_aruanne_nr_3116.pdf Viimati vaadatud 02.05.2016

12. Sõstra, Ü.; Kolats, M. Kunda piirkonna karjäärade heitvee mõju Toolse jõevee koostisele ja seisundile; TTÜ Mäeinstituut; 2012
13. Eesti Vabariigi valitsuse määrus 29.11.2012 nr 99. Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed, RT I, 04.12.2012, 1
14. Zeng, W.; Li, L.; Yang, L.; Wang, X.; Peng, Y. Denitrifying phosphorus removal and impact of nitrite accumulation on phosphorus removal in a continuous anaerobic–anoxic–aerobic (A2O) process treating domestic wastewater; Beijing Univ. Of Technology; 2010
15. Wanga, Y.; Guo, G.; Wanga, H.; Stephenson, T.; Guo, J.; Ye, L. Long-term impact of anaerobic reaction time on the performance and granular characteristics of granular denitrifying biological phosphorus removal systems; State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse; Tongji University; 2013
16. Kuba, T.; Smolders, G.J.F.; van Loosdrecht, M.C.M.; Heijnen, J.J. Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic and anoxic sequencing batch reactor; *WaterSci. Technol*; 1993
17. Coleman, E. T.; TMethod of biological phosphorus removal with maximum nitrogen removal in wastewater; 2011
18. Tchobanoglous, G.;Burton, F.L. *Wastewater engineering. Treatment, disposal, reuse* McGraw-Hill: Singapore; 1991, p. 1334.
19. Li, H.J.; Chen, Y.G.; Gu, G.W. The effect of propionictoaceticacid ratio on anaerobic aerobic (low dissolved oxygen) biological phosphorus and nitrogen removal; *Bioresour Technol*; 2008
20. Helness, H. Biological phosphorous removal in moving bed biofilm reactor; Trondheim; 2007
21. Zhenga, X.; Suna, P.; Hana, J.; Songa, Y.; Huc, Z.; Fanb, H.; Shuyu, L.; Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) – A mini-review; 2014
22. Wang, Y.; Jiang, F.;Yang, J.; Zhang, Z.;Xing, M.;Lu, Z.; Wu, M.;Peng, Y.; The long-term effect of carbon source on the competition between polyphosphorus-

- accumulating organisms and glycogen accumulating organism in a continuous plug-flow anaerobic/aerobic (A/O) process; 2014
23. Ying Hui Ong, Y. H.; Seak May Chua, A.; Yu Tzu Huang, Z.Y.; Gek Cheng Ngoh, G.; Sheng Jie You, S.;cThe microbial community in a high-temperature enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process; 2015
 24. Burton, L.F.; Stensel, D.H. *Wastewater engineering : treatment and reuse*, 4th ed.; McGraw-Hill; 2003 p. 501
 25. Ronkanen, A.K.; Marttila, H.; Celebi, A.; Kløve, B.; The role of aluminium and iron in phosphorus removal by treatment peatlands; 2014
 26. Wang, Y.;Geng, J.; Ren, Z.; He, W.; Xing, M.; Wu, M.; Chen, S. Effect of anaerobic reaction time on denitrifying phosphorus removal and N₂O production; Tongji University; 2011
 27. J.Chen, M. Strous, 2013, *Biochimica et Biophysica Acta Denitrification and aerobic respiration, hydrid electron transport chains and co-evolution*, BBA-Bioenegetics, Vol. 1827, issue 2. pp 136-144
 28. Zhou, Y.; Pijuan, M.; Yuan, Z. Development of a 2-sludge, 3-stage system for nitrogen and phosphorous removal from nutrient-rich wastewater using granular sludge and biofilms; *Water Res*; 2009
 29. Lemaire, R.; Meyer, R.; Taske, A.; Crocetti, G.R.; Keller, J.; Yuan, Z.G. Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal.; *J. Biotechnol*; 2006
 30. Meyer, R.L.; Zeng, R.J.X.; Giugliano, V.; Blackall, L.L.; 2005. Challenges for simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in microbialaggregates: mass transfer limitation and nitrousoxide production; *FEMS Microbiol. Ecol*; 2005
 31. Sun, L.; Zhao, X.; Zhang, H.; Zhang, Y. Biological characteristics of a denitrifying phosphorus-accumulating bacterium; China University of Mining and Technology; 2014
 32. Zhang, S. H.; Huang, Y. Hua, M. Y.; Denitrifying dephosphatation over nitrite: Effects of nitrite concentration, organic carbon, and pH; 2010

33. Mielcarek, A.; Rodziewicz, J.; Janczukowicz, W.; Thornton, J. A.; Józwiak, T.; Szymczyk, P. Effect of the C:N:P ratio on the denitrifying dephosphatationina sequencing batch biofilm reactor (SBBR); University of Warmia and Mazury in Olsztyn; 2015
34. Maastik, A.; Danilišina, G.; Gross, M.; Kriipsalu, M.; Tamm, P.; Tenno, T.; Väikeste reoveepuhastite (Jõudlus kuni 2000 ie) hooldamise juhend, Tartu; 2011 lk 18
35. Salehizadeh, H.; Van Loosdrecht, M. C. Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: recent trends and biotechnological importance; *Biotechnol Adv*; 2004
36. Yin, J.; Zhang, P.; Li, F.; Li, G.; Hai, B. Simultaneous biological nitrogen and phosphorus removal with a sequencing batch reactor biofilm system; College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University; 2015
37. Zhang, W.; Hou, F.; Peng, Y.; Liu, Q.; Wang, S. Optimizing aeration rate in an external nitrification–denitrifying phosphorusremoval (ENDPR) system for domestic wastewater treatment; Beijing University of Technology; 2014
38. OECD, OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS; 2001
39. Zhang, L.; Zheng, P.; Performance of sulfate-dependent anaerobic ammonium oxidation Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, China; 2015

Tänuavaldused

Soovin tänada järgmisi inimesi:

Juhendaja Anni Mandel, kes aitas ja suunas rohkem, kui loota oleksin osanud.

Tartu Ülikooli Keemia Instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli heitmete tehnoloogia töörühma liikmed, kes ühel või teisel viisil töö valmimisel abiks olid.

Keit Kill ja Liselle Luks, kes olid alati olemas.

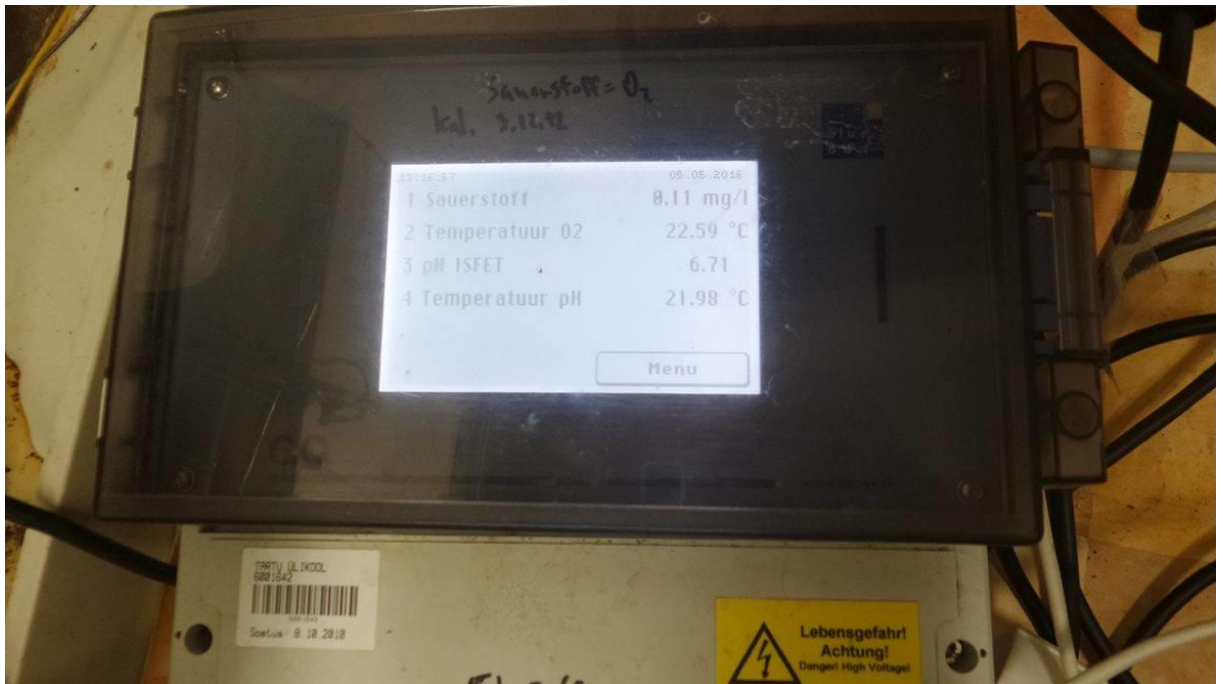
LISAD

Lisa 1

Joonis 16. juhtpaneel Siemens LOGOPower BEP 1331-1SH02



Joonis 17. Lahustunud hapniku kontroller BlueSense GmbH



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Krista Kupits _____,
(*autori nimi*)

(sünnikuupäev: _____ 28.08.1994 _____)

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

_____ Denitrifitseeriva fosforiärastuse käivitamine laboriskaalas annuspuhastis _____,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on _____ Anni Mandel _____,
(*juhendaja nimi*)

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartu, **16.05.2016**