

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
KEEMIA INSTITUUT

Markus Raudkivi

**KÕRGE LÄMMASTIKKOORMUSEGA REOVEE
PUHASTAMINE DEAMMONIFIKATSIOONIPROTSESSIGA**
Bakalaureusetöö

Juhendajad: MSc Priit Vabamäe

PhD Taavo Tenno

Tartu 2014

Sisukord

Sissejuhatus	3
I Kirjanduse ülevaade.....	4
1.1 Lämmastikühendid reovees	4
1.2 Traditsiooniline lämmastikuärastus	4
1.3 Metaankääritus.....	6
1.4 Deammonifikatsiooniprotsess	7
1.5 Deammonifikatsiooni rakendused	9
1.5.1 SHARON-süsteem	10
1.5.2 CANON-süsteem	11
1.5.3 Teisi rakendusi	12
II Eksperimentaalne osa.....	13
2.1 Katse iseloomustus	13
2.2 Metoodika.....	13
2.3 Metoodikate võrdlus	15
2.4 Katse käik	16
2.4.1 I periood (11.11.13-20.01.14)	16
2.4.2 II periood (28.01.14-02.04.14).....	18
2.5 Tulemused ja analüüs	20
2.5.1 I süsteem (Nitr-Mox) I perioodil (11.11.13-20.01.14).....	20
2.5.2 II süsteem (Deammo) I perioodil (11.11.13-20.01.14)	22
2.5.3 I perioodi kokkuvõte	25
2.5.4 I süsteem (Nitr-Mox) II perioodil (28.01.14-02.04.14).....	27
2.5.5 II süsteem (Deammo) II perioodil (28.01.14-02.04.14).....	30
2.5.6 II perioodi kokkuvõte	32
Kokkuvõte	35
Kasutatud kirjandus.....	36
Summary	38
Tänuavaldused.....	39
Lihthitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	40

Sissejuhatus

Lämmastikuühendid on reovees üks peamisi saasteaineid. Traditsiooniliste lämmastikuärastuseks kasutatavate protsesside käigus vabaneb osa lämmastikust gaasina ning teine osa seotakse biomassi. Reoveepuhastist tekkivat biomassi ehk liigmuda kasutatakse peamiselt komposti valmistamiseks, kuid süvenevate energiaprobleemide taustal on aina rohkem uuritud biomassist biokütuste tootmise võimalusi. Üheks alternatiiviks on metaankääritamine, kus enamik biomassi kergestilagunevast süsinikust muudetakse biogaasiks ning kääritist väljavoolav vesi on seetõttu süsinikuvaene, kuid kõrge lämmastikusisaldusega. Selliste omadustega vesi on sobilik deammonifikatsiooniprotsessil baseeruvatele tehnoloogiatele.

Deammonifikatsiooniprotsess ehk anammoks on reoveepuhastuse valdkonnas suhteliselt uus tehnoloogia, mis põhineb uuemal ajal avastatud lämmastikuärastuse metabolismiradadel. Protsessi läbiviivad bakterid avastati alles 90ndate lõpus ning esimene täismõõdus reaktor käivitati 2002. aastal Hollandis (Star et al., 2007). Anammoks protsessi käigus muudetakse gaasiliseks lämmastikuks ligi 90% reovees sisalduvatest lämmastikühenditest (Ahn, 2006). Tehnoloogial on väiksem süsinikutarve ning vajab vähem aeratsiooni, seetõttu kujuneb hind puhastatud lämmastiku kilogrammi kohta odavam kui traditsiooniliste lämmastikuärastusprotsessiga (Jetten and Wagner, 2001).

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on uurida metaankääriti väljavoolu kui kõrge lämmastikkoormusega reovee puhastamist anammoks protsessi abil. Võrreldakse kahe erineva biomassiga inokuleeritud ja erinevatel tingimusel töötava laborimõõdus reaktori efektiivsust ja stabiilsust antud reovee puhastamisel. Selleks käivitati kaks laborimõõdus reoveepuhastussüsteemi, uuriti nende sisse- ja väljavooludes lämmastikukomponentide sisaldust, pH muutusi, ärastusefektiivsust ja reostuskoormust kokku poole aasta lõikes.

Antud töö käigus läbiviidud katsed on osa suuremast Euroopa Liidu poolt rahastatud projektist "Anaeroobsel kääritamisel põhinevate biogaasi energiatehnoloogiate biokeemiliste protsesside optimeerimine ning monitooringu ja juhtimismeetodite arendamine" (SLOKT11027T), mida juhib doktor Taavo Tenno. Katsete läbiviimist korraldab minu juhendaja, doktorant Priit Vabamäe, kes uurib anammoks protsessi osana oma doktoritööst.

I Kirjanduse ülevaade

1.1 Lämmastikühendid reovees

Lämmastik kui kogu orgaanika üks põhikomponente satub reovette nii kodumajapidamistest kui põllumajandusest. Looduslikes veekogudes tekitab kõrge lämmastikusisaldus veeõitsengut ehk eutrofeerumist. Seetõttu on reoveepuhastuses lämmastikuärastus üks peamiseid protsesse ning erinevate lämmastikühendite lubatud kontsentratsioonid puhastite väljavooludes on rangelt reglementeeritud (Veeseadus, 2013).

Lämmastik on vees kas orgaanilistesse molekulidesse seotuna või anorgaaniliste ionidena. Metaankäärituse tulemusena orgaanilised molekulid lagunevad, mistõttu lämmastik väljub kääritist peamiselt ammooniumioonina (NH_4^+). Lisaks ammooniumioonile on lämmastik reovees veel nitritiooni (NO_2^-) ja nitraatioonina (NO_3^-) (Kumar and Lin, 2010).

1.2 Traditsiooniline lämmastikuärastus

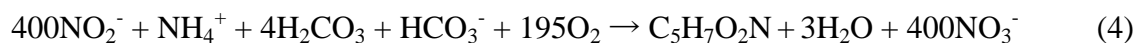
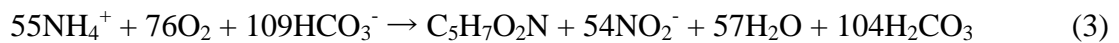
Lämmastikuärastust on veest võimalik saavutada nii füüsikalise-keemiliste kui bioloogiliste meetoditega. Bioloogilised meetodid on tugevalt eelistatud nende kõrge efektiivsuse ja odavuse poolest (Kumar and Lin, 2010). Traditsiooniliselt kasutatakse reoveepuhastussüsteemides lämmastiku ärastamiseks nitrifikatsioon-denitrifikatsioon protsessi, kus aeroobse ja anaeroobse tsükli vaheldumisega suudetakse enamik anorgaanilistest lämmastikühenditest gaasiliseks lämmastikuks lagundada.



Valemis (1) on kirjeldatud bakterite *Nitrosomonas* ja *Nitrobacter* summaarset nitrifikatsioonivõrrandit, kus elektronaktseptorina kasutatakse hapnikku (Ahn, 2006; Lv et al., 2010). Valem (2) kirjeldab denitrifikatsioonirada, kus elektrondonorina on kasutatud metanooli (Ahn, 2006). Kasutada on võimalik ka teisi süsinikallikaid, kuid metanool on oma odavuse poolest praktikas kõige laiemalt levinud (Egli et al., 2003). Protsessides kokku

muudetakse gaasiliseks lämmastikuks veidi üle 90% kogulämmastikust ning ülejäänud ~10% seotakse biomassi.

Nitrifikatsioon toimub kahes osas ning on vahendatud kahe erineva metabolismiga bakterirühma poolt. Esmase protsessiga muudetakse ammooniumioon nitritiooniks (valem 3), teise protsessiga edasi nitraatiooniks (valem 4) (Ahn, 2006).



Nitrifikatsiooni esimest osa vahendavaid baktereid nimetatakse erialakirjanduses ammooniumit oksüdeerivateks bakteriteks (AOB-d) ja teise osa baktereid nitritit oksüdeerivateks bakteriteks (NOB-d) (Egli et al., 2003; Hu et al., 2014). Kuigi mõlema metabolismiga bakterid on traditsiooniliselt olnud kasutusel koos, on neil erinevad eluks vajalikud tingimused, mis võimaldab neid ka üksteisest eraldada. Ainult AOB-de vahendatud protsessi nimetatakse nitritatsiooniks ning seda kasutatakse kombinatsioonis alternatiivsete lämmastikuärastusmeetoditega aina rohkem.

Nitrifikatsioon-denitrifikatsioon süsteemi laialdane kasutus reoveepuhastuses tuleneb selle protsessi mitmetest spetsiifilistest omadustest (Van Hulle et al., 2010):

- Süsteemil on kõrge ärastusefektiivsus (ligi 90%).
- Protsess on ajaliselt stabiilne ning võrreldes paljude teiste puhastusprotsessidega väga kergesti opereeritav.
- Väga kõrge usaldusväärsus madala lämmastikkoormusega reovee (kuni 100 mgN/l) puhastamisel (Van Hulle et al., 2010).

Protsessi peamiseks miinusteks on madal mikrobioloogiline aktiivsus (Ahn, 2006), mis muudab lämmastikuärastuse aeglaseks, ning madal biomassi kasvukiirus, mis suurendab tunduval biomassi vajalikku viibeaega süsteemis. Parema lämmastikuärastuse tagamiseks on nitrifikatsioon-denitrifikatsioon süsteemid väga suure mahuga.

1.3 Metaankääritus

Nitrifikatsioon-denitrifikatsioon süsteemis tekib suurtes kogustes jääkreoveemuda. Seoses protsessi läbiviivate bakterite kasvukiirusega, on puhastis muda viibeajaks keskmiselt 20 päeva (Carrèrea and Rafrafi, 2010), seega vahetub kogu kasutatav aktiivmuda ligi poolteist korda kuus. Jääkaktiivmuda koos veest eraldatud heljumi ja tahkete osakestega nimetatakse reoveesetteks, mida Eesti seadusandluse järgi loetakse jäätmeiks (Reoveesette põllumajanduses, haljustuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded, 2013).

Reoveesette anaeroobne kääritus (edaspidi metaankääritus) on viimasel ajal maailmas aina rohkem levinud reoveesette töötlemise viis. Metaankäärituse käigus tõstetakse anaeroobsetes tingimustes temperatuuri (üle 80°C), mille tõttu lagunevad kergemini lagunevad orgaanilised süsinikuühendid anorgaanilisteks ühenditeks. Süsinik eraldub peamiselt gaasilise metaanina (CH₄), lämmastik ja fosfor vees lahustunud ammoonium- ja fosfaationina (NH₄⁺ ja PO₄³⁻). Enamik bakteritest ja haigustekitajatest kuumutamise käigus hävivad (Werther and Ogada, 1999). Lisaks reoveesette ohtlikkuse vähendamisele on metaankäärituse kasutamisel mitmeid eeliseid (Carrèrea and Rafrafi, 2010):

- Termilisel töötlusel väheneb reoveesette kogus (vee eemaldamine).
- Tekib biometaan, mida saab kasutada nii soojus- või elektrienergia tootmiseks kui ka biokütusena.
- Kääritist väljuv sete on kõrge lämmastiku- ja fosforisisaldusega ning sobilik väetiseks või väetisetootmiseks.

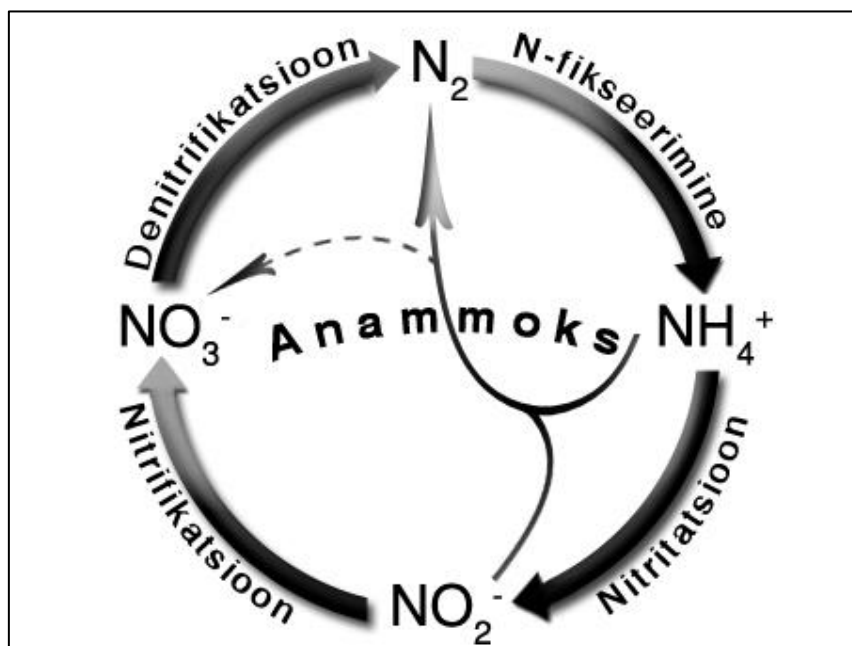
Reoveesette metaankääritamise tulemusena on võimalik saada 140 – 210 liitrit CH₄ kilogrammi reoveesette kohta (Carrèrea and Rafrafi, 2010). Mida lühem on olnud muda viibeaeg reoveepuhastis, seda suurem on saadava metaani kogus.

Lisaks tahkele settele ja gaasile tekib metaankäärituse käigus kõrge lämmastikusisaldusega (üle 0,5g NH₄-N liitris) settevesi (Van Hulle et al., 2010). Kergestilaguneva süsiniku sisaldus reovees on madal, mistõttu tuleks vee puhastamisel nitrifikatsioon-denitrifikatsioon süsteemiga lisada suuremas koguses metanooli (süsinikku kasutatakse elektridoonorina). Metaankääriti väljavoolu kõrge lämmastikkoormus ei ole tavapärasele puhastile sobilik ning seetõttu tuleb vett mitmekordselt lahjendada. Mõlemad probleemid muudavad metaankääriti

väljavoolu puhastamise nitrifikatsioon-denitrifikatsioon süsteemiga aga tavapärasest kulukamaks.

1.4 Deammonifikatsiooniprotsess

Deammonifikatsioon ehk anaeroobne ammooniumi oksüdatsioon (anammoks) on suhteliselt uus lämmastikuärastuse protsess, kus ammooniumioon ja nitritioon oksüdeeritakse gaasiliseks lämmastikuks (Joonis 1). Esimene deammonifikatsiooniprotsessil töötav täismahus reaktor pandi tööle 2002. aastal Rotterdams, Hollandis (Star et al., 2007).

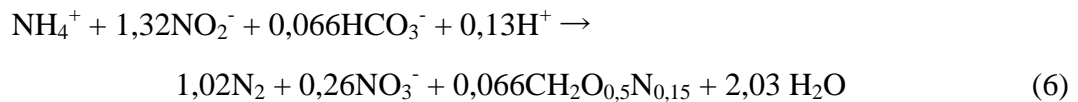


Joonis 1 – Deammonifikatsioon (anammoks) traditsioonilise lämmastikuringe taustal

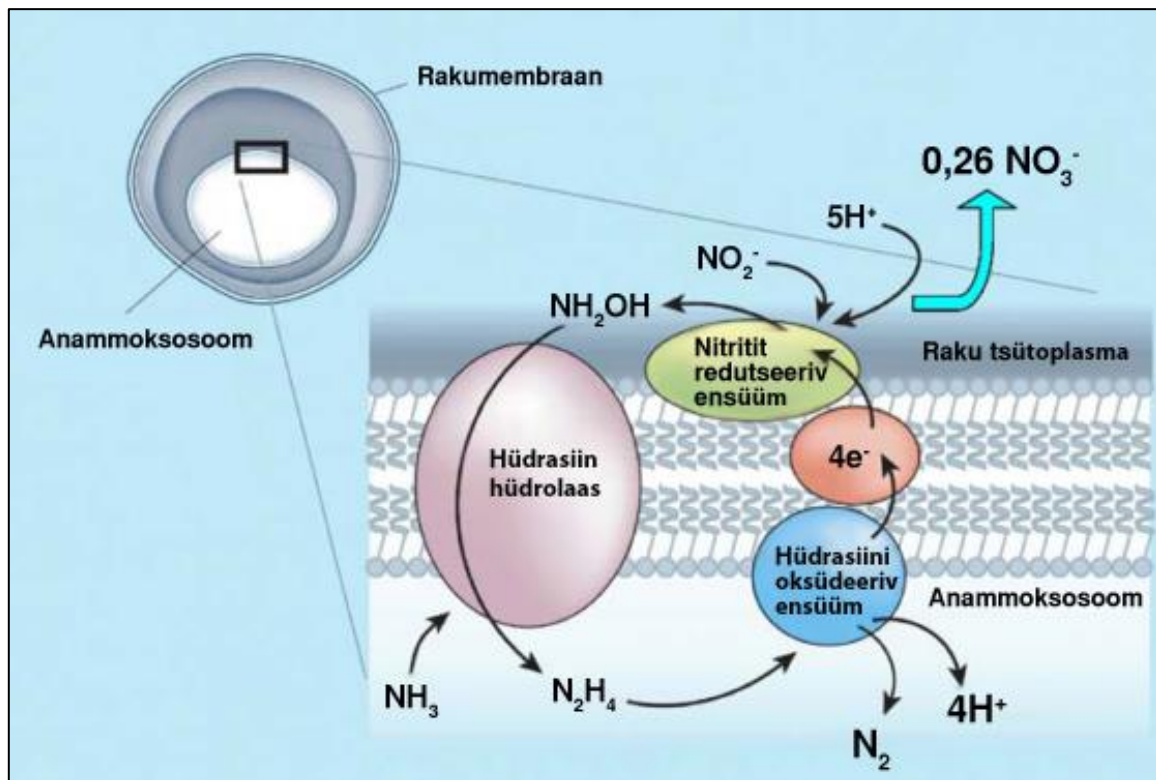
Esmakordselt näitasid selle reaktsiooni võimalikkust 1977. aastal E. Broda termodünaamilised arvutused (Jetten and Wagner, 2001). Protsessi läbiviivad litoautotroofilised (Ahn, 2006) *Planctomycetales* hõimkonda kuuluvad bakterid avastati alles 90ndate lõpus (Star et al., 2007). Sellest ajast on anammoks baktereid laialdaselt uuritud ning viimase kümne aasta jooksul ka puhastussüsteemides rakendatud. Tänu anammoks bakterite erilisele metabolismile on deammonifikatsioonil mitmeid eeliseid traditsiooniliste lämmastikuärastusmeetodite ees.



Valemis (5) on toodud anammoks protsessi lihtsustatud põhivalem, kus ammoonium oksüdeeritakse gaasiliseks lämmastikuks kasutades nitritit elektronaktseptorina (Hu et al., 2014; Schmidt et al., 2003). Reaktsioonis Gibbs'i vabaenergia väheneb, seega toimub reaktsioon iseeneslikult vees lahustunud hapniku puudumisel (Ahn, 2006). Ainsa süsinikallikana kasutavad anammoksbakterid CO₂-te (vees lahustunud kujul HCO₃⁻) (Ahn, 2006).



Valemis (6) toodud stõhhiomeetria on saadud mitmete praktiliste katsete tulemusena (Star et al., 2007). Protsessi käigus muudetakse gaasiliseks lämmastikuks ligi 90% lämmastikust ning ülejäänud 10% eraldub nitraationina. Anammoks bakterite kasvukiirus on aeglane, seetõttu on biomassi tootlikus madal. Katseliselt tõestatud anammoks bakterite kahekordistumise aeg on 10,6 päeva, mis on ligi 15 korda aeglasem, kui nitrifitseerijatel bakteritel (Jetten and Wagner, 2001).



Joonis 2 - Anammoksbakteri metabolism (Ahn, 2006)

Anammoks bakterite erakordse metabolismi põhjuseks on nende eriline bioloogiline ehitus (Joonis 2). Metabolismi vahendajaks on eriline rakuorganell, millele on protsessi järgi antud nimeks anammoksoosoom (Jetten and Wagner, 2001). Läbi anammoksoosoomi membraani toimub protsessile iseloomulik reaktsioon, kus nitrit- ja ammoniumioon oksüdeeritakse läbi mitme vaheühendi gaasiliseks lämmastikuks. Anammoks protsessi vaheühendid – hüdroksüülamiin ja hüdrasiin (kasutatakse raketikütusena) – on mõlemad väga toksilised ja reaktiivsed ning nende bioloogilist tekkimist on harva täheldatud (Jetten, 1998). Anammoks protsessi läbiviivate bakterite ehitusest on leitud ka teisi väiksemaid eripärasid, mille põhjused ei ole veel üheselt arusaadavad.

1.5 Deammonifikatsiooni rakendused

Kuna tavapärane reovesi sisaldab peamise lämmastikühendina ammooniumiooni, tuleb vajaliku nitritikoguse saamiseks deammonifikatsiooni kombineerida teiste protsessidega. Peamiselt kasutatakse selleks osalist nitrifikatsiooni ehk nitritatsiooni.

Nitritatsiooni kasutamiseks tuleb katsereaktoris luua AOB-de tegevust soodustavad ning NOB-dele inhibeerivad tingimused – kõrgem temperatuur ja madalam pH (Ahn, 2006). Nitritatsioon-deammonifikatsioon süsteemil on mitmeid eeliseid tavapärase nitrifikatsioon-denitrifikatsiooniga võrreldes (Ahn, 2006):

- väiksem hapniku ja leeliselisuse vajadus,
- orgaanilist süsinikku pole vaja,
- ebameeldivad kõrvalproduktid puuduvad (N_2O),
- biomassi produktsioon tunduvalt väiksem.

Nitritatsioon-deammonifikatsioon süsteemis on põhjalikult uuritud substraatide inhibeerivat mõju bakteritele. Ammooniumiooni puhul on täheldatud 50% inhibitsiooni (IC_{50}) alates kontsentratsioonist 770 mg NH_4-N , nitritiooni puhul aga juba alates 5 mg NO_2-N kuni 400 mg NO_2-N (Lotti et al., 2012). Sellest võib järeldada, et erinev biomass on väga erineva nitrititaluvusega. Nii ammoonium- kui nitritioonist tulenevat inhibitsiooni on enamikes allikates käsitletud kui pöörduvat inhibitsiooni.

Viimase kümne aasta jooksul on labori- ja pilootseadmete mastaabis teostatud mitmeid uuringuid anammoks kultuuridega. Täna on patenteeritud mitmeid tehnoloogiaid, mis kasutavad anammoks protsessi ühe peamise osana lämmastikuärastussüsteemis.

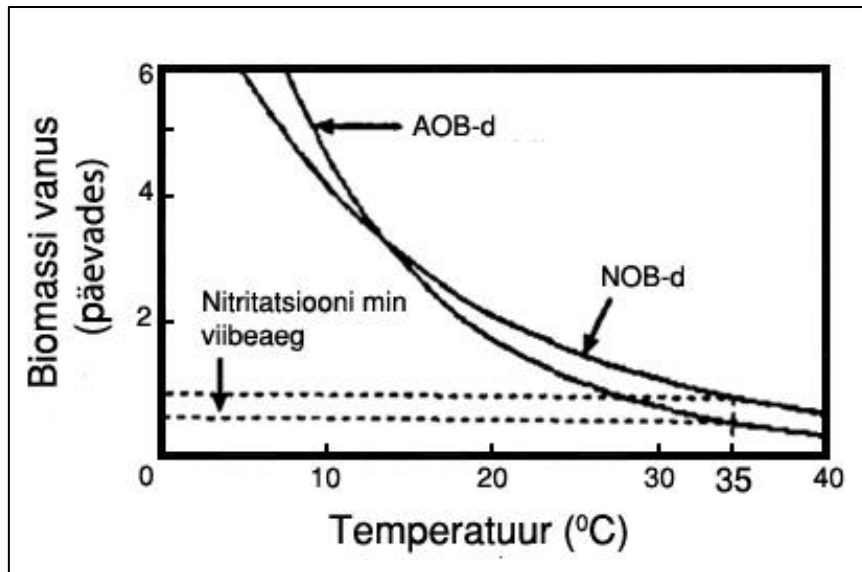
1.5.1 SHARON-süsteem

SHARON ehk *Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite* (Hellinga et al., 1998) on reoveepuhastusprotsess, mis algselt loodi kõrge lämmastikkontsentratsiooniga (1 gramm NH_4^+ -N liitris) tsentrifugaadi käitlemiseks. SHARON töötab kõrgel temperatuuril, mis tõstab spetsiifiliste bakterite kasvukiirust, seega biomassi tagastust ei kasutata (Schmidt et al., 2003). SHARON-süsteemi kasutati algselt nitrifikatsioon-denitrifikatsioonisüsteemina, kombinatsioonis anammoksiga viiakse läbi ainult osaline nitrifikatsioon (nitritatsioon) (Ahn, 2006). Selleks kasutatakse järgnevaid opereerimistingimusi (Ahn, 2006):

- ligikaudu 1-päevane viibeag, biomassi tagastust ei toimu,
- temperatuur 30-40° C,
- pH 6.6-7.0

Eeltoodud tingimustel on AOB-del eeliseisund võrreldes NOB-dega – temperatuuridel üle 30°C on AOB-de kasvukiirus 1,5-2 korda kiirem kui NOB-del (Joonis 3) (Hellinga et al., 1998). Selline kasvukiiruste erinevus võimaldab reaktoris tagada stabiilse nitritatsiooni.

SHARON-anammoks kombinatsiooni korral toimuvad mõlemad protsessid eraldi reaktorites. SHARON-reaktorit opereeritakse aeroobsetel, anammoks-reaktorit anoksilistel tingimustel. Süsteemi peamiseks eeliseks on töökindlus ka väga kõrgetel lämmastikukoormustel. Süsteem ei vaja süsiniku lisamist, sest protsess kasutab süsinikuallikana vesinikkarbonaati, mida kõrge leeliselisusega settevees on piisaval hulgal (Ahn, 2006). Kuna reaktoriseintele ja teistele pindadele pikaajalise opereerimise korral akumulereuva biomassi vanus on tunduvalt kõrgem kui NOB-de kasvuks vajalik minimaalne viibeag, on süsteemi peamiseks probleemiks nitraatiooni tekke märgatav tõus (Ahn, 2006).



Joonis 3 – Ammooniumit oksüdeerivate bakterite (AOB) ja nitritit oksüdeerivate bakterite (NOB) viibeaaja sõltuvus temperatuurist (Hellings et al., 1998)

1.5.2 CANON-süsteem

CANON ehk *Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite* (Jetten et al., 2002) on samuti nitritatsiooni ja anammoksi kombinatsioonil töötav lämmastikuärastusprotsess, mis toimub aga ühe reaktori siseselt. Et kaks erinevat bakterirühma ühes reaktoris koos eksisteeriks, tuleb luua tingimused, mis on mõlemale sobilikud. Kasutades osaaalist aeratsiooni, tarbivad AOB-d ammooniumiooni oksüdeerimiseks ära vees lahustunud hapniku, tekitades sellega sobivad anoksilised tingimused anammoks bakteritele.

CANON-süsteem on väga tundlik mitmete opereerimistegurite suhtes: vees lahustunud hapniku kontsentratsioon, lämmastiku koormus, biomassi kogus ja temperatuur (Ahn, 2006). Anammoks baktiereid on pöördvalt inhibeeritud alates $2\mu\text{M}$ ($0,064\text{mg/l}$) hapniku kontsentratsioonist (Jetten and Wagner, 2001). Kasutades pikemat, kuid madalate maksimaalkontsentratsioonidega aereerimistsüklit on võimalik saavutada mõlema bakterirühma jaoks sobilik hapniku kontsentratsioon (Figuerola et al., 2012).

1.5.3 Teisi rakendusi

Tänaseks on patenteeritud mitmeid tehnoloogiaid, mis kasutavad ühe osana deammonifikatsiooniprotsessi. Eespool mainitud SHARON ja CANON on antud töö kontekstis kõige olulisemad, kuid mainimata ei saa jätta ka teisi sarnaseid süsteeme (**Tabel 1**). Kohati erinevad tehnoloogiad üksteisest vaid nime või kontrollmehhanismi poolest, täpsemad erinevused tehnoloogiate vahel selle töö seisukohast olulisust ei oma.

Tabel 1 – Erinevaid deammonifikatsiooniprotsessi rakendusi (Star et al., 2007)

Süsteemi tüüp	Reaktorite arv	Alternatiivne nimetus
Kahereaktoriline nitritatsioon-anammoks	2	<ul style="list-style-type: none">• SHARON-anammoks• Kaheastmeline OLAND (<i>Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification Denitrification</i>)• Kaheastmeline deammonifikatsioon
Ühereaktoriline nitritatsioon-anammoks	1	<ul style="list-style-type: none">• OLAND• CANON• SNAP (<i>Single-stage Nitrogen removal using the Anammox and Partial nitritation</i>)• DEMON (<i>DEamMONification</i>)• DIB (<i>Deammonification in Interval-aerated Biofilm systems</i>)

II Eksperimentaalne osa

2.1 Katse iseloomustus

Töös on teostatud katseid kahel perioodil: 11.11.13-20.01.14 (I periood) ja 28.01.14-02.04.14 (II periood). Mõlemal perioodil inokuleeriti kaks erinevat tehnoloogial töötavat reaktorsüsteemi.

I perioodil toideti mõlemat reaktorsüsteemi AS Tallinna Vee metaankääriti lahjendamata väljavooluga (väljavoolu tähisena kasutatud edaspidi VV), mille ammooniumlämmastiku sisaldus kõikus vahemikus 520-800 mgNH₄-N/l. II perioodil kasutati stabiilse kontsentratsiooniga settevett (~600 mgNH₄-N/l), et saavutada kogu opereerimisperioodi jooksul stabiilne sissevoolu (sissevoolu tähisena kasutatud edaspidi SV) ammooniumlämmastiku sisaldus.

2.2 Metoodika

Lämmastikuärastuse hindamiseks võeti proovid nii metaankääriti väljavoolust kui reaktoritest töötsükli lõppfaasis. 24-tunni keskmistatud proove ei kasutatud, kuna biomassi sisaldav proov rikneb toatemperatuuril juba paari tunniga ning annab ebatäpse tulemuse. Analüüsiti NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N kontsentratsioone, pH väärtust ja mõõdeti reaktorites kuivaine. Seoses 2013. aasta novembri lõpus Keskkonnaanalüüsi laborisse soetatud ionkromatograafia on NO₂-N, NO₃-N kontsentratsioone mõõdetud perioodil 28.11 – 12.12 kahe erineva metoodikaga ning töös on toodud ka vastavate tulemuste omavaheline võrdlus.

Seoses anammoks bakterite aeglase kasvukiirusega ja reaktori biomassi suhtelise vähesusega teostati kuiv- ja põletusjäägi katse mõlemal perioodil ühe korra ning saadud tulemust kasutati kogu perioodil lämmastikuärastuse efektiivsuse arvutamiseks biomassi grammi kohta.

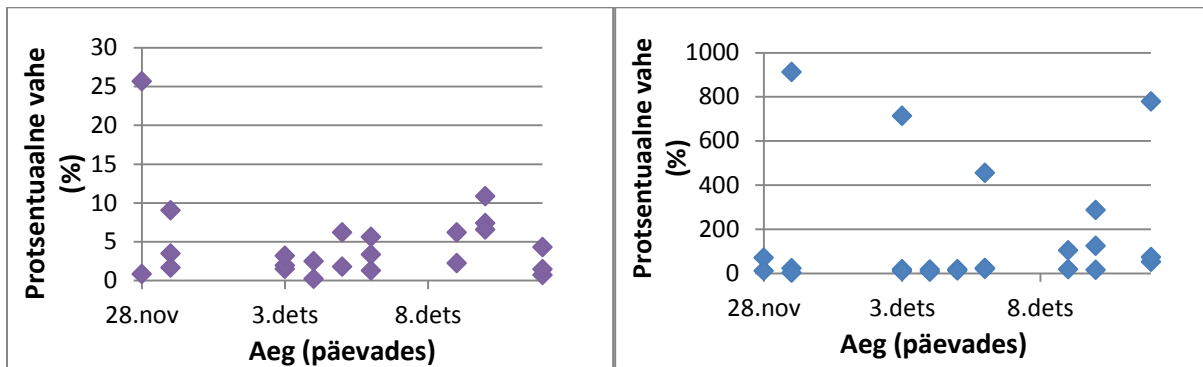
Proove analüüsiti Tartu Ülikooli Keskkonnaanalüüsi laboris. Analüüsitulemuste töötlemiseks ja esitlemiseks kasutati programme MS Excel ja AutoCAD 2014.

Tabel 2 – Kasutatud meetodite loetelu, vastavad standardid ning kasutatud aparatuur

Parameeter	Meetod	Aparatuur
NH ₄ -N	USEPA 8038 – Nessleri meetod	Spektrofotomeeter: Hach Lange DR 2800
NO ₂ -N	SFS 3029 – asovärvaine kolorimeetriline määramine	Spektrofotomeeter: Hach Lange DR 2800
NO ₂ -N NO ₃ -N	Ioonkromatograafiline määramine	Ioonkromatograaf: Metrohm 930 Compact IC Flex; supressor: 0,1M H ₂ SO ₄ ; elluent: 3,2mM Na ₂ CO ₃ ja 1,0mM NaHCO ₃ ; kolonn: METROSEP A Supp 5 100/0.4; proovi kogus: 20µl; voolukiirus: 0,7ml/min; standardlahus: Thermo Scientific Dionex Seven Anion Standard II (tootenumbr 057590).
NO ₃ -N	SFS 5752 – kolorimeetriline määramine naatriumsalitsülaadi ja väävelhappega	Spektrofotomeeter: Hach Lange DR 2800
pH	Potentsiomeetriline määramine	pH meeter: Hach Sension1
Põletusjääk	EVS-EN 12879:2001 ja EVS-EN 12880-2001 – Põletusjäägi ja kuivjäägi määramine	Kuivatuskapp SNOL 67/350, Leedu Muhvelahi SNOL 1,6.2,5.1, SNVL

2.3 Metoodikate võrdlus

Seoses metoodika vahetusega katseseeria keskel, teostati perioodil 28.11 – 12.12 võrdlusmõõtmised mõlema meetodiga. Joonis 4 ja joonis 5 väljendavad spektrofotomeetrilise meetodi (SFS 5752) mõõteviga võrreldes ionkromatograafilise mõõtmisega (eeldusel, et ionkromatograafia mõõdetud tulemus on tunduvalt täpsem).



Joonis 4 – NO₂-N mõõtetulemuste vahe

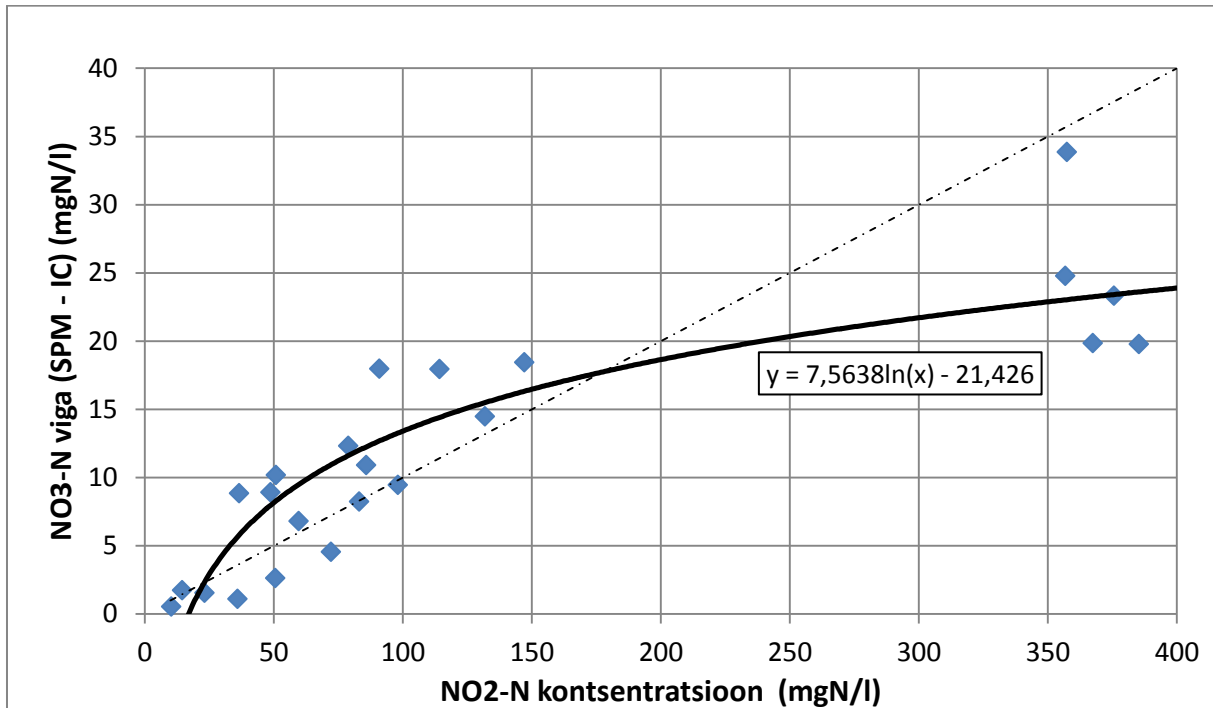
Joonis 5 – NO₃-N mõõtetulemuste vahe

Nitritlämmastiku keskmine erinevus meetodite vahel oli 4,68%, nitraatlämmastiku puhul 162,83%. Tulemuste põhjal saab järeldada, et nitritlämmastiku spektrofotomeetrilise ja ionkromatograafilise meetodi erinevus on väga väike, tulemused jäävad keskmiselt 95% usaldusnivoo piiresse. Nitraatlämmastiku väärtused erinevad rohkem, kõrge keskmine eksimus tuleneb ühest kolmandikust tulemustest, mille puhul kõrge nitritlämmastiku väärtus annab nitraadi määramisel valepositiivse tulemuse. Sama tendentsi on täheldatud Keskkonnaanalüüsi laboris mitmeid aastaid. Labori praktikast tulenevalt peab kõrge nitriti väärtuse korral lahutama saadud nitraatlämmastiku tulemusest 10% nitritlämmastiku kontsentratsioonist. Antud töös teostatud katsete tulemusi iseloomustab joonis 6.

Jooniselt on võimalik välja lugeda, et kui madalamatel nitritlämmastiku kontsentratsioonidel jääb mõõtmisviga 10% juurde, siis väga kõrgetel nitritlämmastiku kontsentratsioonidel jääb mõõtmiste viga pigem 6-7% piiresse. Lähtuvalt sooritatud võrdlusmõõtmiste tulemustest lahutati spektrofotomeetiliselt määratud nitraatlämmastiku tulemusest osa nitritlämmastiku kontsentratsioonist. Parand on arvatud joonisel 6 leitud joone võrrandi kaudu (valem 7):

$$y = 7,5638\ln(x) - 21,426 \quad (7)$$

Antud funktsiooni nullkohaks on 16,991, seega on lihtsustamise mõttes antud teisendusvalemit kasutatud ainult olukordades, kus nitritlammastiku kontsentratsioon ületab 17 mg/l.



Joonis 6 – NO₃-N spektrofotomeetrilise määramise viga (punktiirjoon iseloomustab praktikas varem kasutatud 10% sõltuvust)

2.4 Katse käik

2.4.1 I periood (11.11.13-20.01.14)

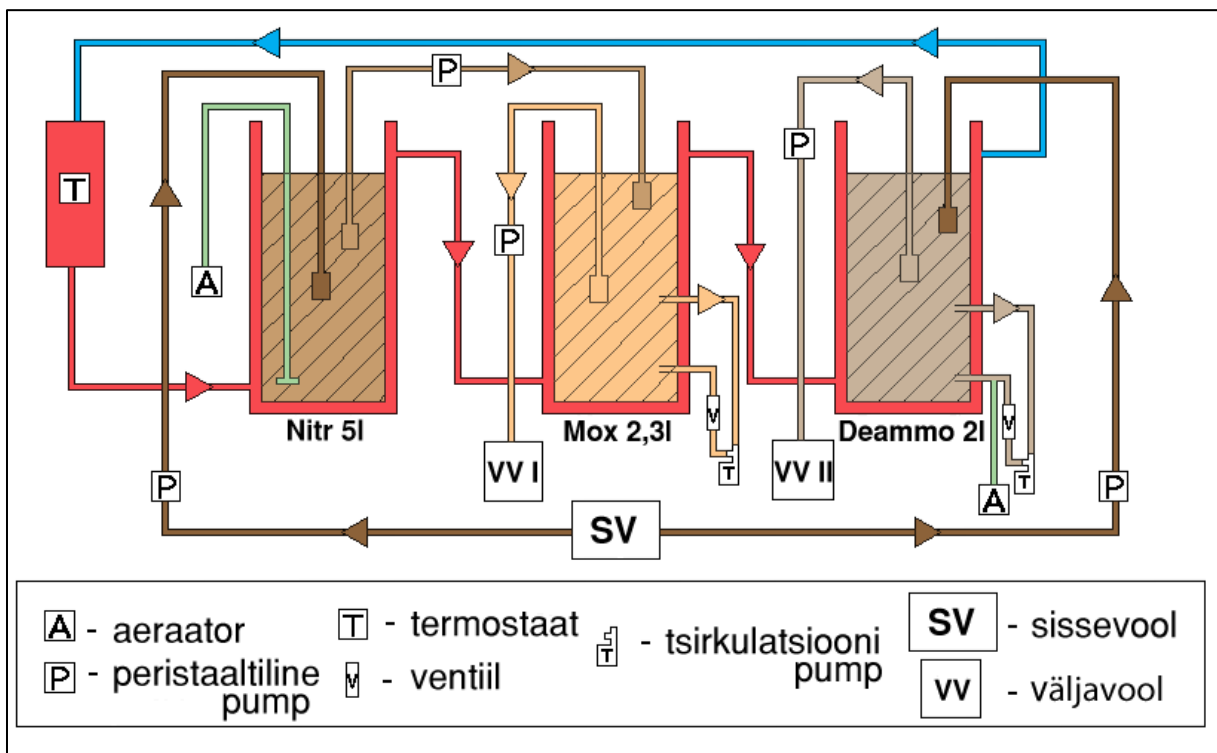
11. novembril inokuleeriti kaks reaktorsüsteemi (Joonis 7). I süsteem (nitritatsioon ja anammoksprotsess eraldi reaktorites, edaspidi Nitr-Mox) inokuleeriti Hollandist toodud punakaspruuni graanulmudaga. II süsteem (ühereaktoriline kombineeritud nitritatsioon ja anammoksprotsess, edaspidi Deammo) inokuleeriti AS Tallinna Vesi juures töötavatest pilootseadmetest pärineva hallikasmusta peeneteralise mudaga. Reaktorid täideti 1/3 mahus biomassiga ning 2/3 osas veega. Reaktoreid opereeriti temperatuuril 33-35°C ning järgnevatel tööparameetritel:

Nitr-Mox

- Ruumalad: Nitr 2,5 l; Mox 2,3 l
- Toide (Mox): 1,5 min toidet; 58,5 min paus
- Toitekiirus (Mox-i): 75 ml/min
- Töösükkel: 4 tundi
- Settimisaeg: 5 min
- Tühjendamisaeg: 5 min

Deammo

- Ruumala: 2 l
- Toide: 1 min toidet; 59 min paus
- Toitekiirus: 45 ml/min
- Aeroobne tsükkel: 5 min aereerimist ja 55 min paus
- Aereerimisvahemik (O₂ min-max): 1-2 mg/l
- Töösükkel: 4 tundi
- Tühjendamisaeg: 5 min



Joonis 7 – Reaktorsüsteemid I perioodil

Esimesed 7 päeva toideti Deammo süsteemi 2 korda lahjendatud metaankääriti setteveega, alates 18.11 olid mõlemad süsteemid lahjendamata settevee toitel. Samal päeval tõsteti Deammo viibeaeg 44,4-tunnilt 62-le tunnile. Teine muudatus toimus 12.12, kus Nitr-Mox viibeaeg tõsteti 20,4-tunnilt 24,5-le tunnile, Deammo viibeaeg 127-le tunnile, Deammo töösükkel tõsteti 6-le tunnile ning nitritatsioonireaktori ruumala vähendati poole liitri võrra (2-le liitrile).

Vastavalt vajadusele (katseperioodi jooksul paar korda) lisati reaktoritesse 0,1M HCl, et alandada reaktoritesest pH-d ning muuta tingimused soovitud protsessidele sobivamaks. Samuti muudeti vastavalt vajadusele Deammo aeratsioonitsükli pikkust.

2.4.2 II periood (28.01.14-02.04.14)

II perioodi teostati inokulatsioon identselt I perioodiga. Inokulatsiooni käigus avastati, et Hollandi graanulmuda säilitusreaktoris olid tingimused muutunud biomassi inhibeerivaks ning toimunud oli osaline biomassi väljakanne. Sellest tingituna vajas Nitr-Mox süsteem pärast inokulatsiooni madalama koormusega algusperioodi, et tagada reaktori stabiilne ärastusefektiivsus ning vähendada inhibitsiooni tekkevõimalust. Reaktorite tööparameetrid olid järgnevad:

Nitr-Mox

- Ruumalad: Nitr 1,3 l; Mox 1,66 l
- Toide (Mox): 20 s toidet; 59 min 40 s paus
- Toitekiirus (Mox-i): 75 ml/min
- Töösükkel: 4 tundi
- Settimisaeg: 5 min
- Tühjendamisaeg: 5 min

Deammo

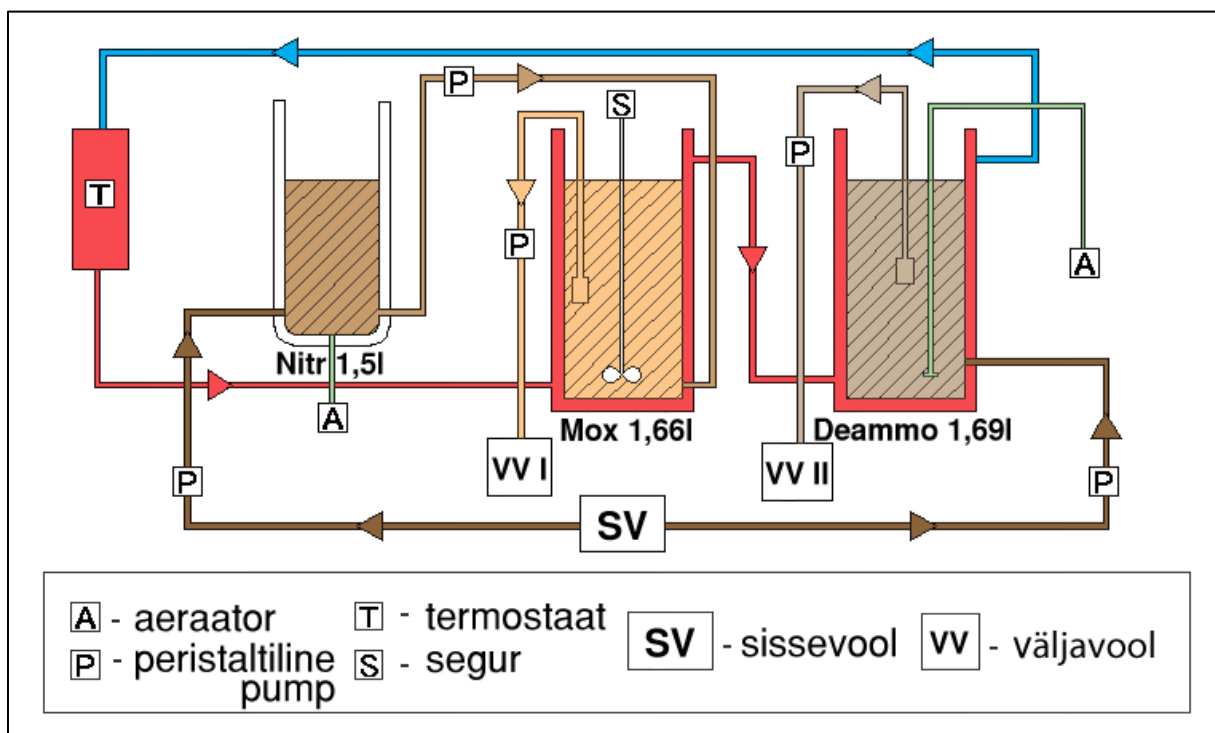
- Ruumala: 1,69 l
- Toide: 21 s toidet; 59 min 39 s paus
- Toitekiirus: 45 ml/min
- Aeroobne tsükkel: 10 min aereerimist ja 20 min paus
- Aereerimisvahemik (O₂ min-max): 1-2 mg/l

- Töötükkel: 4 tundi
- Tühjendamisaeg: 5 min

II perioodil üritati reaktorite tööparameetrite tihedama muutmisega tagada kiirem käivitus ning efektiivsem reageerimine mitmetele I perioodil ette tulnud probleemidele. Vastavalt vajadustele muudeti reaktorite toiteaega ning Deammo aeroobse tsükli pikkust, samuti lisati reaktoritesse ja sissevoolu 0,1M HCl, et reaktorite pH-d sobivamatesse piiridesse tagasi juhtida.

II perioodil kasutati sissevooluna metaankääriti lahjendatud väljavoolu (550-600 mg NH₄-N).

I perioodi tulemusi arvestades tehti enne II perioodi muudatusi reaktorite ehituses (Joonis 8).

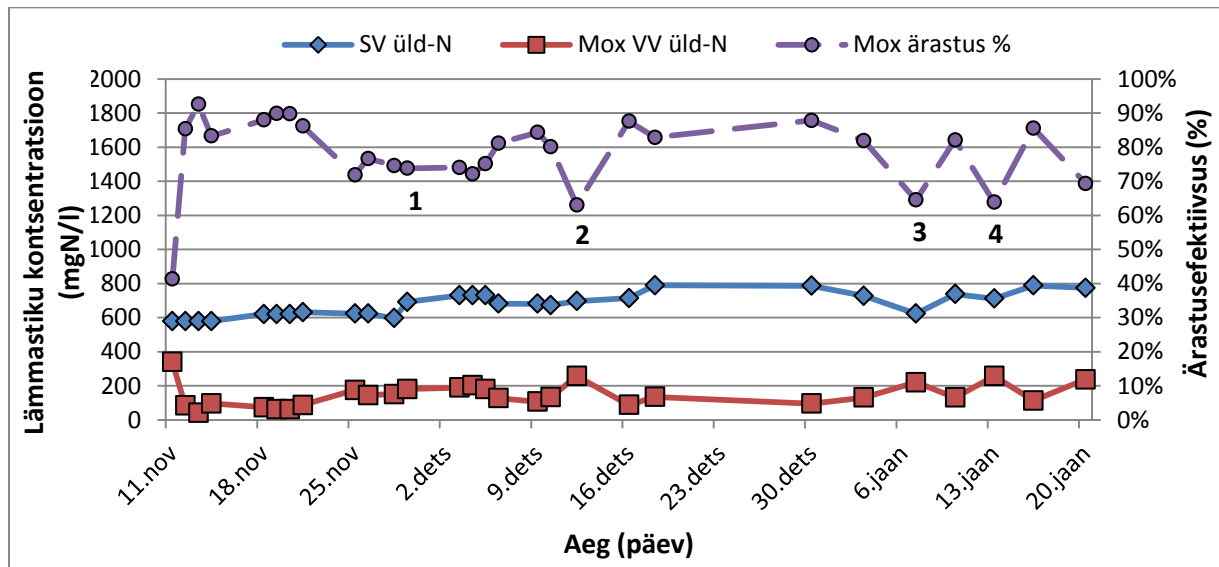


Joonis 8 – Reaktorsüsteemid II perioodil

2.5 Tulemused ja analüüs

2.5.1 I süsteem (Nitr-Mox) I perioodil (11.11.13-20.01.14)

I katseperioodi Nitr-Mox reaktorsüsteemi üldlämmastiku ja reaktorite protsentuaalse ärastuse tulemusi iseloomustab alljärgnev graafik (Joonis 9).

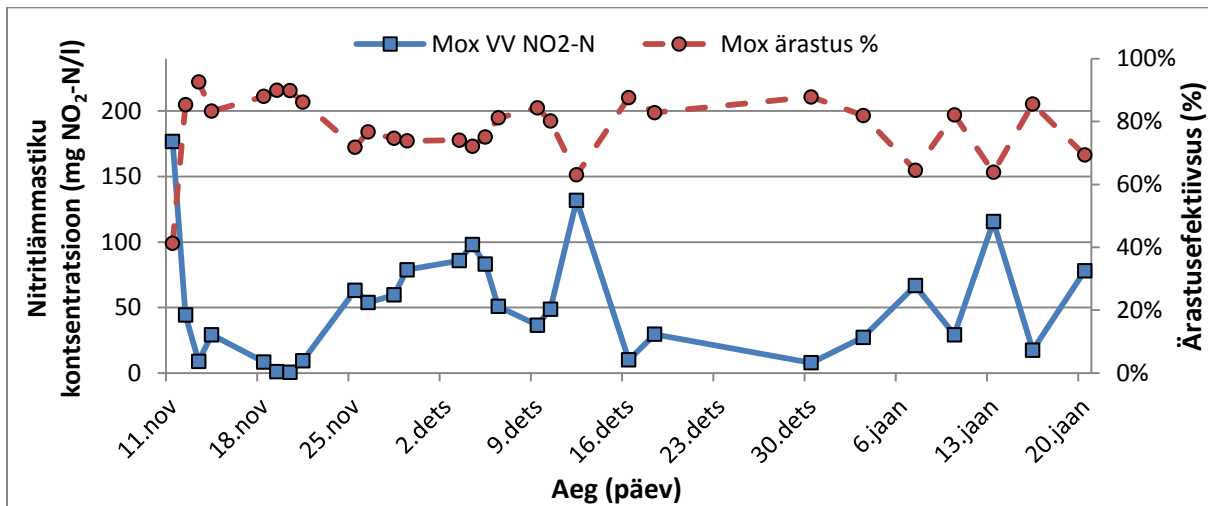


Joonis 9 – I reaktorsüsteemi üld-N ja protsentuaalne ärastusefektiivsus I perioodil

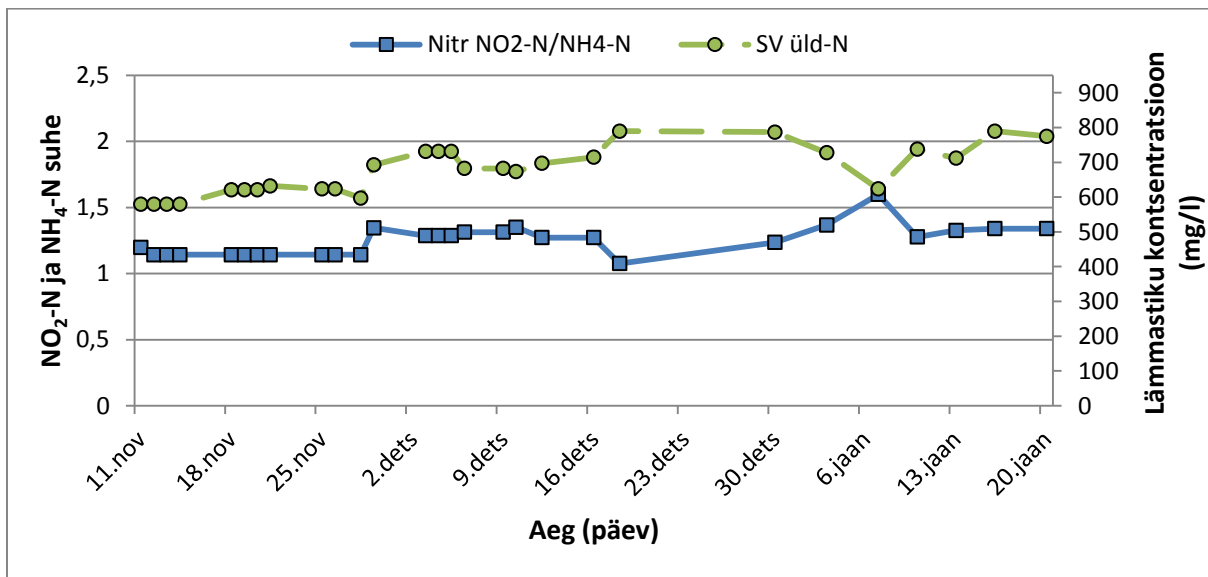
Erialakirjanduses on tõestatud, et deammonifikatsioonis kasutatava biomassi kultiveerimine on aeganõudev ja keeruline protsess (Star et al., 2007), kuid lähtuvalt I perioodi tulemustest toimub juba väljatöötatud biomassiga reaktori käivitamine kiiresti. Nitr-Mox süsteem, mille biomass oli pikaajaliselt seisnud sarnaste tingimustega kuid tunduvalt väiksema koormusega säilitusreaktoris, saavutas stabiilse koormuse $600 \text{ gN}/(\text{m}^3 \cdot \text{päev})$ kahe päevaga. I perioodil oli Nitr-Mox süsteemi keskmine ärastusefektiivsus 78%, mis jääb alla arvutuslikult tõestatud võimalikule 90%-le. Suuremad langused ärastusefektiivsuses (graafikul märgitud numbritega 1-4) tulenevad kõrgeenenud nitriti kontsentratsioonist, mis tekitab süsteemis osalise inhibitsiooni (Joonis 10).

Alltoodud graafik (Joonis 10) tõestab, et nitritiooni põhjustatud inhibitsioon anammoks bakteritele on pöörduv. Süsteemis akumulunud nitritlämmastiku kontsentratsiooni alanemisel on nii pärast esimest kui teist inhibitsiooniperioodi (graafikul märgitud punktidega 1 ja 2) taastunud reaktori varasem ärastusefektiivsus. Nendest esimesel juhul (punktis 1)

suutis vähenes süsteemis nitritlämmastiku kontsentratsiooni pikema perioodi jooksul, punktis 2 tõsteti reaktori viibeaega 1,2 kordseks, mis tõi süsteemi inhibitsioonist välja paari päevaga. Joonisest 10 järeldub, et juba väga väike nitritlämmastiku kontsentratsioon on protsessi osaliselt inhibeeriv, kuid $\text{NO}_2\text{-N}$ väärtustel üle 120 mg/l ei tekkinud reaktoris 50% inhibitsiooni (IC_{50}). See on aga tunduvalt suurem taluvus kui suures osas erialakirjanduses väidetud (Lotti et al., 2012).



Joonis 10 – I reaktorsüsteemis nitritlämmastiku põhjustatud inhibitsioon I perioodil

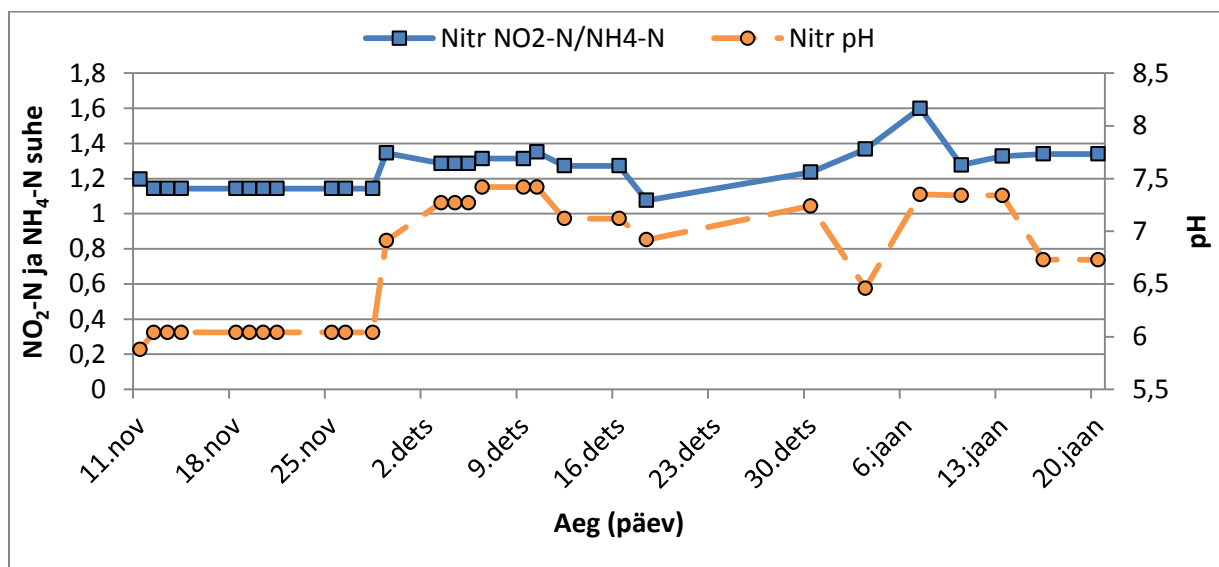


Joonis 11 – Muutuva sissevoolu mõju nitritatsioonireaktorile I perioodil

Nitritiooni akumulatsioon süsteemis oli tingitud sissevoolu lämmastiku kontsentratsiooni muutustest ning sellest tulenevalt nitritatsioonireaktori väljavoolus ammoonium- ja

nitritlämmastiku suhte kõikumisest (Joonis 11). Kõrge nitrit- ja ammooniumlämmastiku suhe on peamiseks nitritlämmastiku akumulatsioonitekitavaks põhjuseks Mox reaktoris.

Joonisel 11 on sissevoolu üldlämmastiku kontsentratsiooni ja nitritatsioonireaktori väljavoolu nitrit- ja ammooniumlämmastiku omavahelise suhte sõltuvus selgelt avaldunud. Üldlämmastiku kontsentratsiooni tõusu korral sissevoolus on toimunud nitrit-/ammooniumlämmastiku suhte langus. Stabiilne sissevool tagab stabiilse nitrit-/ammooniumlämmastiku suhte, mis aitab valida reaktoritele optimaalsed koormused.



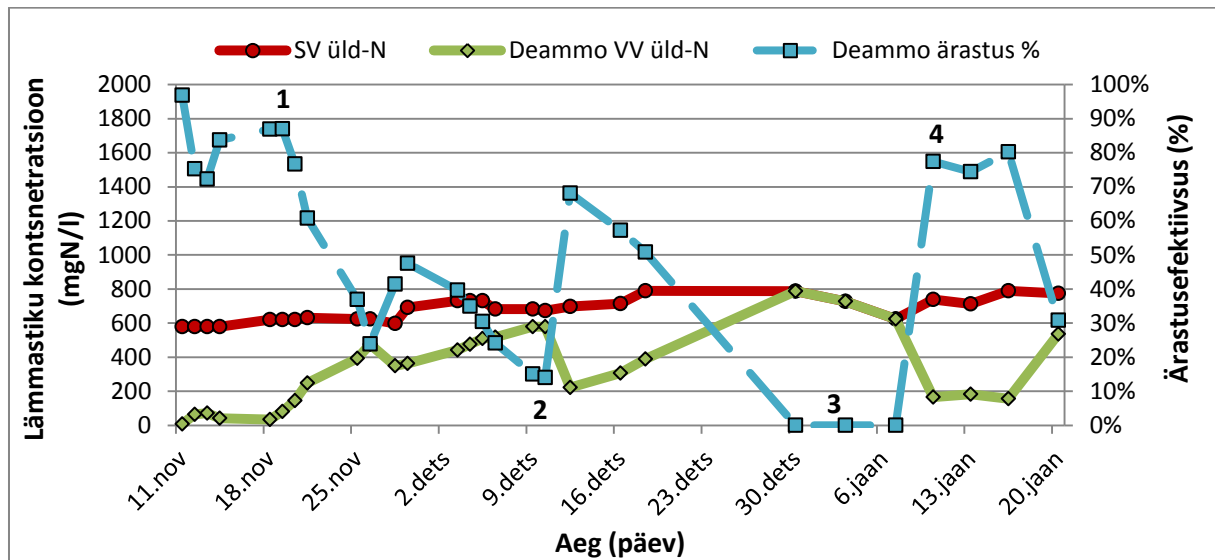
Joonis 12 – Nitritatsioonireaktori väljavoolu seos reaktori pH-ga I perioodil

Kirjandusest lähtuvalt peaks nitrit-/ammooniumlämmastik suhe lisaks reaktori viibeajale olema seoses ka reaktori pH väärtusega. Joonisel 12 on kujutatud vastavaid väärtusi, kuid parameetrite omavaheline seos ei ole ilmne. Suhte puudumine võib tuleneda sellest, et I katseperioodil oli nitritatsioonireaktori pH stabiilne ning ei tõusnud üle pH 7,5 väärtuse, mistõttu kõrge pH-st tulenev mõju nitrit-/ammooniumlämmastiku suhtele ei avaldu. Seose puudumine võib tuleneda ka nitritatsioonireaktori suurest mahust I perioodil, mis tõstab reaktori stabiilsust ning vähendab erinevate tegurite mõju reaktori parameetritele.

2.5.2 II süsteem (Deammo) I perioodil (11.11.13-20.01.14)

Deammo reaktor, mille biomass oli võetud sarnaste tööparameetritega pilootseadmest, nii hästi keskkonna vahetusega ei kohanenud. Esimesed 7 päeva (11.11-18.11) kui reaktorit

toideti kahekordselt lahjendatud setteveega, püsis reaktori ärastus stabiilsena, kuid alates üleminekust lahjendamata setteveele hakkas süsteemis järk-järgult lämmastik akumuldeeruma (Joonis 13).



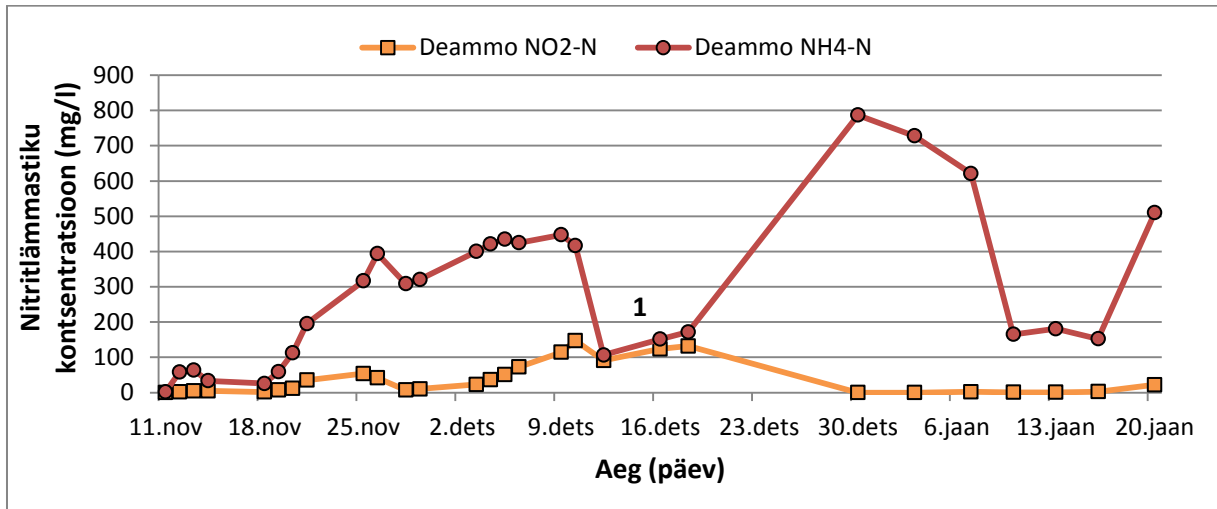
Joonis 13 – II reaktorsüsteemi üld-N ja protsentuaalne ärastusefektiivsus I perioodil

Reaktori ärastusefektiivsus oli ebastabiilne, katseperioodil teostatud mõõtmiste keskmiseks ärastusefektiivsuseks oli 50%, kuid 29% standardhälbe väärtus iseloomustab tulemuste suurt kõikumist. Joonisel 13 on näha reaktori ärastusefektiivsuses suuremaid hüppeid, mis langevad kokku muutustega reaktori opereerimisel. Langus punktis 1 (18.11) langeb kokku üleminekuga lahjendamata setteveele, järsk tõus punktis 2 (10.12) langeb kokku Deammo viibeaja tõstmisega 62-lt tunnilt 127-le.

Miinimum 3. punktis tulenes tehnilistest probleemidest – 30. detsembril avastati tehnilised probleemid Deammo reaktorsüsteemi toitepumba ja aeraatoriga. Seetõttu oli 10. jaanuarini reaktori töö häiritud. 4. punkt iseloomustab reaktori ärastusefektiivsuse kiiret tõusu pärast probleemide likvideerimist.

Joonisel 14 on kujutatud Deammo väljavoolu ammonium- ja nitritlämmastiku koguseid. Graafikul on näha, et peamiseks probleemiks reaktoriga on ebapiisav nitritatsioon. Süsteemis ei tekkinud deammonifikatsiooniprotsessi normaalseks tööks piisavalt nitritlämmastikku. Joonisel 14 on number 1-ga märgitud ainus periood (9.12-18.12), kus nitritlämmastiku produktsioon on olnud piisav deammonifikatsiooni lõpuni kulgemiseks ning perioodi lõpus on arvatavasti tekkinud osaline nitritlämmastiku inhibitsioon. Inhibitsiooni tugevust ning kestust

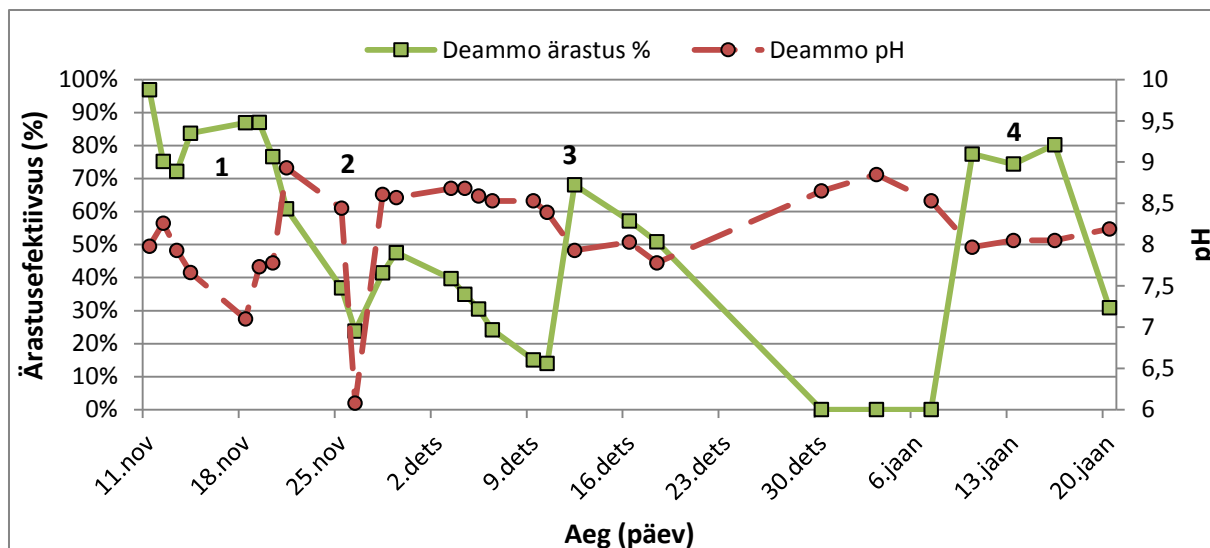
ei ole võimalik aga määrata eespool mainitud reaktorsüsteemi tehnilise rikke tõttu 30. detsembril. Ammooniumlämmastiku miinimum, mis langeb samuti punktile 1, tuleneb reaktorsüsteemi toiteaja lühendamisest ja töötähtsüklil pikendamisest.



Joonis 14 – Ammoonium- ja nitritlammastik II reaktorsüsteemi väljavoolus I perioodil

Osalise nitrifikatsiooni ehk nitritatsiooni efektiivsus Deammo reaktoris sõltub peamiselt kahest faktorist: hapniku kontsentratsioon ja pH. Aeratsioonitsükli ja minimaalse/maksimaalse hapniku kontsentratsiooni valimisel arvestati Tallinnas sarnase süsteemiga pilootseadmete töötähtsükliga, kus vastavad parameetrid olid piisavad poole ammooniumlammastiku oksüdeerimiseks nitritlammastikuks. Hilisemal uurimisel ilmnis, et seoses õhumulli jäämisega hapnikuelektroodi alla, oli süsteemis hapniku näit pidevalt kõrgem, kui kontsentratsioon, alates millest pidi süsteemis algama aeratsioon. Seega võib eeldada, et katseperioodi ajal tuli regulaarselt ette olukordi, kus probleemide tõttu hapnikuanduriga jäi mitme tsükli vältel ära aeratsioon ning seega ei olnud süsteemis piisavalt lahustunud hapnikku, et käivitada nitritatsiooniprotsess.

Nagu eelmises lõigus mainitud, sõltub nitritatsiooni efektiivsus lisaks hapniku kontsentratsioonile ka pH väärtusest süsteemis. Kõige efektiivsemini toimib nitritatsioon pH 7 lähedal. Pidevalt töötavas deammonifikatsiooni reaktoris on pH stabiilne (väärtuse 7 lähedane), kuna nitritatsioon langetab pH-d (kasutatakse ära HCO_3^- ja OH^-) ning anammoks tõstab pH-d (kasutatakse ära H^+). I perioodil Deammo reaktoris sellist tendentsi tuvastada ei õnnestunud (Joonis 15).



Joonis 15 – II reaktorsüsteemi pH ja protsentuaalse ärastusefektiivsuse seos I perioodil

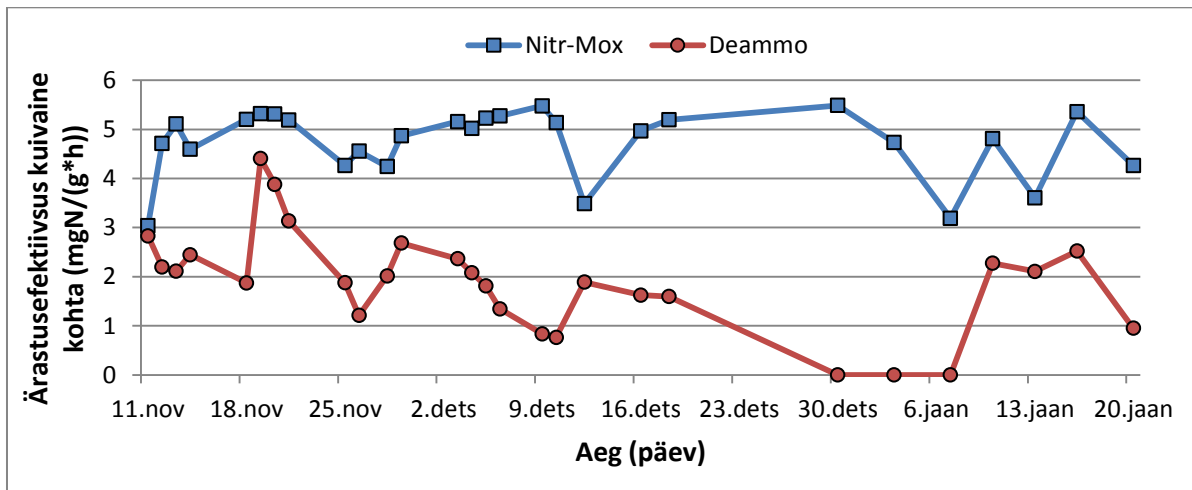
Joonisel 15 on kujutatud Deammo reaktoris pH väärtuse ja ärastusefektiivsuse omavahelist suhet. pH väärtus I perioodil oli keskmiselt tunduvalt kõrgem (8,16) kui töötaval reaktoril tavaks (~7). pH väärtuse tõusud ja langused suhestuvad pöördvõrdeliselt ärastusefektiivsuse kõikumistesse. Joonisel 15 iseloomustavad punktid 1, 3 ja 4 ärastusefektiivsuse maksimume, punktides on iseloomulik ka keskmisest madalam pH väärtus. Punkt 2 on jällegi seotud 18.11 sissevoolu üleminekuga lahjendamata setteveele, mistõttu järk-järguliselt tõusis reaktoris pH ning langes ärastusefektiivsus. Joonis 15 tõestab, et pH väärtuse järgi saab ennustada reaktori ärastusefektiivsust. pH kontrollil põhineb DEMON protsess (Van Hulle et al., 2010), kus pH väärtust kasutatakse aeratsioonitsükli reguleerimiseks. I perioodi tulemustest lähtuvalt võiks pH väärtust kasutada ka reaktori koormuse reguleerimiseks – pH langemisel koormust tõsta ning pH väärtuse tõusmisel koormust vähendada.

2.5.3 I perioodi kokkuvõte

I perioodi tulemused olid informatiivsed ning andsid hea ettekujutuse protsesside käigust ning erinevate mõõteparameetrite omavahelistest suhetest. Reaktorite omavaheliseks võrdluseks mõõdeti biomassi mahtu, et taandada mõlema reaktori ärastusefektiivsused võrreldavatele väärtustele. Tulemused on esitatud joonisel 16.

Nitr-Mox süsteemi keskmiseks ärastusefektiivsuseks I perioodil oli 4,74 mgN/g kuivaine kohta tunnis, Deammol 1,89. Deammo süsteemi madalam efektiivsus kuivaine grammi kohta

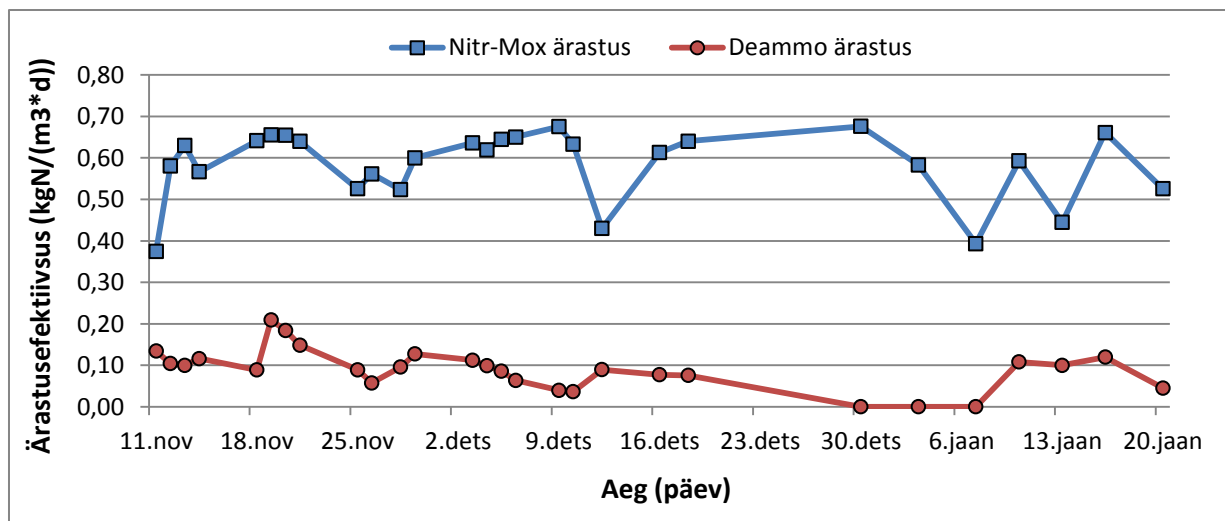
tuleneb osaliselt sellest, et reaktori kuivaines on koos anammoks ja nitriteerijad bakterid, samas kui Nitr-Mox süsteemis koosneb anammoks protsessi läbi viiv biomass peamiselt vaid anammoks bakteritest. Samas efektiivsuste 2,5 kordne vahe ainult sellest ei tulene. Oksiliste tingimuste tsüklilise tekke tõttu Deammo reaktoris langeb anammoks bakterite aktiivsus ning biomass sisaldab rohkem surnud baktermassi, kui Nitr-Mox süsteemi biomass. Kuna bakteranalüüse antud katse juures ei teostatud, ei saa seda tõestada.



Joonis 16 – Reaktorsüsteemide ärastusefektiivsus grammi kuivaine kohta I perioodil

Joonisel 16 on näha, et Nitr-Mox süsteemi efektiivsus kõigub vähem (standardhälve 0,68 mgN/g kuivaine kohta tunnis) ning on seega töökindlam kui Deammo süsteem (standardhälve 1,03 mgN/g kuivaine kohta tunnis). Deammo süsteem on lihtsamini mõjutatav ning seega tehnilistele probleemidele vastuvõtlikum. Kahereaktoriline ehitus Nitr-Mox süsteemil annab protsessile stabiilsust ning vähendab lühiajaliste probleemide negatiivset mõju protsessidele.

Süsteemide ärastusefektiivsust kuupmeetri kohta päevas kirjeldab joonis 17. Võrreldes jooniseid 16 ja 17 on näha, kuidas Deammo ärastus grammi kuivaine kohta oli Nitr-Mox süsteemi ärastusest madalam kuni kaks korda. Arvestades päevast ärastust reaktori mahu kohta, on Deammo kuni 6 korda madalama efektiivsusega kui Nitr-Mox. Suur erinevus kahe graafiku vahel tuleb peamiselt sellest, et Nitr-Mox süsteemis oli biomassi tunduvalt rohkem (~5,14 g/l) kui Deammo reaktoris (~1,98 g/l), mistõttu I reaktorsüsteemi ärastus ühe liitri kohta on tunduvalt kõrgem kui II reaktorsüsteemil.



Joonis 17 – Reaktorsüsteemide ärastus kuupmeetri kohta päevas I perioodil

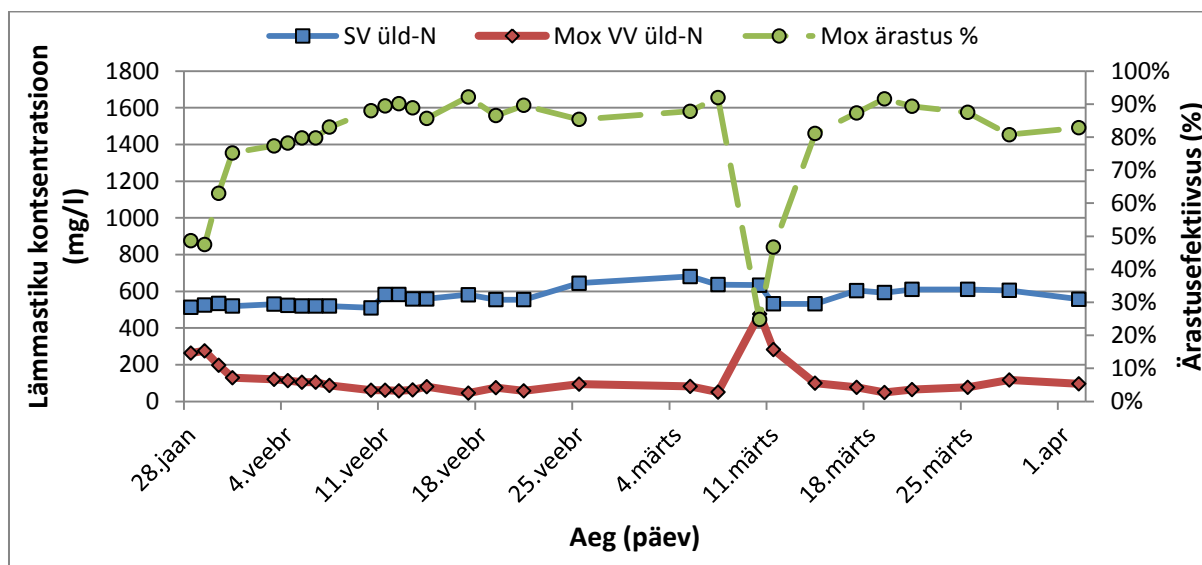
Kõrge lämmastikkoormusega metaankääriti väljavoolu puhastamiseks sobisid mõlemad süsteemid hakkama, kuigi Nitr-Mox süsteemi tulemused lubavad kiiremat ning efektiivsemat ärastust kui Deammo süsteem. Metaankääriti väljavoolus ammooniumlämmastiku kontsentratsiooni kõikumine vähendab ärastuse stabiilsust ja suurendab nitritlämmastiku kõrgest kontsentratsioonist tuleneva inhibitsiooni tekkimise tõenäosust.

2.5.4 I süsteem (Nitr-Mox) II perioodil (28.01.14-02.04.14)

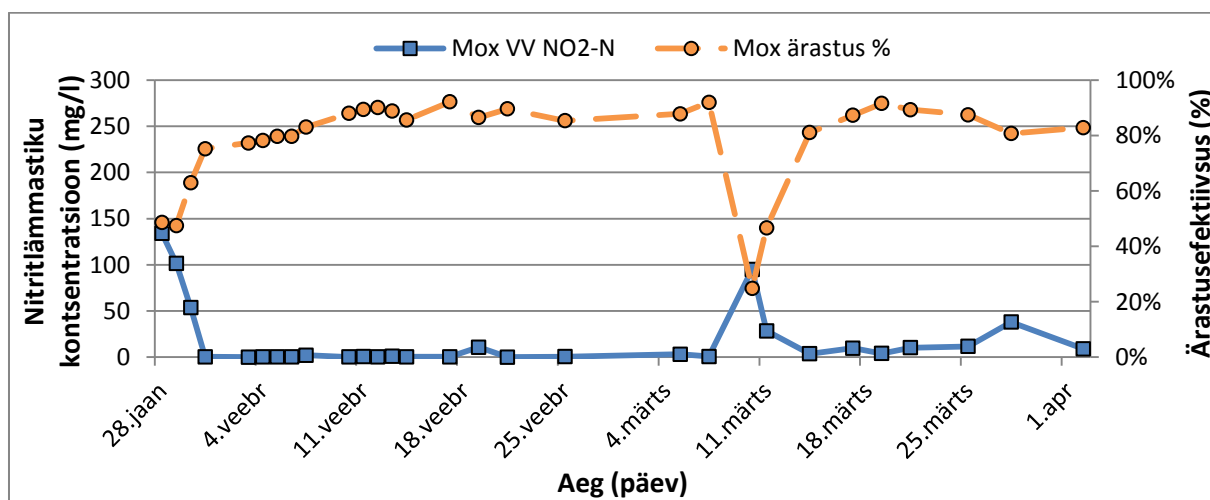
II perioodi Nitr-Mox reaktorsüsteemi üldist ärastusefektiivsust iseloomustab joonis 18. Kindla lämmastikkoormusega sissevool II perioodil muutis süsteemi ärastuse stabiilsemaks kui I perioodil. Nitr-Mox reaktori käivitamine II perioodil võttis rohkem aega kui I perioodil, seda peamiselt tehniliste probleemide tõttu säilitusreaktoris, kus biomass oli pikemat aega enne II perioodi algust toitepumba rikke tõttu ilma toiteta. Reaktorsüsteem suutis stabiilse efektiivsuseni jõuda II perioodil 5 päevaga.

II perioodil esines üks suurem rike, mida kirjeldab joonisel 18 suur langus 10. märtsil. Protsessi juhtkilbi pistikus tekkis seoses paar päeva varem teostatud elektritöödega lühis, mistõttu oli reaktorsüsteem mitu päeva ilma elektrita. Samas näitas probleem süsteemi stabiilsust – vaid paari päevaga suutis reaktori töö taastuda ning nädalaga saavutada uuesti enne lühist olnud efektiivsuse. Süsteemi keskmine ärastusefektiivsus II perioodil (arvestamata

lühisest tekkinud langust) oli 82% ning efektiivsuse standardhälve 11,4%. See on lähemal kirjanduses välja toodud võimalikule 90%-le.



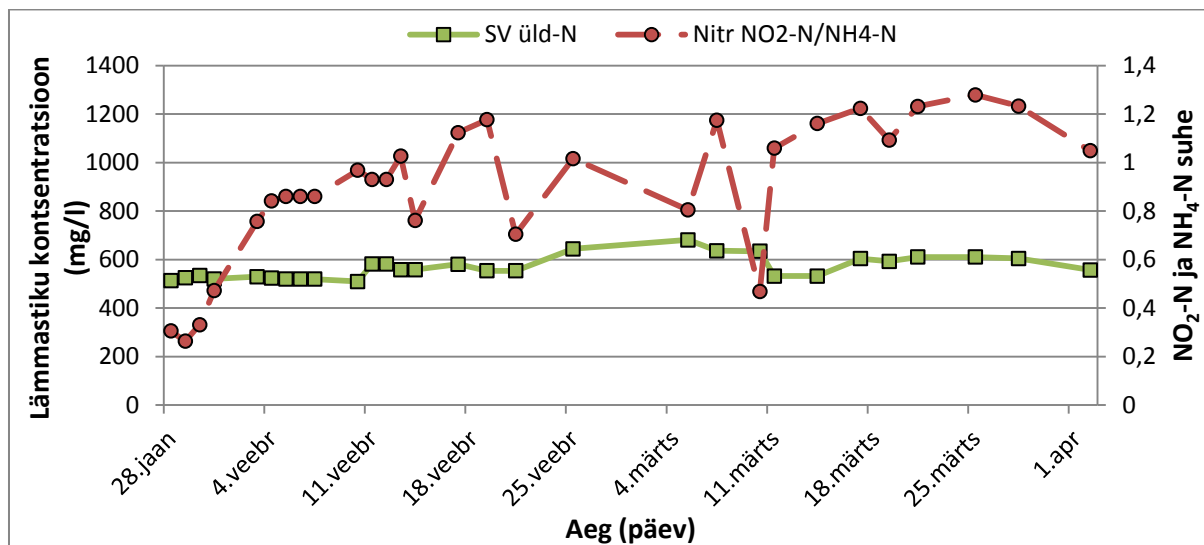
Joonis 18 – I reaktorsüsteemi üld-N ja protsentuaalne ärastusefektiivsus II perioodil



Joonis 19 – Nitritlämmastiku põhjustatud inhibitsioon I reaktorsüsteemis II perioodil

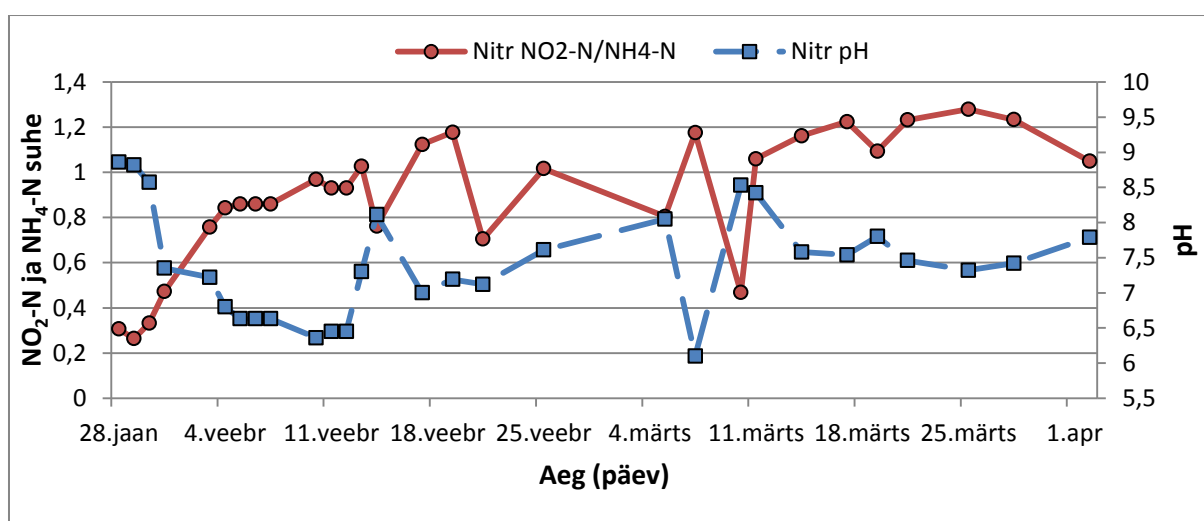
II perioodil suuremaid ärastusefektiivsuse languseid nitriti inhibitsioonist tulenevalt ei esinenud (Joonis 19). Ainus kõrge nitritlämmastiku kontsentratsiooniga hetk on juba varem mainitud probleemi tõttu 10. märtsil. Veidi kõrgemat nitritlämmastiku kontsentratsiooni võib näha ka katseperioodi viimastel päevadel, kus ka ärastusefektiivsuses esineb paariprotsendiline langus. Saadud tulemused näitavad, et kindla lämmastikkoormusega

sissevoolu tagamine süsteemile suurendas protsessi stabiilsust. Reaktori pikaajalisemal käigus hoidmisel II perioodil nitritlämmastiku akumulatsiooni ei toimunud.



Joonis 20 – Muutuva sissevoolu mõju nitritatsioonireaktorile II perioodil

Seoses uue nitritatsioonireaktoriga II perioodil, mis on mahult tunduvalt väiksem, kui eelmise perioodi reaktor, kõigub reaktoris tekkiva nitrit-/ammooniumlämmastiku suhe väga suurtes piirides (Joonis 20). Reaktorsüsteemi ärastusefektiivsust see kõikumine väga mõjutanud ei ole, kuid reaktori koormuse suurendamise puhul võib taoline kõikumine probleemiks osutada. Nitrit-/ammooniumlämmastiku suhe nitritatsioonireaktori väljavoolus on tugevalt seotud reaktori pH-ga (Joonis 21).

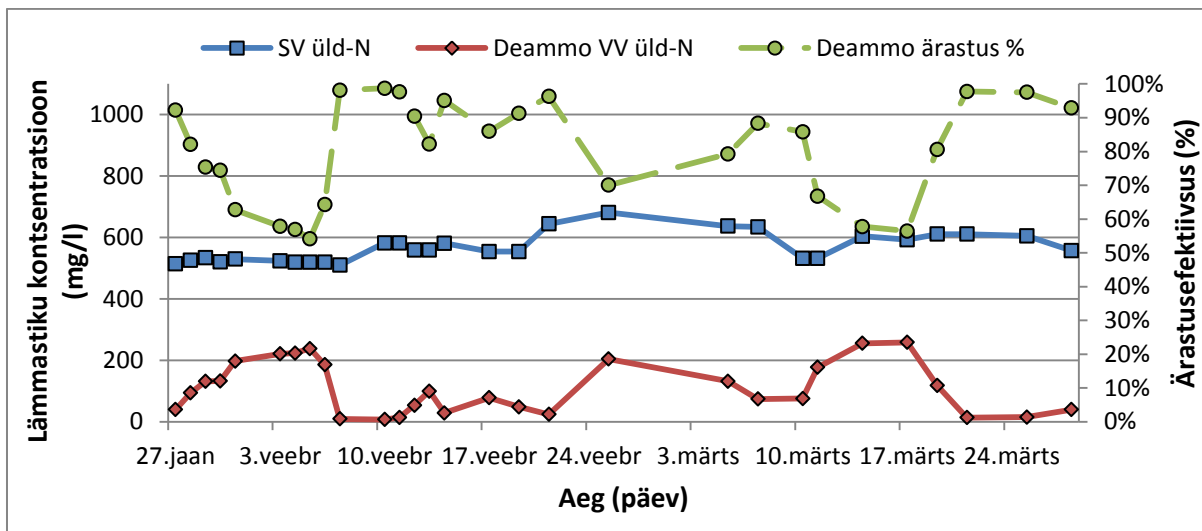


Joonis 21 – Nitritatsioonireaktori väljavoolu seos reaktori pH-ga II perioodil

Nitritatsioonireaktori pH järgi on võimalik määrata nitritatsioonireaktori töö efektiivsust ning tekkivat nitrit-/ammooniumlämmastik suhet. Nitritatsiooni käigus pH langeb, madalad pH väärtused iseloomustavad seega kõrgemat nitritatsiooniefektiivsust. Ka nitritatsiooni puhul saaks kasutada antud tulemuste põhjal pH põhist kontrollmehhanismi. Mox-reaktorisse doseeritava toite kogust saaks muuta vastavalt nitritatsioonireaktori pH-le ning vajadusel korrigeerida nitritatsioonireaktori pH-d vastavalt happe või aluse lisamisega.

2.5.5 II süsteem (Deammo) II perioodil (28.01.14-02.04.14)

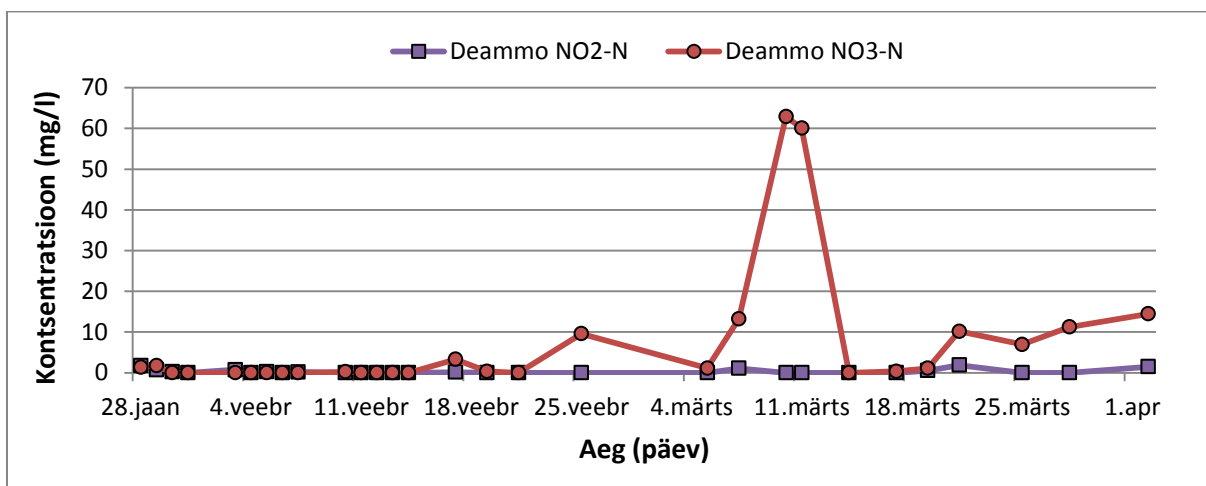
II perioodi Deammo reaktorit iseloomustab madalam koormus, kuid tunduvalt stabiilsem ja kõrgem ärastusefektiivsus (Joonis 22). Ka II perioodil vajas süsteem stabiilse efektiivsuseni jõudmiseks kauem aega kui Nitr-Mox süsteem. Esimese kümne päeva jooksul II perioodil Deammo süsteemi sissevoolu eraldi ei lahjendatud, kuid osa ajast hoiti süsteemi minimaalse toite peal (1s toitevett tunnis), et vältida ammooniumlämmastiku kuhjumist süsteemis.



Joonis 22 – II reaktorsüsteemi üld-N ja protsentuaalne ärastusefektiivsus II perioodil

Joonisel 22 on näha, et Deammo süsteemi segas elektrikatkestus 10. märtsi paiku vähem kui Nitr-Mox süsteemi. Süsteemi väga madalat koormust II perioodil arvestades, oli reaktoris kuhjunud arvatavasti piisavalt toitaineid, et reaktsiooni edasi viia ka juhul, kui uut sissevoolu juhtkilbi probleemide tõttu ei tulnud. Kuigi süsteemis puudus rikke ajal aeratsioon võib eeldada, et enne riket oli süsteemis piisavalt suur hulk nitritlämmastikku, et aeglaselt protsessi käigus hoida.

II perioodil oli Deammo reaktori keskmine ärastusefektiivsus 80% ning standardhälve 15%. Samas ei suudetud antud perioodil tekitada süsteemis piisavalt tugevat aeratsiooni, et tagada piisav nitritlämmastiku kogus, kohati võis deammonifikatsiooniprotsessist tugevamini töötada denitrifikatsioon, kuna 10%-st nitraatlämmastiku produktsiooni, mis on protsessile iseloomulik, ei ole teatud ajahetkedel perioodi vältel reaktori väljavoolus analüüsides tuvastatud (Joonis 23). Nitraatlämmastiku kuhjumist süsteemis on võimalik tuvastada alates veebruari teisest poolest. 11. märtsil nitraatlämmastiku maksimum on anomaalia, mille põhjus võib olla samuti probleemis juhtkilbiga, kuid täpsemat põhjendust ei ole andmetest võimalik välja lugeda. Alates 19. märtsist, kui Deammo toide pandi kaheks päevaks seisma ning seejärel langetati paari päevaga reaktori viibeag 15 päevani, on anammoksprotsessile iseloomulik nitraadi hulk väljavoolus paremini tuvastav (Joonis 23).

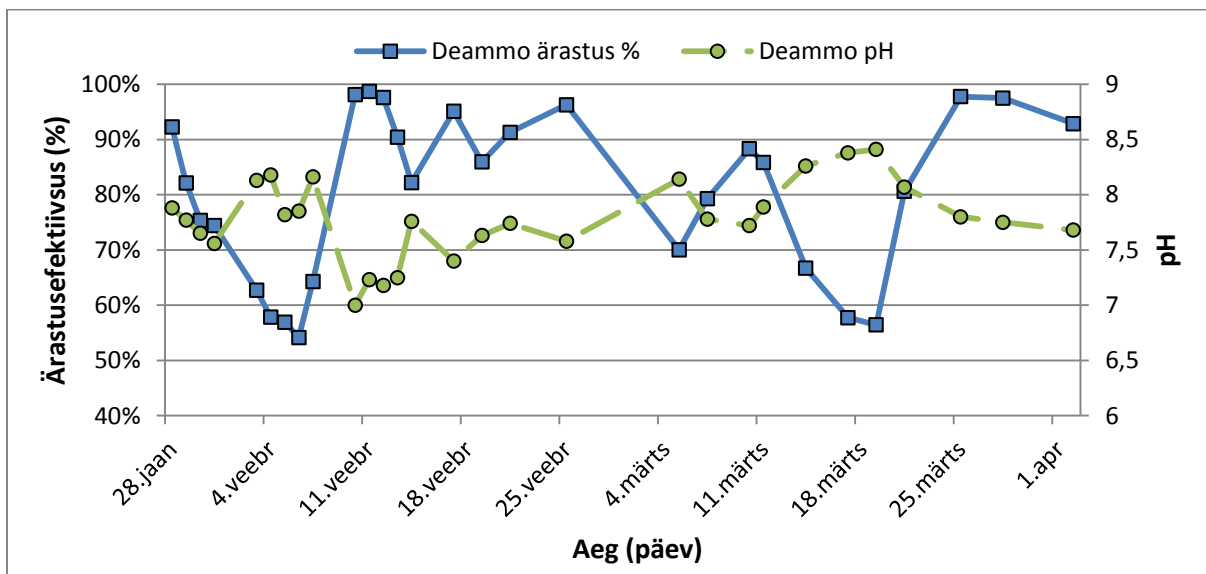


Joonis 23 – Nitrit- ja nitraatlämmastik II reaktorsüsteemi väljavoolus II perioodil

Joonise 23 põhjal võib ka väita, et II perioodil Deammo reaktoris nitritlämmastiku poolt tekitatud inhibitsiooni ei esinenud. Kõige kõrgemaks mõõdetud nitritlämmastiku väärtuseks II perioodil oli 1,89 mgNO₂-N/l, mis annab aluse arvata, et nitritlämmastiku madal kontsentratsioon oli peamine anammoksprotsessi efektiivsust limiteeriv tegur. Nitritlämmastiku kui substraadi vähesus ning väike produktsioon oli ka peamine põhjus, miks II perioodi alguses reaktorile antud koormust ei suudetud perioodi lõpuks oluliselt tõsta.

Ka II perioodil on Deammo reaktori pH väärtus väga tugevas seoses reaktori ärastusefektiivsusega (Joonis 24). Kõrgema ärastusefektiivsuse korral oli pH väärtus tunduvalt madalam kui madala ärastusefektiivsuse korral. See toetab I perioodi Deammo tulemustest lähtuvalt püstitatud hüpoteesi, et Deammo ärastusefektiivsuse

kontrollmehhanismi saaks seadistada läbi pH indikaatori ning suurendada ja vähendada toitekoormust vastavalt pH väärtusele.

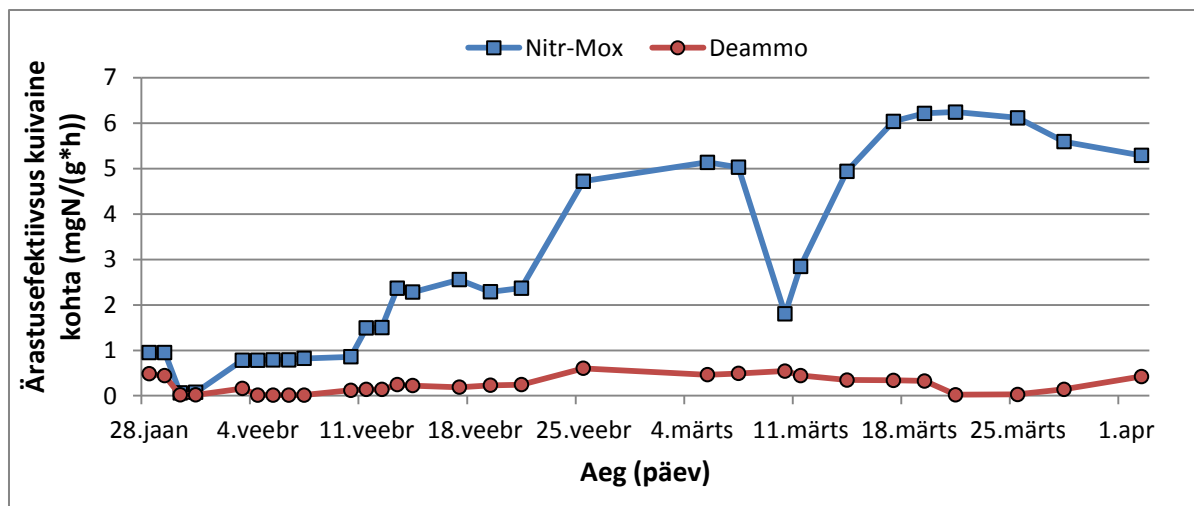


Joonis 24 – II reaktorsüsteemi pH ja protsentuaalse ärastusefektiivsuse seos II perioodil

2.5.6 II perioodi kokkuvõte

Tänu II perioodi tulemustele arendati edasi ja saadi kinnitust I perioodil leitud seostele ning arusaamadele mõlema reaktorsüsteemi tööpõhimõtetest. I perioodi katsetulemuste põhjal tehtud muudatused süsteemide ehituses ning tagasid mõlemas reaktorsüsteemis kõrgema ärastusprotsendi ning stabiilsuse. Reaktorsüsteemide käivitus madalatel toitekoormustel tagas protsessi stabiilsuse käivitusperioodil. See võimaldas uurida ning näha erinevate tegurite mõju ärastusprotsessidele ning tuvastada võimalikud probleemid reaktori pikaajalisemal opereerimisel kõrgematel koormustel.

II perioodi ärastus biomassi suhtes on toodud joonisel 25. II perioodil oli Deammo reaktorsüsteemi ärastus kuivaine kohta väga madal, kuid stabiilne. Nitr-Mox süsteemi ärastus kuivaine kohta saavutas perioodi lõpus kõrgema väärtuse kui esimesel perioodil. Keskmine ärastus Nitr-Mox süsteemis oli II perioodil madalam (2,94 mgN/g kuivaine kohta tunnis) kui I perioodil (4,74 mgN/g kuivaine kohta tunnis). Samas on II perioodi ärastusefektiivsuse maksimum ligi poolteist korda suurem kui I perioodil.



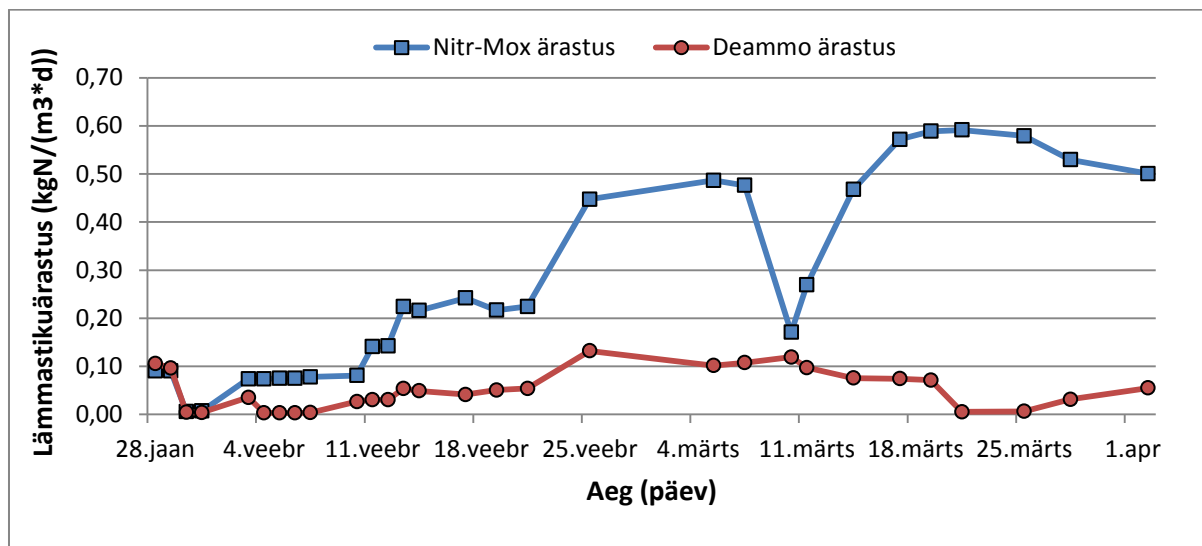
Joonis 25 – Reaktorsüsteemide ärastusefektiivsus grammi kuivaine kohta II perioodil

Saavutatud maksimum katseperioodi lõpus näitab, et reaktorsüsteem ei olnud perioodi lõpuks saavutanud maksimaalset ärastusefektiivsust. Kui I perioodil opereeriti Nitr-Mox reaktorsüsteemi pideva kõrgema koormuse juures, siis II perioodi järk-järguline koormuse tõstmine mõjus süsteemile paremini. Arvestades, et Nitr-Mox süsteemi protsentuaalne ärastusefektiivsus oli perioodil stabiilselt 80%, sai süsteem koormuse tõstmisega väga kiiresti ja efektiivselt hakkama ning koormuse suurendamine ei toonud kaasa protsentuaalse ärastusefektiivsuse langust.

II perioodil oli Nitr-Mox reaktori biomassi sisaldus ~3,95 g/l ning Deammo reaktori biomassi sisaldus ~9,11 g/l. Sellest tulenevalt on arvatud ka reaktorite päevane lämmastikuärastus kuupmeetri kohta (Joonis 26). Deammo süsteemis oli II perioodil ligi 5 korda rohkem biomassi kui esimesel, seetõttu olenemata madalast ärastusefektiivsusest biomassi grammi kohta, on Deammo reaktori päevane lämmastikuärastus võrdne I perioodi ärastusega. Nitr-Mox süsteemis oli II perioodil vähem biomassi kui I perioodil, seetõttu on päevane lämmastikuärastus I perioodiga võrreldes veidi madalam.

Kõrge lämmastikkoormusega metaankääriti väljavoolu puhastamisel ei esinenud kummalgi süsteemil olulisi tõrkeid. Ammooniumlämmastiku kontsentratsiooni stabiliseerimine sissevoolus tõstis mõlema reaktorsüsteemi ärastusefektiivsuse stabiilsust ning vähendas tunduvalt kõrgest nitritlämmastiku kontsentratsioonist tuleneva inhibitsiooni võimalust. Nii ebastabiilse kui stabiilse sissevoolu korral suutis Nitr-Mox süsteem saavutada kiiremini ja kõrgema stabiilse tulemuse kui Deammo süsteem. Deammo süsteemil on lähtudes saadud

katsetulemustest suurem potentsiaal efektiivse kontrollmehhanismi loomiseks läbi pH väärtuse. Selle rakendamine annab võimaluse kiiremaks ja stabiilemaks lämmastikuärastuseks ka Deammo reaktorsüsteemis.



Joonis 26 – Reaktorsüsteemide ärastusefektiivsus kuupmeetri kohta päevas II perioodil

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti kahel erineval anammoks tehnoloogial töötavate reaktorite käivitamist ning nende sobivust kõrge lämmastikkoormusega metaankääriti settevee puhastamiseks. Reaktorsüsteemide lämmastikuärastuse efektiivsuse võrdlemiseks viidi läbi katsed kahe sissevooluga – I perioodil toideti reaktorsüsteeme Tallinna reoveepuhasti metaankääriti lahjendamata setteveega, mille lämmastikkomponentide sisaldus oli ajas muutuv, II perioodil lahjendati settevett, et tagada ajas stabiilse ammooniumlämmastiku kontsentratsiooniga sissevool.

Töö käigus mõõdeti regulaarselt nii sissevoolus kui väljavooludes mõlema reaktorsüsteemi lämmastikkomponentide sisaldust (nitrit-, nitraat- ja ammooniumlämmastik) ning pH väärtust. Mõlemal katseperioodil mõõdeti kuivatus- ja põletusjäägi meetodit kasutades reaktorites ka biomassi kontsentratsioon.

Tehtud katsed näitasid, et reaktorite käivitamine kasutades inokuleerimiseks juba töötavat biomassi kiirendab käivitusprotsessi ning tagab juba keskmiselt nädala möödudes kõrge ja stabiilse ärastusefektiivsuse. Madala toitekoormuse kasutamine reaktorite käivitamisel annab võimaluse vähendada nitritlämmastiku kõrge kontsentratsioonist tuleneva inhibitsiooni tõenäosust.

I reaktorsüsteem (Nitr-Mox) suutis saavutada mõlemal katseperioodil kõrge keskmise efektiivsuse (~80%), II reaktorsüsteemiga (Deammo) suudeti samasugune efektiivsus (~80%) saavutada vaid II perioodil, kui reaktori toitekoormust hoiti madalal ning biomassi kontsentratsiooni reaktoris suurendati võrreldes I perioodiga ligi viis korda. Mõlema süsteemi ärastusefektiivsus oli tunduvalt kõrgem II perioodil.

II reaktorsüsteemi absoluutne lämmastiku ärastuskiirus (~0,1 kgN kuupmeetri kohta päevas) jäi mõlemal perioodil mitmekordselt alla I reaktorsüsteemi ärastuskiirusele. Samas avaldub katsetulemustes otsene sõltuvus II süsteemi ärastusefektiivsuse ja pH väärtuse vahel, mis annab võimaluse pH väärtusel põhineva kontrollmehhanismi loomiseks (kõrge pH väärtuse korral tuleks suurendada aeratsiooni ning vähendada koormust). I reaktorsüsteemi tulemuste ja pH väärtuse vahel selge sõltuvus puudub, mis raskendab süsteemi täielikku automatiseerimist tagasisidemehhanismi kaudu.

Kasutatud kirjandus

Artikkel ajakirjas

- Ahn, Y., 2006. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review. *Process Biochem.* 41, 1709–1721.
- Carrèrea, H., Rafráfí, Y., 2010. Methane Potential of Waste Activated Sludge and Fatty Residues: Impact of Codigestion and Alkaline Pretreatments. *Open ...* 71–76.
- Egli, K., Langer, C., Siegrist, H.-R., Zehnder, A.J.B., Wagner, M., van der Meer, J.R., 2003. Community analysis of ammonia and nitrite oxidizers during start-up of nitrification reactors. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 3213–22.
- Figueroa, M., Vázquez-Padín, J.R., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Méndez, R., 2012. Is the CANON reactor an alternative for nitrogen removal from pre-treated swine slurry? *Biochem. Eng. J.* 65, 23–29.
- Hellinga, C., Schellen, A., Mulder, J., Vanloosdrecht, M., Heijnen, J., 1998. The sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 37, 135–142.
- Hu, Y., Zhao, X., Zhao, Y., 2014. Achieving high-rate autotrophic nitrogen removal via Canon process in a modified single bed tidal flow constructed wetland. *Chem. Eng. J.* 237, 329–335.
- Jetten, M., 1998. The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol. Rev.* 22, 421–437.
- Jetten, M., Wagner, M., 2001. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. *Curr. Opin. ...* 283–288.
- Jetten, M.S.M., Schmid, M., Schmidt, I., Wubben, M., van Dongen, U., Abma, W., Sliemers, O., Revsbech, N.P., Beaumont, H.J.E., Ottosen, L., Volcke, E., Laanbroek, H.J., Campos-Gomez, J.L., Cole, J., van Loosdrecht, M., Mulder, J.W., Fuerst, J., Richardson, D., van de Pas, K., Mendez-Pampin, R., Third, K., Cirpus, I., van Spanning, R., Bollmann, A., Nielsen, L.P., den Camp, H.O., Schultz, C., Gundersen, J., Vanrolleghem,

- P., Strous, M., Wagner, M., Kuenen, J.G., 2002. Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 1, 51–63.
- Kumar, M., Lin, J., 2010. Co-existence of anammox and denitrification for simultaneous nitrogen and carbon removal—strategies and issues. *J. Hazard. Mater.* 178, 1–9.
- Lotti, T., van der Star, W.R.L., Kleerebezem, R., Lubello, C., van Loosdrecht, M.C.M., 2012. The effect of nitrite inhibition on the anammox process. *Water Res.* 46, 2559–69.
- Lv, Y., Wang, L., Sun, T., Wang, X., Yang, Y., Wang, Z., 2010. Autotrophic nitrogen removal discovered in suspended nitrification system. *Chemosphere* 79, 180–5.
- Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2003. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiol. Rev.* 27, 481–492.
- Star, W. Van der, Abma, W., Blommers, D., 2007. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. *Water Res.* 41, 4149–63.
- Van Hulle, S.W.H., Vandeweyer, H.J.P., Meesschaert, B.D., Vanrolleghem, P. a., Dejana, P., Dumoulin, A., 2010. Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams. *Chem. Eng. J.* 162, 1–20.
- Werther, J., Ogada, T., 1999. Sewage sludge combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* 25, 55–116.

Materjalid Internetis

Eesti Vabariigi Veeseadus, vastu võetud 11.05.1994 (RT I 1994, 40, 655).

<https://www.riigiteataja.ee/akt/106052014008>, viimati alla laetud 24.05.2014

Eesti Vabariigi määrus nr 78, Reoveesette põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded, vastu võetud 30.12.2002, (RTL 2003, 5, 48).

<https://www.riigiteataja.ee/akt/106122013003>, viimati alla laetud 24.05.2014

Deammonification process for high nitrogen load wastewater treatment

Markus Raudkivi

Summary

Wastewater with high nitrogen content such as the effluent of a methane digester can pose many problems for the traditional wastewater treatment process (nitrification-denitrification). As the total carbon (TC) value is low in digester effluent additional easily degradable carbon components need to be added for complete nitrogen removal. The application of newer processes (such as anammox) is therefore cheaper and has been studied in this thesis.

Two different reactor systems using the anammox process were inoculated to study methane digester effluent treatment. I system (called Nitr-Mox) uses partial nitrification (nitritation) and anammox in two different reactors; II system combines the two processes in a single reactor system. I system was inoculated with anammox granules from Rotterdam full scale anammox reactor; II system was inoculated with local anammox mud from pilot scale reactors using the deammonification process. The study was conducted in two periods (not diluted and diluted digester effluent periods).

The results show that total nitrogen removal rate (TNRR) with greater stability is achieved with diluted digester effluent in which $\text{NH}_4\text{-N}$ amount is stable. On the first period (not diluted methane digester effluent) 78% and 50% were the average nitrogen removal percentages of the wastewater treatment systems, on the second period average values of 82% and 80% were achieved. On both periods I system showed greater stability and overall higher TNRR (2-3 times higher TNRR than in II system).

Conducted experiments also prove that pH value based control mechanisms could be beneficial to both systems. Regulation of the aeration period based on the pH value for single reactor anammox system has already been developed (DEMON process) but another control mechanism for effluent inflow to the system could be also developed based on the results.

Tänuavaldused

Autor soovib lisaks tänada inimesi, kas aitasid kaasa antud bakalaureusetöö valmimisele:

Kristel Kroon

Kati Klein

Arthur Kivi

Erki Jõgi (EMÜ)

Anne Paaver

Ivar Zekker

Ergo Rikmann

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Markus Raudkivi _____,
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
_____ Kõrge lämmastikkoormusega reovee puhastamine deammonifikatsiooniprotsessiga _____,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on _____ Priit Vabamäe, Taavo Tenno _____,
(*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.

Tartus, **27.05.2014**