

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
KEEMIA INSTITUUT

Jana Mihkelson

**ANAEROOBSE AMMOONIUMI OKSÜDATSIOONI  
PROTSESSI KIIRENDAMINE ANNUSPUHASTIS  
REDOKSPOTENTSIAALI KONTROLLI ABIL**

Magistritöö (30 EAP)

Keskkonnatehnoloogia eriala

Juhendaja: PhD Ivar Zekker

Kaitsmisele lubatud: .....

Juhendaja allkiri, kuupäev

Tartu 2016

## **Anaeroobse ammooniumi oksüdatsiooni protsessi kiirendamine annuspuhastis redokspotentsiaali kontrolli abil**

Viimastel aastatel on lämmastikuühendite ärastamiseks veepuhastussüsteemidena üha enam kasutusele võetud autotroofsete bakterite abil toimivaid annuspuhasteid (sequencing batch reactor (SBR)) tänu süsteemi kindlale kontrollile reovee viibeaja suhtes. Lisaks toimub antud süsteemis biomassi ühtlane jaotumine ja tõhus settimine ning biomassi kadu on minimaalne. Oluliseks tingimuseks SBR süsteemi puhul on aga puhasti õige opereerimine. Varasemalt on nitritatsioon–anammoks (anaeroobse ammooniumi oksüdatsiooni) protsessi puhul lämmastikuärastust kontrollitud peamiselt kahe parameetri abil – pH ning lahustunud hapniku kontsentratsioonil. Tänu oksüdatsiooni reduktsiooni potentsiaali (ORP) laiale signaalimäära vahemikule (mitusada mV), on ORP abil võimalik paremini määratleda aeroobse ja anoksilise faasi pikkust. Samuti tuvastada nii  $\text{NH}_4^+$  kui hapniku ammendumist.

Lämmastikuärastuse kiiruse optimeerimiseks ning suurendamiseks teostati annuspuhastis 570 katsepäeva vältel nitritatsioon-anammoks protsessis lämmastikuärastust setteveest erinevatel redokspotentsiaali langemise kiiruste väärtustel. Lisaks teostati katsepäevade vältel annuskatseid nii reaktoriväliselt kui reaktorisiseselt, võrdlemaks erinevaid optimaalseid redokspotentsiaali vahemikke lämmastikuärastuseks.

Reaktori opereerimisel erinevatel ORP langemise kiirustel (6, 4 ja 0,4  $\text{mV min}^{-1}$ ), saavutati parimad tulemused juhul kui vastavaks ORP langemise kiiruse väärtuseks oli seatud 0,4  $\text{mV min}^{-1}$ . Sel juhul saavutati biomassi spetsiifiliseks lämmastikuärastuse kiiruseks 4,4  $\text{mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Seadistatud väärtuse korral toimus reaktoris ka anammoks- protsess kõige efektiivsemalt, mil sissevoolu üldlämmastiku kontsentratsioonil 600  $\text{mg-N L}^{-1}$ , saavutati 98% ärastusefektiivsus. Tehtud katsetuste põhjal võib järeldada, et ORP kontroll pilootseadme puhul töötas lühikestel aeratsiooniaegadel (3...5 min) ning juhul kui anoksilise faasi pikkuseks oli määratud 60 minutit. Tänu lühendatud aeratsiooniaegadele on võimalik märgatav aeratsiooni kokkuvõid, vähendades seega ka kulutusi elektrienergiale. Lisaks saab järeldada, et anammoks protsessis ei ole lämmastikuärastus pärsitud erinevatest ORP väärtustest ning ärastus on võimeline toimuma nii negatiivsete (kuni -90 mV) kui positiivsete (kuni +243 mV) väärtuste korral, kus mõlemal juhul oli ärastuse kiiruseks 2  $\text{mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Märksõnad: anammoks, üldlämmastiku ärastus, oksüdatsiooni-reduktsiooni potentsiaal (ORP), annuspuhasti (SBR)

T270 Keskkonnatehnoloogia, reostuskontroll

## **Anaerobic ammonium oxidation acceleration in sequencing batch reactor controlled by oxidation-reduction potential**

In recent years, the removal of nitrogen compounds in the wastewater treatment system has been increasingly adapted in sequencing batch reactors (SBR) using autotrophic bacteria. SBR systems are favorable thanks to its residue time of the wastewater. In addition, the system has even biomass distribution and efficient biomass sedimentation. Previously the nitrification-anammox process has been mainly controlled by two parameters – pH and dissolved oxygen concentration. Mainly due to the broad range of ORP signal (several hundreds mV), it is more consistent parameter for controlling and monitoring the length of the operating cycles. ORP can be used to define the lengths of aerobic and anoxic phase, it also allows to detect the depletion of ammonium and oxygen.

Anammox process was long-termly (570 days) sustained in floccular SBR system, where anammox microorganisms resulted in average total nitrogen (TN) removal rate of  $89 (\pm 31) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  in first period and of  $86,5 (\pm 51) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  in the second period. Most efficient nitrogen removal in the reactor through the control of ORP was achieved from day 500 during period the maximum nitrogen removal rates were achieved–  $136 (\pm 32) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . At the same time ORP was in the range of  $-200 \dots 0 \text{ mV}$  and the redox decreasing rate was set as  $0,4 \text{ mV min}^{-1}$ . Similar results were achieved in batch tests where ORP decreasing rates was set as  $0,4 \text{ mV min}^{-1}$ . Specific nitrogen removal rate obtained was  $4,4 \text{ mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Nitrogen removal in anammox process is not limited by ORP at wide range, and nitrogen removal can be carried out in both values, in negatives (up to  $-90 \text{ mV}$ ) and in positive values (up to  $+234 \text{ mV}$ ). Based on the tests carried out it can be concluded that ORP as a control parameter is able to reduce the energy needed for aeration. It was found out that the suitable time for aeration and anoxic phases can be  $3 \dots 5$  and  $60$  minutes, respectively.

Keywords: anammox, total nitrogen removal rate, Oxidation-Reduction Potential (ORP), sequencing batch reactor (SBR)

T270 Environmental technology, pollution control

# Sisukord

|   |    |
|---|----|
| Kasutatud lühendid .....                                | 5  |
| Sissejuhatus .....                                      | 6  |
| 1. Kirjanduse ülevaade .....                            | 8  |
| 1.1 Anammoks .....                                      | 8  |
| 1.1.1. Anammoks protsessi mõjutavad tegurid .....       | 10 |
| 1.2 Oksüdatsiooni reduktsiooni potentsiaal .....        | 12 |
| 1.3 Annuspuhasti .....                                  | 15 |
| 1.3.1 Annuspuhasti tehnoloogia iseloomustus .....       | 16 |
| 2. Eksperimentaalne osa .....                           | 19 |
| 2.1. Reaktori opereerimise meetodika .....              | 19 |
| 2.2 Analüütilised mõõtmised .....                       | 20 |
| 2.3 Kontroller .....                                    | 22 |
| 2.3.1 I periood (1...210 katsepäev) .....               | 22 |
| 2.3.2 II periood (211...570 katsepäev) .....            | 22 |
| 2.4 Annustestide meetodika .....                        | 24 |
| 2.4.1 Annustestid reaktorist väljas .....               | 25 |
| 2.4.2 Annustestid reaktoris .....                       | 25 |
| 3. Tulemused ja arutelu .....                           | 27 |
| 3.2 Nitritatsioon–anammoks protsess annuspuhastis ..... | 27 |
| 3.2.1 Faasisesed analüüsid .....                        | 29 |
| 3.3 Annustestid .....                                   | 34 |
| 3.3.1 Annustestid reaktoris .....                       | 35 |
| 3.3.2 Annustestid reaktorist väljas .....               | 37 |
| Kokkuvõte .....   | 39 |
| Kasutatud kirjandus .....                               | 41 |
| Summary .....   | 44 |
| Tänuõnad .....  | 46 |

## **Kasutatud lühendid**

Anammoks – anaeroobne ammooniumi oksüdatsioon

AOB – ammooniumi oksüdeerivad bakterid

DO – lahustunud hapnik (*dissolved oxygen*)

FA – vaba ammoniaak (*free ammonia*)

HRT – hüdrauliline viibeaeg (*hydraulic retention time*)

NOB – nitritit oksüdeerivad bakterid

ORP (redokspotentsiaal) – oksüdatsiooni reduktsiooni potentsiaal

SBR – annuspuhasti (*sequencing batch reactor*)

VSS – põletuskadu (*volatile suspended solids*)

## Sissejuhatus

Peamisteks reovees leiduvateks saasteaineteks on lämmastikuühendid (tavapäraselt  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  kujul), mis tekivad nii toiduainete tööstustest, loomsete jäätmete käitlustel, reovee ning muude bioorgaaniliste jäätmete metaankääritamisel, keemiatööstuses kui ka prügila nõrgveest. Kõrge lämmastikusisaldus põhjustab aga vesikeskkonda jõudes veekogude eutrofeerumist, hapniku puudujääki ning elukeskkonna mitmekesisuse vähenemist, mistõttu on oluline kasutada efektiivseid lämmastikuärastamise meetodeid.

Viimastel aastatel leiavad tavapäraste nitrifitseerimis- ja denitrifitseerimisprotsesside kõrval üha enam kasutust lämmastikuärastuse protsessid, kus lämmastik muudetakse gaasiliseks lämmastikus ( $\text{N}_2$ ) ja kus denitrifikatsiooni asemel toimub ammooniumi oksüdatsioon anoksilistes tingimustes (anammoks protsess). Autotroofne lämmastiku ärastus osalise nitratatsioon-anammoks protsessi poolt, on viimastel aastatel üha enam tähelepanu saanud. Protsessis oksüdeeritakse ammooniumit oksüdeerivate bakterite (AOB) toimel ca 55% ammooniumist nitritiks. Allesjäänud ammoonium ning nitrit muundatakse anoksilistes tingimustes anammoks bakterite poolt gaasiliseks lämmastikuks ( $\text{N}_2$ ) ja nitraadiks ( $\text{NO}_3^-$ ) (Strous et al. 1998). Anammoks protsessis kasutavad bakterid elektronaktseptorina  $\text{NO}_2^-$  ning elektronidoonorina  $\text{NH}_4^+$  (Mulder et al., 1995).

Anammoks protsessil on mitmeid eeliseid konventsionaalse lämmastikuärastusmeetodite ees. Kuna protsess ei vaja pidevat aereerimist on võimalik märgatav kokkuvõtte aereerimiselt. Lisaks on võimalik kokku hoida ka süsiniku lisamise arvelt, kuna protsess ei vaja lisa orgaanilist süsinikku, tänu millele ei teki ka liigset kogust jääkmuda.

Viimastel aastatel on nitritatsioon–anammoks (deammonifikatsiooni) protsessi toimimiseks üha enam kasutusele võetud annuspuhasteid (SBR), kuna antud süsteemil on kindel kontroll reovee viibeajale, biomassi ühtlane jaotumine ning tõhus biomassi hoidmine süsteemis.

Varasemalt on nitritatsioon–anammoks protsessi puhul lämmastikuärastust kontrollitud peamiselt kahe parameetri abil – pH ning lahustud hapniku kontsentratsioon. Kuid viimastel aastatel on leitud, et oksüdatsiooni reduktsiooni potentsiaal (ORP) on protsessi monitoorimiseks järjekindlam parameeter kui pH või lahustunud hapniku kontsentratsioon. Tänu kõrgele signaalimäärale (mitusada mV) on ORP abil võimalik paremini määratleda aeroobse ja anoksilise faasi pikkust. Samuti võimaldab ORP tuvastada nii  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  kui hapniku ammendumist. Oma uudsuse tõttu on redokspotentsiaalil põhinevat lämmastikuärastuse

kontrolli anammoks süsteemis veel vähe uuritud, mistõttu on oluliseks edasine põhjalikum uurimine parameetri efektiivsest kasutamisest reoveepuhastusprotsessides.

### **Eesmärgid**

1. Nitritatsioon–anammoks annuspuhasti reaktoris saavutada kõrge lämmastikuärastuse kiirus optimaalsete redokspotentsiaali languse kiiruste väärtuste abil.
2. Võrrelda erinevaid redokspotentsiaali vahemikke reaktoris ja annuskatsetes ning leida protsessis lämmastikuärastuse kiiruste vahelised seosed vastavate parameetrite vahel.

# 1. Kirjanduse ülevaade

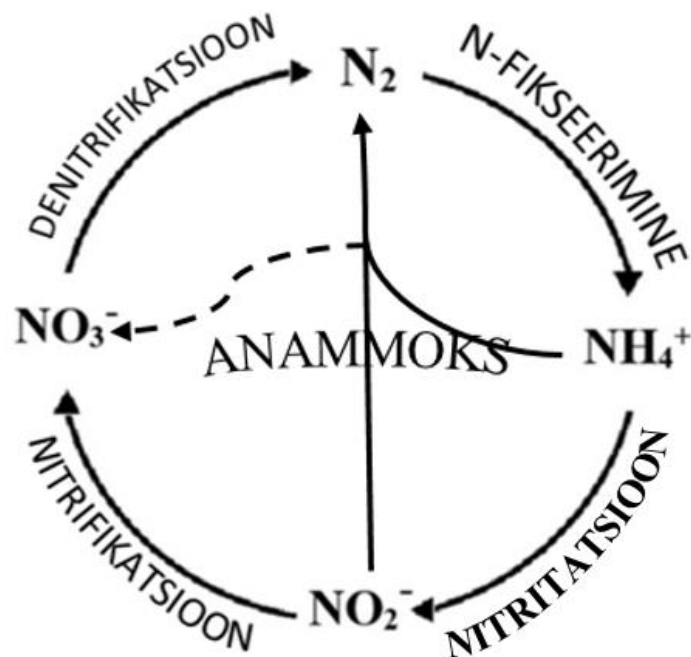
## 1.1 Anammoks

Anaeroobne ammooniumi oksüdatsioon ehk anammoks- protsess on alternatiivne lämmastikuärastuse meetod denitrifikatsioonile, mis avastati 1990-ndatel aastatel (Mulder et al., 1995). Sellest ajast saadik on protsessi laialdaselt uuritud lämmastikurikaste reovete käitlemiseks ning esimene täismahus anammoks- protsessil töötav reaktor käivitati 2002. aastal Rotterdams, Hollandis (van der Star et al. 2007).

Anammoks protsess võimaldab efektiivselt puhastada kõrge lämmastikusisaldusega reovett, hoides ühtlasi kokku opereerimiskuludelt, mille käigus on võimalik kokku hoida ligi 60% aereerimisele kuluvast energiast, samuti ei nõua protsess lisa orgaanilist süsinikuallikat (Gilbert et al. 2015), mistõttu on anammoks protsess võrreldes tavapäraste reoveepuhastuse meetoditega (nitrifikatsiooni ja denitrifikatsioon) eelistatum meetod (Gilbert et al., 2015; Lackner et al., 2012). Protsessi puhul on leitud veel mitmeid eeliseid nitrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni ees, milleks on väiksem nitraadi ja nitriti tootmise vajadus, madalam N<sub>2</sub>O ja CO<sub>2</sub> emissioon ning ei teki märkimisväärset kogust jääkmuda (Ahn, 2006a).

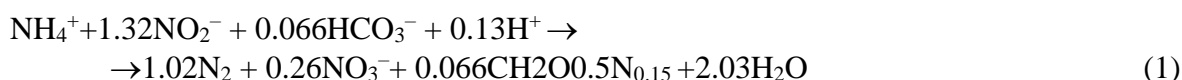
Anammoks protsessis muudetakse vees lahustunud lämmastikuühendid gaasiliseks lämmastikuks, kasutatakse NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kui elektrondonorit ning NO<sub>2</sub><sup>-</sup> kui elektronaktseptorit (Joonis 1) (Mulder et al., 1995).





**Joonis 1.** Anammoks protsessis toimuv substraatide konversiooni otsetee ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$ ) võrreldes traditsioonilise lämmastikuärastusega tagamaks energia kokkuhoidu veepuhastuses.

Efektiivse anammoks- protsessi kindlustamiseks on vajalik tekitada ka nitritatsioon, kus toimub aeroobne ammooniumi muundamine nitritiks (Lackner and Horn, 2012), mille tulemusel saavutatakse nitritatsiooni protsessi lõpuks optimaalne  $\text{NO}_2^-:\text{NH}_4^+$  suhe (1,32:1) anammoks protsessi tarbeks (van de Graaf et al., 1996). Võttes arvesse nii süsiniku sidumist kui ka biomassi teket, on võimalik anammoks protsessi kujutada järgneva stöhhiomeetrilise valemi abil (Valem 1.) (Kuenen, 2008; Mulder et al., 1995):



Anammoks protsessi viivad läbi *Planctomycetales* hõimkonda kuuluvad bakterid (Lackner et al., 2012), kes avastati esmakordselt 1990. aastal (Mulder et al., 1995). Anammoks baktereid on leitud nii kunstlikest kui looduslikest süsteemidest, milles on hapnikuvabad tsoonid kui ka kättesaadavad  $\text{NO}_2^-$  ja  $\text{NO}_3^-$  (Jin et al., 2012). Antud bakteritel on avastatud ka ebatavaline füsioloogia, mille käigus suudavad nad hapniku puudumisel oma elutegevuseks tarvitada hapnikku sisaldavaid ühendeid nagu nitrit. Lisaks kasutatakse protsessis vaheühenditena paljudele organismidele kõrge toksilisusega ühendeid – raketikütusena kasutatavat hüdrasiini ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ning hüdroksüülamiini (Jetten et al., 1998). Ainsa süsinikuallikana kasutavad bakterid  $\text{CO}_2$ -te ning elektronaktseptorina kasutatakse  $\text{NO}_3^-$  asemel  $\text{NO}_2^-$  (Ahn, 2006a). Suurimaks

probleemiks anammoks- bakterite puhul on nende aeglane kasvukiirus, madal rakkude tootlikkus ning kõrge tundlikkus muutuvate keskkonnatingimuste suhtes (pH, kokkupuude nähtava valgusega, lahustunud hapnik kui ka orgaanilise aine sisaldus) (Jin et al., 2012). Bakterirakkude generatsiooni ajaks on ligikaudu 11 päeva ning sellest tulenevalt on antud bakteritel ka madal biomassi tootlikkus (Lackner et al., 2012; van der Star et al., 2007), mis tuleneb peamiselt madalast substraadi konversioonimäärast (Jetten et al., 2005). Lisaks on leitud, et ka mehaaniline stress on üheks inhibiitoriks antud protsessil (Arrojo et al., 2006). Kuna peamiseks probleemiks anammoks- protsessi puhul on selle pikaajaline käivitamisperiood, siis kasutatakse protsessi kiirendamiseks ka anammoks- protsessi vaheühendit – hüdrasiini, tänu millele suudetakse saavutada kõrge biomassi akumulatsioon (Ahn, 2006a).

### **1.1.1. Anammoks protsessi mõjutavad tegurid**

Reovesi sisaldab tihtipeale ühendeid, mis pärsivad anammoks- protsessi aktiivsust. Kuna anammoks bakteritele on omane aeglane kasvukiirus, siis see tähendab ka protsessi pikka taastumisaega inhibiitorite mõjust ja on oluline vältida pikka toksiliste ühendite poolt põhjustatavat kahjulikku mõju biomassile. Anammoks protsessi takistavad tegurid saab jagada järgnevalt: inhibeerivad faktorid, substraadi kättesaadavus ning madala temperatuuri poolt põhjustatud protsessi aeglustumine (Malovanyy, 2009).

#### **Ammooniumi mõju**

Lämmastikurikaste reovete nagu jääkmuda kääritamisel ja separeerimisel tekkinud vedelfraktsioon, prügilate nõrgvesi, lämmastikväärtiste tootmistest tekkiva reovee ning teiste tööstuslike reovete peamiseks koostisosaks on ammoonium. Antud ühend on anammoks- protsessi jaoks elektrondonoriks, kuid võib olla kõrgetel sisaldustel ka inhibeerivaks faktoriks protsessi efektiivseks toimimiseks. On leitud, et anammoks protsessi jaoks inhibeerivaks ammooniumi sisalduseks on  $770 \text{ mg-NH}_4^+\text{-N L}^{-1}$  (Dapena-Mora et al., 2007; Jin et al., 2012) kuni  $1000 \text{ mg NH}_4^+\text{-N L}^{-1}$  (Strous et al., 1999) ning nendest kõrgemad väärtused. Anammoks bakterid suudavad taluda kõrgeid ammooniumi kontsentratsioone paremini kui peamiseks inhibeerivaks ühendiks olevat vaba ammoniaaki (free ammonia (FA)), mis on ammooniumiga

tasakaalus olev molekulaarne vorm (Jin et al., 2012). On leitud, et FA optimaalseks kontsentratsiooniks on 20...25 mg N L<sup>-1</sup> (Fernández et al., 2012).

### **Nitriti mõju**

Nitrit on üheks anammoks protsessi substraadiks ning ka elektronaktseptoriks, kuid antud ühendi kontsentratsioon üle teatud lävendväärtuste on anammoks protsessi jaoks inhibeeriv (Jin et al., 2012). Toksiliseks nitriti kontsentratsiooniks organismidele loetakse 150 mg-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup>, takistades seega bakterite elutegevust, kuid ka liiga väike nitriti sisaldus protsessi algusetapis võib viia substraadi limitatsioonile (Lackner et al., 2012; van der Star et al., 2007). (Strous et al., 1999) leidis, et nitriti sisaldusel 100 mg-N L<sup>-1</sup>, kaob täielikult anammoks protsessi aktiivsus (Strous et al., 1999). Kuid tulenevalt erinevatest opereerimistingimustest (temperatuur, vee kvaliteet, pH, reaktori konfiguratsioon) on leitud, et anammoks-protsessi aktiivsus langes tunduvalt kõrgematel väärtustel, olles vahemikus 140...350 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup> (Jetten et al., 1998; Jin et al., 2012), kus nitriti sisaldusel 350 mg-N L<sup>-1</sup> leidis aset 50% ulatuses anammoks- protsessi inhibitsioon (Dapena-Mora et al., 2007).

### **Lahustunud hapniku mõju**

Lahustunud hapniku kontroll on anammoks süsteemi juures oluliseks teguriks, mistõttu on oluline kontrollida hapniku sisaldust kogu protsessi vältel, vältimaks hapniku inhibitsiooni (Jin et al. 2012). Lahustunud hapnik on oluline parameeter nitritatsioon–anammoks protsessis, kuna peab vastama nii ammooniumit oksüdeerivate bakterite (AOB) hapnikuvajadusele, kuid samas ei tohiks inhibeerida AOB-de elutegevust ega soodustada nitritit oksüdeerivate bakterite (NOB) kasvu (Li and Sung, 2015). Liiga madal hapniku kontsentratsioon vähendab nitriti tootmist, mistõttu võib lõppkokkuvõttes väheneda ka ammooniumi ärastamine protsessis. Anammoks bakterite jaoks inhibeerivaks hapniku kontsentratsiooniks on leitud >0,5 mg L<sup>-1</sup> (Lackner and Horn, 2012). Kuna protsessi aktiivsus on sõltuvuses hapniku kontsentratsioonist, tuleks vältida veepuhastuse süsteemides nii üle- kui ka alaaereerimist.

(Lackner et al., 2012) katsetuste põhjal on jäänud lahustunud hapniku kontsentratsioonid katsete käigus vahemikku 0,3...0,8 mg L<sup>-1</sup> (Lackner et al., 2012, 2014). Sarnaselt on leitud ka teised autorid, et anammoks- protsessi jaoks sobivaimaks lahustunud hapniku kontsentratsiooniks on ≤0,5 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> (Li and Sung, 2015).

Erinevalt Lackneri katsetustele leidis (Cema et al., 2011), et lämmastikuärastuseks sobivaimad lahustunud hapniku kontsentratsioonid biokile reaktoris jäävad tunduvalt kõrgemasse vahemikku, olles 1...1,5 mg L<sup>-1</sup> ning 2,6...3 mg L<sup>-1</sup>. Antud hapniku kontsentratsioonil leiti olevat kõrge keskmine lämmastikuärastuse kiiruse väärtusega 1,8 (± 0,31) kg-N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Antud autor leidis siiski, et hapniku kontsentratsioonil >3 mg L<sup>-1</sup> ei toimu lämmastikuärastuse suurenemist (Cema et al., 2011).

## **pH mõju**

Anammoks- protsessi jaoks sobivaimaks pH vahemikuks on 6,7...8,3 ning optimaalseimaks väärtuseks pH 8 (Strous et al., 1999). Anammoks-protsessi aktiivsuse langus on põhjustatud liiga kõrge pH väärtusest (>8,0), kuid ka liiga madal pH (<6,8) toob endaga kaasa ammoniumit oksüdeerivate bakterite elutegevuse aeglustumise (Lackner et al., 2014). pH langust protsessis on tuvastatud ka juhul kui sissevoolu NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N suhe jääb alla 0,8. Lisaks on leitud, et aluselisis langeb tunduvalt vähem kui NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N suhe on >1:1 (Li and Sung, 2015).

## **1.2 Oksüdatsiooni reduktsiooni potentsiaal**

Redokspotentsiaal (oksüdatsiooni-reduktsiooni potentsiaal (ORP)) on laialdaselt uuritud elektrokeemiline parameeter, mis näitab elektroodi elektrokeemilist potentsiaalide vahet (pinget), mille juures oksüdeerimine toimub katoodil ja redutseerimine anoodil (Suslow, 2004). ORP võimaldab reaal-ajas jälgida ja kontrollida nitritatsiooni- ning deammonifikatsiooni (nitritatsioon-anammoks) protsesse (Lackner and Horn, 2012).

Redoksprotsesse on kasutatud tuvastamiseks ammoniumi või nitraadi ammendumist ning kontrollimaks aeroobse ja anoksilise faasi pikkust. On leitud, et redokspotentsiaal ehk ORP on tänu kõrgemale signaalmäärale järjekindlam parameeter protsessi kontrollimiseks, kui seda on pH või lahustunud hapniku kontsentratsioonid. Samuti on selle kaudu võimalik vähendada liigse elektrienergia tarbimist aereerimise käigus (Goncharuk et al., 2010; Lackner and Horn, 2012).

ORP näitab vabade elektronide olemasolu ning vee redutseerimis- või oksüdeerimisvõimet, mis on olulised nii joogivee kui ka reovee puhastusprotsesside puhul. Näiteks korrosioon, raua

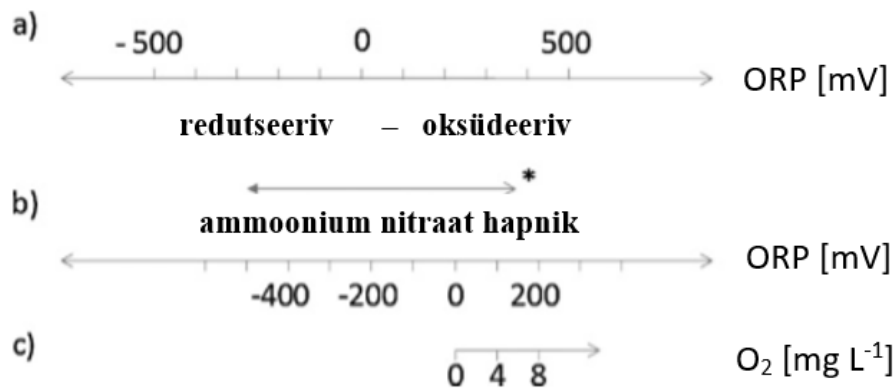
sadestumine, nitrifikatsiooni kui ka desinfitseerimine on sõltuvad redokspotentsiaalid (James et al., 2004). ORP-d määratakse millivoltides (mV), mis tekib elektronide ülekandest metalli elektroodi ja referentselektroodi vahel (Kölling, 1999). ORP määramiseks kasutatakse peamiselt plaatina elektroodi, mille plaatinapinnale kogutakse laenguid, võrrelduna laengutega referentselektroodil (Gerald, 2007).

Tavapärased aktiivmuda- protsessil põhinevad bioloogilised toitainete ärastamise meetodid sisaldavad erinevates puhastusprotsessi etappides anaeroobset, anoksilist ja aeroobset faasi. Kui aeroobset faasi on võimalik kontrollida lahustunud hapnikul põhinevatel parameetritel, siis hapniku puudumise korral on lahustunud hapniku kontsentratsioon sellisel viisil kontrollimiseks liiga madal, et elektrood suudaks seda detekteerida (Malovanyy, 2009). ORP väärtus tõuseb juhul kui protsessis on olemas oksüdeeruv ühend, näiteks hapnik. Redutseeriva ühendi, näiteks ammooniumi olemasolul, ORP väärtus langeb (Gerald, 2007). Seetõttu on süsteemis võimalik tänu ORP väärtusele tuvastada nii anaeroobne/anoksiline kui aeroobne keskkond. Lisaks sellele on ORP väärtuse järgi võimalik tuvastada orgaanilise aine, organismide aktiivsuse kui ka mõningate toksiliste ühendite olemasolu. Ka saab antud väärtust kasutada indikaatorina tuvastamaks reaktoris üle- ning alakoormust ja üle- ning alaaereerimist (Tanwar et al., 2008; Ruano et al., 2012).

Reaktori optimeerimiseks ja reoainete ärastuse toimimiseks tuleks vältida substraadi ammendumist, mida on võimalik kontrollida ORP abil. Olulisemateks ORP abil kontrollitavateks teguriteks on ammooniumi ja hapniku ammendumise kontrollimine. Kui ammooniumi kontsentratsioon muutub liiga madalaks, väheneb sellega ka mikroobide aktiivsus substraadi limitatsiooni tõttu. Peaaegu täielikku ammooniumi ärastust on võimalik tuvastada ORP pideva tõusu (tõusu kiiruse) kaudu. Kuna ORP muutumise amplituud on suurem (mitusada mV), on selle abil võimalik ammooniumi ärastust tuvastada varem kui lahustunud hapniku kontroller seda võimaldaks (Lackner and Horn, 2012). Teine oluline parameeter reoveepuhastuse protsessi kontrollimise juures on hapnik. Liiga madal hapniku kontsentratsioon väljendub madalas nitriti tootlikkuses, mis omakorda tähendab lõppkokkuvõttes ammooniumiärastuse vähenemist. ORP, mis ei saavuta enam positiivseid väärtusi, on üheks hapniku ammendumise indikaatoriks (Lackner and Horn, 2012).

Peamiseks probleemiks ORP andurite kasutamisel on seadme hooldus ning tihe ümberseadistamise vajadus. Reovees leiduva orgaanika tõttu, mis kinnitub ka anduritele, on vajalik regulaarne seadme puhastamine ning kalibreerimine (Suslow, 2004).

Joonisel 2 on kujutatud ORP eelised, võrreldes tavapärase hapniku kontsentratsioonil põhinevate kontseptsioonidega, mis näitab ühtlasi ka redokspotentsiaali ja hapniku kontsentratsiooni vahelist paralleeli. Redokspotentsiaal (ORP) looduslikes vetes jääb vahemikku -400 mV kuni 800 mV. Hapnikuga küllastudes jääb ORP 200 mV piiresse ning nitraadi täielikul ammendumisel vahemikku -300...-400 mV (Lackner et al., 2012).



**Joonis 2.** ORP eelised võrreldes tavapärase hapniku kontsentratsioonidel põhinevate mõõtmistega. a) ORP looduslikes vetes; b) ORP vahemik nitritatsioon-anammoks toimimiseks; c) Hapniku kontsentratsiooni vahemik, võrreldes ORP-ga.

## ORP mõju

Üheks reoainete ärastamise protsessi mõjutajaks on ka oksüdatsiooni reduktsiooni potentsiaal ehk ORP. Vastava väärtuse abil on võimalik optimeerida nii nitrifikatsiooni kui denitrifikatsiooni protsesse, aeroobseid, anaeroobseid kui ka anoksilisi protsesse (Goncharuk et al., 2010).

ORP monitoorimise abil on võimalik tuvastada bioloogilise reaktsiooni toimumisel esinevaid muutusi. Üheks võimaluseks on kontrollida protsessis aeroobse faasi pikkust, kuna ORP vähenedes kindlale väärtusele algab aereerimine, vähendades sellega  $NH_4^+$ -N sisaldust reovees. Vastavalt aeratsiooni pikkusele tõuseb aga nitraatide sisaldus (Goncharuk et al., 2010). Negatiivne ORP väärtus viitab ühtlasi ka sellele, et protsessis on toimunud hapniku ammendumine. Liiga vähene aereerimine põhjustab keskkonnas aga ammooniumi kuhjumise, kuid ORP signaali abil on võimalik aeratsiooni taaskäivitamisel tuvastada ammooniumi ärastus (Lackner and Horn, 2012).

Ühtlustamiseks nii üldlämmastiku või ammooniumi koguseid väljavoolus, toimub ammooniumi ( $\text{NH}_4^+$ ) oksüdatsioon nitraadiks ( $\text{NO}_3^-$ ) NOB-de olemasolul, mille puhul on sobilik ORP vahemikus +100...+350 mV. Ning nitraadi redutseerimisel molekulaarseks lämmastikuks on eelistatud ORP vahemikuks leitud -50...50 mV (Gerald, 2007).

ORP-l on leitud olema mõju ka anammoks aktiivsusele, mille puhul on tähendatud, et ORP väärtusel <-50 mV on sobivaimaks lämmastikuärastuse väärtuseks anammoks- protsessis. ORP väärtusel -110 mV juures toimub suurim anammoks aktiivsus, kus vastavaks väärtuseks on 230 ( $\pm 0,03$ ) mg  $\text{N}_2\text{-N}$  g  $\text{VSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . ORP väärtusel 0 mV ning kõrgematel, on tähendatud aktiivsuseks 150 ( $\pm 0,03$ ) mg  $\text{N}_2\text{-N}$  g  $\text{VSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (Viet et al., 2008). Kuid erinevalt SBR süsteemidele on ülesvoolulistes mudasüsteemides tunduvalt kõrgematel ORP väärtustel, kuni 450 mV; saavutatud kuni 95%  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ärastusefektiivsus (Li and Sung, 2015).

### **1.3 Annuspuhasti**

Annuspuhasti (SBR - Sequencing Batch Reactor) põhineb aktiivmudaprotsessil, kus kogu protsess toimub ühes mahutis, kus viiakse läbi nii nitritatsioon kui ka anammoks -protsess. Erinevalt tavapäraestest puhastussüsteemidest toimub annuspuhasti puhul ühtlustamine, bioloogiline töötlus ning teisene puhastus ühes anumal (U.S. EPA, 1999). Kuna annuspuhastitel on kindel kontroll reovee viibeajale, biomassi ühtlane jaotumine ning tõhus biomassi hoidmine, on viimaste aastate jooksul üha enam nitritatsioon-anammoks protsesside puhul annuspuhasteid kasutusele võetud. Edukaks protsessi efektiivsuse tagamiseks on olulise tähtsusega kontrollstrateegia, mida on võimalik teostada ORP abil. Kuna annuspuhastite biomassile on omane madalam inhibitsioonilävi kui seda on biokile puhul, on vajalik edasine ORP- kontrollil põhinev lämmastikuärastuse uurimine annuspuhastites (Lackner and Horn, 2012).

Sõltuvalt anammoks- bakterite aeglasest kasvukiirusest, on kasutatavas reaktoris oluline saavutada efektiivne vastava biomassi protsessis hoidmine ja minimaalne kadu (Du et al., 2014). Tänu efektiivsele biomassi säilitamisele protsessis, ühtlasele jaotumisele süsteemis, pikaajalisele töökindlusele ning stabiilsete tingimuste säilitamisele substraati limiteerivates tingimustes, on leitud annuspuhasti olema sobilikum süsteem anammoks protsessi toimimiseks (Strous et al., 1998).

Keskmiseks lämmastikuärastuse kiiruseks annuspuhastis on saadud  $320 (\pm 0,13) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  ja maksimaalseteks  $590 \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (Lackner and Horn, 2012) ning  $500 \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (Wett, 2007; Joss et al., 2009).

### 1.3.1 Annuspuhasti tehnoloogia iseloomustus

Annuspuhastis toimub reovee puhastus tsüklite kaupa, kus reaktori täitmine toimub alles juhul, kui eelnevalt puhastatud vesi on välja lastud. Sõltuvalt protsessi efektiivsusest, võib annuspuhastis päevas toimuda üks kuni mitu puhastustsüklit. Seetõttu on oluliseks osaks annuspuhasti juures kontrollsüsteem, tänu millele saab protsessi töö seadistada vastavalt vajadustele. Annuspuhasti koosneb mahutist, aeratsioonisüsteemist, segurist, vee väljalaskesüsteemist ning protsessi kontrollsüsteemist (U.S. EPA, 1999).

Annuspuhasti hõlmab endas järgmisi töotsükleid (Won and Ra, 2011):

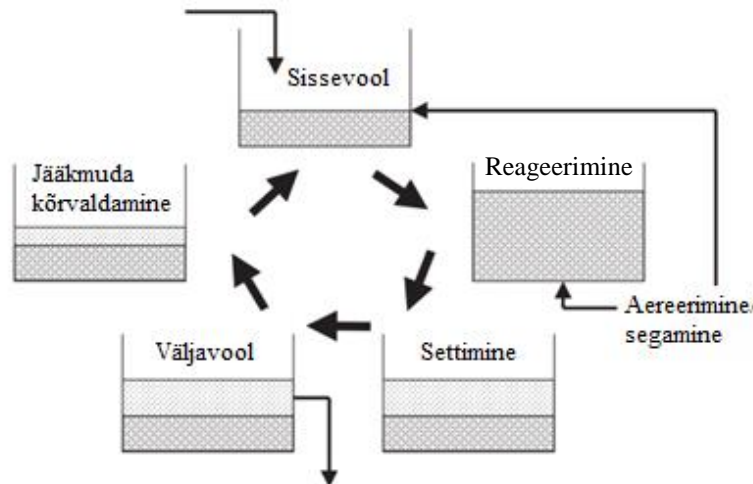
- reaktori täitmine;
- anaeroobne tsükkel;
- aeroobne/anoksiline tsükkel;
- settimisfaas;
- väljavool.

Annuspuhasti puhul toimub algselt reovee sissevool reaktorisse, mis on osaliselt täidetud biomassiga. Biomass on varasemalt aklimatiseerunud reovee komponentidega eelmiste tsüklite käigus. Kui reaktor on täis, toimivad selles protsessid sarnaselt tavapärastele aktiivmudapuhastitele, kuid ilma pideva sisse- ja väljavooluta. Peale bioloogilise veetötluse lõppu aereerimine ja segamine lõpetatakse. Toimub biomassi settimine, millele järgneb puhastatud reovee eraldamine (U.S. EPA, 1999).

Vastavalt (Lackner and Horn, 2012) artiklile on välja toodud, et tsükliline aereerimine ja tsükliline toitmine on annuspuhasti opereerimiseks sobivaim meetod. Varemalt teostatud erinevate opereerimismeetodite (tsükliline toitmine ja aereerimine, tsükliline toitmine ja pidev aereerimine, pidev toitmine ja tsükliline aereerimine, ühekordne toitmine ja tsükliline aereerimine ning ühekordne toitmine ja pidev aereerimine) põhjal oli leitud, et tsüklilise aereerimise juures oli ammoniumi ärastamine stabiilsem ning ka ORP muutused olid märgatavamad, mistõttu oli tsükliline opereerimine eelistatuimaks meetodiks läbivooluliste süsteemide ees. Tulenevalt pikast anoksilisest faasist, mida tsüklilise aereerimise ja toitmise



puhul oli kasutatud, oli sellest tulenevalt aga 6 tunnise tsükli jooksul madalam  $\text{NH}_4\text{-N}$  ärastus ( $15,5 \text{ g-N tsükli}^{-1}$ ) kui pideva aereerimise ja toitmise käigus. Kuid sealjuures oli suudetud sellise opereerimisviisi puhul saavutada madalamad nitraadi tootlikkuse määrad ( $2,6 \text{ g-N tsükli}^{-1}$ ). Lisaks leiti tsüklilise opereerimise puhul protsessis ka rahuldav ammooniumiärastuse kiirus:  $150 (\pm 13) \text{ g-N g VSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (Lackner and Horn, 2012).



**Joonis 3.** Annuspuhasti töötsükliid.

### Annuspuhasti faasid

Annuspuhasti esimene faas, milleks on täitmine, võib olla nii staatiline, samaaegse segamisega kui samaaegse aereerimisega. Staatilise süsteemi reoveega toitmise puhul ei toimu segamist ega aereerimist, toimub optimaalne energia kasutamine ning täitmise lõppedes saavutatakse kõrge substraadi kontsentratsioon. Täitmise korral koos samaaegse segamisega on tulemuseks kiirem reovee segunemine süsteemis. Sissevoolu korral samaaegse aereerimisega toimuvad samaaegselt reovee segunemine ja aeroobsed reaktsioonid. Antud juhul on võimalik lühendada tsükli pikkust ning hoida substraatide kontsentratsioone madalamal tasemel, mis on oluline juhul kui biolagundatavate koostisosade kõrgete kontsentratsioonide mõju on toksiline (Puig Broch, 2007; Vigneswaran et al., 2009).

Kui reaktor on reoveega täidetud, algab reaktsioonifaasis kontrollitud tingimustes (aeroobne, anoksiline, anaeroobne faas) substraadi tarbimine biomassis sisalduvate mikroorganismide poolt (Puig Broch, 2007). Settimisfaasis ei toimu segamist ega aereerimist. Protsessis toimub analoogselt tavapärasele järelsettile biomassi settimine vedelikust reaktori põhja. Järgneb

väljavoolufaas, kus toimub käideldud reovee eemaldamine süsteemist. Etapi pikkuseks on harilikult 5...30% kogu tsükli pikkusest (Al-Rekabi et al., 2007).

Suuresti tänu tehnoloogia arendamisele viimastel aastatel on annuspuhastite kasutamine vee käitlemisel muutunud üha tavapärasemaks. Nimelt on leitud ka vastavate seadmete puhul mitmeid eeliseid: (Al-Rekabi et al., 2007):

- väiksem ruumikasutus;
- seadme etappide parem kohaldamine/kontrollimine;
- substraadi ja biomassi ühtlane jaotumine.

Kuid üheks suurimaks probleemiks annuspuhasti töörežiimi kasutamise juures on reoveehulga suure kõikumise korral seadme ümberprogrammeerimise vajadus.

### **Hüdrauliline viibeag**

Efektiivse anammoks protsessi saavutamiseks on protsessis vajalik saavutada reovee viibeaja kontrolli abil anammoks protsessi jaoks sobiv  $\text{NO}_2\text{-N}:\text{NH}_4\text{-N}$  suhe, milleks on 1:1,32 (van de Graaf et al., 1996). (Nhat et al., 2014) leidis, et 12 tunnise hüdraulilise viibeaja (HRT) käigus on võimalik tekitada  $\text{NO}_2\text{-N}:\text{NH}_4\text{-N}$  suhe 1:1,22, mis on ligilähedane stöhhiomeetrilisele väärtusele 1:1,32. 19 tunnise viibeaja käigus saavutati  $\text{NO}_2\text{-N}:\text{NH}_4\text{-N}$  suhe väärtusega 1:1,02 (Nhat et al., 2014). Ka (Scheumann and Kraume, 2009) leidsid, et 12 tunnise viibeaja puhul saavutati suurimad  $\text{NH}_4\text{-N}$  ja üldlämmastiku ärastamise efektiivsused (>90%). Lisaks on testitud ka pikemat- 33 tunnist viibeaga, mis on aga avaldanud negatiivset mõju mikroorganismidele, viies bakterid substraadivaeguseni (Scheumann and Kraume, 2009). Sarnaselt liiga pikale viibeajale, ei soodusta ka liiga lühike reovee viibeag reaktoris  $\text{NH}_4\text{-N}$  ärastuse efektiivsust. Optimaalseimaks viibeajaks süsteemis on leitud 4...20 tunnine viibeag, mille puhul saavutati  $\text{NH}_4\text{-N}$  89% ärastusefektiivsus. Ning vastavalt viibeaja lühendamisele toimus ärastusefektiivsuse vähenemine (Jin et al., 2008). Kuid vastavalt Lackneri uuringutele on keskmiseks hüdrauliliseks viibeajaks protsessi vältel kasutatud 56 ( $\pm 26$ ) tundi (Lackner and Horn 2012; Lackner et al., 2014).

## 2. Eksperimentaalne osa

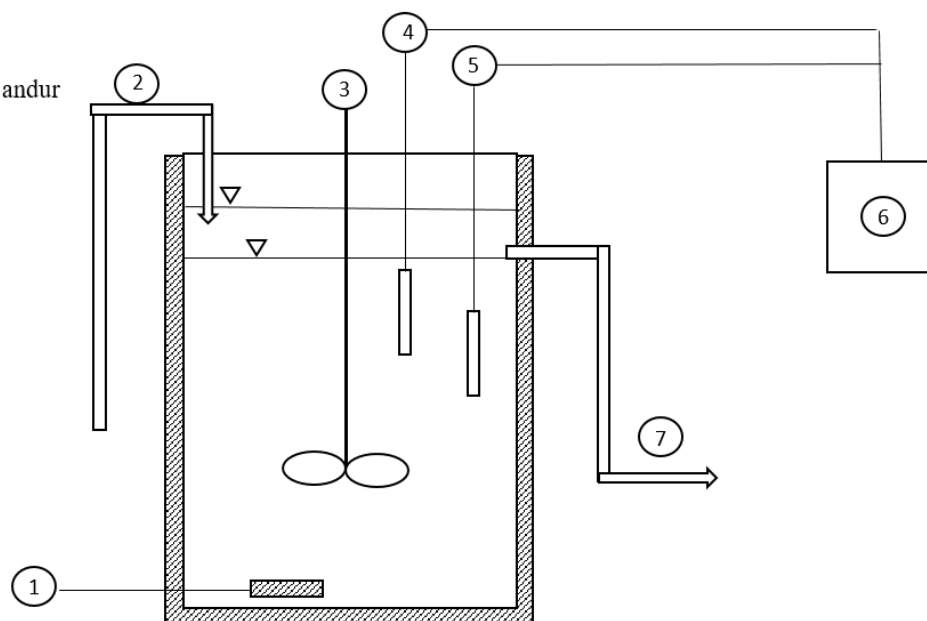
Laboratoorsed uuringud teostati Tartu Ülikooli Keemia Instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli keskkonnanalüüsi- ja keskkonnatehnoloogia laborites. Analüüsitulemuste töötlemiseks ja graafiliseks esitlemiseks kasutati programmi MS Excel.

### 2.1. Reaktori opereerimise meetodika

Uuringus kasutati 9,6 L pleksiklaasist reaktorit ehk annuspuhastit, mis oli inokuleeritud Tallinna reoveepuhastist pärineva anaeroobse mudaga ning toitevesi pärines Tartu Reoveepuhasti biogaasijaamast, millest 1:3 oli lahjendatud kraaniveega settevee kõrge ammoniumi kontsentratsiooni tõttu. Toitevesi oli paigutatud 20 L kanistrisse, kust sissevool reaktorisse toimus läbi toitepumba (Seko P4, Itaalia). Reaktori skeem on kujutatud joonisel 4.

Reaktor oli termostateeritud (Assistant 3180, Saksamaa)  $25,0 (\pm 0.5) ^\circ\text{C}$  juures ning varustatud seguri, aeraatori (Elke Sensor, Estonia), automaatajamiga väljavooluventiili ning peristaatilise sissevoolupumbaga. Säilitamiseks kindlat reovee kogust operatsioonimahutis, toimus reaktori toitmine ujuklüliti-põhiselt ehk toitmine toimub seni, kuni ujuklüliti jõuab reaktori pinnale ning seega katkestab toitmise. Täitmise ajal toimus reaktoris nii segamine kui ka aereerimine. Reaktor oli lisaks varustatud ka ioonselektiivse sensoriga (Hach-Lange, Saksamaa), millega määrati reaajas  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ja  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  (AN-ISE SC), redokspotentsiaal (Ponsel, Prantsusmaa), lahustunud hapnik (Elke Sensor, Eesti), pH (Ponsel, Prantsusmaa) ning temperatuur (Ponsel, Prantsusmaa). Saadud andmed on jaotatud kahte perioodi: esimesel perioodil toimus reaktori optimeerimine ilma redokspotentsiaali kontrolleriita (1...210 katsepäev), teisel perioodil (211...570 katsepäev) teostati lämmastikuärastuse protsessi opereerimist redokspotentsiaali kontrolleri abil.

- 1 – Aeraator
- 2 – Sissevooluventiil
- 3 – Segur
- 4 -  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_4^+$ -N andur
- 5 – ORP, pH, temp, hapniku andur
- 6 – Kontroller/arvuti
- 7 – Väljavooluventiil



**Joonis 4.** Annuspuhasti pilootskeem.

## 2.2 Analüütilised mõõtmised

Lämmastikuärastuse hindamiseks võeti iganädalaselt proove nii annuspuhasti sissevoolust kui ka väljavoolust.

Analüüsiti  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N kontsentratsioone, mõõdeti reaktoris kuivaine ning põletusjääk, pidevalt määrati redokspotentsiaali väärtus, pH ja lahustunud hapniku sisaldus. Tulenevalt anammoks bakterite aeglasele kasvukiirusele, määrati kuivaine ning põletusjäägi vastavaid väärtusi iga kahe nädala tagant.

Reaktori kuivaine ja põletusjäägi (VSS) vahe määramiseks võeti reaktorist 20 ml proovi ning kuivatati portselananumates, mis olid eelnevalt kaalutud, 105°C juures 24 tundi (Greenberg et al., 1992). Pärast jahtumist kaaluti portselankausid koos kuivainega ning edasi toimus kuumutamine 550 °C juures 4 tunni jooksul. Põletatud proovid kaaluti pärast jahtumist uuesti. VSS määrati järgnevate valemite (valem 2...4) abil:

$$M_{KA} = \frac{(M_1 - M_0) \times 1000}{V} \quad (2)$$

$$M_{PJ} = \frac{(M_2 - M_0) \times 1000}{V} \quad (3)$$

$$VSS = M_{KA} - M_{PJ} \quad (4)$$

$M_0$  – portselankausi tühikaal (g)

$M_1$  – kuivatatud proovi kaal koos portselankausiga (g)

$M_2$  – põletusjäägi kaal koos portselankausiga (g)

$V$  – proovi ruumala (mL)

$M_{KA}$  – kuivaine sisaldus proovis ( $g L^{-1}$ )

$M_{PJ}$  – proovi põletusjääk ( $g L^{-1}$ )

$VSS$  – kuivaine ja põletusjäägi vahe ( $g VSS L^{-1}$ )

**Tabel 1.** Töös kasutatud analüütilised mõõtmised, meetodid ja aparatuur.

| Komponent          | Meetod   | Aparatuur   |
|--------------------|--|---|
| $NH_4^+-N$         | USEPA 8038 – Nessleri meetod<br>SFS 3032.  | Spektrofotomeeter: Hach Lange DR 2800                             |
| $NO_2^- - N$       | SFS 3029 – asovärvaine<br>kolorimeetriline määramine   |   |
| $NO_3^- - N$       | SFS 5752 – kolorimeetriline<br>määramine naatriumsalitsülaadi<br>ja väävelhappega                                |   |
| $NO_2^- - N$       | Ioonkromatograafiline<br>määramine   | Ioonkromatograaf: Metrohm 930<br>Compact IC Flex                  |
| <b>Põletusjääk</b> | EVS-EN 12879:2001 ja EVS-EN<br>12880-2001 –<br>Põletusjäägi ja kuivaine<br>määramine (Greenberg et al.,<br>1992) | Kuivatuskapp SNOL 67/350, Leedu<br>Muhvelahi SNOL 1,6.2,5.1, SNVL |

## 2.3 Kontroller

### 2.3.1 I periood (1...210 katsepäev)

Esimese perioodi käigus toimus reaktori opereerimine lahustunud hapniku kontrollil. Protsessi opereerimiseks kasutati LOGO! (Siemens, Saksamaa) loogikakontrollerit. Reaktoris toimusid intervallid, kus kogu veepuhastuse tsükli kestuseks oli 12 tundi (väljavool toimus 2 korda ööpäevas).

Tsükkel algab segamisega, mis toimub vahelduvalt. Vahelduva segamisega toimus muda graanulite kontakti suurendamine reoveega. Segamise sageduseks oli 100 pööret  $\text{min}^{-1}$ , peale mida toimus aeratsioonifaas, mis oli nii aja- kui ka kontsentratsioonipõhine. Tsüklikeks olid anoksiline faas, mille kestvuseks oli 20 minutit ja aeratsioonifaas, kestvusega 60 minutit, kus anoksilise faasi puhul aereerimist ei toimunud. Kuna tegemist oli hapnikupõhise kontrolliga, siis aeratsioonifaas kestis seni, kuni lahustunud hapniku kontsentratsioon jõudis näiduni  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Antud väärtuse saavutamisel lõppes aeratsioon ning algas anoksiline faas.

Lisaks hapnikupõhisele kontrollile toimus reaktoris ka redokspotentsiaalil põhinev kontroll, kus redokspotentsiaali väärtuse langemisel  $-60 \text{ mV}$ , algas aereerimine, mis peaks toimuma senikaua kui redokspotentsiaal saavutas väärtuse  $-20 \text{ mV}$ .

### 2.3.2 II periood (211...570 katsepäev)

Alates katsepäevadest 211...570 toimus reaktori opereerimine Unitronics redokspotentsiaali kontrolleri abil. Kontrollitavad parameetrid on välja toodud tabelis 2 ning protsessi etapid joonisel 5.

Iga uus tsükkel algab **täitmisega**, mis toimus nii ujuki- kui ajapõhiselt. Täitmise ajal oli töös ka segur. Lisaks ajapõhisele täitmisele oli annuspuhasti varustatud ka ujuklülitiga ning juhul kui sissevoolupumba töötamise ajal rakendus töösse ujuklüliti, peatati sissevoolupump, ning algas uus etapp. Peale täitmise lõppu liigub annuspuhasti järgmisesse etappi (aeroobne/anoksiline).

**Anaeroobses** etapis toimus segamine, etapi kestvus oli kontrollitav operaatori poolt sisestatava aja põhiselt.

**Aeroobne/anoksiline** etapp algas aeratsioonifaasiga, mille puhul alustas tööd aeraator, samuti toimus segamine. Aeratsiooni kestvus oli seadistatud nii ajaliselt kui ka redokspotentsiaali väärtuse põhjal (juhul kui ORP tõuseb seadistatud väärtuseni). Aeraatori puhul olid seadistatud ka hapnikuanduri näidud, mille põhjal toimus aereerimine. Juhul kui hapnikuanduri näit tõuseb seadistatud väärtuseni ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), peatatakse aereerimine, ning aereerimist alustatakse taas kui saavutatakse minimaalne hapniku kontsentratsioon ( $0,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Kogu protsessi vältel hoiti lahustunud hapniku kontsentratsiooni reaktoris  $<0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

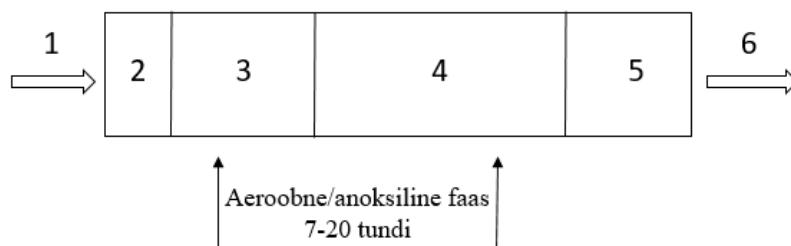
Aeratsioonifaasi lõppedes käivitus anoksiline faas, toimus ainult segamine, aeratsioon oli lõpetatud. Anoksiline faas on sõltuv ORP näidust ning piiritletud ajaliselt. Juhul kui ORP langes anoksilise faasi lõpu näiduni (eelneva anoksilise tsükli lõpu näidust 5% suurem väärtus), lõppes anoksiline faas ning algas taas aeroobne faas.

Aeroobne ja anoksiline tsükkel lõppeb kui anoksilise etapi ORP langemise kiirus oli aeglasem kui seadistatud väärtus. Langemiskiiruse väärtus arvutatakse viimaste langemiskiiruste mõõtepunktide keskmisena. Arvutus teostatakse punktist, kus algas ORP langus, näiteks vahetult peale anoksilise faasi algust tõusis ORP väärtus, kuna reaktoris leidub veel lahustunud hapnikku. Alles teatud aja möödudes algab ORP langus, mis mõõdetakse minuti täpsusega. Juhul kui aeroobne/anoksiline etapp lõpeb varem kui oli seadistatud minimaalne kestvus, kuvatakse häire ning seejärel lülitatakse antud etapp uuesti sisse, kuniks saavutatakse sisestatud faasi kestvus.

Järgmise etapina toimus **settimine**, mille käigus olid nii aeraator kui segur välja lülitatud ning etapi kestvus oli seadistatud ajaliselt.

Peale settimist toimus **väljavool**, mille puhul avatakse väljavooluventiil. Väljalase kestab vastavalt seadistatud ajale, peale mida sulgub ventiil.

- 1 – sissevool (5 min)
- 2 – anaeroobne faas (20 min)
- 3 – aeroobne faas (3-15 min)
- 4 – anoksiline faas (54-60 min)
- 5 – settimine (60 min)
- 6 – väljavool (5 min)



**Joonis 5.** Kontrolleriga seadistatud annuspuhasti tsüklid ning nende ajalised kestvused.

Uue kontrollmehhanismi puhul toimus redokspotentsiaali langemiskiiruse alusel aeraatori sisse- ja väljalülitamise. Erinevalt varasemat perioodist oli reaktoris viibeag fikseerimata ning väljavool toimus juhul kui reaktoris oli  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ammendunud, võimaldades vältida substraadi kuhjumist ja ammendumist. Selleks oli kontrolleris seatud vastav ORP langemise kiirus, mille saavutamisel lõpetatakse käimasolev tsükkel. Vastava kiiruse saavutamisel algas reaktoris settimine, peale mida toimus vee väljalaskmine. Kui vesi oli välja lastud, algas reaktori täitmine, mis kestas seni, kuni reaktori oli täidetud ujuklülitini, mille signaal lõpetas täitmise.

## 2.4 Annustestide meetodika

Annustestid teostati reaktorist väljas, eraldi katserakus kui ka reaktori sees. Reaktorivälised annustestid iseloomustavad biomassi lämmastikuärastust aeratsiooni etapita kindlaksmääratud ORP väärtustel, kuid reaktorisised katsed võimaldavad hinnata biomassi aktiivsust nii aeroobses kui anoksilises faasis, näidates substraadi konversiooni ning limitatsiooni reaktori töötsükli jooksul.



### 2.4.1 Annustestid reaktorist väljas

Määramaks lämmastikuärastuse kiirust erinevatel redokspotentsiaali väärtustel, teostati ajavahemikul 102...245 katsepäev mitmeid annuskatseid. Katse viidi läbi 0,1 L süsteemis, mis oli termostateeritud 25°C juures. Kuue tunni jooksul on määratud lämmastikuühendid ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ), redokspotentsiaal ning biomassi spetsiifiline lämmastikuärastuse kiirus ( $\text{mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Kõrvaldamaks liigne hapnik, teostati enne igat proovivõttu anumates argooniga läbipuhumine, mille kestvuseks oli ligikaudu 10 min. Anumad olid pealt suletud ning toimus pidev segamine magnetsegaja abil (200 pööret  $\text{min}^{-1}$ ). Samuti hoiti anumaid konstantselt 25°C juures, säilitamiseks sarnaseid tingimusi reaktoriga. pH väärtust hoiti konstantselt 8,1 ( $\pm 0,2$ ) juures  $\text{HCO}_3^-$  puhvri (0,616 g  $\text{HCO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) lisamisega.

Annuskatsete puhul oli eesmärgiks võrrelda erinevaid lämmastikuärastuse kiiruseid nii negatiivsete kui positiivsete redokspotentsiaali väärtuste korral. Negatiivsete väärtuste saavutamiseks lisati proovile juurde hüdrasiini ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) või antrakinoon-2-6-disulfonaat (69 mg  $\text{L}^{-1}$ ). Positiivsete väärtuste saavutamiseks lisati katsele juurde  $\text{NaNO}_3$  (vastavalt soovitud ORP väärtusele 0,3...1,5 g-N  $\text{L}^{-1}$ ).

### 2.4.2 Annustestid reaktoris

II katseperioodi ajal, mil reaktori opereerimine toimus kontrolleri abil, sooritati annuskatsed ajavahemikul 398...532 katsepäev lämmastikuärastuse kiiruse määramiseks reaktori sees. Reaktor oli termostateeritud 25°C juures ning biomassi kontsentratsioon jäi vahemikku 3...5 mg  $\text{L}^{-1}$ . Katse käigus määrati kuue tunni jooksul lämmastikuühendid ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ), redokspotentsiaali väärtus, kuivaine ning põletusjääk. Hilisemalt teostati programmiga Excel arvutused, kus leiti reaktorkatse käigus saavutatud lämmastikuärastuse kiirused ( $\text{mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Reaktorisestest annuskatsete teostamiseks muudeti reaktoris kontrolleri parameetreid, mis on toodud tabelis 2.

**Tabel 2.** Kontrolleris muudetavad faaside ajalised kestvused ning protsessi parameetrid.

| <b>Protsess</b>                   | <b>Parameeter</b>              |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| Redokspotentsiaali languse kiirus | 6; 4; 0,4 mV min <sup>-1</sup> |
| Täitmine                          | 5 min                          |
| Anaeroobne faas                   | 20 min                         |
| Aeroobne/anoksiline faas          | 7...20 tundi                   |
| Aeroobne faas                     | 3...15 min                     |
| Anoksiline faas                   | 54...60 min                    |
| Settimine                         | 60 min                         |
| Max. redokspotentsiaal*           | 60; 0 või -20 mV               |
| Min. redokspotentsiaal**          | -30; -40 või -60 mV            |

\*Redokspotentsiaali väärtus, mille saavutamisel aeroobses faasis aeraator lülitatakse välja

\*\*Redokspotentsiaali väärtus, millest allpool käivitud aeroobse faasi vältel aeraator.

### 3. Tulemused ja arutelu

#### 3.2 Nitritatsioon–anammoks protsess annuspuhastis

Kaheastmelise nitritatsioon–anammoks protsessi opereerimist teostati annuspuhastis 570 päeva vältel, tuvastamaks erinevate ORP väärtuste mõju protsessi lämmastikuärastuse kiirusele nii aeroobses kui anoksilises faasis. Katseperiood on jagatud kaheks, kus esimesel perioodil 1...210 katsepäeval toimus protsess ilma ORP- kontrollita. Teise perioodi 211...570 katsepäeva puhul oli süsteem kontrollitud kindla ORP languse kiiruse juures (Joonis 6).

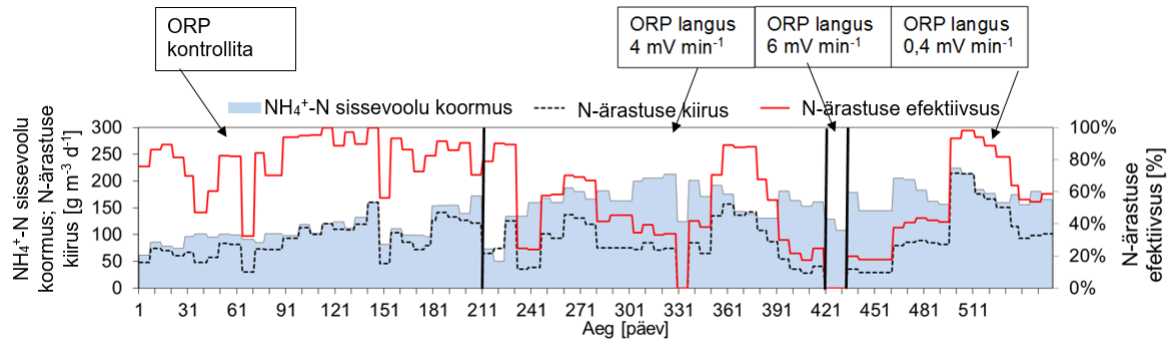
Keskmiseks lämmastikuärastuse kiiruseks ilma ORP- kontrollita perioodil oli  $89 (\pm 31) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  ning kontrolliga etapi ajal oli kiiruseks  $86,5 (\pm 51) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Viimase etapi puhul tuleb arvesse võtta ka kontrolleri üsnagi pikka seadistamise perioodi (211...491 katsepäev), mil lämmastikuärastuse kiiruste puhul avaldusid suured kõikumised ning ärastusefektiivsus jäi pigem madalamaks-  $42 (\pm 25)\%$ . Alates 500. katsepäevast suudeti saavutada kõrgemad lämmastikuärastuse kiirused kui  $180 \text{ g-NH}_4^+\text{-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  sissevoolu koormuse korral saavutati lämmastikuärastuse kiiruseks  $136 (\pm 32) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .

I katseperioodil tõusis redokspotentsiaal anoksilises ja aeroobses faasis  $+40 \text{ mV}$ -ni ning lämmastikuärastuse kiirus tõusis antud perioodil  $150 \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Perioodil, mil toimus ORP kontrolleri seadistamine (211...491 katsepäev), kõikus ORP väärtus  $-200$  ning  $+50 \text{ mV}$  vahel, sel perioodil oli lämmastikuärastuse kiiruseks keskmiselt  $100 \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Alates 500. katsepäevast, oli ORP vahemikus  $-200...0 \text{ mV}$  ning saavutati ka suurimad lämmastikuärastuse kiirused, maksimaalsena  $214 \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (Joonis 7). Vastavalt ka (Viet et al., 2008) tulemustele leiti parim spetsiifiline (g biomassi kuivaine kohta) lämmastikuärastuse kiirus pigem negatiivsetel ORP väärtustel ( $<-100 \text{ mV}$ ), kus parimaks spetsiifiliseks ärastuskiiruseks oli  $230 \text{ mg-N g VSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$  ( $9,58 \text{ mg N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Tulenevalt biomassi aeglasest ärastuskiirusest ning kõrgetest  $\text{NO}_3^-$ -N kontsentratsioonidest reaktoris, püüti reaktoris hoida redutseerivat keskkonda lühendatud aeratsiooni abil (5 minutit) katsepäevadel 529...544, mistõttu olid protsessi jooksul ülekaalus negatiivsed ORP väärtused, vähendamaks sellega nitraadi kuhjumist ning soodustamaks nitriti tarbimist.

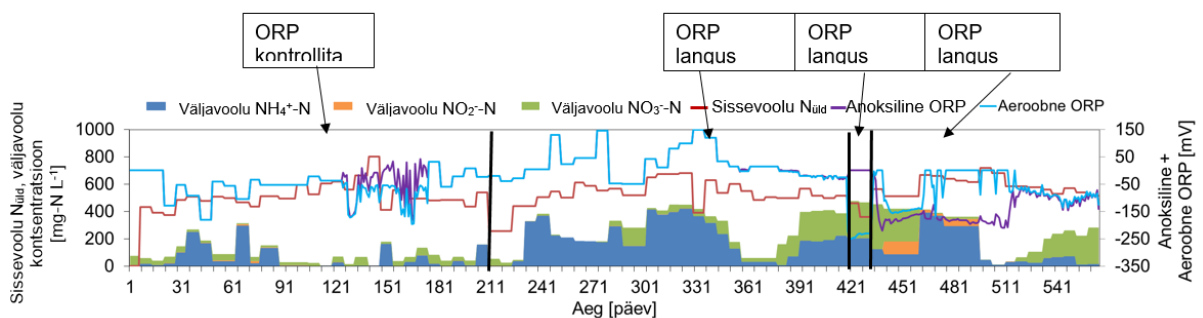
Kõrgeim lämmastikuärastuse kiirus  $136 \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  saavutati viimasel katseperioodil juhtudel, kus anoksilises ja aeroobses faasis määratud ORP väärtused erinesid enim. Anoksilises faasis

oli keskmiseks ORP väärtuseks  $-200$  mV ning aeroobses faasis  $0$  mV. Antud perioodil ei esinenud ka nitraadi ega ammooniumi kuhjumist ning lämmastikuärastuse efektiivsus oli  $>95\%$ .



**Joonis 6.** Lämmastikuärastuse- kiirused ja efektiivsused katseperioodil reaktoris.

Reaktori opereerimise aja jooksul toimus ka biomassi kontsentratsiooni suurenemine, kuni 210. katsepäevani oli keskmiseks VSS kontsentratsiooniks  $1,5 (\pm 0,7)$  g L<sup>-1</sup>. Edasisel perioodil, alates 211. katsepäevast, oli keskmiseks VSS kontsentratsiooniks reaktoris  $3,2 (\pm 0,9)$  g L<sup>-1</sup>. Hoolimata kõrge üldlämmastiku kontsentratsioonist sissevoolus ( $600$  mg N L<sup>-1</sup>), suudeti väljavoolus saavutada üsnagi madalad üldlämmastiku kontsentratsioonid:  $37,5$  mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N L<sup>-1</sup>,  $0,6$  mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup> ja  $91$  mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup>, ning saavutati maksimaalselt 98% ärastusefektiivsus (Joonis 7).



**Joonis 7.** Lämmastikuvormide ja redokspotentsiaali (ORP) väärtused katseperioodil reaktoris

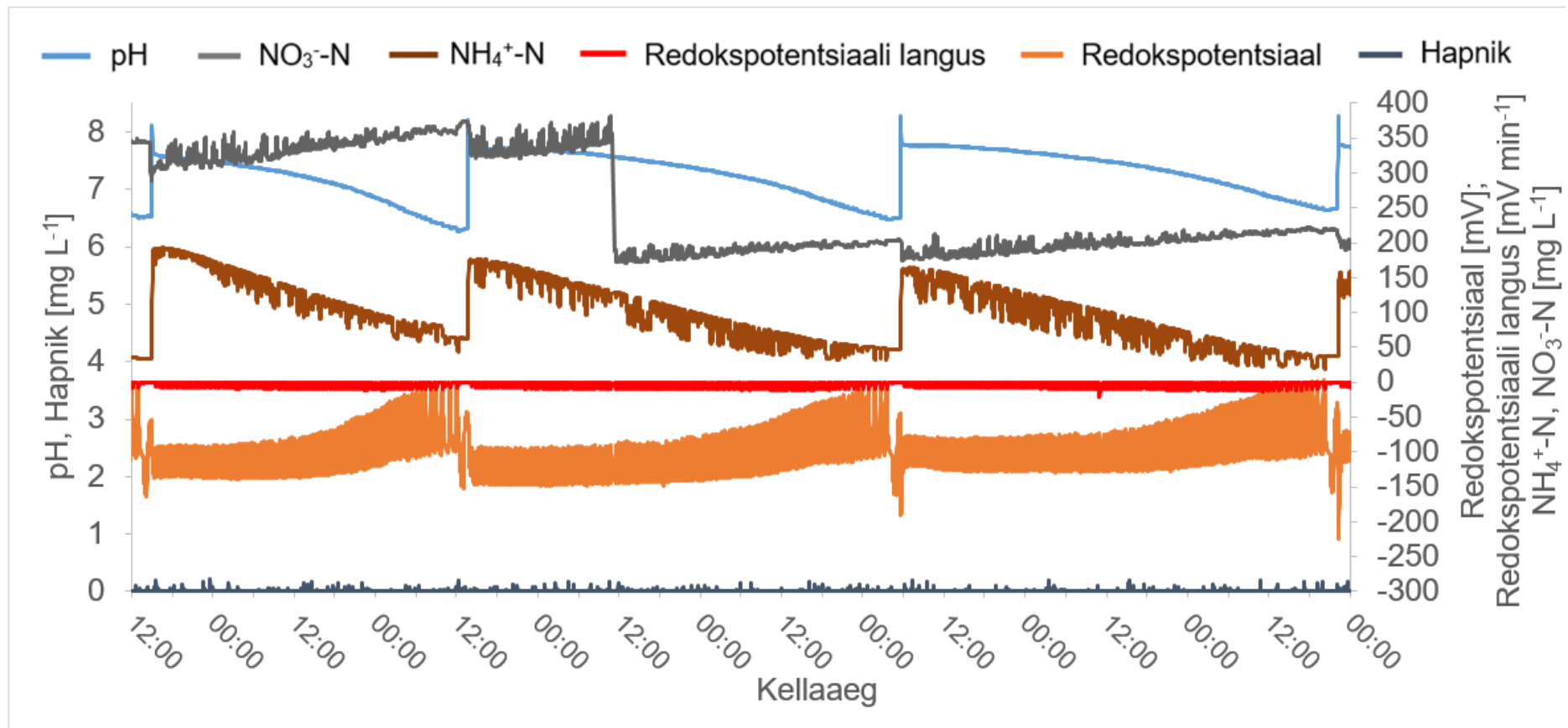
### 3.2.1 Faasisesed analüüsid

Teise katseperioodi vältel teostatud faasisesest analüüsidest registreeriti kontrolleri abil pidevalt ORP, pH ning hapniku kontsentratsioonid. Lisaks mõõdeti reaalajas ka  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ning  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  kontsentratsioonid. Joonisel 8 on kujutatud annuspuhastis toimunud 3 tsüklit katsepäevadel 551-558. Antud perioodi vältel jäi ORP vahemikku -170...0 mV. Lahustunud hapniku kontsentratsioonid jäid vahemikku 0...0,4 mg L<sup>-1</sup>. ORP langemise kiiruseks perioodi vältel oli seatud 0,4 mV min<sup>-1</sup>. Tsüklite vältel jäi pH vahemikku 6,4...8, mis jääb ka anammoks protsessi toimimiseks optimaalsesse vahemikku (Strous et al., 1999). Iga uus tsükkel algab uue reoveekoguse lisamisega anoksilistes tingimustes, mille ajal toimub reaktoris nii segamine kui aereerimine. Tulenedes sissevoolu ammooniumi sisalduse tõusust reaktori täitmisel, toimub ORP langemine väärtuseni -150 mV. Aereerimise käigus muundatakse  $\text{NH}_4^+\text{-N}$   $\text{NO}_2^-\text{-N}$ -ks, mis väljendub ka ORP tõusust tsükli vältel. Lisaks sellele on tuvastatavad muutused ka ORP langemise kiiruses. Kui tsükli algusfaasis jääb ORP langemiskiirus ligikaudu 10 mV min<sup>-1</sup>, siis tsükli lõpus kiirus aeglustub, olles väärtusel 0,4 mV min<sup>-1</sup>, mille järel ammoonium on bakterite poolt tarbitud ning toimus väljavool reaktorist. Antud kontrolleri juhtiski süsteemi väljavoolu toimimiseks vastava ORP languse kiiruse saavutamiseni, milleks oli 0,4 mV min<sup>-1</sup>.

(Lackner and Horn, 2012) katsete põhjal oli leitud, et ORP abil on võimalik tuvastada järsk ammooniumi kontsentratsiooni tõuse reaktoris, vältimaks  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  inhibitsiooni. Kuni 50%  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  kontsentratsiooni tõus sissevoolus väljendub madalates ORP näitustes, seda peamiselt redutseeritud ühendite nagu  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  kasvu tõttu. Sellest tulenevalt põhjustas järsk ammooniumi langus ühtlase tõusu ORP näitustes. Sarnast tendentsi on märgata ka joonise 8 puhul, kus juhul kui kogu  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  oli ammendunud, lõpetatakse ka tsükli töö, mis oli ka protsessi üheks eesmärgiks. Antud jooniselt on näha, et kolme tsükli jooksul oli toimunud  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  langemine 180 mg L<sup>-1</sup> pealt 20 mg L<sup>-1</sup>-ni, kus ORP tõusis sealjuures väärtuseni 0 mV, millele järgnes tsükli lõpetamine ning puhastatud vee väljalaskmine (Joonis 8).

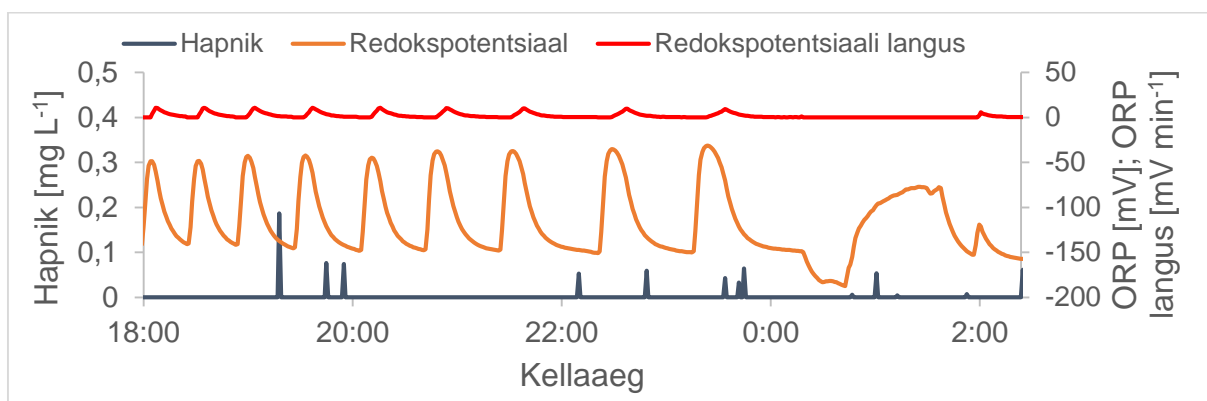
Protsessi puhul oli reaal-ajas määratud ka  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  kontsentratsioon, mis tuvastas aeratsiooni mõju nitraadi sisalduse muutusele, kus aeratsiooni lühendamine toob endaga kaasa antud ühendi kontsentratsiooni languse protsessis. Kuna nitraat on üheks anammoks protsessi saaduseks, kus 1 mooli  $\text{NH}_4^+$  kohta tekib 0,26 mooli  $\text{NO}_3^-$  (Mulder et al., 1995), siis on ka iga tsükli puhul märgata  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  kontsentratsiooni tõusu. Esimese tsükli jooksul oli aeroobse faasi pikkuseks 5 minutit ning  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  kontsentratsiooniks oli 320...390 mg N L<sup>-1</sup>. Vähendamaks

$\text{NO}_3^-$ -N sisaldust, vähendati teise tsükli ajal (kella 12:00-st) aeratsiooniaega 3 minutile. Sellest tulenevalt on märgata ka protsessis  $\text{NO}_3^-$ -N sisalduse vähenemist 320 mg N L<sup>-1</sup>-st 180 mg N L<sup>-1</sup>-ni. Pikem aeratsiooni faasi kestus antud juhul tähendab ka pikemat anoksilise faasi pikkust, kuna ORP languse kiirused on seetõttu suuremad ning ei saavuta piisavalt kiirelt seadistatud ORP langemise väärtust (0,4 mV min<sup>-1</sup>), mistõttu lühem aereerimisperiod viitab ka lühemale anoksilisele tsüklile.



**Joonis 8.** Faasisisene analüüs anammoks protsessile nelja tsükli vältel, näitamaks NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N langust tsükli lõpus ning NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N teket vastavalt ORP väärtustele katsepäevadel 551...558, mil ORP langemise kiirus oli 0,4 mV min<sup>-1</sup>.

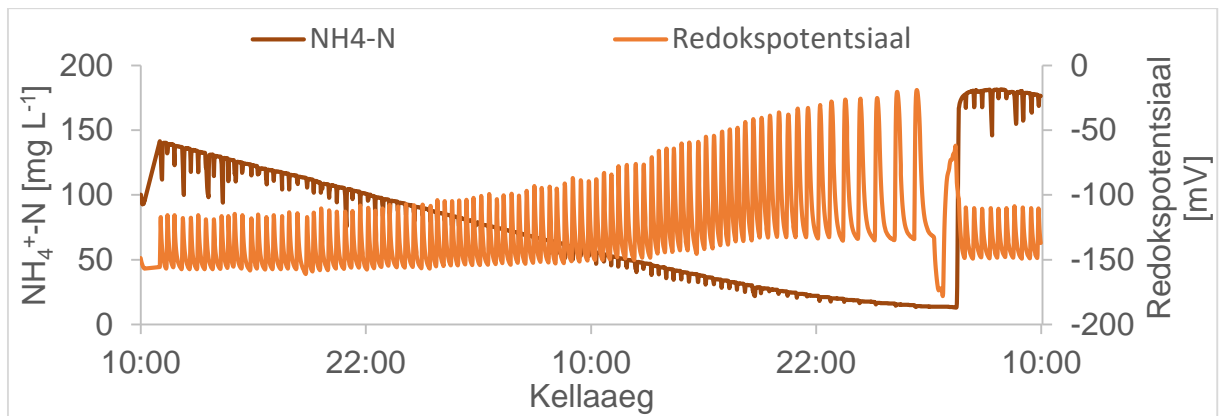
Joonisel 9 on kujutatud faasisisene tsükkel 8 tunni vältel 546...547 katsepäeval, mil süsteem oli seadistatud ORP langemiskiirusele  $0,4 \text{ mV min}^{-1}$ . Aeratsiooni kestvuseks antud juhul oli 4 minutit, mille juures oli hapniku kontsentratsioon vahemikus  $0...0,2 \text{ mg L}^{-1}$ . ORP kõikus kogu tsükli vältel vahemikus  $-180...-25 \text{ mV}$ . Enne väljavoolu (kell 00:30) kõikus ORP  $-150$  ja  $-25 \text{ mV}$  vahel, kuid vahetult enne väljavoolu (kell 00:35) toimus ORP tõus, kus antud väärtus tõusis  $-180 \text{ mV}$  pealt  $-70 \text{ mV}$ -ni. Enne väljavoolu toimumist oli ka  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  kontsentratsioon langenud  $0 \text{ mg L}^{-1}$ , mis väljendus ORP tõusus.



**Joonis 9.** Faasisisene tsükkel ORP langemiskiirusel  $0,4 \text{ mV min}^{-1}$ , kuvatuna koos ORP languse ning hapniku kontsentratsiooniga tsükli lõpus (kell 00:30) ning uue tsükli algusest (kell 00:35).

Tagamaks AOB-de efektiivset elutegevust, tuleks anammoks- protsessis vältida ammooniumi kui peamise substraadi ammendumist sissevoolus. ORP monitoorimise abil oli võimalik vastavalt (Lackner and Horn, 2012) järeldustele, ligikaudu 6...8 tundi varem ette ennustada  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ammendumist SBR süsteemis kui seda saaks teha hapniku- ja ajapõhise kontrolli abil. Joonisel 10 on kujutatud ORP väärtuse ja  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  kontsentratsiooni muutus ajas 52 h jooksul. Aja jooksul toimus  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ammendumine, mis väljendub ka peaaegu pidevas ORP väärtuse kasvus kogu tsükli vältel. Kui esimese 24 tunni jooksul püsis ORP vahemikus  $-150...-100 \text{ mV}$ , siis tsükli edasises etapis oli märgata ORP- amplituudi puhul järsemaid muutusi, kus ORP oli kogu tööttsükli vahemikus  $-130...-30 \text{ mV}$  ning antud juhul langes  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  kontsentratsioon  $20 \text{ mg L}^{-1}$ -ni (Joonis 10).



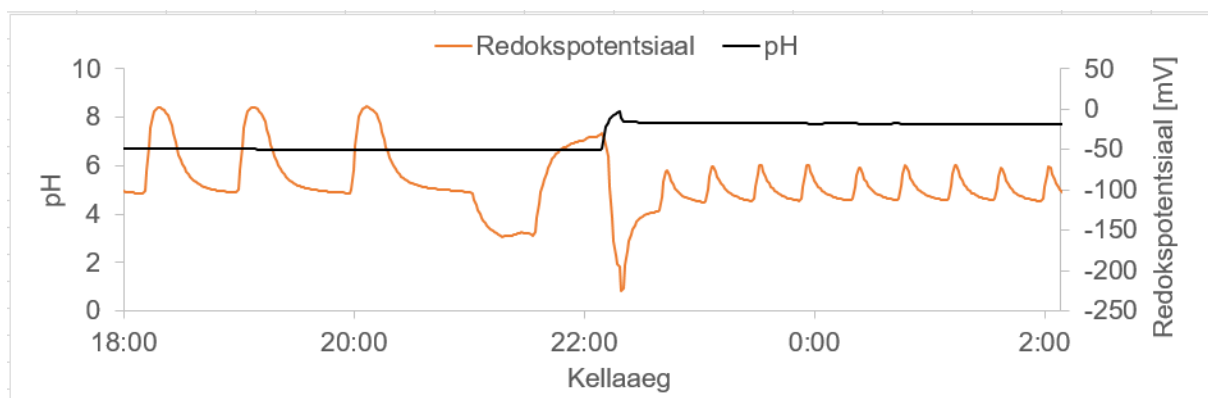


**Joonis 10.** ORP muutus  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ammendumise ja süsteemi toitmise korral (graafikul järsk  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  tõusu koht) reaktoris 52 tunni jooksul.

Kui varasemalt on tihti kasutatud nitritatsioon-anammoks protsessi juhtimist pH- või hapniku kontsentratsiooni-põhiselt, siis viimasel ajal on üha enam tähelepanu saanud protsessi kontroll/opereerimine ORP signaali abil tänu selle suuremale signaalimäärale, mis on ligikaudu mitusada mV (Lackner et al., 2012). Joonisel 11 ja 12 on kujutatud erinevus ORP ning pH ja hapniku kontsentratsioonide vahel nii tsükli lõpus kui tsükli alguses.

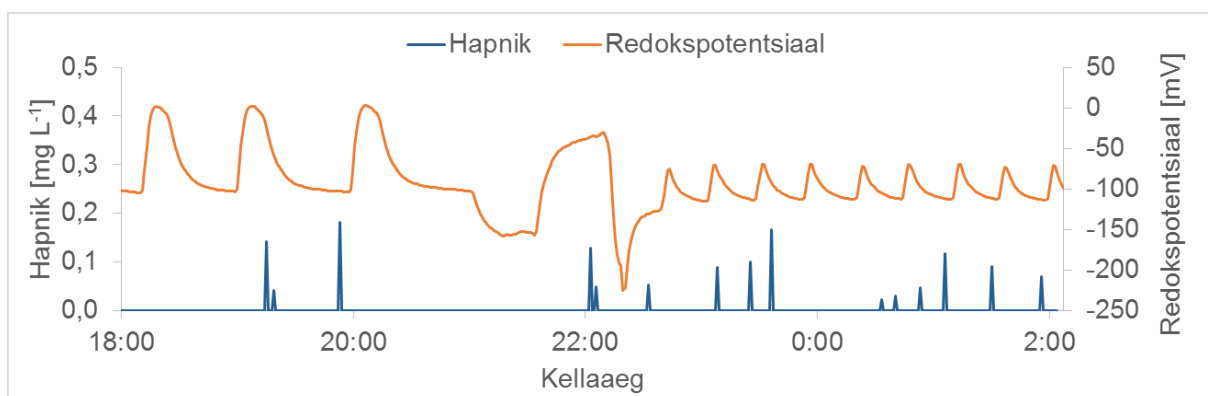
ORP erinevus võrrelduna pH ning hapnikuga tuleneb suuremast signaali amplituudist, mis vastavalt tsükli lõpus jäi vahemikku -100...0 mV ning tsükli alguses olid väärtused vastavalt -100...-50 mV. Alates kella 22:00, mil toimus uus tsükkel ning uue reovee sissevool, oli toimunud ORP langus -200 mV-ni. Väärtuse langus tulenes sissevoolu ajal toimunud ammooniumi kontsentratsiooni tõusust. Peale sissevoolu toimumist algas aeroobne faas, mille käigus toimus  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  muundamine  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ -ks ja osaliselt  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ -ks, samuti tõstab ORP väärtust ka hapnik (Joonis 11, 12).

Joonisel 11 on välja toodud erinevus pH ja ORP vahel, kus on märgata, et kui pH püsis tsükli lõpus vahemikus 6,6 kuni 6,7, oli ORP amplituudiks samal hetkel kuni 100 mV. Suurim muutus pH väärtusel toimus sissevoolu toimudes (kell 22:05), kus pH tõusis antud hetkel 6,7 pealt 8,0-ni, millest edasi ei toimunud suuremaid muutusi ning pH väärtus püsis stabiilsena (Joonis 11).



**Joonis 11.** ORP muutus võrrelduna pH-ga tsükli lõpust kui uue tsükli algusest.

Joonisel 12 on kujutatud hapniku kontsentratsiooni muutus võrrelduna kõrgema tundlikkusega ORP muutustega 8 tunni vältel, tsükli lõpus ning uue tsükli alguses. Hapniku kontsentratsioon jäi perioodi vältel aereerimisel  $<0,3 \text{ mg L}^{-1}$ . Muudel ajahetkedel hapniku kontsentratsioone ei tuvastatud, mis näitab, et ajahetkel, mil hapniku kontsentratsioon oli  $0 \text{ mg L}^{-1}$ , kõigub ORP amplituud vahemikus  $-200 \dots 0 \text{ mV}$  (Joonis 12).



**Joonis 12.** ORP muutused võrrelduna hapnikuga kontsentratsioonidega ( $0 \dots 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) tsükli lõpus kui uue tsükli alguses.

### 3.3 Annustestid

Määramaks biomassi kõrgeimat lämmastikuärastuse kiirust erinevatel redokspotentsiaali väärtustel, teostati 7 annustesti reaktori sees ning 10 reaktorivälise testi  $0,1 \text{ L}$  süsteemis 2-3 paralleeliga.

### 3.3.1 Annustestid reaktoris

Katsepäevadel 398...532 teostatud reaktorisestest annuskatsetes leiti, milliste opereerimise parameetrite juures on saavutatud kõrgeimad lämmastikuärastuse kiirused.

Katsete tegemiseks muudeti reaktori kontrollparameetreid, mille puhul vaadeldi peamiselt aeroobse ja anoksilise faasi pikkust. Ühel juhul olid parameetrid vastavalt 15 minutit aeroobne ning 40 minutit anoksiline faas. Teisel juhul olid faaside pikkused vastavalt 5 minutit ning 60 minutit. Antud parameetreid juures saavutati reaktoris ORP langemise kiirused 0,4...6 mV min<sup>-1</sup> (Tabel 3).

**Tabel 3.** Reaktorisestest annuskatsete lämmastikuärastuse kiirused sõltuvalt ORP languse kiiruse väärtusest, ORP vahemikust ja aeroobse/anoksilise perioodi kestvusest reaktoris.

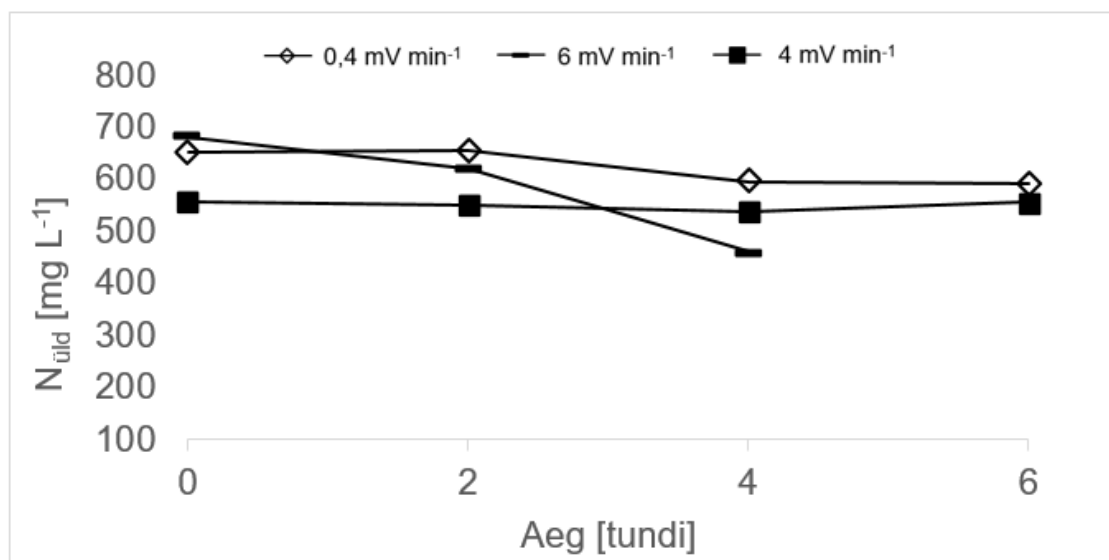
| Reaktori opereerimise aeg (päevad) | Aeroobne/anoksiline periood (min/min) | ORP vahemik faasi lõpus (mV) | ORP langemise kiirus (mV min <sup>-1</sup> ) | VSS (g L <sup>-1</sup> ) | N ärastuse kiirus (mg N g VSS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|--------------------------|---|
| 0...210                            | 30/30                                 | -60...-20                    | -  | 1,4                      | 0,7   |
| 211...420                          | 15/40                                 | -60...-20                    | 4  | 2,7                      | 1,9   |
| 421...460                          | 15/40                                 | -60...-20                    | 6  | 2,5                      | 4,3   |
| 461...570                          | 3...5/60                              | -60...-30                    | 0,4  | 2,6                      | 4,4   |

Suurimad üldlämmastiku kontsentratsiooni langused ajas tuvastati juhul kui aeroobse faasi pikkuseks oli 3...5 minutit ning anoksilise faasi pikkuseks 60 minutit ning ORP langemise kiiruseks oli seadistatud 0,4 mV min<sup>-1</sup>. Vastavatel väärtustel saavutati lämmastikuärastuse kiiruseks 4,4 mg N g VSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (Tabel 3).

Optimaalseimaks ORP langemise kiiruseks, mil saavutati kõrgeimad lämmastikuärastuse kiirused antud katsete puhul oli 0,4 mV min<sup>-1</sup>. (Lackner and Horn, 2012) kohaselt saavutati kõrgeimad lämmastikuärastuse kiirused juhul kui ORP languse kiirus jäi 1...2 mV min<sup>-1</sup> juurde. Seda juhul kui tegemist oli vahelduva aeratsiooniga, kus aeroobse faasi pikkuseks oli 60 min ning anoksilise faasi pikkuseks 80 min. Antud tulemused erinesid märgatavalt käesoleva töö katsetest, kuna antud juhul olid aeroobse/anoksilise faasi pikkused vastavalt 3...5/60 minutit.

Lühikesed aeratsiooni aja pikkused olid tingitud protsessi märksa kõrgemast nitriti tootmise kiirusest võrreldes nitriti tarbe kiirustega anammoks protsessis.

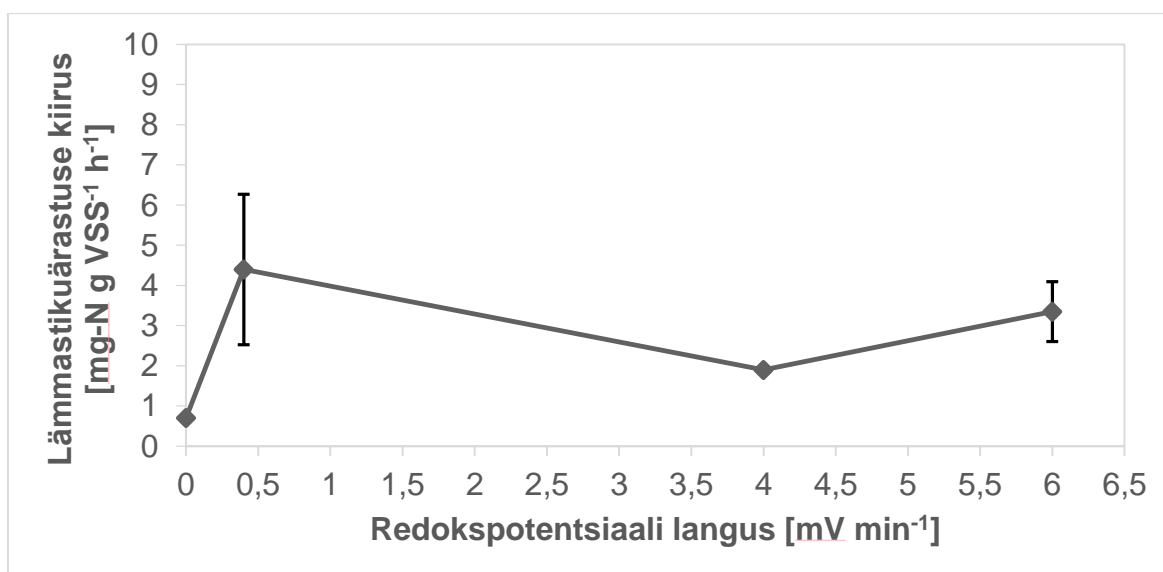
Annuskatsetena teostati kolme erineva ORP langemise kiiruse juures ( $0,4$ ;  $4$  ja  $6 \text{ mV min}^{-1}$ ) kuue tunnised annuskatsetid anoksilistes tingimustes, mis näitasid üldlämmastiku kontsentratsioonide muutust ajas. Kõigi testide juures oli märgata, et üldlämmastiku langus on toimunud kuni 4. tunnini, peale mida on kõigil juhtudel toimunud kontsentratsiooni tõus. Suurim langus antud juhul on toimunud juhul kui ORP langemise kiiruseks oli seadistatud  $6 \text{ mV min}^{-1}$  ning aeroobse ja anoksilise faasi kestvused olid vastavalt 15 ja 40 minutit (Joonis 13). Tingituna erinevast kuivaine sisaldusest katsetes  $6$  ja  $0,4 \text{ mV min}^{-1}$  juures, on aga kõrgeimad spetsiifilised lämmastikuärastuse kiirused saavutatud  $0,4 \text{ mV min}^{-1}$  juures.



**Joonis 13.** Ajast sõltuvad reaktorisest annuskatsete summaarsed lämmastiku kontsentratsioonide langused ORP languse kiiruse väärtustel reaktoris.

Joonise 14 puhul on välja arvatud lämmastikuärastuse kiirused, mille puhul olid suurimad ärastuse kiirused saavutatud ORP langemiskiirustel  $0,4 \text{ mV min}^{-1}$  ja  $6 \text{ mV min}^{-1}$ . Lisaks teostati ka biomassita nulltest, mille puhul ei rakendatud ORP langemiskiiruse väärtust ning sel juhul oli ärastuskiirus minimaalne ( $0,7 \text{ mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Väärtusel  $4 \text{ mV min}^{-1}$  toimunud reaktorisest annuskatsete puhul saavutati lämmastikuärastuse kiiruseks  $1,9 \text{ mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , mille väärtus jäi madalamaks kui kiirused, mis saavutati vastavalt  $0,4$  ja  $6 \text{ mV min}^{-1}$  langemiskiiruse juures. Antud perioodi (langemiskiirusel  $4 \text{ mV min}^{-1}$ ) puhul võib üheks protsessi pärssivaks teguriks olla kontrolleri seadistamisest tulenevad muutused, mistõttu protsess ei töötanud vastavalt ning takistas seega maksimaalse lämmastikuärastuse saavutamist.

Vastavalt perioodile, mil antud langemiskiirust rakendati, oli sissevoolu üldkontsentratsiooniks 540 mg N L<sup>-1</sup>, mille puhul saavutati keskmiseks lämmastikuärastuse kiiruseks 86,5 (±51) g-N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Hilisemal perioodil määratud tulemused, mis teostati ORP langemise kiirusel 0,4 mV min<sup>-1</sup>, saavutati annuskatsete puhul parimad lämmastikuärastuse kiirused (4,4 mg N g VSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Reaktoris oli sel ajal sissevoolu kontsentratsioon 589 mg-N L<sup>-1</sup>, mille puhul saavutati keskmiseks lämmastikuärastuse kiiruseks 136 (±2) g-N m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Viimasel perioodil saavutatud suuremad lämmastikuärastuse kiirused näitasid, et antud langemiskiiruse väärtuse puhul toimus efektiivsem lämmastikuärastus protsessis (Joonis 14).



**Joonis 14.** Reaktorisest annuskatsete summaarsed lämmastikuärastuse kiirused sõltuvalt ORP languse kiiruse väärtusest reaktoris. Biomassita katses oli ORP languse kiirus ja lämmastikuärastuse kiirus minimaalsed (0,7 mg-N g VSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

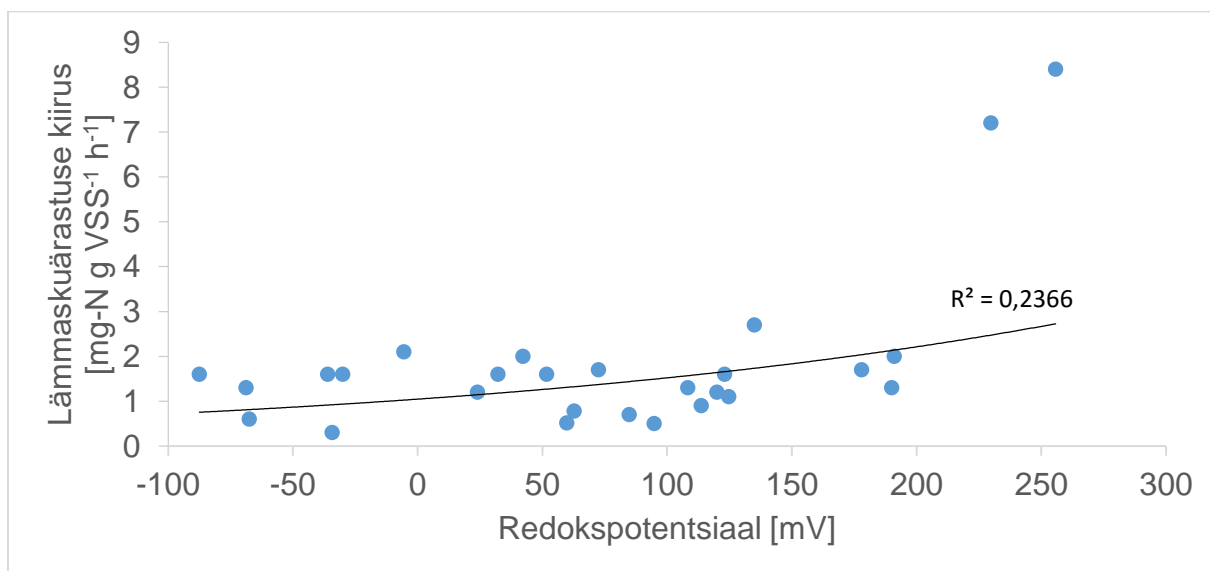
### 3.3.2 Annustestid reaktorist väljas

Annuspuhasti opereerimise 102...161 päeval teostati 0,1 L anumates annuskatsed, leidmaks optimaalseimat ORP väärtust, mil saavutatakse kõrgeimad lämmastikuärastuse kiirused. Katsete teostamisel jäi ORP vahemikku -78...+243 mV. Keskmise VSS kontsentratsioon oli annuskatsete vältel 2,6 (±1,2) g L<sup>-1</sup> (Joonis 15).

Madalamate ORP väärtuste korral (<50 mV) tuvastati keskmiseks biomassi spetsiifiliseks lämmastikuärastuse kiiruseks 1,4 (±0,5) mg N g VSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, jäädes madalamaks nii madalamatel kui kõrgematel ORP väärtustel (>135 mV). Maksimaalsed lämmastikuärastuse kiirused saavutati aga kõrgetel ORP väärtustel, kus +243 mV korral saavutati keskmiseks

lämmastikuärastuse kiiruseks vastavalt  $7,8 (\pm 0,4) \text{ mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Sarnaselt antud tulemustega, on leitud ka anaeroobses ülesvoolulise tsirkulatsiooniga (UASB) süsteemis, et kõrgeimad lämmastikuärastuse kiirused on saavutatud tugevalt oksüdatiivses keskkonnas, kus ORP väärtuseks oli  $>400 \text{ mV}$  (Li and Sung, 2015).

Vastavalt ka (Lackner et al., 2012) katsetulemustele oli optimaalseimaks redokspotentsiaali väärtuseks  $>80 \text{ mV}$ . Antud väärtuse puhul saavutati 90% lämmastikuärastuse efektiivsus sissevoolu lämmastikukoormuse  $400 \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  korral ning antud katsetes koormusel  $200 \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Antud tulemuse põhjal oli määratud korrelatsioon redokspotentsiaali ja väljavoolu kontsentratsioonide vahel. Madalad ORP väärtused ei olnud heas korrelatsioonis ( $R^2=0,237$ ) madalate lämmastikuärastuse kiirustega nagu ka kõrged ORP väärtused madalate  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  kontsentratsioonidega (Lackner et al., 2012).



**Joonis 15.** Reaktoriväliste annuskatsete lämmastikuärastuse kiirused sõltuvalt ORP väärtusest.

Sõltuvalt erinevatest ORP väärtusest toimus lämmastikuärastus nii negatiivsetel ( $< 0 \text{ mV}$ ) kui ka üsnagi kõrgetel ORP väärtusel ( $>100 \text{ mV}$ ). Negatiivsete väärtuste korral on keskmiseks ärastuskiirused  $1,3 (\pm 0,6) \text{ mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$  ning positiivsete väärtuste korral  $1,4 (\pm 0,5) \text{ mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Vastavalt tulemustele võib väita, et protsessis ei ole lämmastikuärastus pärsitud erinevatest ORP väärtustest, kuna ärastus on võimeline toimuma nii negatiivsetel kui positiivsetel väärtustel, kus mõlemal juhul jääb ärastuse kiirus  $2 \text{ mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$  juurde.

## Kokkuvõte

Viimastel aastatel on lämmastikuühendite ärastamiseks veepuhastussüsteemidena üha enam kasutusele võetud autotroofsete bakterite abil toimivaid annuspuhasteid (sequencing batch reactor (SBR)) tänu süsteemi kindlale kontrollile reovee viibeaja suhtes. Süsteemis toimub ka biomassi ühtlane jaotumine ja settimine ning biomassi kadu on minimaalne. Varasemalt on nitritatsioon–anammoks (anaeroobse ammooniumi oksüdatsiooni) protsessi puhul lämmastikuärastust kontrollitud peamiselt kahe parameetri abil – pH ning lahustunud hapniku kontsentratsiooni abil. Viimastel aastatel on leitud, et oksüdatsiooni reduktsiooni potentsiaal (ORP) on protsessi töötsükli pikkuse kontrollimiseks ja monitoorimiseks järjekindlam parameeter kui pH ja hapniku sisalduse alusel protsessi juhtimine. Seda peamiselt tänu ORP laiale signaalimäära vahemikule (mitusada mV), mille abil võimalik paremini määratleda aeroobse ja anoksilise faasi pikkust. Samuti võimaldab ORP tuvastada nii  $\text{NH}_4^+$  kui hapniku ammendumist.

Käesolevas magistritöös uuriti annuspuhasti reaktoris kulgeva nitritatsioon-anammoks protsessi lämmastikuärastuse kiiruste muutusi, optimeerides redokspotentsiaali languse kiiruse väärtusi. Lisaks teostati annuskatsed erinevatel redokspotentsiaali väärtustel nii reaktorisiseselt kui ka reaktoriväliselt. Katsed teostati 570 katsepäeva jooksul, mis on jaotatud kahte etappi – esimesel etapil toimus protsessi ilma redokspotentsiaali kontrollita (1...210 katsepäev), teisel etapil oli protsessis redokspotentsiaal kontrollitud (211...570 katsepäev).

Anammoks- protsess oli pikaajaliselt opereeritud annuspuhasti süsteemis (SBR), kus üldlämmastiku sissevoolu kontsentratsioonid olid vahemikus  $128...600 \text{ mg-N L}^{-1}$ . Anammoks bakterid suutsid SBR süsteemis saavutada kõrgeid lämmastikuärastuse kiiruseid, mis esimesel perioodil jäid vahemikku  $89 (\pm 31) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  ning teisel perioodil  $86,5 (\pm 51) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Alates 500 katsepäevast, mil saavutati efektiivne protsessi kontrollimine ORP abil, toimus ka reaktori efektiivsem opereerimine, mille käigus saavutati maksimaalsed lämmastikuärastuse kiirused –  $136 (\pm 32) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Vastaval hetkel olid ka suurimad ORP kõikumised, kus keskmiseks ORP väärtuseks anoksilises faasis oli  $-200 \text{ mV}$  ning aeroobses faasis  $0 \text{ mV}$ .

Lisaks teostati katsepäevade vältel ka mitmeid annusteste nii reaktori sees kui reaktorist väljas eraldi katserakus. Reaktorisestest annuskatsete eesmärgiks oli hinnata biomassi aktiivsust nii aeroobses kui anoksilises faasis, näidates substraadi konversiooni ning limitatsiooni. Ning reaktoriväliste testide kaudu suudeti iseloomustada biomassi lämmastikuärastust anoksilises faasis kindlaksmääratud ORP väärtustel.

Reaktorisiseste annuskatsete käigus teostati reaktori opereerimist erinevatel ORP langemise kiirustel (6, 4 ja 0,4 mV min<sup>-1</sup>), kus saavutati parimad tulemused juhul kui vastavaks väärtuseks oli seatud 0,4 mV min<sup>-1</sup> ning aeroobse faasi pikkuseks oli 5 minutit ning anoksilise faasi pikkuseks 60 minutit. Viimasel juhul saavutati biomassi spetsiifiliseks lämmastikuärastuse kiiruseks 4,4 mg-N g VSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Antud redokspotentsiaali languse väärtuse korral toimus reaktoris ka anammoks protsess kõige efektiivsemalt, mil üldlämmastiku kontsentratsioonil 600 mg-N L<sup>-1</sup>, saavutati 98% ärastusefektiivsus.

Lisaks teostati reaktorivälised annustestid kindlaksmääratud ORP väärtustel (-78...+243 mV), hindamaks biomassi lämmastikuärastust juhul kui puudub aeroobne etapp. Selleks tekitati süsteemis nii positiivseid kui negatiivseid ORP väärtusi ning leiti vastavad spetsiifilised lämmastikuärastuse kiirused, kus keskmiseks ärastuse kiiruseks saavutati ligikaudu 2 mg-N g VSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Tehtud katsetuste põhjal võib järeldada, et ORP kontroll pilotseadme puhul töötas lühikestel aeratsiooniaegadel (3...5 min) ning juhul kui anoksilise faasi pikkuseks oli määratud 60 minutit. Tänu lühendatud aeratsiooniaegadele on võimalik märgatav aeratsiooni kokkuhoid, seega vähendades ka kulutusi elektrienergiale. Lisaks saab järeldada, et anammoks- protsessis ei ole lämmastikuärastus pärsitud erinevatel ORP väärtustel ning ärastus on võimeline toimuma nii negatiivsete (kuni -90 mV) kui positiivsete (kuni +243 mV) väärtuste korral, kus mõlemal juhul jäi 2 mg-N g VSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.



## Kasutatud kirjandus

- Ahn, Y.-H. (2006a). Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochem.* *41*, 1709–1721.
- Al-Rekabi, W.S., Qiang, H., and Qiang, W.W. (2007). Review in sequencing batch reactors. *1*, 11–19.
- Arrojo, B., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., and Méndez, R. (2006). Effects of mechanical stress on Anammox granules in a sequencing batch reactor (SBR). *J. Biotechnol.* *123*, 453–463.
- Cema, G., Płaza, E., Trela, J., and Surmacz-Górska, J. (2011). Dissolved oxygen as a factor influencing nitrogen removal rates in a one-stage system with partial nitrification and Anammox process. *Water Sci. Technol.* *64*, 1009–1015.
- Dapena-Mora, A., Fernández, I., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., Méndez, R., and Jetten, M.S.M. (2007). Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme Microb. Technol.* *40*, 859–865.
- Du, R., Peng, Y., Cao, S., Wu, C., Weng, D., Wang, S., and He, J. (2014). Advanced nitrogen removal with simultaneous Anammox and denitrification in sequencing batch reactor. *Bioresour. Technol.* *162*, 316–322.
- Fernández, I., Dosta, J., Fajardo, C., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., and Méndez, R. (2012). Short- and long-term effects of ammonium and nitrite on the Anammox process. *J. Environ. Manage.* *95, Supplement*, S170–S174.
- Geraldi, M.H. (2007). *Oxidation-Reduction Potential and Wastewater Treatment*. N. Engl. Interstate Water Pollut. Control Comm.
- Gilbert, E.M., Agrawal, S., Schwartz, T., Horn, H., and Lackner, S. (2015). Comparing different reactor configurations for Partial Nitrification/Anammox at low temperatures. *Water Res.* *81*, 92–100.
- Goncharuk, V.V., Bagrii, V.A., Mel'nik, L.A., Chebotareva, R.D., and Bashtan, S.Y. (2010). The Use of Redox Potential in Water Treatment Processes. *J. Water Chem. Technol.* *32*, 1–9.
- van de Graaf, A.A., de Bruijn, P., Robertson, L.A., Jetten, M.S.M., and Kuenen, J.G. (1996). Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology* *142*, 2187–2196.
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., and Eaton, A.D. (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Washington DC: American Public Health Association).
- James, C.N., Copeland, R.C., and Lytle, D.A. (2004). Relationship between Oxidation-Reduction Potential, Oxidant, and pH in Drinking Water.
- Jetten, M.S., Strous, M., van de Pas-Schoonen, K.T., Schalk, J., van Dongen, U.G.J., van de Graaf, A.A., Logemann, S., Muyzer, G., van Loosdrecht, M.C., and Kuenen, J.G. (1998). The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol. Rev.* *22*, 421–437.

- Jetten, M.S.M., Cirpus, I., Kartal, B., van Niftrik, L., van de Pas-Schoonen, K.T., Sliemers, O., Haijter, S., van der Star, W., Schmid, M., van de Vossenberg, J., et al. (2005). 1994–2004: 10 years of research on the anaerobic oxidation of ammonium. *Biochem. Soc. Trans.* *33*, 119–123.
- Jin, R.-C., Zheng, P., Hu, A.-H., Mahmood, Q., Hu, B.-L., and Jilani, G. (2008). Performance comparison of two anammox reactors: SBR and UBF. *Chem. Eng. J.* *138*, 224–230.
- Jin, R.-C., Yang, G.-F., Yu, J.-J., and Zheng, P. (2012). The inhibition of the Anammox process: A review. *Chem. Eng. J.* *197*, 67–79.
- Kölling, M. (1999). Comparison of Different Methods for Redox Potential Determination in Natural Waters. In *Redox: Fundamentals, Processes and Applications*, J. Schüring, H.D. Schulz, W.R. Fischer, J. Böttcher, and W.H.M. Duijnisveld, eds. p. pp 42-54.
- Kuenen, J.G. (2008). Anammox bacteria: from discovery to application. *Nat. Rev. Microbiol.* *6*, 320–326.
- Lackner, S., and Horn, H. (2012). Evaluating operation strategies and process stability of a single stage nitritation–anammox SBR by use of the oxidation–reduction potential (ORP). *Bioresour. Technol.* *107*, 70–77.
- Lackner, S., Lindenblatt, C., and Horn, H. (2012). “Swinging ORP” as operation strategy for stable reject water treatment by nitritation–anammox in sequencing batch reactors. *Chem. Eng. J.* *180*, 190–196.
- Lackner, S., Gilbert, E.M., Vlaeminck, S.E., Joss, A., Horn, H., and van Loosdrecht, M.C.M. (2014). Full-scale partial nitritation/anammox experiences – An application survey. *Water Res.* *55*, 292–303.
- Li, X., and Sung, S. (2015). Development of the combined nitritation–anammox process in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor with anammox granules. *Chem. Eng. J.* *281*, 837–843.
- Malovanyy, A. (2009). Monitoring and Application of Anammox Process in One Stage Deammonification System. TRITA LWR Degree Project. Royal Institute of Technology (KTH).
- Mulder, A., van de Graaf, A.A., Robertson, L.A., and Kuenen, J.G. (1995). Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.* *16*, 177–183.
- Nhat, P.T., Biec, H.N., Tuyet Mai, N.T., Thanh, B.X., and Dan, N.P. (2014). Application of a partial nitritation and anammox system for the old landfill leachate treatment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* *95, Part A*, 144–150.
- Puig Broch, S. (2007). Operation and control for SBR processes for enhanced biological nutrient removal from wastewater. PhD Thesis. Universitat de Girona.
- Ruano, M.V., Ribes, J., Seco, A., and Ferrer, J. (2012). An advanced control strategy for biological nutrient removal in continuous systems based on pH and ORP sensors. *Chem. Eng. J.* *183*, 212–221.

Scheumann, R., and Kraume, M. (2009). Influence of hydraulic retention time on the operation of a submerged membrane sequencing batch reactor (SM-SBR) for the treatment of greywater. *Desalination* 246, 444–451.

van der Star, W.R.L., Abma, W.R., Blommers, D., Mulder, J.-W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreanu, C., and van Loosdrecht, M.C.M. (2007). Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. *Water Res.* 41, 4149–4163.

Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, J.G., and Jetten, M.S.M. (1998). The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50, 589–596.

Strous, M., Kuenen, J.G., and Jetten, M.S.M. (1999). Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 3248–3250.

Suslow, T.V. (2004). Oxidation-Reduction Potential (ORP) for Water Disinfection Monitoring, Control, and Documentation.

Tanwar, P., Nandy, T., Ukey, P., and Manekar, P. (2008). Correlating on-line monitoring parameters, pH, DO and ORP with nutrient removal in an intermittent cyclic process bioreactor system. *Bioresour. Technol.* 99, 7630–7635.

U.S. EPA (1999). Wastewater Technology Fact Sheet: Sequencing Batch Reactors.

Viet, T.N., Behera, S.K., Ji-Won, K., and Park, H.-S. (2008). Effects of Oxidation Reduction Potential and Organic Compounds on Anammox Reaction in Batch Cultures. *Environ. Eng. Res.* 13, 210–215.

Vigneswaran, S., Sundaravadivel, M., and Chaudhary, D.S. (2009). Sequencing Batch Reactors: Principles, Design/Operation and Case Studies. In *Water and Wastewater Treatment Technologies - Volume II*, (Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)), pp. 24–43.

Won, S.G., and Ra, C.S. (2011). Biological nitrogen removal with a real-time control strategy using moving slope changes of pH(mV)- and ORP-time profiles. *Water Res.* 45, 171–178.

# **Anaerobic ammonium oxidation acceleration in sequencing batch reactor controlled by oxidation-reduction potential**

Jana Mihkelson

## **Summary**

The removal of nitrogen compounds in the wastewater treatment systems has been increasingly adapted in sequencing batch reactors (SBR) using autotrophic bacteria. SBR has been applied for nitrification-anammox process as it has exact control of wastewater retention time, even distribution of substrate and efficient biomass retention. It has been suggested to use oxidation-reduction potential (ORP) as a control parameter to detect the changes in ORP slopes at ammonium depletion points. Previously, the nitrification-anammox process has been mainly controlled by two parameters – pH and dissolved oxygen concentration. It has been found out that the ORP is more suitable and more consistent parameter for controlling and monitoring the lengths of the operating cycles. Mainly due to the broad range of ORP signal (several hundreds mV) it can be used to define the lengths of aerobic and anoxic phases. It also allows to detect the depletion of ammonium and oxygen.

The aim of the master thesis was to investigate optimum redox potential values for SBR operation and to confirm these values with the ones where biomass was incubated in batch tests. The cycle pattern during aerobic phase of a SBR process for achievement of a high total nitrogen (TN) removal efficiency and rate considering the ORP decrease rate as indicator parameter for ammonium depletion were investigated.

Anammox process was long-termly (570 days) sustained in floccular SBR system, where anammox microorganisms resulted in average TN removal rate of  $89 (\pm 31) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  in first period and of  $86,5 (\pm 51) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  in second period. Most efficient nitrogen removal in the reactor through the control of ORP was achieved from day 500 during period the maximum nitrogen removal rates were achieved–  $136 (\pm 32) \text{ g-N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . At the same time, ORP was in the range of  $-200 \dots 0 \text{ mV}$  and the ORP decreasing rate was set as  $0,4 \text{ mV min}^{-1}$ . Similar results were achieved in batch tests where ORP decreasing rate was set at  $0,4 \text{ mV min}^{-1}$ . Specific nitrogen removal rate obtained was  $4,4 \text{ mg-N g VSS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

It can be concluded that nitrogen removal in anammox process is not limited by ORP at wide range, and nitrogen removal can be carried out in both values in negatives (up to  $-90 \text{ mV}$ ) and

in positive values (up to +234 mV), which in both cases nitrogen removal was about 2 mg-N g VSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Based on the tests carried out it can be concluded that ORP as a control parameter is able to reduce the energy needed for aeration. It was found out that the suitable time for aeration and anoxic phases can be 3...5 and 60 minutes, respectively.

## **Tänuõnad**

Töö autor soovib tänada inimesi, kes on olnud abiks magistr töö valmimisel:

Ivar Zekker

Taavo Tenno

Aimar Kivirüüt

Kristel Kroon

Christina Mürk

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

Mina, Jana Mihkelson,

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Anaeroobse ammooniumi oksüdatsiooni protsessi kiirendamine annuspuhastis redokspotentsiaali kontrolli abil“,

mille juhendaja on Ivar Zekker,

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

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

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

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

Tartus, **18.05.2016**