

Üle 10 000 ie reoveepuhastite võimalike järelpuhastustehnoloogiate analüüs

Tallinn 2024

Töö nimetus: Üle 10 000 ie reoveepuhastite võimalike järelpuhastustehnoloogiate analüüs

Koostajad: Erki Lember, Deniss Klauson, Jaak Jaaku, Diana Lagoida, Karl Jochen Komp, Tallinna Tehnikakõrgkool

Panustajad: Andra Villers, Raavo Vask, Roman Vaba, Demis Jõgi, Ando Laanesoo, Paula Koho, Robert Mälk, Kaido Põhako, Jelena Valtin, Andrus Leesmaa, Natalja Kurling, Hilje Õunapuu, Madli Sarv, Veronika Tšernossitovam, Martin Laius

Töös osalenud asutused:

AS Pärnu Vesi, OÜ Järve Biopuhastus, AS Keila Vesi, AS Haapsalu Veevärk, OÜ Põltsamaa Veevärk, AS Kuressaare Veevärk, AS Tartu Veevärk, AS Viimsi Vesi, AS Tallinna Vesi, AS Narva Vesi

Projekti nr: RE.4.10.22-0049

Töö valmimisaeg: 01.09.2022–31.08.2024

Tänuavaldus: uuring on koostatud Keskkonnainvesteeringute Keskuse rahastatud projekti raames nr RE.4.10.22-0049 „Üle 10 000 ie reoveepuhastite võimalike järelpuhastustehnoloogiate analüüs“.



Sisukord

Sisukord	3
Sissejuhatus	4
Mikroaasteained	7
Ülevaade põhilistest mikroaasteainete kõrvaldamiseks kasutatavatest meetoditest.....	9
Mittedestruktiivsed veepuhastuse meetodid	10
Adsorptsioon	10
Keemiline sadestamine	12
Koagulatsioon.....	12
Ioonvahetus.....	13
Täiustatud oksüdatsiooniprotsessid	14
Osoneerimine	15
Töötlemine Fentoni reagentiga.....	17
Teised levinumad täiustatud oksüdatsiooniprotsessid	18
Bromiidid vees	20
Mikroaasteainete eemaldamine veest.....	21
Järelpuhastuse kavandamine	21
Mikroaasteainete seire.....	23
Piloteerimine	24
Järelpuhastuse tehnoloogiad mikroaasteainete eemaldamiseks	24
Adsorptsiooni rakendamine heitvee järeltöötlusel	25
Osoneerimise rakendamine heitvee järeltöötlemisel	29
Projektis uuritud reoveepuhastite järelpuhastuse analüüs	33
Uuritud reoveepuhastite järelpuhastuse tehnoloogilised lahendused	35
Kokkuvõte	40
Kasutatud kirjandus	41

Sissejuhatus

Meie elu on tihedalt seotud Läänemere ja selle keskkonnaseisundiga. Läänemeri on unikaalne veekogu: geograafiliste eripärade tõttu on selle ühendus maailmamerega kitsas, millest tingituna toimub veevahetus harva ning väikeses mahus. Sellest tulenevalt akumulēeruvad Läänemeres erinevad saasteained. Praegu panustavad Läänemere-äärsed riigid parimal võimalikul viisil, et selle keskkonnaseisundit parandada, mis teeb Läänemerest ka ühe kõige rohkem kaitstud mere.

Tänu reoveepuhastuse laialdasele kasutuselevõtule on surve keskkonnale, sh veekogudele, vähenenud, samas elanikkonna kasv ja pidev uute kemikaalide tootmine esitab reoveepuhastitele uusi väljakutseid. Reoveepuhastuses on praeguseks peale tavapäraste saasteainete suurimaks probleemiks mikrosaasteained, toidained (lämmastik ja fosfor) ning raskmetallid. Kuna tavapärane bioloogiline puhastus ei suuda neid saasteaineid alati piisaval määral eemaldada, on järjest rohkem hakatud arutlema järelpuhastuse üle (nii ülemaailmselt kui ka kitsamalt Läänemere piirkonnas, samuti Eestis).

Mikrosaasteained on keemilised ühendid, mille kontsentratsioonid on mõni mikrogramm liitri kohta ($\mu\text{g/l}$) või vähem. Enamasti loetakse nendeks antropogeenseid aineid, nagu taimekaitsevahendid (pestitsiidid, herbitsiidid), ravimijäägid ja erinevad tööstuskemikaalid. Mikrosasteainete suurimaks probleemiks on nende vähene adsorptsioon, mistõttu paljud ained läbivad olmereoveepuhasti ning jõuavad seeläbi keskkonda. On küll ühendeid, mis akumulēeruvad näiteks liigmudasse, kuid see tekitab samas jälle probleeme selle taaskasutamisel ringmajanduses. Keskkonnas jõuavad mikrosasteained veeringesse, mistõttu suureneb ajapikku meie joogivee mikrosasteainete sisaldus, kuid kiirem otsene mõju on pinnaveekogude elusorganismidele, mis mõjutab seeläbi meie toidulauda.

Mikrosasteained ohustavad nii keskkonda kui ka inimest mitmel moel. Varasemad uuringud on näidanud, et kasutuses olev bioloogiline reoveepuhastus ei ole nende vastu kuigi tõhus. Mikrosasteained läbivad tihti bioloogilise puhastuse muutumata kujul ning satuvad seejärel keskkonda. Samuti saavad mõned nendest akumulēerida osaliselt aktiivmudasse, mis kokkuvõttes jõuab samuti keskkonda. Seega tuleb leida tõhusamaid mooduseid, kuidas takistada mikrosasteainete pidevat pealevoolu keskkonda. Kuigi preventiivne tegevus ja töö punktallikatega hakkab edaspidi kindlasti rohkem vilja kandma, on nii tulevikus kui ka praegu just reovesi see objekt, kuhu mikrosasteained kogunevad ja kust neid saaks järelpuhastusega eemaldada. Tuleb märkida, et reovesi on mikrosasteainete eemaldamiseks suuresti liiga keeruline objekt. Tunduvalt vähem segavaid mõjureid on heitvees, samas sisaldab see endiselt suurel hulgal mikrosasteaineid. Seega on just heitvesi mikrosasteainete eemaldamiseks praegu sobivaim.

Vastavalt Euroopa Komisjoni direktiivile nõutakse alates 2045. aastast kõikides reoveepuhastites, mille reostuskoormus on 150 000 inimekvivalenti (edaspidi *ie*) või enam, järelpuhastust, mille eesmärk on eemaldada mikrosasteained. Direktiiv on veel kommenteerimise faasis, mistõttu võidakse sellesse teha muudatusi, ja mõned on juba ka tehtud. Näiteks oli esimese pressiteate kohaselt kavas rakendada mikrosasteainete eemaldamise kohustust alates 200 000 *ie*-st. Hiljem lisandus sama nõue riskihinnangu põhjal ka üle 10 000 *ie* reostuskoormusega reoveepuhastitele. Samuti suurendatakse tootjavastutust ravimite tootmisel, mida käsitletakse Euroopa ravimistrateegias (*Pharmaceuticals Strategy for Europe*).

> 150 000 ie eesmärk järelpuhastuse rajamiseks 2045 .a. lõpuks. Esimesi tulemusi oodatakse 2036 .a.

> 10 000 ie riskipiirkondade kindlaks tegemine, kus mikrosaasteaineid võivad keskkonnale ohtlikud olla. Kus risk tuvastatakse, järelpuhastuse rajamine 2045 .a.

Seire: >50 000 ie 2 mikrosasteainete proovi nädalas.
<50 000 ie 1 mikrosasteainete proov kuus.

Joonis 1. Uue asulareovee direktiivi eesmärgid

Fosforiühendid esinevad reovees enamasti fosforhappe soolade ehk fosfaatidena. Fosforiühendite põhiliseks allikaks on põllumajandus (väetised ja loomade väljaheited) ning majapidamised (sh pesuvahendid ja veepehmedajad). Need põhjustavad teatud koormusest alates veekogude eutrofeerumist; eriti tõhusalt eutrofeeruvad fosforiühendite tõttu just siseveekogud.

Erinevalt lämmastikust on fosfori eemaldamine oluliselt lihtsam, seda on võimalik ärastada kas sadestamisel, koagulatsiooni abil või bioloogiliselt. Nii sadestamisel kui ka koagulatsioonis kasutatakse sageli samu reagente, enamasti raud(III)soolasid, põhimõtteline erinevus on ainult selle doosis. Rauasoolade lisamisel väiksemates kogustes sadestub enamik vees olevatest fosforiühenditest raskestilahustuva raud(III)ortofosfaadina, suuremate koguste lisamisel osaliselt koaguleerub ja sadeneb reovees olev hõljum. Viimane võtab reoveest välja osa bioloogiliselt lagundatavaid aineid ja tekitab rohkem muda edasise käitlemise jaoks, seega on tegemist ebasoovitava variandiga. Fosfori varajane sadestamine reoveepuhastuse protsessi alguses aitab täita seadusest tulenevaid nõudeid, kuid samas viib veest välja bioloogilises puhastuses osalevatele mikroorganismidele vajalikku toitaineid. Veelgi enam, sadestatud fosforit saab praktiliselt kasutada ainult siis, kui reoveepuhasti mudast on saanud kompost, kusjuures viimase kasutamise võimalused on seadusega piiratud. Samas on teada, et koagulandid sisaldavad raskemetalle (teatud kogustest alates on ka raud(III) sellisena käsitletav), mis on veel üks põhjus, miks peaks sadestamise ja koagulatsiooni kasutamist fosfori ärastuseks vähendama.

Kuigi Eestis on paljude reoveepuhastite üldfosfori piirmäär 0,5 mg/l, ei ole meil ühtegi näidet, kus oleks selle saavutamiseks rajatud sobilik tehnoloogia. Nimelt kasutatakse Eestis laialdaselt Saksamaa reoveeühingu DWA soovitusi ATV 131 A ning ATV-DVWK-A202E, mille kohaselt on vaja üldfosfori piirmäära 0,5 mg/l saavutamiseks kasutada flokulatsiooniga järelsadestust. Eestis on aga valdavalt kasutusel simultaansadestus, mis on ette nähtud kahenädalase keskmise sisalduse 1 mg/l saavutamiseks. Simultaansadestusega on võimalik madalamaid väärtusi saavutada vaid headel tingimustel, näiteks kui suur osa fosforist seotakse biomassi või kasutatakse suuri koagulandi doose. Seetõttu on järelpuhastuse kavandamisel oluline leida võimalikke sünergiaid tehnoloogias fosfori, raskmetallide ja mikrosasteainete eemaldamiseks.

Käesoleva projekti eesmärk oli analüüsida üle 10 000 ie reostuskoormusega Eesti reoveepuhastite heitvett ning võrrelda neile sobilikke järelpuhastustehnoloogiaid, arvestades võimalike sünergiatega üldfosfori ja raskmetallide eemaldamiseks. Lisaks oli olulisel kohal uurida bromiide, mis võivad osoneerimisel anda reaktsiooniks ohtlikku bromaati. Eesti joogiveeallikaks on umbes kahe kolmandiku ulatuses eri kihtide põhjavesi, mis muude mineraalsete lisandite kõrval sisaldab ka bromiide, seda nii merevee infiltratsiooni kui ka relikitse merevee tõttu. Kindlasti on autoritel kavas jätkata järelpuhastuse tehnoloogilisi uuringuid, mis on selle projekti plaanitud loogiline jätk. Seeläbi tagatakse tulevikus kõikidele Eesti reoveepuhastitele sobilik ning toimiv järelpuhastuse tehnoloogiline lahendus.

Mikrosaasteained

Mikrosaasteaineteks kutsutakse kokkuvõtvalt mitmeid erineva struktuuri ja päritoluga saasteaineid, mis sisalduvad vees kontsentratsioonides $\mu\text{g/L}$ – ng/L . Mikrosaasteainete põhilised alarühmad on järgmised:

- ravimained ja hügieenitooted (ingl *Pharmaceuticals and Personal Care Products* e PPCPs), nt antibiootikumid, põletikuvastased ravimid, valuvaigistid, psühhiaatrilised ravimid;
- endokriinsüsteemi kahjustajad, nt bisfenool A, östrogeen;
- pestitsiidid, fungitsiidid ja herbitsiidid;
- püsivad orgaanilised saasteained (ingl *Persistent Organic Pollutants* ehk POPs), nt dibensodioksiinid ja -furaanid, polüklooritud bidenüülid;
- esilekerkivad mikrosaasteained, nt broomi sisaldavad leegiaeglustid ja nende fotokeemiliste reaktsioonide produktid, per- ja polüfluoroalkaanid;
- osa kunstlikest suhkruasendajatest, mis ei ole bioloogiliselt lagundatavad;
- osa tööstuskemikaalidest, mida kasutatakse muu hulgas plastide sünteesil, nt bisfenool A, leegiaeglustid, halogeene sisaldavad orgaanilised lahustid;
- mikroplast;
- raskmetallid.

Siinkohal tuleb lisada, et paljudel mikrosaasteainetel saab olla mitu erinevat allikat, seega on mikrosaasteainete alarühmad omavahel suhteliselt tihedalt läbi põimunud. Näiteks on ravimite põhilisteks allikateks haiglad ja terviseasutused, majapidamised ja loomakasvatus, osa ravimitest saab toimida ka endokriinsüsteemile. Kodumajapidamised on ühtlasi kunstlike suhkruasendajate allikaks. Mikroplasti tekib nii plastjätmetest kui ka sünteetilisest tekstiilidest esemete pesemisest. Nii plastist kui ka mikroplastist leostub vette erinevaid mikrosaasteaineid, nagu bisfenool A või broomi sisaldavad leegiaeglustid.

Mikrosaasteainete toime avaldub mitmel moel. Arvatavasti kõige tuntum näide on siin bakterivastased ravimid. Olles loodud baktereid hävitama, jätkavad nad seda ka keskkonda sattudes. Samas ei tööta ükski antibiootikum kunagi 100% ulatuses, alati jääb järele väga väike mikroorganismide populatsioon, mis mikromutatsioonide tõttu on sellele resistentne. Selle paljunemisel tekivad pikapeale juba märkimisväärses kogustes asjakohasele ravimile resistentsed mikroorganismid, sh patogeenid ehk haigusetekitajad. Paljud mikrosaasteained (nt broomi sisaldavad leegiaeglustid, mikroplast) segavad rakkudevahelist signaalivahetust. Selle tulemusena võib organism hakata pidama osa oma rakkudest võõrkehadeks, mis võib tekitada kas hea- või pahaloomulisi kasvajaid, st kutsuda esile onkoloogilisi haigusi. Mikrosaasteained, mis mõjutavad endokriinsüsteemi, kahjustavad ennekõike reproduktiivset funktsiooni. Raskmetallid saavad tekitada tugevaid keemilisi sidemeid valkude ja nukleiinhapetega (sh DNA-ga), häirides nende normaalset talitust või avaldades organismile mitme erineva mehhanismiga kahjulikku toimet. Ühel ja samal mikrosaasteainel võib seejuures olla mitu erinevat toimemehhanismi.

Planeeritud uue asulareovee direktiivi järgi peavad vee-ettevõtted hakkama seirama allpool toodud mikrosaasteaineid ning eemaldama nendest kuus vähemalt 80% ulatuses. Kuna direktiiv on praegu koostamisel, siis täpne eemalduse nõue võib veel muutuda.

Esimene kategooria (ühendid, mida on kerge eemaldada):

- amisulpriid;
- karbamasepiin;
- tsitalopraam;
- klaritromütsiin;
- diklofenak;
- hüdroklorotiasiid;
- metoprolool;
- venlafaksiin.

Teine kategooria (ühendid, mida on lihtne käidelda):

- bensotriasool;
- kandesartaan;
- irbesartan;
- 4-metüülbensotriasooli ja 6-metüülbensotriasooli segu.

Ülevaade põhilistest mikrosaasteainete kõrvaldamiseks kasutatavatest meetoditest

Võimalikud tehnoloogilised lahendused, mida saaks rakendada heitvee järelpuhastuseks mikrosaasteainetest, võib jagada kaheks:

- mittedestruktiivsed tehnoloogiad, mis eemaldavad mikrosaasteaineid veest, kuid viivad neid seejuures üle teise faasi, nt adsorptsioon, sadestamine (raskmetallide puhul) või membraanprotsessid;
- destruktiivsed tehnoloogiad, mis lagundavad orgaanilisi mikrosaasteaineid kas osaliselt või täielikult, enamasti erinevad täiustatud oksüdatsiooniprotsessid.

Samuti on võimalikud nende kombinatsioonid, millest mõnda kirjeldame allpool. Näiteks kombineerides liivafiltrit järelsadestusega, vähendatakse oluliselt üldfosfori sisaldust, samas lisades aktiivsöefiltri või liivafiltrisse täiendava aktiivsöe kihi, eemaldatakse seeläbi mikrosaasteained, raskmetallid jne.

Mõlemat tüüpi meetodeid on võimalik edukalt kombineerida ka vee bioloogilise töötlemisega. Näiteks nii osoneerimist kui ka aktiivsöega desorptsiooni saab kasutada töödeldud heitvee järeltöötlemiseks. Samuti on uuritud protsesse, kus nii aktiivsütt kui ka osooni juhitakse otse bioreaktorisse. Täiustatud oksüdatsiooniprotsessidega saab valmistada biolagundatamatut reovett ette bioloogiliseks töötlemiseks. Bioloogiliselt osaliselt mittelagunevat, kuid otseselt mittetoksilist reovett saab töödelda ka kolmeastmelise protsessiga: esmalt toimub bioloogiline töötlemine, mis eemaldab veest biolagundatavaid aineid, seejärel lagundatakse allesjäänud bioloogiliselt mittelagundatavaid aineid keemiliselt biolagundatavateks vaheproduktideks ning viimase sammuna toimub vee bioloogiline järelpuhastus.

Mittedestruktiivsete meetodite rakendamisel mikrosaasteaineid ei lagundata, vaid need kantakse muutumata kujul teise keskkonda, nt tahke adsorbendi pinnale, kuhu nad kinnituvad võrdlemisi nõrkade vastasmõjude tõttu, nagu elektrostaatilised vastasmõjud või van der Waalsi jõud. Erandiks on raskmetallide eemaldamiseks kasutatav ionvahetus, mille korral raskmetalli iooni ja ionvahetusmaterjali (nt tseoliit) vahel tekib keemiline side. Sellisel juhul on vesi mikrosaasteainetest puhastatud, kuid mikrosaasteained on kogunenud kontsentreeritud kujul adsorbendi pinnale, sademesse või ionvaheti pinnale. Kasutatud adsorbentidest saavad ohtlikud jäätmed, mis vajavad eraldi käsitlemist.

Destruktiivsete meetodite kasutamisel seevastu ei toimu vee puhastamine mitte saasteaine ülekandmisega teise faasi, vaid saasteaineid lagundatakse oksüdeerimise reaktsioonides. Mikrosaasteainete korral kasutatakse nn täiustatud oksüdatsiooniprotsesse (ingl *Advanced Oxidation Processes* ehk AOPs, eesti keeles süvaoksüdatsioon). Sõltuvalt valitud tingimustest ja saasteaine või mikrosaasteaine iseloomust saab see toimuda kuni täieliku mineraliseerumiseni, st saaste lagundatakse CO₂-ks ja veeks. Enamasti on aga mineraliseerimine üleliigne: biolagundamatute saasteainete korral on palju otstarbekam kasutada niisuguseid oksüdantide doose, mille juures esialgseid aineid lagundatakse osaliselt, bioloogiliselt lagundatavateks produktideks. Kindlasti ei ole välistatud ka olukorrad, kui vaheproduktidel on kõrgem toksilisus esialgsete ainetega võrreldes. Selliste olukordade vältimiseks tuleb oksüdandi doosi valikuks teha eeluuring, jälgida oksüdantide doseerimist

ja vee biolagundatavust. Samas, ohtlikke kõrvalprodukte destruktiivsete meetodite korral ei teki (v.a mõned Fentoni protsessi rakendused).

Mittedestruktiivsed veepuhastuse meetodid

Adsorptsioon

Adsorptsioon on protsess, mille korral lähevad vees lahustunud saasteained vesifaasist üle tahke aine ehk adsorbendi pinnale. See on loomult tasakaaluline protsess, mis toimub kontsentratsioonide erinevuse tõttu vee ja adsorbendi pinna vahel. Mida suurem on nende kontsentratsioonide erinevus, seda tõhusamalt adsorptsioon toimub, ja vastupidi. Adsorptsioon toimub enamasti nõrkade van der Waalsi jõudude tekke tõttu adsorbeeriva molekuli ja adsorbendi pinna aktiivsaitide vahel. Van der Waalsi jõud tekivad seejuures molekuli eri osade ja tahke aine vahel ning nende summaarne jõud on küllalt suur, et adsorbeeritud ainet tugevalt adsorbendi pinnal hoida. Adsorptsiooni kasutamise teeb raskeks selle tundlikkus temperatuuri ja pH suhtes. Keskkonna happelisus mõjutab mikrosaasteainete jaotust vedela ja tahke faasi abil ning selle muutuse korral võivad seotud mikrosaasteained desorbeeruda ehk uuesti vabaneda. Temperatuuril on adsorptsioonile negatiivne mõju: töödeldava vee temperatuuri kasvuga see langeb.

On olemas erineva koostise ja struktuuriga adsorbente, kuid tõhususe ja universaalse toime tõttu kasutatakse enim aktiivsütt. Seda saadakse enamasti puusöest, pinna puhastamiseks ja pooride avamiseks ehk aktiveerimiseks kasutatakse kõrget temperatuuri ja veeauru. Samuti kasutatakse praegusel ajal aktiivsöe allikatena erinevaid orgaanilisi jäätmeid, nagu kookosekoored, põllumajandusjäätmed ja koguni reoveepuhastusjaamade liigmuda.

Uurime lähemalt adsorptsiooniseadme ehk adsorberi tööd. Alguses, kuni adsorbendi pinnal ei ole saavutatud tasakaalset saasteaine kontsentratsiooni või adsorbendi pind ei ole täidetud, toimub saasteaine üleminek lahusest adsorbendi pinnale. Edasisel vee pealeandmisel tekib nn läbilöök: mikrosaasteainetega täidetud adsorbent ei suuda neid rohkem adsorbeerida ning nt söefiltri pealevoolus olevad mikrosaasteained ilmuvad ka väljavoolus. Läbilöögi aega saab määrata konkreetsete ainete suhtes katseliselt, ja selle põhjal saab määrata ka aega, millal tuleb adsorbent kas vahetada või regenereerida – see peab olema läbilöögiajast lühem. Kindlasti tuleb adsorberi väljavoolu pidevalt analüüsida, et reageerida võimalikele muutustele väljundvoolu koostises.

Adsorbendi küllastusega kaasnevad ka täiendavad väljakutsed, kui seda õigeaegselt välja ei vahetata või ei regenereerita. Kuna adsorptsioon on tasakaalne protsess, siis mikrosaasteainetega saastatud adsorbendist vee juhtimisel mikrosaasteainete pinnakontsentratsioon on adsorbendil suurem, kui sellega tasakaalus olev samade mikrosaasteainete kontsentratsioon vees. Sellises olukorras hakkavad mikrosaasteained aktiivsöe pinnalt desorbeeruma ja minema üle vette. See tähendab, et oma küllastuspiirini jõudnud ja endiselt töös olev adsorbent ei hakka vett mitte puhastama, vaid saastama.

Pidevalt töötav adsorbent muutub aegamööda ka biofiltri: kui selle pinnale on kogunenud piisavalt palju biolagundatavat orgaanilist ainet, sinna hakkavad kasvama biokilena mikroorganismid, mis saavad neid aineid lagundada ja selle arvult kasvada ja paljuneda. Teatud piirini saab see adsorbendi osaliselt regenereerida, kuid enamasti hakkab adsorbendi peal tekkinud biokile vähemalt osaliselt adsorptsiooniprotsessi segama. Osa mikroorganismidest hakkavad biokile pealt ka lahusesse üle

minema, nii üksikute mikroorganismide kui ka helvestena, suurendades biofiltrist väljavoolava vee hägusust ja mikroorganismide arvukust selles. Veelgi enam, kui samal adsorbendil on ka bakterivastase toimega mikrosaasteaineid, siis saab selline biofiltriks muutunud adsorbent toota nendele mikrosaasteainetele resistentseid mikroorganisme, sh patogeene, ja saata neid keskkonda. Kindlasti hakkab mikroorganismide kasvu tõttu adsorbent ummistuma ning sama vooluhulga tagamiseks läbi selle hakkab kuluma ka rohkem energiat.

Nende nähtuste põhjal võib tõdeda, et korrektselt hooldatud adsorber saab oma ülesannetega edukalt hakkama, kuid seda on vaja pidevalt jälgida ja hooldada ning teatud perioodide tagant ka välja vahetada või regenereerida. Korrapärase hoolduse puudumisel täidab adsorber oma ülesandeid ainult mõnd aega. Pärast seda aga teeb see oma otstarbele hoopis vastupidist, suurendades sellest väljavoolava vee mikrosaasteainete sisaldust ja hägusust ning tootes samal ajal mikrosaasteainetele (eeskätt antibiootikumidele) resistentseid mikroorganisme.

Adsorptsiooni kasutamisel on seetõttu ülimalt tähtis teada adsorbendi maksimaalset adsorptsioonivõimet ja töötada selleni jõudmata teatud varuga, samas jälgides pidevalt adsorbendi väljavoolu. Juhul kui adsorbent on lähenemas oma arvestuslikule küllastusele, või varem, kui seda näitavad väljavoolu analüüsid, tuleb adsorbent kas välja vahetada või regenereerida selleks, et veepuhastus saaks toimida nõuetekohaselt ja katkematult.

Adsorbendi vahetusel pannakse filtrisse või adsorberisse uus materjal ning veepuhastusprotsess jätkub nii, nagu varem. Kasutatud adsorbent kuulub samas ohtlike jäätmete hulka, kuna selle pind on täidetud kontsentreeritud mikro- ja muude saasteainetega. Selle võib utiliseerida nõuetekohaselt, kuid alternatiivina saab kasutatud adsorbendi pinna puhastada seal olevatest saasteainetest ehk regenereerida. Regenereerimiseks kasutatakse enamasti tagasipesu, mis puhastab suure osa adsorbendi pinnast (kuid mitte tervet pinda) sellele kogunenud saasteainetest. Iga regenereerimise korraga puhastub adsorbendi pinnast aina vähem, mistõttu lõppkokkuvõttes tuleb see ikkagi varem või hiljem kas ohtlike jäätmetena utiliseerida või reaktiveerida temperatuuri, rõhu ja veeauru toimel.

Tagasipesuga regenereerimise korral taastatakse adsorbent algse olukorra lähedasele kujule ning sellega saab edasi töötada. Samas kogunevad adsorbendi pinnalt eemaldatud saasteained regenereerimiseks kasutatud vette. Kuna regenereerimiseks kasutatakse väiksemaid vee koguseid, saadakse tulemusena tugevalt saastatud vett. See omakorda tähendab, et regenereerimise vesi tuleb kas põhjalikult töödelda seal olevate saasteainete lagundamiseks või ohtliku jäätmena utiliseerida.

Enamik adsorbentidest, sh aktiivsüsi, on oma universaalse toime tõttu mitteselektiivsed konkreetsete ainete suhtes. Mikrosaasteainete puhul tuleb meele pidada, et mitme adsorbeeritava aine korral võib toimuda niisugune nähtus, nagu konkureeriv adsorptsioon. Sel juhul püüavad eri saasteained hõivata adsorptsiooniks võimalikult suure osa aktiivsöe pinnast, konkureerides adsorbendi aktiivsaitide pärast ja segades sellega üksteise adsorptsiooni. Näiteks, kui mikrosaasteainete keemiline struktuur ei tekita adsorptsiooni jaoks kindlaid eeldusi, hakkavad eelistatumalt adsorbeerima need ained, mille kontsentratsioonid on kõrgemad. Mikrosaasteainetega heitvee korral ei ole seega adsorptsiooniks eelistatud olukorras mitte mikrosaasteained, vaid pigem muud heitvees olevad ained. Seetõttu eemaldub heitveest koos mikrosaasteainetega oluliselt rohkem muid sageli biolagundatavaid aineid, mille eemaldamine ei ole tegelikult vajalik. Seega ei ole adsorbenti kasutatud mikrosaasteainete adsorptsiooni mõttes piisavalt tõhusalt.

Konkreetsete mikrosaasteainete selektiivse adsorptsiooni jaoks on võimalik toota selektiivseid adsorbente näiteks molekulaarselt jäljendatud polümeeridest (ingl *Molecularly Imprinted Polymers* ehk MIPs). Sellised adsorbendid seovad enda pinnale konkreetsete funktsionaalsete rühmadega aineid. Kuigi selle kohta on ilmunud teaduspublikatsioone, ei ole see meetod veel praktiliste rakendusteni jõudnud. Niisugune selektiivne adsorptsioon saaks kindlasti olla tõhus üksikute mikrosaasteainete jaoks, kuid selle rakendamine mikrosaasteainete segude suhtes, rääkimata mikrosaasteainetega heitvee suhtes, nõuab veel mõne küsimuse lahendamist.

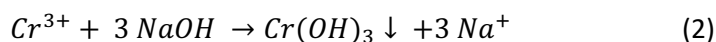
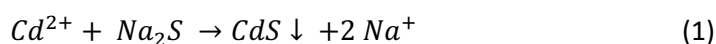
Keemiline sadestamine

Keemiline sadestamine on protsess, mida rakendatakse ennekõike ioonsete ühendite suhtes, mida saab omakorda jagada kaheks:

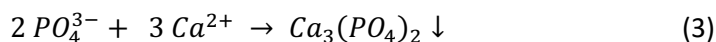
- raskmetallid kui mikrosaasteainete komponent;
- fosforiühendid, eeskätt fosfaadid, mis on toiteained ja veekogude eutrofeerumise põhjustajad.

Sadestamisel viiakse lahustunud aine, mida tahetakse eemaldada, vedelfaasist tahkesse faasi, millel on väga madal lahustuvus vees (rangelt öeldes ei ole olemas aineid, mis vees üldse ei lahustu). Selleks lisatakse sadestusreagendi – lahust, mis sisaldab vastasiooni, mis eemaldatava ainega kombineerides annab minimaalse lahustuvusega sademe.

Näiteks, raskmetallide katioonide (positiivselt laetud ioonide) eemaldamiseks sadestamisega lisatakse töödeldavale veele sadestusreagendiks anioone (negatiivselt laetud ioone) sisaldavat lahust, millega ionvahetusreaktsioonides moodustuvad raskestilahustuvad ained (keemiliselt on tegemist sooladega), mis sadenevad lahusest välja. Kasutatakse enamasti kas hüdroksiide või sulfide hästilahustuval kujul (nt NaOH, Ca(OH)₂ või Na₂S):



Fosfori ühendite (enamasti ortofosfaat-ioon) sadestamiseks tuleb vastupidi lisada mõni kation, mis saaks moodustada võimalikult madala lahustuvusega fosfaate (nt raud(III), kaltsium või magneesium):

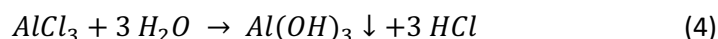


Sadestamise eelisteks saab pidada selle tõhusust, kiiret toimet ning protsessi teostamise ja kontrolli lihtsust. Puudusteks on seevastu selle suhteline kallidus ja eeskätt sademe teke, millega on vaja tegeleda eraldi.

Koagulatsioon

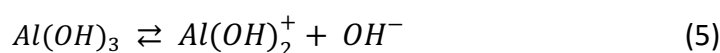
Sarnaselt keemilisele sadestamisele põhineb ka koagulatsioon raskestilahustuva sademe tekkel, kuid selle toimemehhanism on erinev, nagu ka ained, mille suhtes seda rakendatakse. Koagulatsioon on mõeldud eeskätt orgaaniliste saasteainete ja heljumi eemaldamiseks veest.

Koagulantideks kasutatakse enamasti raud(III)- või alumiiniumisoolasid, enamasti kloriide või sulfaate. Keemiliselt on tegemist tugevate hapete ja nõrkade aluste sooladega. Vette sattudes nad hüdrolüüsuvad ehk lagunevad selles, andes neid aineid tagasi, kusjuures tekib madala lahustuvusega alus (hüdroksoid), mis sadeneb lahusest välja:



Joogiveemajanduses kasutatakse enamasti alumiiniumisoolasid, kuna nad ei anna veele värvi; reovee töötlemisel valitakse sagedamini odavamaid raud (III) soolasid, mis annavad töödeldud veele kollaka värvi.

Raud- või alumiiniumhüdroksoidide sadestamisel ühinevad need omavahel suuremateks helvesteks ehk flokkideks. Seda saab kiirendada abiainete – flokulaatorite – lisamisega, sest suuremad sademe helbed sadenevad lahusest kiiremini välja. Osa flokkide pinnal olevatest hüdroksoididest dissotsieerib vees, andes flokkidele positiivse pinnalaengu:



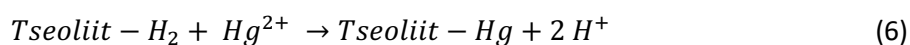
Paljud vees lahustunud ja lahustumata orgaanilised ained on samas negatiivse laenguga (molekulid) või pinnalaenguga (heljumi osakesed). Just see põhjustab heljumi püsivust vees: samanimelise negatiivse laenguga osakesed tõukuvad üksteisest ega sadene veest välja. Elektrostaatiliste vastasmõjude tõttu tõmbuvad need flokkide pinnale ning sadenevad lahusest välja koos nendega. Raskmetallide olemasolu korral sadenevad nad enamasti koos koagulandi flokkidega.

Koagulandi doos määratakse katseliselt, otsides optimaalset, mille juures vee puhastusefekt on parim. Koagulandi aladoseerimisel ei eemaldu veest kõik, mis oleks võimalik. Teiselt poolt, koagulandi on võimalik ka üle doseerida ning sellisel juhul positiivse pinnalaenguga helbed ei ühine, vaid püsivad lahuses stabiilse heljumina.

Koagulatsiooni on suhteliselt lihtne teostada ja sellega saab vee puhastamisel üsna häid tulemusi. Seetõttu kasutatakse meetodit laialdaselt joogi- ja reoveemajanduses. Samas ei pruugi koagulatsioon olla tõhus väga madalates kontsentratsioonides olevate mikrosasteainete suhtes, välja arvatud raskmetallid. Koagulatsioonil tekkiv sade nõuab eraldi majandamist, üldjuhul on tegemist pigem ohtlike jäätmetega.

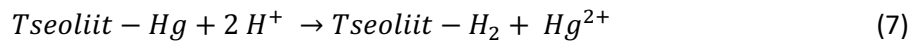
Ioonvahetus

Ioonvahetus on vee töötlemise meetod, mis on mõeldud teatud ionide väljavõtmiseks lahusest ioonvahetusmaterjaliga ning nende asendamiseks teiste ioonvahetusmaterjalilt pärinevate ionidega. Ioonvahetusmaterjalideks kasutatakse kas looduslikke või sünteetilisi materjale, nt tseoliite (ioonvahetusvaigud). Raskmetallide kui mikrosasteainete esindajate puhul on tegemist katioonvahetusega. Raskmetallide katioone asendatakse enamasti kas Na^+ või H^+ -ioonidega:



Ioonvahetust rakendatakse veemajanduses laialt näiteks radionukliidide või raskmetallide eemaldamiseks. Üldjuhul kehtivad ioonvahetuse korral nii töö kui ka kasutatud materjali käitlemise

kohta samad nõuded mis adsorptsiooni korral. Ioonvahetusvaigu utiliseerimisel on tegemist ohtlike jäätmetega raskmetallide ja radionukliidide kõrge pinnakontsentratsiooni tõttu. Viimased võivad aegamööda koguneda ka heitveest. Ioonvahetusvaeke saab regenereerida üsna lihtsalt ja tõhusalt: vastava filtri tagasipesu tehakse kontsentreeritud lahusega, mis sisaldab neid katioone, mis olid originaalses materjalis. Näiteks võrrandi (6) korral peab ioonvahetusvaigu tagasipesu toimuma tugeva happe lahusega:



Ioonvahetuse korral on materjali pesuvesi samuti väga keeruline objekt, mis vajab eraldi käitlemist kõrge toksilisuse ja ka võimaliku radioaktiivsuse tõttu.

Täiustatud oksüdatsiooniprotsessid

Täiustatud oksüdatsiooniprotsessideks nimetatakse erinevaid destruktiivseid veetöötlemise meetodeid, mille korral on suur tähtsus sellisel tugeval ja mitteselektiivsel oksüdandil nagu hüdroksüülradikaal •OH. See on väga lühikese elueaga ja samas väga reaktiivne osake, mida tuleb toota kohapeal, töödeldavas vees. Hüdroksüülradikaal saab liituda orgaaniliste molekulide külge (nagu ka mikrosaasteained, v.a raskmetallid), tekitades nendest omakorda reaktsioonivõimelisi radikaale, mille külge liitub veel rohkem hüdroksüülradikaale. Eelistatud kohad hüdroksüülradikaalide liitumiseks on süsiniku aatomid, mis paiknevad kordsete sidemete ning molekulides olevate hapniku ja lämmastiku aatomite kõrval. Protsessis lagunevad algsed saasteainete molekulid hapnikurikasteks vaheproduktideks, lõpptulemusena toimub mineraliseerimine süsihappegaasiks ja veeks.

Käesolevaks ajaks tuntakse mitmeid erinevaid meetodeid, millega saab tekitada hüdroksüülradikaale, kuid kõiki neid ei ole veel praktiliselt rakendatud. Põhilistest uuritud meetoditest saab esile tuua järgmisi:

- osoneerimine, kus vaatamata nimetusele teevad põhilist tööd just hüdroksüülradikaalid, mis tekivad osooni lagunemisel vees; saab kasutada kombinatsioonis UV, vesinikperoksiidi ja katalüsaatoritega;
- Töötlemine Fentoni reagentiga, mis kujutab endast raud(II)soola ja vesinikperoksiidi kombinatsiooni;
- fotokatalüüs, kus hüdroksüülradikaalid tekivad valgustatud pooljuhtmaterjali (nt TiO₂, ZnO, jpt) pinnal;
- sonolüüs, kus hüdroksüülradikaale toodetakse kõrge intensiivsuse ultraheliga;
- märgosoonimise protsess, kus hüdroksüülradikaalid tekitatakse kõrgepingega (nt pulseeriva koroonalahenduse abil) elektroodide vahele pihustatud töödeldava vee tilkade pinnal.

Praegu kasutatakse kõige rohkem just osoneerimist, kuna see protsess on joogivee ettevalmistamise tõttu väga hästi tuntud ja uuritud. Samuti on maailmas olemas palju erinevas skaalas osoonigeneraatorite tootjaid, seetõttu on nii seadmete kui ka varuosade saamine kerge. Fentoni reagenti kasutusalasid on märgatavalt vähem, samas on see meetod hästi rakendatav saastunud pinnase *in situ* ehk kohapealseks puhastamiseks orgaanilistest saasteainetest. Fotokatalüüsi rakendatakse enamasti isepuhastuvate pindade kujul ja piiratud kogustes ka õhu puhastamisel. Märgosoonimine on paljulubav protsess, mida on uuritud umbes 20–25 aastat ning mis võib tulevikus

energiatõhususe tõttu olla nn tavapärase osoonimise tugevaks konkurendiks või koguni asendajaks. Uudsuse tõttu ei ole märgosoonimist veel siiski laialt rakendatud.

Orgaaniliste saasteainete ja mikrosasteainete eemaldamiseks on täiustatud oksüdatsiooniprotsessid väga tõhusad. Nende kasutamisega ei saa siiski otseselt eemaldada veest raskmetalle. Paljud raskmetallid on muutuva oksüdatsiooniastmega ning sellisel juhul saab täiustatud oksüdatsiooniprotsesside abil oksüdeerida raskmetalle nende kõrgeima oksüdatsiooniastmeni. Selle juures on raskmetallide lahustuvus üldjuhul kõige madalam. See omakorda parandab nende edasist keemilist sadestamist (nt hüdroksiidide või sulfiidide kujul) ja osal juhtudel ka adsorptsiooni aktiivsöel või muul adsorbendil. Raskmetallide sadenemine lahusest saab toimuda Fentoni reaktsiooni korral (vt allpool).

Osoneerimine

Osoneerimisel tekitatakse ja juhitakse vette hapniku (O_2) allotroopset ühendit osooni (O_3). Erinevalt hapnikust on osoon iseloomuliku ja terava lõhnaga gaas, mis on toksiline. Osooni tekitamiseks kasutatakse kõrgepingelahendust, mis tekitab hapnikust osooni järgmiselt:



Tegemist on üsna ebastabiilse gaasiga, mis laguneb suhteliselt kergesti tagasi hapnikuks:

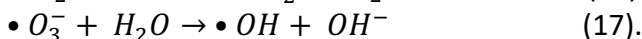
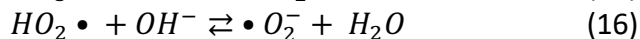
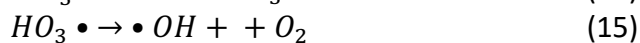
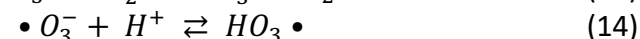
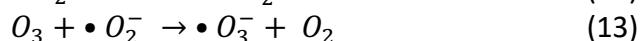
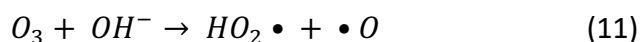


Selle tõttu ei saa osooni toota ette hoiustamiseks, vaid seda tuleb sünteesida kohapeal ja kasutada ära.

Osooni saab toota kas puhtast hapnikust või atmosfääriõhust. Viimasel juhul tuleb õhk eeltöödelda, eeskätt kuivatada. Nii ühel kui ka teisel juhul läheb osooniks üle vaid osa hapnikust. Seejärel juhitakse osooni sisaldav gaasisegu vette. Selleks, et osoon saaks tõhusamalt minna üle vesifaasi, praktikas kasutatakse selle vette pihustamist ehk difundeerimist. Tegemist on massivahetusprotsessiga: mida suurem on gaasisegu ja vee kontaktpind, seda rohkem osooni läheb üle vette. Suurima kontaktpinna tekitamiseks pihustatakse osooni-gaasisegu vette väikeste mullidena.

Osa osoonist laguneb ebastabiilsuse tõttu veel enne, kui gaasisegu jõuab vette. Osa saab laguneda vees saasteainetega reageerimata, ja osa saab vett läbida, jõudes osonaatoris oleva vee kohale. Kuna tegemist on toksilise gaasiga, tuleb vett läbinud osooni ehk jääkosooni koguda ja hävitada, kas termiliselt või termokatalüütiliselt. Seega saab saasteainete lagundamiseks kasutada ainult osa toodetud osoonist.

Osooni osa, mida rakendatakse saasteainete lagundamiseks, võib jaotada mitmeks alarühmaks. Osoon molekulaarsel kujul saab küll reageerida orgaaniliste saasteainetega, kuid need reaktsioonid on aeglased. Molekulaarse osooni reaktsioone kasutatakse pigem orgaanilises sünteesis. Palju rohkem huvi pakub saasteainete ja mikrosasteainete lagundamise mõttes hapnikku sisaldavate radikaalide (sh hüdroksüülradikaalide) tootmine osooni lagunemisel vees. Mõned seda protsessi kirjeldavad reaktsioonivõrrandid on toodud allpool:



Tuleb märkida, et teised hapnikku sisaldavad radikaalid on hüdroksüülradikaaliga võrreldes märgatavalt nõrgemad oksüdeerijad.

Osoneerimist saab vaadelda kui tüüpilist radikaalreaktsiooni. See on ahelprotsess, mis koosneb kolmest põhimõttelisest osast:

- reaktsiooniahela initsieerimine: tekitatakse esialgselt teatud kogus radikaale. Osoneerimise korral on selleks osooni lahustumine vees;
- reaktsiooniahela jätk: radikaalid, liitudes saasteainete molekulidega, tekitavad nendest omakorda reaktsioonivõimelisi radikaale, mille juurde saab liituda rohkem oksüdeerijaid;
- reaktsiooniahela lõpp: osooni ei anta juurde, lagundatavad saasteained reageerivad täielikult ära või radikaalid reageerivad omavahel (rekombineeruvad), moodustades vähemreaktiivse molekulaarse ehitusega aine, nagu vesinikperoksiid (vt võrrandit 18).



Osa vees olevatest lisanditest saavad olla radikaalide passiveerijad, st radikaalide liitumisel nendega ei toimu radikaalreaktsiooni ahela jätku. Heaks näiteks on siinkohal taimse aine lagunemise vaheproduktina vees tekkivad humiinained. Vees lahustunud karbonaat- ja bikarbonaatioonid saavad nihutada vee happelisust, mis mõjutab omakorda reaktsioonide (4–10) toimimist ja seega hapnikku sisaldavate radikaalide, sh hüdroksüülradikaalide tootmist. Niisuguste lisandite puhul molekulaarse osooni reaktsioonide osatähtsus kasvab.

Osoneerimine saab toimuda kuni orgaaniliste saasteainete täieliku mineraliseerumiseni, kui orgaanilisest aineist jäävad järele süsihappegaas ja vesi. Lämmastiku, väävli ja fosfori olemasolu korral molekulides (nagu seda on paljude mikrosaasteainete korral) tekivad lisaks nitraadid, sulfaadid ja fosfaadid. See nõuab enamasti pikemat kontaktiaga või suuremate osooni dooside juhtimist vette. Mõlemal juhul tähendab see suurenenud osooni tootmist ja seeläbi – protsessi kõrgemat maksumust (vt allpool). Seetõttu on kasulikum lagundada mikrosaasteaineid bioloogiliselt omastatavateks fragmentideks ehk vaheühenditeks. Mikrosaasteainete eemaldamisel osooniga tuleb aga arvestada võimalike kõrvalproduktide tekkega. Kuigi toksilisemate vaheproduktide tekkimine on võimalik, ei tohi unustada ka töödeldava vee koostist ja selles sisalduvaid lisandeid.

Osoneerimise tõhustamiseks saab kasutada järgmisi variante:

- katalüütiline osoneerimine (katalüsaatoriteks siirdemetallid, nende oksiidid jt ühendid);
- UV-kiirgus;
- vesinikperoksiidi lisamine.

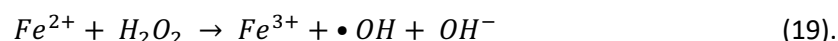
Eespool nimetatud lisandid soodustavad osooni lagundamist hüdroksüülradikaalideks, mis on tugevamad oksüdeerijad ja tõhustavad seega kogu protsessi. Sellisel juhul saab teatud kuludega nendele abiainetele ka osooni doose vähendada, mis on majanduslikult otstarbekas.

Autorite varasem kogemus mikrosaasteainete osoonimisel (Klauson et al., 2019) näitab, et see saab toimuda selektiivselt. Mikrosaasteainete lahuste töötlemisel väikeste osooni doosidega heitvee põhikomponentide juuresolekul lagundatuks saavad just mikrosaasteained ning heitvee põhikomponendid jäävad seejuures suuresti puutumata. Kasutatud osooni doosid olid suurusjärgus µg/L osooni-õhusegu, st sellised, mida saaks veemajanduses kasutatavate desinfitseerivate UV-lampide jahutamisel õhuga. Kindlasti vajaks niisugune protsess optimeerimist tööstuslikule skaalale, kuid selektiivse lagundamise põhimõttelise võimaluse kinnitamine on paljulubav edasiste rakendusuuringute alguspunkt.

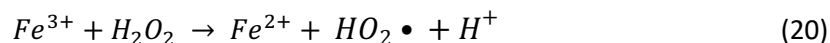
Töötlemine Fentoni reagentiga

Fentoni reagent kujutab endast kahekomponendilist süsteemi. Üheks Fentoni reagenti osaks on vesinikperoksiid (H₂O₂), teiseks on klassikalises Fentoni reagentis raud(II). Protss toimub happelises keskkonnas, kuigi väiksema intensiivsusega saab seda teostada ka vähem happelises keskkonnas.

Raud(II) ja vesinikperoksiid reageerivad omavahel, tekitades hüdroksüülradikaale:



Reaktsioonis tekkiv raud(III) taandatakse raud(II) kujule järgmiselt:



Seejärel saab raud(II) jälle astuda reaktsiooni (19) ning protsess toimub edasi, tsükliliselt. Hüdroksüülradikaalide suure tekke tõttu on tegemist üsna tugeva oksüdeeriva süsteemiga, mis saab lagundada palju orgaanilisi saasteaineid ja mikrosaasteaineid. Praegu uuritakse mitmeid Fentoni-taolisi reaktsioone, kus raua asemel kasutatakse mõningaid teisi muutuva oksüdatsiooniastmega metalle. Kuna osa nendest on käsitletavad ka raskmetallidena, on selliste protsesside praktiline rakendamine problemaatiline. Vesinikperoksiidi asemel saab kasutada ka teisi peroksiidseid aineid, nt perkarbonaate või persulfaate, kuid erinevalt vesinikperoksiidist tekivad nende lagunemisel vette soolad (karbonaadid ja sulfaadid), mis ei ole alati positiivne, kuna see tõstab töödeldud vee soolade sisaldust.

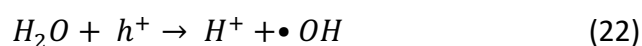
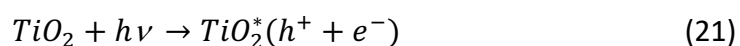
Fentoni reaktsiooni peatamiseks kasutatakse pH tõstmist aluselisse piirkonda, mille tagajärjel sadeneb raud lahusest välja kui raud(III)hüdroksiid. Koos sellega sadenevad välja ka raskmetallid, mida Fentoni reagentiga saab oksüdeerida nende kõrgeima oksüdatsiooniastmeni. Sadenev Fe(OH)₃ toimib teatud piirini ka koagulandina, korjates enda peale lahuses olevaid orgaanilisi saasteaineid ja mikrosaasteaineid. Erinevalt teistest täiustatud oksüdatsiooni protsessidest tekib Fentoni reaktsioonis kõrvalprodukt, mis koostise poolest võib kuuluda ohtlike jäätmete hulka ja vajab seega eraldi käsitlemist. Selle vältimiseks on proovitud kasutada elementaarse raua osakesi või tahkeid rauda sisaldavaid mineraale. Seal toimub raua leostamine ja tekib samuti sade, kuid juba väiksemates kogustes.

Kõrvalproduktid ja reaktiivide maksumus piiravad mõnevõrra Fentoni protsessi rakendamise võimalusi praktikas, kuigi seda on kasutatud nt tööstusreovete ja pinnase puhastamiseks.

Teised levinumad täiustatud oksüdatsiooniprotsessid

Märgosoonimine on üks plasmapõhistest protsessidest, mille kasutamist on uuritud vee puhastamiseks. Selle töö põhineb teatud kujuga kõrgepingelahendustel (nt pulseeriv koroonalahendus), mida tekitatakse kvartsiga isoleeritud elektrootide peal. Töödeldavat vett pihustatakse ülevalt alla elektrootide kohal selliselt, et langev vesi läbib elektrootidevahelise ruumi. Kõrgepingelahenduse toimel tekib elektrootidevahelises ruumis olevate tilkade pinnal hulganisti erinevaid hapnikku sisaldavaid radikaale, sh hüdroksüülradikaalid. Kõrvalproduktidena tekivad ka osoon ja elektrootidelt tulev UV-kiirgus. Osooneerimisega võrreldes puudub vajadus hapnikku või õhku eriliselt ette valmistada, samuti puuduvad tehnilised väljakutsed, mis on seotud osooni juhtimisega vette. Võrreldes klassikalise osooneerimisega on märgosoonimine umbes 2,5 korda väiksemate energiakuludega võrdse veetöötlemise tõhususe juures (Wapulec, 2024). Protsessi ei ole seni laiemalt rakendatud selle suhtelise uudsuse tõttu. Veemajanduses on alati teatud inerts uute tehnoloogia vastuvõtmisel aastakümnete jooksul ennast juba kindlalt töötavate lahenduste asendamiseks, nagu seda on muu hulgas näidanud eelkloorimise asendamine osooneerimisega Tallinna Ülemiste Veepuhastusjaamas. Selle ebakindluse taga on erinevad tegurid, sh seadmete ja nende varuosade turu väiksus ning selliste pikaajaliselt töötavate suuremate lahenduste puudumine, kust saaks kogemust võtta.

Fotokatalüütilisel oksüdeerimisel ehk fotokatalüüsil leiab aset fotokeemiliste ehk valguse abil toimuvate reaktsioonide katalüütiline võimendamine. Katalüsaatoriteks kasutatakse erinevaid pooljuhte, enamasti erinevate metallide oksiide, mida rakendatakse päikeseenergeetikas, samuti langeb ainete valik osaliselt kokku osooneerimise katalüsaatoritega. Tõenäoliselt kõige uuritum ja aktiivsem fotokatalüsaator on titaandioksiid (TiO_2). Valguse mõjul toimub katalüsaatori elektronide fotoergastus juhtivustsooni (päikeseelementide korral on see elektrivoolu tekkimise üks põhjustest), kusjuures järele jäävad elektronide vakantsid, mida füüsikas käsitatakse tinglikult positiivse laengu kandjatena ehk aukudena. Viimased on kõige võimsamad tuntud oksüdeerijad, ületades isegi hüdroksüülradikaale. Augud tõmbavad aktiivselt ümbritsevatelt ainetelt elektrone. Aukude toimel lagunevad vee molekulid hüdroksüülradikaalideks, lagunevad ka katalüsaatorile adsorbeerunud saasteained. Juhtivustsooni elektronid saavad samuti toota mitmesuguseid hapnikku sisaldavaid radikaale:



Vaatamata oma võimsusele on fotokatalüüs sageli aeglane protsess, kuna see sõltub paljus massivahetusest. Enamasti on üks fotokatalüüsi osa saasteainete adsorptsioon fotokatalüsaatori pinnale, kus nad saavad laguneda aukude toimel. Samas jäävad adsorbeeritava materjali kogused fotokatalüsaatoritel aktiivsõega võrreldes tunduvalt väiksemateks. Hüdroksüülradikaalid ei jõua

samuti oma lühikese eluea tõttu fotokatalüsaatori pinnalt kaugemale töödeldavasse vette ning kontaktiks nendega peavad saasteained ja mikrosaasteained jõudma fotokatalüsaatori pinna lähedusse. Osa heitvee komponentidest saavad segada mikrosaasteainete adsorptsiooni fotokatalüsaatorite pinnale. Seetõttu ei ole fotokatalüüs veepuhastamises seni suuremat rakendust leidnud. Samas on fotokatalüütilised õhupuhastid ja erinevad isepuhastuvad pinnad, mis fotokatalüütilist efekti kasutavad, muutumas suhteliselt levinuteks.

Sonolüüsil toimub kõrge intensiivsusega ultraheli toimel vee molekulide lagunemine hüdroksüülradikaalide teke. Vaatamata võrdlemisi tõhusale toimele, väga intensiivne heli ja ultraheli takistavad selle meetodi praktilist rakendamist vähemalt selle praegusel kujul.

Bromiidid vees

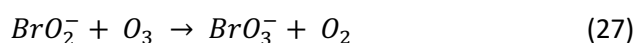
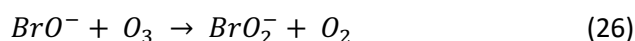
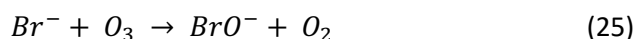
Nagu oleme varem maininud, destruktivsete meetodite tõhusust ei mõjuta mitte ainult vahe- ja kõrvalproduktide teke, vaid ka töödeldavas vees olevad lisandid. Üks niisuguste lisandite rühm on vees lahustunud soolad. Osa nendest saab teatud tingimustel osoneerimisel ja muudel täiustatud oksüdatsiooni meetoditel oksüdeerida eeskätt vees loomulike lisanditena sisalduvaid halogeniidioone. Halogeniidide (fluoriidid, kloriidid, bromiidid ja jodiidid) allikaid on nii joogivees kui ka sellest tekkivas reovees enamasti kaks:

- merevee infiltreerimine põhjaveekihti, mida kasutatakse joogivee allikana, eriti mere suhtelise läheduse ja intensiivse kasutamise korral;
- rannikust kaugematel aladel võivad põhjaveekihi sisaldada ka reliktsed merevett, mis on ürgaegadest sinna jäänud ja lahjenenud mageda veega piisavalt, et olla joogikõlblik.

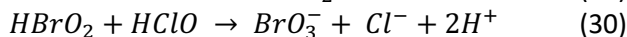
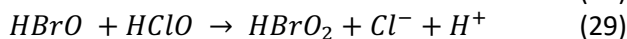
Halogeniidide sisaldus ei ole samas ainult põhjaveele iseloomulik. Pinnavee kasutamisel joogiveeallikana võib nende suurema sisalduse taga olla kaks peamist põhjust:

- merevee infiltreerimine pinnaveekogudesse juhul, kui nad ei asu mererannast kaugel;
- pinnaveekogude täitumine allikatest (kas otseselt või läbi jõgede ja ojade).

Halogeniid-ioonidest väärib selle uuringu raames erilist tähelepanu just bromiidioon (Br^-). Juba molekulaarne osoon, hüdroksüülradikaalidest rääkimata, on piisavalt tugev, et oksüdeerida bromiid-iooni bromaat-iooniks BrO_3^- (Mestri et al., 2023), nt:



Samuti oksüdeerub bromiid bromaadiks vee töötlemisel kloorisisaldavate desinfitseerijatega, nt hüpokloritite kasutamisel (Mestri et al., 2023):



Sõltuvalt vee happelisusest saavad samad reaktsioonid toimuda ka kloori kasutamisel, kuna kloori lahustamisel vees selle loomuliku happelisuse juures (u 5,5–6, lahustunud süsihappegaasi arvelt) on üle 90% kloori hüpokloorishappe HClO kujul (Marin et al., 2020). Bromaa di tekkimisele kloorimise protsessis aitab kaasa loomulik päikesevalgus.

Bromaat-ioon kujutab endast koguni mitut ohtu, nii otseselt kui ka kaudselt. Bromaat-ioon ohustab otseselt tervist mitmel viisil. Kokkupuutel võib see kutsuda esile naha ja limaskestade ärritust, pikema kontakti korral teeb need tundlikeks eri ärritajate suhtes. Samuti peetakse seda potentsiaalseks kantserogeeniks, mis võib põhjustada kasvajaid, nt neerudel ja kilpnäärmel (WHO, 2005; ECHA, 2023). Kaudselt kujutab bromaat samuti ohtu, kuna keskkonnas saab see käituda samaaegselt nii oksüdeerija kui ka broomiva reagentina. Selliselt saab see olla erinevate broomisisaldavate ühendite tekke ja

transformatsioonide allikaks. Broomi ja süsiniku vaheline side tekib ja katkeb orgaanilistes ühendites suhteliselt kergelt, seetõttu võivad fotokeemiliste reaktsioonide tulemusena tekkida keskkonnas esialgsetest ainetest väga erinevad broomisisaldavad ühendid, millest osa on samuti kantserogeensed.

Veel üheks potentsiaalseks bromiidide allikaks reovees ja heitvees on broomi sisaldavad desinfitseerijad. Huvi nende vastu kasvab pidevalt, kuna broomil on desinfitseerijana kloori ees eeliseid, eeskätt on see tõhus laias pH vahemikus, toimib tõhusamalt ammoniumi juuresolekul (kloor hakkab sel juhul moodustama klooramiine) ja seda saab rakendada ka saastatute vete korral kui kloori (WHO, 2018). Sellest lähtudes desinfitseeritakse broomiga jahuteid ja ujulavett, nt USAs ja Prantsusmaal, tulevikus võib aga broomiga desinfitseerimise kasutusala veelgi laieneda.

Juhul, kui osoneerida heitvett, mis sisaldab üle 0,15 mg/L bromiidiooni (Br^-), on suur oht bromaat-iooni (BrO_3^-) tekkeks piisavates kogustes. Interregi projekti „Ravimijääkidest puhas vesi“ (*Clear Waters from Pharmaceuticals*, CWPharma) raames tehtud töös leiti, et ainuüksi bromaadi teke bromiidist on keskkonna seisukohalt ohtlikum kui ravimijäägid, mistõttu on osal reoveepuhastitel osooni kasutamine järelpuhastusena problemaatiline.

Mikrosaasteainete eemaldamine veest

Järelpuhastuse kavandamine

Kui soovitakse alustada mikrosaasteainete eemaldamist, peab esmane analüüs sisaldama meetmeid võimaliku koormuse vähendamiseks reoveekogumisalal. Selleks sobib näiteks massibilansi koostamine, kus kaardistatakse kõige suuremad võimalikud koormusallikad, näiteks haiglad, hooldekodud. Kuna reoveepuhastis on vooluhulgad suuremad kui näiteks konkreetsete asutuste juures, siis sellest tulenevalt on investering reoveepuhastis ravimijääkide eemaldamiseks suurem. Tähelepanuväärne eelis eesvoolus saasteainete vähendamisel on reovee settes koormuse vähenemine, sest kõik tehnoloogilised lahendused, mis on praegu reoveepuhastis kasutusel, eemaldavad ravimijääke väljavoolust.

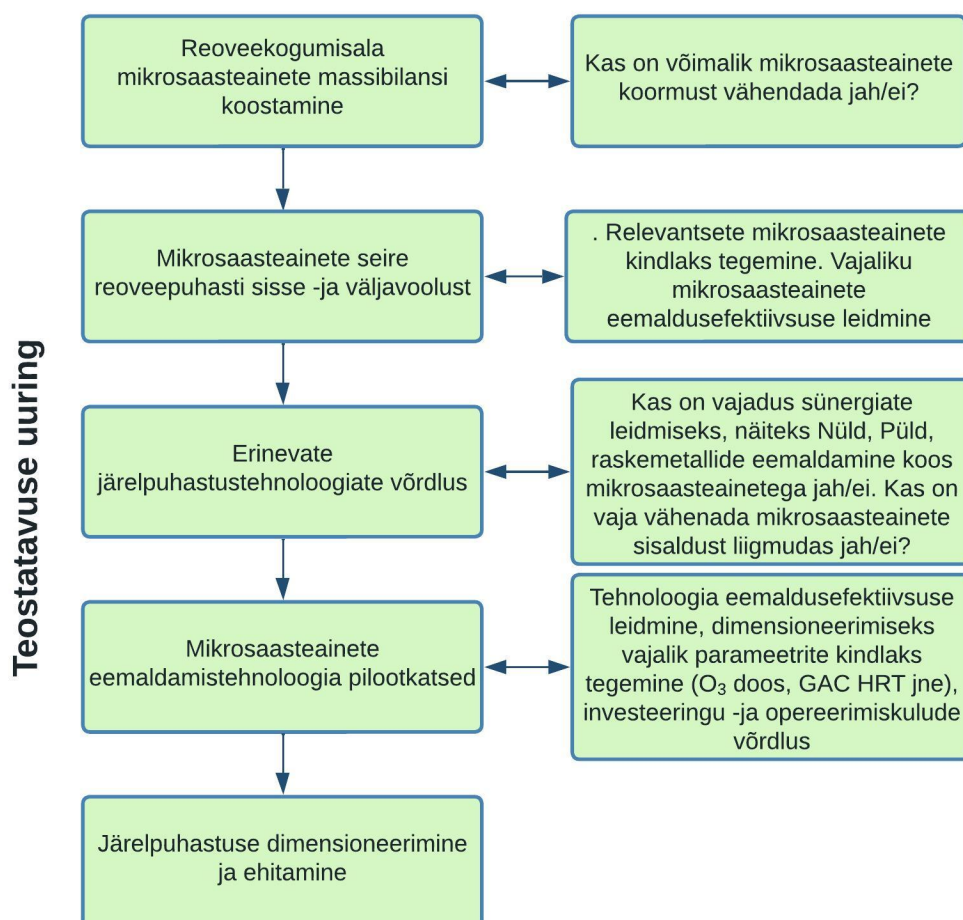
Peale eesvoolu analüüsi tuleb seirata reoveepuhasti sisse- ja väljavoolu. See on oluline, et fikseerida hetkeolukord ning leida seeläbi vajalik mikrosaasteainete eemaldusefektiivsus. Järelpuhastuse rajamiseks tehnoloogia planeerimisel kehtib põhimõte, et mida rohkem on meil algandmeid, seda täpsemalt saame seda kavandada. Kui varasemad mikrosaasteainete mõõtmised puuduvad, tuleks lähtuda järgmistest põhimõtetest:

- alla 50 000 ie reostuskoormusega reoveepuhasti puhul teha minimaalselt 2 proovivõtu kampaaniat;
- üle 50 000 ie reostuskoormusega reoveepuhasti korral teha minimaalselt 3 proovivõtu kampaaniat.

(Proovivõtukampaania periood on minimaalselt 1 nädal ehk kokku võetakse 7*24 h keskmistatud proovi)

Proovivõtukampaania ajal on oluline, et reoveepuhasti võõrvee sisaldus oleks võimalikult väike ehk tegemist on kuivailma vooluhulgaga. Järelpuhastuse dimensioneerimisel on peamine leida suurimad mikrosaasteainete kontsentratsioonid. Lisaks on planeerimisel vaja kindlaks teha kavandatav

järepuhastuse hüdrauliline jõudlus. Mikroaasteainete eemaldustehnoloogiat ei ole majanduslikult põhjendatud rajada maksimaalse reoveepuhasti vooluhulga järgi, vaid lähtuda tuleks kuivailma vooluhulgast.



Joonis 2. Järepuhastuse kavandamise soovituslik teostatavuse uuringu struktuur

Peale seiret tuleks formuleerida planeeritava järepuhastuse eesmärgid ehk vastata järgmistele küsimustele:

- Mis ravimijääke soovitakse eemaldada (sellest oleneb vajalik tehnoloogiline lahendus)?
- Kui suur on vajalik puhastusefektiivsus (mõjutab nii tehnoloogia valikut kui ka selle dimensioneerimist)?
- Mis hüdrauliliste tingimuste juures peab järepuhastus need puhastusefektiivsused saavutama (maksimaalse, keskmise, kuivailma vooluhulga juures vm)?
- Mis on võimalikud takistused lahenduse kasutamiseks (bromiid, tihti järelsetitist mudaväljakanne jne)?

- Kas on vajalik eemaldada täiendavalt näiteks fosforit või nitraati ehk võimalikud sünergiaid eri saasteainete eemaldamisel?
- Kas eemaldus peab igal ajahetkel vastama planeeritud efektiivsusele või hinnatakse tehnoloogia toimimist aasta keskmiste tulemuste põhjal?

Kui eelnevalt välja toodud küsimustele on vastused leitud, saab edasi minna järgmise etapiga, kus analüüsitakse mitmeid praegu kasutatavaid mikrosasteainete puhastustehnoloogiaid. Eestis on kindlasti oluline leida tehnoloogia, mis vähendab heitveest fosfori koormust ning teatud juhtudel raskmetallide sisaldust.

Tehnoloogilised lahendused, mida tänapäeval mikrosasteainete eemaldamiseks kasutatakse, pärinevad suuresti joogivee töötlemisest ning on juba pikemat aega kasutusel näiteks tööstusreovee puhastuses:

- adsorptsioon aktiivsöe abil, sh GAC (granuleeritud aktiivsüsi) ja PAC (pulbriline aktiivsüsi);
- täiustatud või süvaoksüdatsioon (*advanced oxidation*) näiteks osooni või vesinikperoksiidiga;
- membraanfiltratsioon (nanofiltratsioon ja membraanfiltratsioon).

Teatud juhtudel kasutatakse ka nende lahenduse kombinatsioone, kus reovett eelnevalt osoneeritakse, et muuta oksüdeerimisega raskesti adsorbeeritavad ühendid aktiivsöe abil adsorbeeritavateks. Praegu ei ole mikrosasteainete eemaldamiseks standardset tehnoloogilist lahendust, mistõttu tuleb see leida igale reoveepuhastile individuaalselt.

Mikrosasteainete seire

Mikrosasteainete proovivõtul tuleb arvestada, et nende sisaldused on väiksed, mistõttu erineb see tavapärastest standarditud meetodikatest. Praegu puuduvad standardsed meetodid mikrosasteainete proovivõtuks, kuid teadlased on selle teemaga juba pikemat aega tegelenud, mistõttu on teada kõige tähtsamad põhimõtted.

Reoveepuhasti mikrosasteainete koormuse ja puhastusefektiivsuse hindamiseks tuleks eelistada sissevoolu proovina mehaaniliselt puhastatud reovett. See vähendab võõraste osakaalu, mis analüüsimise käigus nagunii filtreeritakse. Väljavoolu proov võetakse ilma järelpuhastuseta reoveepuhastist peale järelsetitit või annuspuhasti puhul väljavoolust. Järelpuhastuse korral võetakse proove nii peale järelsetitit kui ka peale järelpuhastust.

Proovivõtt mõjutab otseselt analüüsi tulemusi ehk võimalike mikrosasteainete sisaldusi. Tulemused olenevad esmalt proovivõtu liigist, kas tegemist on punktprooviga või keskmistatud prooviga, mis võib omakorda olla ajas või vooluhulgast olenevalt keskmistatud. Eelistada tuleks 24 h keskmistatud proovi, mitte punktproovi, teatud juhtudel kasutatakse ka 48 h või 72 h keskmistatud proove, mis kogutakse 24 h kaupa. Samuti mõjutavad tulemusi kasutatud proovivõtuvahendid. Osa mikrosasteaineid võivad adsorbeeruda automaatsete proovivõtuseadmete anumatele, torudele, tihenditele ning sealt kontsentreeritult uuesti vabaneda. Seetõttu tuleb tavapärasest suurematesse tulemustesse suhtuda kriitiliselt. Samuti erinevad mikrosasteainete sisaldused olenevalt aastaajast. Näiteks talvisel ajal

kasutatakse rohkem antibiootikume kui suvel. Kuna osa mikrosaasteaineid on bioloogiliselt lagundatavad, tuleb nende sisalduse vähenemist proovis vältida sellega, et proovi pudel täidetakse liigse aereerimise ärahoidmiseks täielikult. Proov tuleb paigutada kohe külma ca 4 °C juurde.

Piloteerimine

Sobiliku tehnoloogilise lahenduse leidmiseks tuleb läbi viia piloteerimine. Piloteerimine võib olla labori mõõtmistes, kuid soovituslik on siiski teha pooltööstuslik pikemaajaline katse, kus enne lõplikku järelpuhastuse projekteerimist hinnatakse valitud tehnoloogia sobilikkust minimaalselt 3 kuu jooksul. Selle perioodi käigus on võimalik proovida erinevaid opereerimisparameetreid ning leida just antud asukohas kõige optimaalsemad režiimid. Piloteerimine võib tunduda küll suure kuluna, kuid samas aitab see vähendada võimalikke valeinvesteeringuid või valesti dimensioneeritud puhastusprotsessi, mis lõppkokkuvõttes oleks tunduvalt kallim. Piloteerimisel on soovituslik võtta proove vähemalt 2–3 korda nädalas 24 h keskmistatud proovidenä. Kui muudetakse opereerimisrežiime, siis tuleb meeles pidada, et muutust puhastusefektiivsuses ei pruugi kohe näha, vaid selleks võib kuluda mitu päeva või olenevalt protsessist ka mitu nädalat.

Peale piloteerimist saab sealt saadud väärtuslike teadmiste abil alustada tegeliku järelpuhastusprotsessi projekteerimist. Reoveepuhastusprotsesside kavandamisel tuleks alati arvestada võimaliku hüdraulilise koormuse vähenemise või suurenemisega, mistõttu on mõistlik planeerida protsesse moodulite kaupa. Kui me soovime näiteks alustada 50 000 m³/d reovee järelpuhastust, siis rajame vähemalt kaks puhastusliini. Vajadusel saame ühe sulgeda, et seda hooldada või koormuse vähenemise tõttu üldse tööst välja hoida. Ühtlasi jätame planeeringus ruumi võimalikuks laienduseks ehk kolmanda puhastusliini rajamiseks, kui hüdrauliline koormus peaks suurenema.

Järelpuhastuse tehnoloogiad mikrosaasteainete eemaldamiseks

Nii osoneerimise kui ka aktiivsöe adsorptsiooniga on võimalik enamikul juhtudel mikrosaasteaineid edukalt eemaldada üle 80%. Kuid täpne eemaldusefektiivsus tuleb siiski kindlaks määrata pilootkatsetustega. Näiteks on osoneerimise puhul leitud, et see vähendab mikrosaasteainete sisaldust keskmiselt 50–65%, kuid teatud eemaldus saavutatakse ka tavapärase bioloogilisega puhastusega, mistõttu on summaarne keskmine eeldatav eemaldusaste 80–90% juures, kui kasutatakse osooni doosi 0,4–0,7 mgO₃/mgDOC. Osooni doos oleneb lisaks DOC-i sisaldusele näiteks NO₂⁻ sisaldusest, mis oksüdeeritakse NO₃⁻-ks. Aktiivsöeprotsessi dimensioneerimise indikaatorina kasutatakse samuti DOC-i, et hinnata vajalikku adsorbendi doosi või kogust. Tabelis 1 on välja toodud osoneerimise ja aktiivsöe adsorptsiooni efektiivsus ravimijääkide eemaldamiseks. Suur osa nendest on hästi oksüdeeritavad ja adsorbeeritavad, kuid kuna me ei tea, mis on selle protsessi lõpp-produkt, siis peab osoneerimisele järgnema näiteks bioloogiline puhastus või adsorptsioon.

Tabel 1. Osoneerimise ja aktiivsöe efektiivsus mikrosaasteainete eemaldamisel

Mikrosaasteaine	Osoon	Aktiivsüsi
Karbamasepiin	väga hea – hea (>70 %)	
Klaritromütsiin		
Diklofenak		
Hüdroksüklorokviin		
Metoprolool		
Venlafaksiin		
Tramadool		
Bensotriasool	halb – keskmine 30–70 %	hea – väga hea >70 %
Irbesartaan		
Kandesartaan	hea – väga hea >70 %	halb – keskmine 30–70 %
Olmesartaan		
Sulfametoksasool		
Valsartaan	halb – keskmine 30–70 %	
Valsartaanhape		

Adsorptsiooni rakendamine heitvee järeltöötlusel

Adsorptsiooniprotsess aktiivsöega on üks tähtsamaid meetodeid reo- ja joogiveest saasteainete ja mikrosaasteainete, nagu raskmetallide ja ravimijääkide eemaldamiseks. Samuti on see levinud bioloogiliselt raskesti eemaldatava keemilise hapnikutarviduse (KHT) eraldamiseks. Varasemad kogemused on näidanud, et adsorptsiooni iseloomustavad väikesed opereerimiskulud ning universaalsus, mistõttu on see üks parimaid võimalikke tulevikulahendusi reoveepuhastitest mikrosaasteainete eemaldamiseks, sest tehnoloogia tagab suure puhastusefektiivsuse.

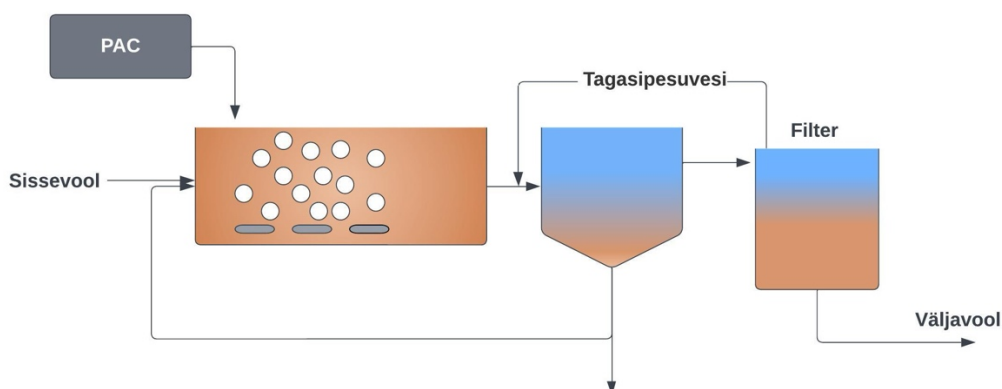
Aktiivsüsi on üks levinumatest adsorbentidest, mida on töödeldud nii, et muuta materjal võimalikult poorseks. See saavutatakse hapnikuvabas keskkonnas materjali kuumutamiseega 1000 °C-ni, selle käigus poorides olev orgaaniline aine osaliselt laguneb ja lendub ning hiljem puhastatakse poorid veeauruga. Aktiivsütt toodetakse enamasti biomassist, nagu puidust, kookosekoortest, pruunsöest või kivisöest, kuid teadlased otsivad üha uusi materjale, millest odavalt ja efektiivselt head adsorbenti toota. Aktiivsöe allikana on uuritud muu hulgas ka orgaanilisi jäätmeid ja reoveepuhastusjaamade liigmuda. Aktiivsöe head adsorbeerivad omadused tulenevad selle suurest eripindalast, mis võib olla isegi 500–1500 m²/g. Kuigi aktiivsöega adsorptsioon on füüsikaline protsess ja keemiliste sidemete tekke asemel hoiavad saasteainete molekulid adsorbendis kinni nõrgemad vastasmõjud, on siiski nende summaarne jõud väga tugev. Kasutusel on põhiliselt kahte tüüpi aktiivsütt: pulbriline aktiivsüsi (PAC) ja granuleeritud aktiivsüsi (GAC). PAC-i toodetakse enamasti GAC-i jahvatamise abil ning seda iseloomustab suurem eripindala kui GAC-i puhul. Kuna 1 kg aktiivsöe tootmiseks kulub 2–5 kg algmaterjali, tuleks eelistada taastuvatest materjalidest, nagu puidust ja kookosekoortest toodetud aktiivsütt.

PAC-i puhul on tegemist peenpulbrilise aktiivsöega, mida teatud juhtudel kasutatakse samuti ohtlike ainete eemaldamiseks. PAC-i osakeste suurus on enamasti 0,005–0,1 mm, mistõttu on selle eripindala

suurem kui GAC-i puhul ehk PAC on enamiku ainete adsorbeerimiseks efektiivsem kui suuremate osakestena kasutatav GAC. GAC-i osakeste suurus on enamasti 0,5–2,5 mm.

Mikrosaaasteainete eemaldamine pulbrilise aktiivsöega

Kahjuks puuduvad kindlad dimensioneerimise alused, kui soovitakse PAC-i doseerida otse bioreaktoris, kuid senine kogemus on näidanud, et vajalik doos mikrosaaasteainete eemaldamiseks jääb vahemikku 10–30 mg/l.



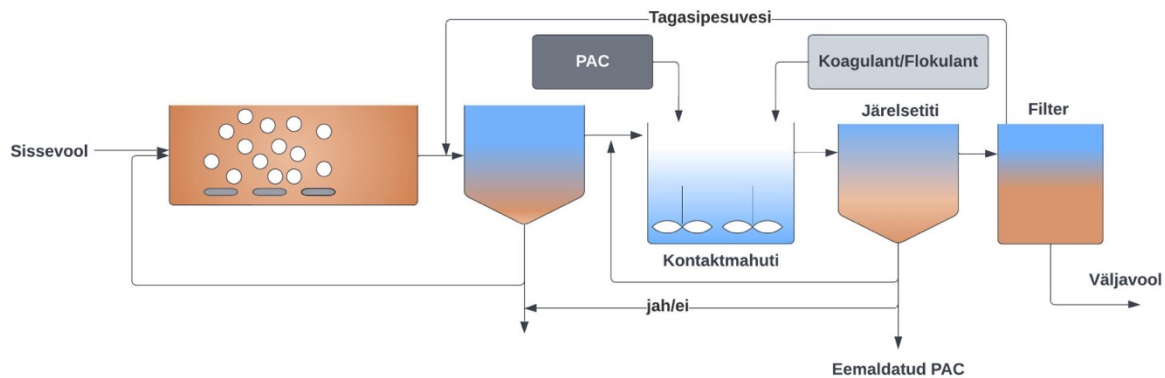
Joonis 3. Pulbrilise aktiivsöe doseerimine bioreaktoris

Kõige efektiivsem viis PAC-i doseerida on teha seda peale puhastusprotsessi (vt joonis 4). Sellega on tagatud, et bioloogiliselt lagundatav orgaaniline aine on suures osas eemaldatud ning adsorptsioonil on mikrosaaasteainetega konkureerivaid aineid järele jäänud minimaalses koguses.

Kontaktreaktoris tagatakse PAC-le piisav kontaktaeg ning reaktori lõppu doseeritakse koagulanti, et suurem osa sellest setitis eemaldada. Kui liigmuda hiljem põletatakse, võib PAC-i juhtida tagasi puhastusprotsessi (nii setitist kui ka filtrist), kus see eemaldatakse koos liigmudaga. Liigmuda taaskasutamise korral tuleks eemaldatud PAC-i töödelda eraldi, et vähendada mikrosaaasteainete sisaldust mudas. Järelfiltratsiooni kasutamine on vajalik, et eemaldada kogu heljum, sest see sisaldab mikrosaaasteainetega PAC-i.

Dimensioneerimisel tuleks lähtuda järgmistest põhimõtetest:

- mikrosaaasteainete eemaldamiseks >80% peaks PAC-i doos olema 10–25 mg/l, olenevalt DOC-i kontsentratsioonist 1–3 mgPAC/mgDOC;
- minimaalne viibeaeg kontaktreaktoris on 30–60 min, samuti tagatakse setiti ja kontaktreaktori vaheline tsirkulatsioon, sest PAC-i kogu adsorptsioonivõimekuse ammendumiseks kulub üle 24 h;
- peale kontaktreaktorit oleva järelsetiti parameetrid on järgmised: pinnakoormus <2 m/h, viibeaeg minimaalselt 2 h.

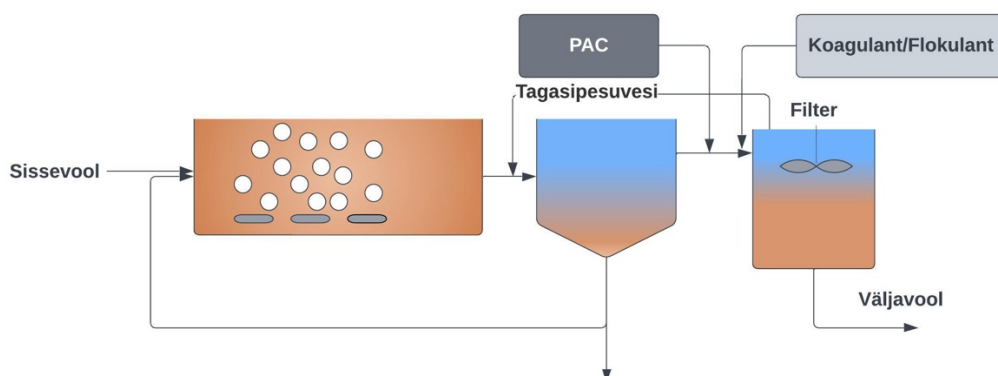


Joonis 4. Pulbrilise aktiivsöe doseerimine peale settimisfaasi

Näiteks võib tuua töötlusskeemi, kus PAC-i doseeritakse peale järelsetitit (vt joonis 5), kuid protsessil puudub kontaktreaktor ning see on kombineeritud filtriga. Selle tulemusena jõuavad PAC-i osakesed filtrimaterjali (näiteks liiva) sügavale sisse, moodustades nii-öelda aktiivsöe-liivafiltri kombineeritud süsteemi. Lisaks doseeritakse koos PAC-ga koagulanti, et põhjustada suuremate PAC-i osakeste moodustumist, vastasel juhul läbiks PAC märgatavas koguses filtri. Filtri ülemisse osasse luuakse kontaktreaktor, kus koagulant ja PAC reageerivad ning samal ajal toimub mikrosaasteainete adsorptsioon.

Seniste kogemuste põhjal peaks antud lahenduse dimensioneerimisel lähtuma järgmistest põhimõtetest:

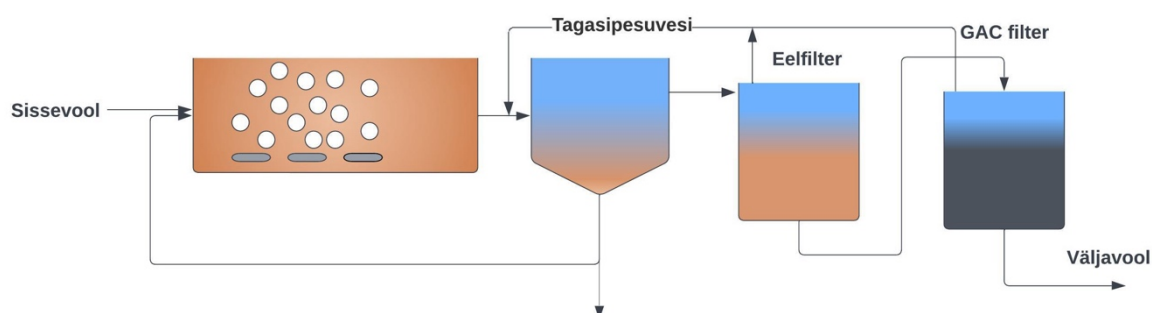
- viibeaeg filtri ülemises osas (n-ö flokulatsioonikambris) on 14–30 min, kogu filtri viibeaeg 30–50 min;
- maksimaalne filtratsiooni kiirus on 14 m/h;
- PAC-i doos on 5–20 mg/l, olenevalt soovitud puhastusefektiivsusest (vähemalt 10 mg/l PAC-i, kui soovitakse mikrosaasteainete eemaldust üle 80 %).



Joonis 5. Pulbrilise aktiivsöe doseerimine enne järelpuhastuse filtrit

Mikroaasteainete eemaldamine granuleeritud aktiivsöega

Granuleeritud aktiivsöe filtreid (GAC-filtrid) on kõige rohkem kasutatud mikroaasteainete eemaldamiseks. Vastupidiselt PAC-le ei ole vaja lahendada eraldi adsorbendi eraldamise küsimust. Põhiliselt tuntakse kahte tüüpi GAC-filtreid: surve- ja vabapinnalised filtrid. Aktiivsöefiltreid on juba pikalt kasutatud joogiveekäitluses ja tööstuses eelpuhastusena. Joonisel 6 on välja toodud lihtsustatud tehnoloogiline skeem GAC-filtri integreerimiseks. Enamikul juhtudel on soovituslik rajada enne adsorptsiooni täiendav filtratsiooni aste, et eemaldada reovees sisalduv heljum või vähendada seda. Teatud juhtudel on võimalik seda protsessi kombineerida ühes filtris, kus heljum eemaldatakse erinevate filtermaterjalide kihtidega. Siinkohal tuleb erilist tähelepanu pöörata just filtri dimensioneerimisele, kuna erinevate materjalide kasutamisel on äärmiselt keeruline tagada korrektne tagasipesu vee ja õhuga ilma, et toimuks kergemate filtermaterjalide väljapesu.



Joonis 6. Järeldupuhastus mikroaasteainete eemaldamiseks granuleeritud aktiivsöefiltri abil

GAC-i kasutamisel tuleb lisaks arvestada, et selle suurest eripinnast tingituna moodustub sinna biokile (biofilm). Selle tõttu suureneb nii lahustunud mikroaasteainete bioloogiline lagundamine kui ka lahustumatute osakeste adsorptsioon. Asjakohast protsessi nimetatakse sageli ingliskeelse lühendiga BAC (*biological activated carbon filtration*). Teatud juhtudel arvatakse, et selline bioloogiline aktiivsus aitab GAC-i poore vähemalt osaliselt regenereerida, sest mikroorganismid lagundavad järjest sinna akumulunud orgaanilised ained tingimusel, et tagasipesu toimub õhu ja veega, tagades aeroobseteks protsessideks piisava hapniku olemasolu. Samas, liiga intensiivse bioloogilise kasvu tõttu võib ka kogu adsorptsiooni võimekus järsult väheneda, kuna mikroorganismid ummistavad aktiivsöe poore.

Raskesti lagundatava orgaanilise aine eemaldamiseks kombineeritakse GAC-protsessi ka tihti osoneerimisega. See on oluline, kuna osoneerimise käigus võivad tekkida erinevate orgaaniliste ainete, sh mikroaasteainete lagundamise vaheühendid, mis võivad teatud olukordades olla isegi ohtlikumad kui algne aine. Samas ei pruugi algne aine olla eelnevalt adsorbeeritav, osoneerimise käigus see lagundatakse väiksemateks fragmentideks, mida on võimalik näiteks GAC-filtri abil eemaldada. Samuti toimub aktiivsöe ja osoneerimise kombinatsioonil teistsugune protsess, milles saasteained või mikroaasteained adsorbeeruvad aktiivsöe pinnale, kus neid lagundavad osoon ja selle poolt toodetud võimsamad oksüdeerijad. Selliselt aktiivsöe pind regenereerub edasiseks saasteainete adsorptsiooniks.

GAC-filtri dimensioneerimisel tuleks lähtuda järgmistest põhimõtetest:

- viibeaeg GAC filtris üle 20 min;
- filtreerimiskiirus 4–7 m/h;
- filtermaterjali kõrgus 1,5–3 m, kogu filtri kõrgus peab jätma ruumi ka tagasipesu ajal filtri paisumiseks 20–30%;
- GAC-i sobilik fraktsioon oleneb heljumi sisaldusest, mida rohkem on heljunit filtri sissevoolus, seda suurem peaks olema GAC-i fraktsioon;
- pesudüüsid tuleks valida sellise suurusega, et GAC neid ei ummistaks.

Sobilikud GAC-i fraktsioonid, olenevalt heljumi sisaldusest filtri sissevoolus:

- GAC 1,2–2,4 mm heljum >10 mg/l;
- GAC 0,8–2 mm heljum 5–10 mg/l;
- GAC 0,6–2,4 mm heljum < 5 mg/l.

Osoneerimise rakendamine heitvee järeltöötlemisel

Osoneerimine on väga levinud veetöötlemise tehnoloogia, mida kasutatakse juba pikka aega joogiveekäitluses vee omaduste parandamiseks. Põhiliselt eemaldatakse selle abil orgaanilisi aineid, mis põhjustavad vee maitset ja lõhna, samuti hävitatakse vees sisalduvaid mikroorganisme. Ühtlasi on osoneerimisel oluline koht reovee, põhiliselt tööstusreovee puhastuse eeltöötlemisel, kus raskesti lagundatav KHT oksüdeeritakse bioloogiliselt lagundatavaks.

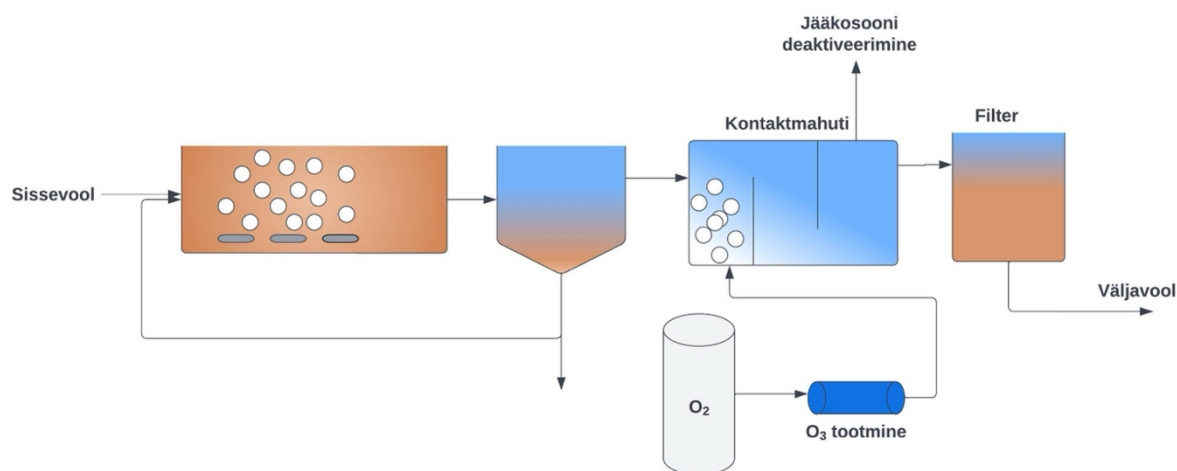
Osoneerimisel on tähelepanuväärne roll süvapuhasuses, kus seda rakendatakse nii bioloogiliselt raskesti lagundatava orgaanilise aine eemaldamiseks (sõltuvalt rakendatavast doosist kuni täieliku mineraliseerumiseni) kui ka ravimijääkide oksüdeerimiseks vähemohtlikeks ja bioloogiliselt lagundatavateks ühenditeks. Osooni kulu või doosi mõjutavad mitmed reovees sisalduvad lisandid ja saasteained, nagu:

- lahustunud orgaaniline süsinik (DOC) – näitab üldist lahustunud orgaaniliste ainete sisaldust, sh ravimijääke, mis küll moodustavad reovee korral DOC-ist väga väikese osa. Osoneerimise käigus lagundatakse orgaanilised ained koos ravimijääkidega. Seega, mida kõrgem on DOC-i väärtus, seda rohkem kulub osooni ravimijääkide eemaldamiseks;
- keemiline hapnikutarvidus (hapnikutarve) (KHT) – näitab hapniku kogust, mis tarbitakse orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete keemiliseks oksüdeerimiseks. Osoneerimine vähendab KHT-d 12–17%; kui osoneerimisele järgneb bioloogiline puhastus, saab seda langetada isegi 20–40%;
- nitrit-ioon (NO_2^-) – osoneerimise käigus oksüdeeritakse nitrit-ioone NO_2^- nitraat-ioonideks NO_3^- ning see tarbib ca 3,43 $\text{mgO}_3/\text{mg NO}_2^-$;

- heljum ehk hõljuvained (H.a) – kõrge heljumi sisalduse korral on vajalik suurem osooni doos, sest seeläbi suureneb ka orgaanilise aine sisaldus;
- bromiid-ioon (Br^-) – bromiidi oksüdeerimisel osoneerimise käigus tekib bromaat-ioon (BrO_3^-), mis on keskkonnale ja inimesele veel ohtlikum kui ravimijäägid. Seetõttu on vajalik enne osoneerimise tehnoloogia valikut analüüsida bromiidi sisaldusi, eriti rannikuäärsetes asulates. Kui bromiidi sisaldus on üle 0,15 mg/l, ei tohiks osoneerimist kasutada juhul, kui vajalik osooni doos on suurem kui 0,7 mg/mgDOC kohta. Kui bromiidi sisaldus on reoveepuhasti väljavoolus kõrgem kui 0,15 mg/l, tuleb pilootkatsetuste abil kindlaks teha, kui suur on bromiidi teke, ning hinnata selle võimalikku mõju suublale.

Väga levinud on osooni tootmine veeldatud hapnikust (LOX), mida suunatakse osooni generaatorisse. Seal tekkinud O_3 suunatakse omakorda töödeldava veega kontaktreaktorisse, kus see lagundab orgaanilised ained. Kuna jääkosooni on keskkonnale ja inimestele ohtlik, tuleb see kokku koguda ning hapnikuks lagundada, kas termiliselt või termokatalüütiliselt. Üldjuhul ei ole otstarbekas osoneerida kuni saasteainete täieliku mineraliseerumiseni, piisav on lagundada neid osaliselt, vähendades nende toksilisust ja suurendades biolagundatavust. Selliselt tekkinud vaheühendite eemaldamiseks veest peaks osoneerimisele järgnema alati filtratsiooni aste, kuna pidevalt töötavad mahufiltrid muutuvad aegamööda mikroorganismide kasvu tõttu biofiltriteks. Näiteks liivafiltrisse moodustuv biokile ja seal olevad mikroorganismid on paljudel juhtudel võimelised osoneerimisel tekkinud mittetoksilisi vaheühendeid edukalt siduma ja lagundama. Kõige ohutum kombinatsioon oleks osoneerimine ja aktiivsöefilter, mis suudab adsorbeerida ka lagundamata algseid saasteaineid ja nende lagundamise võimalikke toksilisi vaheprodukte, mille lagundamisega biokile mikroorganismid ei tuleks toime.

Olemas on ka osoonigeneraatoreid, mis toodavad O_3 õhust. Kuid siinkohal tuleb arvestada suurema elektrikuluga: osooni tootmiseks LOX-st kulub 8–10 kWh/kg ning õhust 12–18 kWh/kg. Lisaks tuleb õhku eeltöödelda – kuivatada ning puhastada. Väikepuhastites ja juhul, kui ettevõtte ei soovi rangemate tööohutusnõuete tõttu LOX-i kasutada, on õhust osooni tootmine siiski hea lihtne tehnoloogiline lahendus. Samuti puudub sõltuvus puhta hapniku tarnetest. Omaette küsimus on mõlema protsessi keskkonnamajalajäljes.



Joonis 7. Mikrosasteainete eemaldamine osooniga

Osoneerimise etapi rajamisel tuleb lahendada laias laastus järgmised tehnoloogilised küsimused:

- kas osooni toodetakse LOX-st või õhust;
- kuidas ja kuhu osooni doseeritakse;
- kui suur peab olema kontaktreaktori maht;
- millise jõudlusega osoonilagundajat on vaja;
- kuidas eemaldatakse osoneerimise vaheühendid.

Kuna osoneerimise käigus tekivad vaheühendid ning raskesti lagundatav orgaaniline aine võib muutuda suures osas kergesti bioloogiliselt lagundatavaks, tõuseb osoneerimise tulemusena ka biokeemiline hapnikutarvidus ehk BHT (isegi kuni 100%). Seetõttu on vajalik osoneerimise järel paigaldada bioloogiline filter, näiteks liivafilter, parimal juhul aktiivsöefilter, mis töötab BAC-na (*biological activated carbon filter*).

Protsessi dimensioneerimisel tuleks lähtuda järgmistest põhimõtetest:

- pilootkatsetuste abil tehakse kindlaks vajalik osooni doos, mis jääb mikrosaasteainete eemaldamisel enamasti vahemikku 0,3–0,9 mgO₃/mgDOC;
- valitakse vesijahutusega osoonigeneraator, mille vajalik tootlikkus leitakse samuti pilootkatsetuste abil. Praktikas on võimalik toota hapnikust maksimaalselt 150–190 g/m³ ja õhust 30–60 g/m³ osooni;
- osooni doosi juhtimine on automatiseeritud;
- kui osooni toodetakse veeldatud hapnikust, valitakse viimase hoiustamiseks sobilik mahuti (sh ohutuse kaalutlustel), mahuti suurusest oleneb vajalik tarne vahemik, mistõttu on esmalt vaja teada vajaliku osoonigeneraatori andmeid;
- planeeritakse kontaktreaktor, kus viibeaeg on 15–30 min, osooni doseerimisdifuuserite valikul arvestatakse kontaktreaktori sügavusega. Kõige levinumad on keraamilised difuuserid. Osooni on võimalik doseerida ka enne kontaktreaktorit injektori abil, millele järgneb staatiline segur;
- valitakse termiline või termokatalüütiline jääkosooni hävitaja, olenevalt osooni doosist ja planeeritud ventilatsioonist;
- osoon on keskkonnale ja inimestele ohtlik, mistõttu järgitakse selle kasutamisel kõiki kehtivaid keskkonna- ja tööohutusnõudeid.

Ravimijääkide ja muude orgaaniliste ainete eemaldamiseks vajaliku osooni doosi leidmisel arvestatakse DOC-i ja NO₂⁻ sisaldust. Üks võimalik lähenemisviis on järgmine (CWPharma):

$$D_{dim} = (D_{DOC} \times C_{DOC} + 3,43 \times C_{Nitrit}), \quad (31)$$

kus D_{dim} on vajalik osooni doos mgO₃/l;

D_{DOC} - DOC-i spetsiifiline osooni doos mg/l, tüüpiline 0,3-0,9 mgO₃/mgDOC kohta;

C_{DOC} - DOC-i sisaldus mg/l;

C_{Nitrit} - nitriti kontsentratsioon mg/l.

Projekti uuritud reoveepuhastite järelpuhastuse analüüs

Antud projekti raames seirati 10 Eesti reoveepuhasti väljavoolusid, et võrrelda neile sobilikke järelpuhastuse tehnoloogiaid. Kokku võeti aastatel 2022-2023 igast puhastist proovid kahel korral ning määrati järelpuhastuse kavandamiseks kõige olulisemad parameetrid. Tegemist on alusuuringuga, mis ei sobi järelpuhastuse dimensioneerimiseks, vaid annab esialgse hinnangu järelpuhastustehnoloogiate kavandamise ning opereerimiskulude leidmise kohta. Sobilikku tehnoloogilist lahendust tuleb kindlasti eelnevalt piloteerida.

Tabel 2. Uuringu raames analüüsitud saasteained ning nende olulisus järelpuhastuse kavandamisel

Määratud heitvee parameetrid	Nende olulisus järelpuhastuse kavandamisel
Orgaaniline aine: KHT, KHT _{filtreritud} , TOC, DOC	Orgaanilise aine sisaldus mõjutab vajalikku osooni doosi ja aktiivsöe kulu. Dimensioneerimisel kasutatakse põhiliselt DOC-i, kuid DOC ei ole reoveepuhastitel pidevas seires, mistõttu otsiti võimalikku korrealatsiooni KHT ja KHT _{filtreritud} -ga ning KHT ja DOC-ga. KHT _{filtreritud} näitab lahustunud orgaanilisi ja anorgaanilisi aineid, mida on võimalik keemilisel teel oksüdeerida. Seega, selle sisaldust on võimalik vähendada osoneerimise või adsorptsiooni abil.
Heljum (H.a)	Heljum mõjutab filtrite tööd, mida suurem on heljumi sisaldus vees, seda kiiremini kavandatavad filtrid ummistuvad.
Ammoonium (NH ₄ ⁺)	On olulise mõjuga võimaliku klooriga desinfitseerimise etapi kavandamisel. Kui ammooniumi sisaldus väljavoolus on kõrge, võivad klooriga tekkida ohtlikud ühendid. Seetõttu on kloreerimisel oluline efektiivne nitrifikatsioon.
Nitrit (NO ₂ ⁻)	Nitrit mõjutab märkimisväärselt vajalikku osooni doosi, sest see oksüdeeritakse nitraadiks. Seetõttu on osoneerimisel oluline efektiivne nitrifikatsioon.
Üldfosfor ja ortofosfaadid (Püld ja PO ₄ ³⁻)	Erinevate fosfori parameetrite määramine on oluline, et leida järelpuhastuse kavandamisel võimalikke sünergiaid ka fosfori täiendavaks eemaldamiseks.
Bromiid-ioon (Br ⁻)	Bromiid-iooni osoneerimisel tekib kantserogeenne bromaat, mistõttu on oluline enne osoneerimise kavandamist veenduda, et selle sisaldus ei ületaks 0,15 mg/l. Teatud juhtudel võib seda olla isegi vähem.

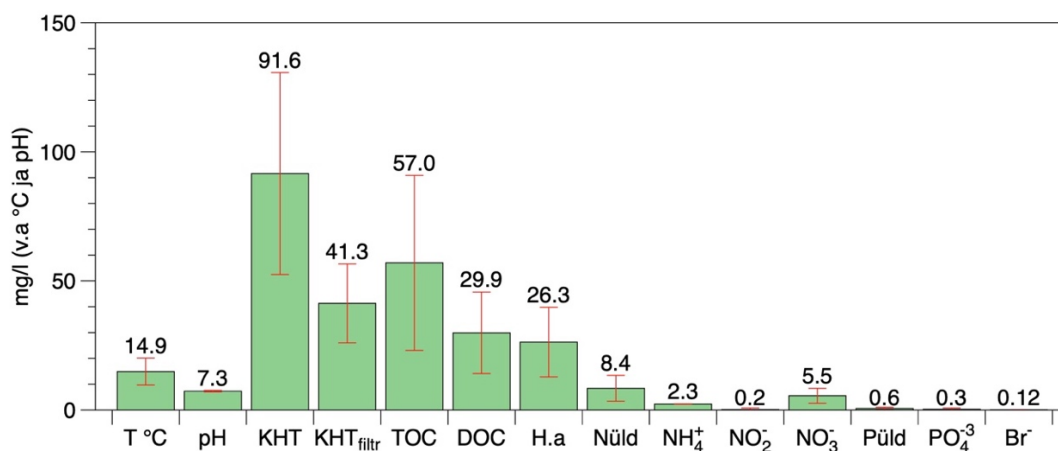
Joonisel 8 on esitatud reoveepuhastite väljavoolu seire tulemused. Kuna puhastitel on erinevad väljavoolu nõuded (üle 10 000 ja üle 100 000 ie), siis on varieeruvus parameetrite lõikes suhteliselt suur. Keskmine KHT_{filtreritud} sisaldus oli 41,3 mg/l (varieeruvus 15,3) ehk see osa orgaanilisest ainest, mis läbib praegu puhasti muutumatul kujul. DOC-i sisaldus oli 29,9 mg/l (varieeruvus 15,8 mg/l). Nagu eelnevalt välja toodud, on DOC mikrosasteainete eemaldustehnoloogia dimensioneerimise

põhiparameeter. Eesti reoveepuhastites ei ole DOC-i määramine levinud, mistõttu ei ole järelpuhastuse kavandamiseks põhjalikku pikaajalist seiret. Kuid esmaste hinnangute andmiseks leiti uuritud reoveepuhastites KHT $\leftrightarrow$ DOC ja KHT_{filtreeritud} $\leftrightarrow$ DOC omavahelisi empiirilisi seoseid:

$$\text{KHT} \times 0,33 = \text{DOC} \quad (32)$$

$$\text{KHT}_{\text{filtreeritud}} \times 0,67 = \text{DOC} \quad (33)$$

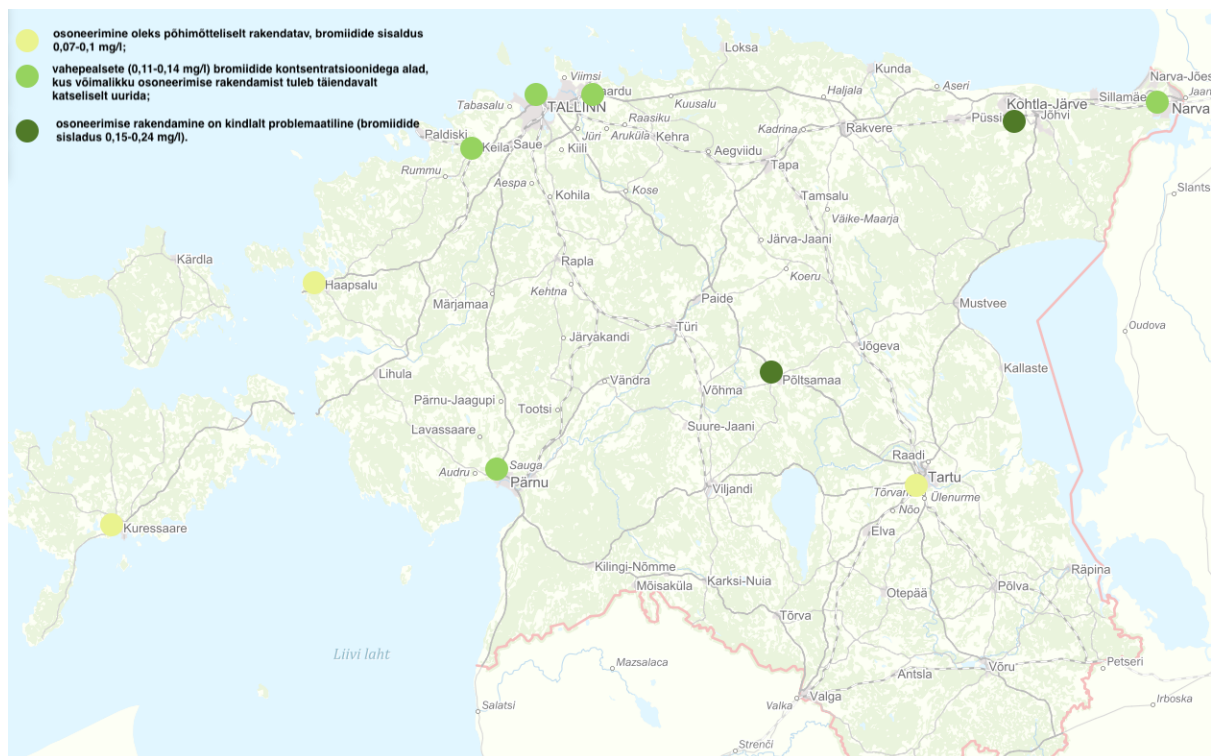
NO₂⁻ sisaldus oli keskmiselt 0,2 mg/l, mis suurendab vajalikku osooni doosi vastavalt võrrandile (31). PO₄³⁻ kontsentratsioon oli 0,3 mg/l ning varieeruvus 0,5, mis näitab, et järelpuhastuse kavandamisel on oluline arvestada fosforärrastuse ja mikrosasteainete eemaldustehnoloogia võimalike sünergiatega.



Joonis 8. Võimalike järelpuhastustehnoloogiate analüüsiks projekti raames uuritud reoveepuhastite väljavoolu seire tulemused.

Antud uuringu üks kõige oluliseima parameetri Br⁻ sisaldus oli keskmiselt 0,12 mg/l (min 0,07 mg/l, max 0,24 mg/l), mis näitab, et teatud reoveepuhastitel ei ole soovituslik osoneerimist kasutada või Br⁻ sisaldus on piiripealne, mistõttu tuleb võimalike bromaatide teket eelnevalt pilootkatsetega uurida. Uuring võimaldas kaardistada Eestis kolme tüüpi reoveepuhasteid:

- osoneerimist saab põhimõtteliselt rakendada, bromiidide sisaldus 0,07–0,1 mg/l (kaardil heleroheline);
- vahepealsete (0,11–0,14 mg/l) bromiidide kontsentratsioonidega alad, kus võimalikku osoneerimise rakendamist tuleb täiendavalt katseliselt uurida (kaardil roheline);
- osoneerimise rakendamine on kindlalt problemaatiline kõrge (0,15–0,24 mg/l) bromiidide sisalduse tõttu (20%), kusjuures tegemist ei ole alati Eesti põhjarannikuga (kaardil tumeroheline).



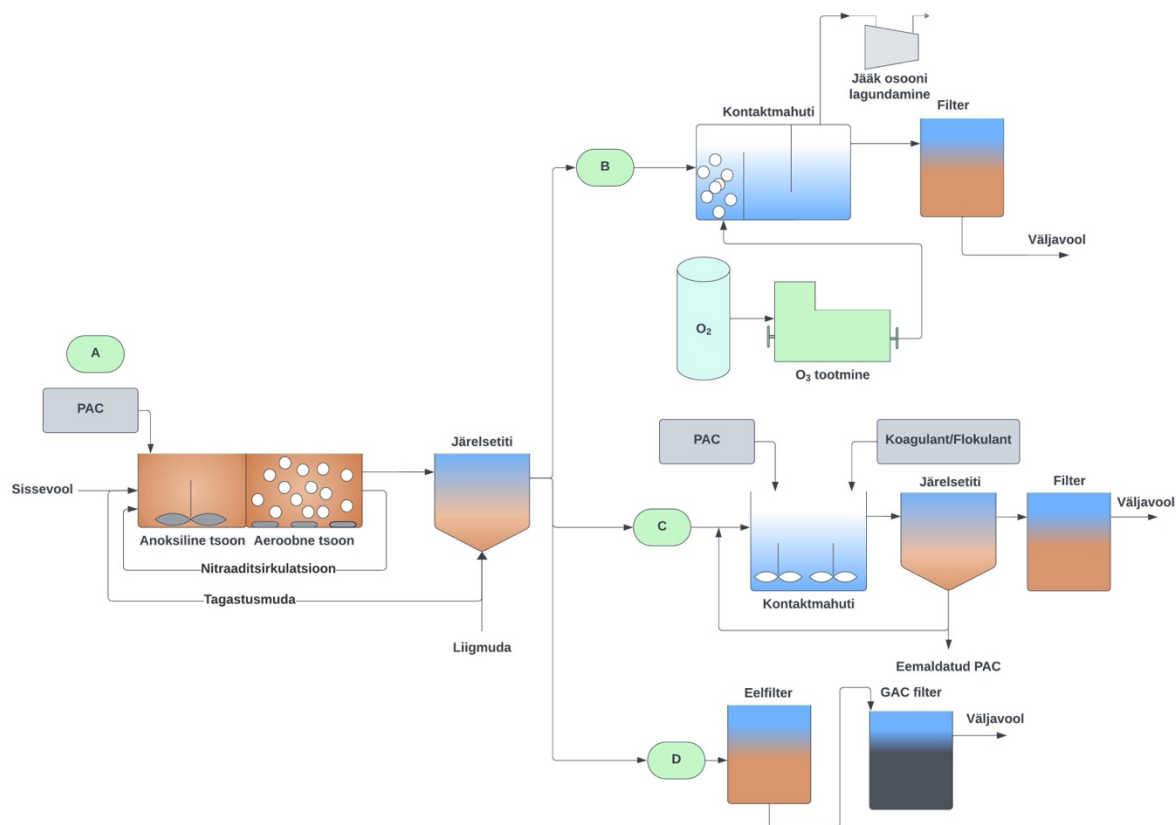
Joonis 9. Br⁻ sisaldused ning osoneerimisel võimalik bromaatide tekke oht

Uuritud reoveepuhastite järelpuhastuse tehnoloogilised lahendused

Projekti raames koostati iga uuritud reoveepuhasti kohta individuaalne lühiaruanne, mis sisaldab täpsemaid tehnoloogilisi arvutusi, järelpuhastuse opereerimiskulusid jne. Seega tuuakse siinkohal välja vaid kokkuvõtlikud järeldused ning soovitusel. Nagu varem kirjeldatud, on kõige perspektiivikamad lahendused mikrosaasteainete eemaldamiseks osoneerimine ja aktiivsõega adsorptsioon (PAC või GAC). Osoneerimine on pigem problemaatiline, sest on bromaadi ja muude vaheühendite tekke oht. Samas vähendab osoon raskesti lagundatava orgaanilise aine osakaalu ning desinfitseerib heitvee, jätmata kõrvalprodukte ja lisajäätmeid. Teiselt poolt, kuigi osoonimisel oksüdeeritakse raskmetalle nende maksimaalse oksüdatsiooniastmeni, raskmetalle selle abil otseselt ei eemaldata. Samuti on osoneerimise korral keerulisem leida võimalikke sünergiaid, näiteks fosfori järeksadestusega. Kuna Eestis soovime reoveesetete pigem taaskasutada, siis PAC-i doseerimine aktiivmudasse ei ole võimalik, vaid seda saab kasutada ainult järelpuhastusena. Samas on PAC-i eemaldamine keeruline ning eeldab mitme täiendava puhastusetapi rajamist, kuid see võimaldaks sünergiaid fosfori järeksadestuseks. Seega on kõige suurema potentsiaaliga GAC-filtrid, kus eemaldatakse suur osa mikrosaasteainetest, sh raskmetallid. Koos GAC-filtrite kavandamisega tuleks lahendada filtermaterjali regenereerimine, sest vajalikud adsorbendi kogused on suured.

Joonisel 10 on veel kord välja toodud võrreldavad tehnoloogilised skeemid. Nagu eespool kirjeldatud, ei ole lahendus A Eestis mõistlik, sest me pigem soovime reoveesetete taaskasutada, mitte põletada. Lahendus B koosneb samuti kontaktreaktorist, kuhu doseeritakse osooni. Jääkosoon eemaldatakse ja lagundatakse ning osoneeritud heitvesi läbib täiendava filtreerimisetapi, liivafiltri või biokilepuhasti, kus eemaldatakse tekkinud ohtlikud ühendid. Maailmas on ka lahendusi, kus osoneerimisele järgneb aktiivsõeprotsess. See võib osutuda vajalikuks, kui eemaldatav aine ei ole kohe adsorbeeritav, kuid

peale osoneerimist see lagundatakse väiksemateks ühenditeks, mis alluvad adsorptsiooniprotsessidele. Osoneerimise ja aktiivsöe kombineerimisel on siiski võimalik lagundada aktiivsöe pinnale kogunenud orgaanilisi saasteaineid, tagades sellega aktiivsöe pideva oime. Lahenduse C puhul doseeritakse PAC kontaktreaktorisse ning see eemaldatakse keemiliste-füüsikaliste meetodite abil. Lahendus D koosneb eelfiltrist, milleks on enamasti liivafilter ning GAC-filter.



Joonis 10. Erinevad tehnoloogilised lahendused mikrosaasteainete vähendamiseks

Tabelis 10 võrreldakse uuritud reoveepuhastitele dimensioneeritud järelpuhastuse tehnoloogiaid. Vajalik osooni doos jääb vahemikku 11,13 mgO₃/l kuni 37,5 mgO₃/l. Osooni saab toota nii õhust kui ka veeldatud hapnikust (LOX), kuid energiakulu arvestades on praegu kõige mõistlikum kasutada just LOX-i, kui selle tarne on võimalik või suurte koguste juures realistlik. Osoneerimisel arvestatakse üldjuhul kuivailma või keskmise vooluhulga juures viibeaajaga 20 min. Jääkosoon on vaja kokku koguda ning lagundada. Lisaks peab osoneerimisele järgnema bioloogiline puhastus või aktiivsöe adsorptsioon, kus eemaldatakse võimalikud ohtlikud vaheühendid. Bioloogiliseks puhastuseks sobib liivafilter, kuhu kasvab biokile, või biokilepuhasti.

PAC-i doosi juures arvestati heitvee DOC-i sisaldust, mistõttu võib see olla veelgi suurem, kui seda doseeritakse otse aktiivmudaprotsessi. Kuid Eestis puudub reoveesette põletamise võimalus, mistõttu seda lahendust edasi ei analüüsita. Vajalikud PAC-doosid järelpuhastuseks varieeruvad 46,5 mgPAC/l kuni 160,5 mgPAC/l. Kuna PAC tuleb transportida väljastpoolt Eestit, on oluline ka selle kulu aastas, mis jääb uuritud reoveepuhastitel vahemikku 85 m³/a kuni 11 863 m³/a. Samuti vajab lahendamist järelpuhastuse käigus eemaldatud PAC-i käitlemine. Antud tehnoloogilist skeemi on suhteliselt lihtne kombineerida fosfori järelsadestusega.

GAC-filtrid dimensioneeriti 1,5 aastaks, tegelik filtermaterjali vahetamise intervall selgub pilootkatsete käigus, kuid võib eeldada, et see varieerub reoveepuhastite lõikes palju. Vajalik viibeaeg arvestatakse sarnaselt osoneerimisega kuivailma või keskmise vooluhulga järgi ning see võiks olla ca 25 minutit. Vajalikud GAC-i kihi mahud jäid uuringus vahemikku 22 m³ kuni 2257 m³ ning need jaotuvad toimepidavuse tagamiseks kuni kuueks eraldiseisvaks filtriks. Kuigi GAC-filter on kõige universaalsem, selle abil saab eemaldada nii mikrosaasteained kui ka raskmetallid ning seda on suhteliselt lihtne kombineerida fosfori järeksadestusega, vajab siiski lahendamist GAC-i regeneerimine. Võttes aluseks uuritud reoveepuhastid, on vajalik regeneerimise jõudlus ca 2450 m³ aastas. Aktiivsöe regeneerimine ei ole pidevalt töötav lahendus, kuna iga regeneerimiskorraga puhastatakse ainult osa aktiivsöe pinnast. Seega tekib teatud ajal vajadus vahetada filtrite täidist ja kasutatud aktiivsütt ohtlike jäätmetena utiliseerida. Samuti vajab lahendamist regeneerimisel kasutatud pesuvee edasine töötlemine, kuna see sisaldab suuri aktiivsöe pinnalt eemaldatud saasteainete kontsentratsioone. Maailmas on olemas ka kohapeal regeneerimise tehnoloogiaid, kuid nende käigus vabanevad ohtlikud ühendid ning neid on vaja samuti eraldi käidelda.

Tabel 3. Uuritud reoveepuhastite järelpuhastustehnoloogiate põhiliste dimensioneerimise parameetrite võrdlus

Reoveepuhasti	Osoneerimine	PAC	GAC
Haapsalu	Vajalik osooni doos 12,6 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 0,8 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 66 430 kg aastas. Kontaktreaktori maht 19 m ³ .	Vajalik PAC doos 54 mgPAC/l, 2,9 kgPAC/h. PAC-i vajadus 26 tPAC/a ehk 85 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 23 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 11 m ² .
Keila	Vajalik osooni doos 11,13 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 0,9 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 81 208 kg aastas. Kontaktreaktori maht 25 m ³ .	Vajalik PAC-i doos 46,5 mgPAC/l, 3,5 kgPAC/h. PAC-i vajadus 31 tPAC/a ehk 102 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 31 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 15 m ² .
Kohtla-Järve	Vajalik osooni doos 16,4 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 12,9 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 11 128 924 kg aastas. Kontaktreaktori maht 237 m ³ .	Vajalik PAC-i doos 69 mgPAC/l, 48,9 kgPAC/h. PAC-i vajadus 428 tPAC/a ehk 1427 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 295 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 142 m ² .
Kuressaare	Vajalik osooni doos 25,6 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 4,4 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 383 697 kg aastas. Kontaktreaktori maht 52 m ³ .	Vajalik PAC-i doos 106,5 mgPAC/l, 16,4 kgPAC/h. PAC-i vajadus 144 tPAC/a ehk 479 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 64 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 31 m ² .
Narva	Vajalik osooni doos 26,1 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 18,7 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 1 638 444 kg aastas. Kontaktreaktori maht 216 m ³ .	Vajalik PAC-i doos 109,5 mgPAC/l, 70,7 kgPAC/h. PAC-i vajadus 619 tPAC/a ehk 2065 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 269 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 129 m ² .

Reoveepuhasti	Osoneerimine	PAC	GAC
Pärnu	Vajalik osooni doos 26,3 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 15,2 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 1 332 468 kg aastas. Kontaktreaktori maht 174 m ³ .	Vajalik PAC-i doos 112,5 mgPAC/l, 58,6 kgPAC/h. PAC-i vajadus 513 tPAC/a ehk 1711 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 217 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 104 m ² .
Põltsamaa	Vajalik osooni doos 37,5 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 2,2 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 190 025 kg aastas. Kontaktreaktori maht 18 m ³ .	Vajalik PAC-i doos 160,5 mgPAC/l, 8,4 kgPAC/h. PAC-i vajadus 73 tPAC/a ehk 244 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 22 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 10 m ² .
Tallinn	Vajalik osooni doos 22,4 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 135,1 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 11 830 445 kg aastas. Kontaktreaktori maht 1806 m ³ .	Vajalik PAC-i doos 75 mgPAC/l, 406,3 kgPAC/h. PAC-i vajadus 3559 tPAC/a ehk 11 863 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 2257 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 1083 m ² .
Tartu	Vajalik osooni doos 16,4 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 17,9 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 1 563 840 kg aastas. Kontaktreaktori maht 327 m ³ .	Vajalik PAC-i doos 69 mgPAC/l, 67,6 kgPAC/h. PAC-i vajadus 592 tPAC/a ehk 1973 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 408 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 196 m ² .
Viimsi	Vajalik osooni doos 18 mgO ₃ /l, osonaatori jõudlus 4,3 kgO ₃ /h. LOX-i vajadus 380 054 kg aastas. Kontaktreaktori maht 73 m ³ .	Vajalik PAC-i doos 76,5 mgPAC/l, 16,6 kgPAC/h. PAC-i vajadus 145 tPAC/a ehk 484 m ³ /a.	Viibeaeg 25 min, GAC-i maht filtris/filtrites 90 m ³ . GAC-i uuendamisintervall 1,5 a. Vajalik ristlõike pindala 43 m ² .

Järelpuhastuse valimisel on oluline roll ka selle opereerimiskuludel. Järgnevalt võrreldakse eelnevalt kirjeldatud tehnoloogiate põhilisi käitamiskulusid, mis koosnevad elektrikulust, operaatori tööjõukulust, jooksvatest kuludest, aktiivsöe puhul filtermaterjali kulust jt. Samuti arvestatakse PAC-i ja GAC-i puhul selle kombineerimist fosfori järelsadestusega, millega kaasneb koagulandi kulu ning täiendav liigmuda, mis vajab töötlemist.

Arvutustes kasutati järgmisi kulumäärasid, mis on pidevas muutuses ega arvesta sellega, et näiteks vee-ettevõtte võib hanke korras saada filtermaterjalile palju parema pakkumise:

- elekter 0,25 €/kWh;
- tööjõukulu 45 000 €/aastas;
- LOX-i hind 140 €/t;
- PAC-i hind 2500 €/t;
- GAC-i hind 2500 €/t;
- koagulandi hind (fosfori järelsadestus) 250 €/t;
- flokulandi hind 4500 €/t;

- täiendava sette tahendamine 80 €/tKA;
- settekäitlus 150 €/tKA.

Tabelis 4 on kokkuvõtlikult välja toodud uuritud reoveepuhastite järelpuhastustehnoloogiate ligikaudsed opereerimiskulud. Kõige kallim on opereerida PAC-protsessi, kus aastased kulud jäävad vahemikku 99 134 €/a kuni 12 333 809 €/a. Kuid siinkohal tuleb kindlasti arvestada sellega, et ettevõtted saavad PAC-i soetada hulgihinnaga ning suure tõenäosusega parematel tingimustel kui uuringus kasutatud keskmine hind. Osoneerimisel on kõige odavam lahendus toota osooni veeldatud hapnikust, kus aastased kulud olid vahemikus 49 613 €/a kuni 6 843 322 €/a. Samas, õhust tootes olid vastavad kulud 56 920 €/a kuni 8 144 681 €/a. Erinevus tuleb suuresti elektrikulust, mis on osooni õhust tootmisel suurem. Kõige väiksemad on GAC-filtri opereerimiskulud, mis jäid vahemikku 11 125 €/a kuni 1 258 679 €/a. GAC-filtri puhul arvestati minimaalse elueaga 1,5 aastat, misjärel on vajalik filtermaterjal regenereerida. Võib siiski eeldada, et teatud juhtudel on see periood isegi üle 5 aasta, mis tähendab mitu korda väiksemaid opereerimiskulusid.

Tabel 4. Uuritud reoveepuhastite järelpuhastuse opereerimiskulude võrdlus

Reoveepuhasti	Osoneerimine	PAC	GAC
Haapsalu	O ₃ tootmine õhust: 56 920 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 49 613 €/a	99 134 €/a	11 125 €/a
Keila	O ₃ tootmine õhust: 67 081 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 58 148 €/a	117 339 €/a	16 560 €/a
Kohtla-Järve	O ₃ tootmine õhust: 787 385 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 663 204 €/a	1 468 764 €/a	69 551 €/a
Kuressaare	O ₃ tootmine õhust: 275 041 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 232 835 €/a	524 245 €/a	53 431 €/a
Narva	O ₃ tootmine õhust: 1 137 680 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 957 421 €/a	2 122 518 €/a	128 489 €/a
Pärnu	O ₃ tootmine õhust: 927 322 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 780 750 €/a	1 768 457 €/a	111 654 €/a
Põltsamaa	O ₃ tootmine õhust: 141 892 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 120 989 €/a	261 899 €/a	11 634 €/a
Tallinn	O ₃ tootmine õhust: 8 144 681 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 6 843 322 €/a	12 333 809 €/a	1 258 679 €/a
Tartu	O ₃ tootmine õhust: 1 086 390 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 914 368 €/a	2 033 601 €/a	197 323 €/a
Viimsi	O ₃ tootmine õhust: 272 537 €/a O ₃ tootmine LOX-st: 230 731 €/a	508 819 €/a	45 334 €/a

Kokkuvõte

Käesolevas projektis analüüsiti 10 Eesti reoveepuhasti võimalikke järelpuhastustehnoloogiaid. Selleks võeti igast puhastist kahel korral heitveeproovid ning määrati dimensioneerimiseks ja opereerimiskulude leidmiseks vajalikud parameetrid. Oluline osa oli uuringus bromiidil, mis võib osoonimisel anda produktiks bromaadi, mis on eri uuringute kohaselt isegi ohtlikum kui algsed mikrosaasteained. Heitveeseirest selgus, et 10 puhastist 7 puhul on bromiidi sisaldus osoneerimiseks probleemne (sisaldus üle 0,11 mg/l). Seitsmest kahe puhul ei ole osoneerimine üldse soovitatav (sisaldus üle 0,15 mg/l) ning viie puhul on vajalikud täiendavad uuringud bromaadi võimaliku tekke kohta.

Uuringus võrreldi kolme järelpuhastuse tehnoloogilist lahendust: aktiivsöe adsorptsioon pulbrilise aktiivsusega (PAC) ja granuleeritud aktiivsõega ning osoneerimist (GAC). Osoneerimise puhul hinnati eraldi osooni tootmist õhust ja veeldatud hapnikust. Mikrosaasteainete eemaldamiseks vajalik osooni doos jäi uuritud reoveepuhastites vahemikku 11,13 mgO₃/l kuni 37,5 mgO₃/l ning PAC-i doosid 46,5 mgPAC/l kuni 160,5 mgPAC/l. Granuleeritud aktiivsöe filtri GAC-i kihi dimensioneeritud mahud jäid vahemikku 22 m³ kuni 2257 m³, arvestades regeneerimisintervalliga 1,5 aastat.

Opereerimiskulude seisukohalt on kõige soodsam tehnoloogiline lahendus granuleeritud aktiivsöe filter, isegi kui me arvestame minimaalse filtermaterjali elueaga 1,5 aastat, mis võib olla teatud juhtudel isegi üle 5 aasta. Kõige kallim lahendus on pulbriline aktiivsüsi ning lisaks on problemaatiline selle hilisem utiliseerimine. Seega on sobilikud järelpuhastuse tehnoloogiad mikrosaasteainete eemaldamiseks osoneerimine ja granuleeritud aktiivsöe filter. Kui meil on vaja lisaks mikrosaasteainetele eemaldada näiteks fosforit ja raskmetalle ning heitvees on suur bromiidi sisaldus, siis on praegusel ajal parim võimalik tehnoloogiline lahendus granuleeritud aktiivsöe filter.

Kasutatud kirjandus

1. Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung, Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte, DWA T1/2019, Mai 2019.
2. An overview of policies/strategies for applying advanced cleaning technologies, report of D.T3.1.1, MEDWater 2022.
3. Consultation for selected wastewater treatment plants with suggestions for better treatment of pharmaceuticals, technical report, July 2022, MEDWater.
4. Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, verfahrens- technische Aspekte und offene Fragen, DWA T2/2022, November 2022.
5. Ek Henning, H., Putna.Nimane, I., Kalinowski, R., Perkola, N., Bogusz, A., Kublina, A., Haiba, E., Barda, I., Karkovska, I., Schütz, J., Mehtonen, J., Siimes, K., Nyhlén, K., Dzintare, L., Äystö, L., Sinics, L., Laht, M., Lehtonen, M., Stapf, M., Stridh, P., Poikāne, R., Hoppe, S., Lehtinen, T., Kõrgma, V., Junttila, V., Leisk, Ü. (2020). Pharmaceuticals in the Baltic Sea Region – emissions, consumption and environmental risks. Report no. 2020:28, Länsstyrelsen Östergötland, Linköping. CWPharma project report for GoA 2.1 and GoA2.2.
6. European Chemical Agency (ECHA), Potassium Bromate, 2023, <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/12144/11/?documentUUID=aa8cafbe-dcf6-4035-9f71-895b55c7d81d>
7. Klauson D., Romero Sarcos N., Krichevskaya M., Kattel E., Dulova N., Dedova T., Trapido M., Advanced oxidation processes for sulfonamide antibiotic sulfamethizole degradation: Process applicability study at ppm level and scale-down to ppb level. Journal of Environmental and Chemical Engineering 7 (2019) 103287
8. Marin A., Tudela J.A., Garrido Y., Albolafio S., Hernandez N., Andujar S., Allende A., Gill M.I., Chlorinated wash water and pH regulators affect chlorine gas emission and disinfection by-products. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 66 (2020) 102533
9. Mestri S., Dogan S., Tizaoui C., Bromate removal from water using ion exchange resin: batch and fixed bed column performance. Ozone: Science and Engineering 45 (2023) 291-304
10. Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern 2012.
11. Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen, DWA T3/2015, April 2015.
12. Recommendations for wastewater treatment plants for safe removal of pharmaceuticals and list of pharmaceuticals to be monitored. MEDWwater project report D.T3.3.1. 2023.
13. Spurenstoffe im Abwasser, eine Handlungsempfehlung für Kommunen, Kompetenzzentrums Spurenstoffe, Oktober 2020.
14. Stapf, M. & Zhiteneva, V. WWTP fitness check for tertiary treatment. CWPharma project report for GoA2.1: Fitness check for API removal technology, October 2021.
15. Stapf, M.; Miehe, U.; Bester, K.; & Lukas, M. Guideline for advanced API removal. CWPharma project report for GoA3.4: Optimization and control of advanced treatment. December 2020.
16. Wapulec OY, <http://www.wapulec.com/>, 2024
17. Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination, Kompetenzzentrums Spurenstoffe, 03/2018.
18. World Health Organisation (WHO), Bromate in Drinking-water, 2005, https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/bromate-background.pdf?sfvrsn=a676385a_4

19. World Health Organisation (WHO), Bromine as a drinking-water disinfectant, 2018, https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/bromine-02032018.pdf?sfvrsn=8890aff_3