CWPharma

CLEAR WATERS FROM PHARMACEUTICALS

# Osoneerimine ja sellele järgnev järelpuhastus biokilereaktoris (MBBR) täismõõtmetes puhastil. Hinnang ja kogemused ning võrdlus varasemate pilootkatsetustega

G0A3.1: Ravimijääkide eemaldamine täismõõtmetes puhastil

August 2020

Interreg Baltic Sea Region

EUROPEAN UNION

EUROPEAN REGIONAL DEVELOPMENT FUND

KOMPETENZZENTRUM WasserBerlin

Tekniska verken

AARHUS UNIVERSITY

**Autorid**/kaasautorid**:**

**Sehlén, Robert (GoA3.1 - juhtautor; TVAB – Tekniska verken i Linköping AB)**

**Nilsson, Josefine (TVAB)**

Stapf, Michael (KWB – Berliini Veemajanduse Kompetentsikeskus)

Schütz, Jan (KWB)

Bester, Kai (AU – Aarhusi Ülikool)

Kharel, Suman (AU)

Lukas, Marcus (UBA – Saksamaa Keskkonnaamet)

Bogusz, Aleksandra (IOS, Keskkonnakaitseinstituudi Riiklik Uurimisinstituut)

Putna-Nimane, Ieva (LIAE – Läti Veeökoloogia Instituut)

# Sisukord

Sissejuhatus ..... 4
Taust ..... 4
Tegevused ..... 5
Linköpingi reoveepuhastusjaama kirjeldus ..... 5
Hinnang täismõõtmetes osoneerimissüsteemile ..... 8
Doos-reaktsiooni katse ..... 8
Jõudluskatsed ..... 13
Osoonireaktori konstruktsiooni hindamine ..... 14
Osooni tarbivate ainete sisalduse varieerumine bioloogiliselt puhastatud reovees ..... 17
Kulud ..... 18
Tegevuskulud (OPEX) ..... 18
Kapitalikulud (CAPEX) ..... 20
Protsessijuhtimise strateegiad ..... 21
Keskkonnamõjud ..... 28
Mõju veekeskkonnale ..... 28
Osoneerimise kõrvalsaadused ..... 31
Muundumissaadused ..... 31
Ökotoksilisuse katse ..... 32
Täismõõtmetes puhastil osoneerimise praktilised kogemused ..... 34
Järeldused ..... 37
Kasutatud allikad ..... 39
Lisa ..... 40

# Sissejuhatus

## Taust

Käesolev uuring viidi läbi projekti „Ravimitest puhtad veekogud“ (*Clear Waters from Pharmaceuticals* (CWPharma)) raames, mida rahastati ELi Interreg Läänemere piirkonna riikidevahelise koostöö programmist. CWPharma üldeesmärk on anda poliitikakujundajatele, ametiasutustele ja omavalitsustele vahendeid ja soovitusi selle kohta, kuidas vähendada veekeskkonda ja eriti Läänemerre jõudvate ravimijääkide koormust.

Olmereoveepuhastid (RVP-d) on ravimijääkide puhul olulised punktreostusallikad, sest neis puhastatakse puhastiga ühendatud valgalal asuvatest kodumajapidamistest, haiglatest ja tööstusest ärajuhitud reoveed. Traditsioonilised, nüüdisaegsele tehnikatasemele vastavad RVP-d suudavad eemaldada ainult selliseid ravimijääke, mis on kergesti biolagundatavad ja/või aktiivmudas absorbeeruvad, seevastu püsivad ravimijäägid läbivad puhastusprotsessi ilma, et nende hulk väheneks või väheneb see üksnes vähesel määral. Paljude erinevate ravimijääkide sisalduse vähendamiseks sobivad peamiselt sellised meetodid nagu pulbrilise ja granuleeritud aktiivsöe kasutamine ning osoneerimine. Osoon on suure reaktsioonivõimega tugev oksüdant, mida tuleb toota kohapeal. Tavapärastes doosides ei põhjusta osoon bioloogiliselt puhastatud reovee osoneerimisel mineraliseerumist (orgaanilise aine muundumist anorgaaniliseks aineks), vaid orgaaniliste ühendite muundumist väiksemateks ja (tavaliselt) kergemini biolagundatavateks ühenditeks. Nimetatud ühendite lagundamiseks kombineeritakse osoneerimisjaamade tööd tavaliselt bioloogilise järelpuhastusega.

CWPharma tööpaketi 3 eesmärk on tutvustada süvapuhastustehnoloogiaid ja anda teadmisi selle kohta, kuidas neid parimal viisil rakendada. Käesolev aruanne võtab kokku Rootsis, Linköpingis asuvas Nykvarnsverketi RVP-s täismõõtmetes puhastil rakendatud osoneerimisjaama ja liikuvate kandjatega biokilereaktori (MBBR) käitamise kogemused.

## Pilootseadmest täismõõtmetes osoneerimiseni Nykvarnsverketis

2014. aastal viis Tekniska verken i Linköping AB (TVAB) Linköpingis asuvas Nykvarnsverketi RVP-s läbi pilootuuringu (Sehlén et al., 2015), et uurida osoneerimisprotsessi võimalikku sobivust ravimijääkide eemaldamiseks. Uuringu käigus saavutati oluline ravimijääkide sisalduse vähenemine, samas ei täheldatud suuremaid kahjulikke mõjusid biokilereaktoris järgnevale denitrifikatsiooniprotsessile ega ka ökotoksikoloogilisi mõjusid reoveele. See toetas TVAB juhatuse otsust rajada Nykvarnsverketi RVP-sse täismõõtmetes osoneerimisjaam.

2015. aastal toimusid arutelud osooniseadmete tarnijatega ja tutvumiskülastused olemasolevatesse osoneerimisjaamadesse (nt Bad Sassendorf ja Duisburg-Vierlinden, Saksamaa). Varasemate probleemide tõttu raua sadestumisega võrguanduritel ja difuusoritel otsustati kasutada difuusorite asemel Venturi toru. Pilootuuringu tulemuste põhjal määrati osooni nominaalseks tootmisvõimsuseks 20 kg/h. Samuti otsustati kasutada osoonigeneraatori jahutusveena bioloogiliselt puhastatud reovett ja rakendada reovee möödajuhtimist osoneerimisjaamast juhul, kui hõljuvainete (HA) kontsentratsioon ületab teatava piiri. Projekteerimise käigus otsustati määrata piirmääraks 10 mg HA/l, et vältida ülemäärast vahutamist reaktoris ja heitgaasisüsteemis ning jahutusvee filtri ja osoonipihustussüsteemi võimalikku ummistumist. 10 HA/l ei peeta probleemiks pehmete osakeste korral, kuid suurem praht võib pihustussüsteemi ummistada.

2015. aastal ehitati ümber biokilereaktor, kus toimub järel-denitrifikatsioon, et suurendada lämmastiku ärastuse võimsust. Reaktori kogumahtu suurendati 166%, see jaotati kolmeks 4 reaktoriga liiniks. Kandjate kogumahtu suurendati 156%. Kaks esimest reaktorit igal liinil kavandati järel-nitrifikatsiooniks, mis kasutab osoneerimisjaamast pärit lahustunud jääkhapnikku. Pumba võimsus, siibrid ja torustikud projekteeriti nii, et osoneerimisjaama valmides oleks neid võimalik ühendada.

Paralleelselt hinnati arvutusliku vedeliku dünaamika (CFD) simulatsioonide abil erinevaid

osoonireaktorite konstruktsioone, et saavutada optimaalne protsessilahendus, mis võimaldaks lahustada osooni võimalikult tõhusalt ja tekitada ideaalsel väljatõrjel voolamise ehk kolbvoolu, mis tagab kogu osooni täieliku lagunemise enne reaktori väljavoolu jõudmist.

Kuna reoveepuhastis ei jätkunud osoneerimisjaama varustamiseks piisavalt energiavõimsust, siis tuli ehitada uus energiavarustuse toiteplokk (300 kW).

Osoneerimise protsessiseadmete, ehitustööde ja energiavarustuse hanked korraldati paralleelselt.

2016. aastal algasid osoonireaktori ja masinaruumi ehitustööd ning 2017. aasta septembris avati täismõõtmetes jaam pidulikult Rootsi keskkonnaministri poolt.

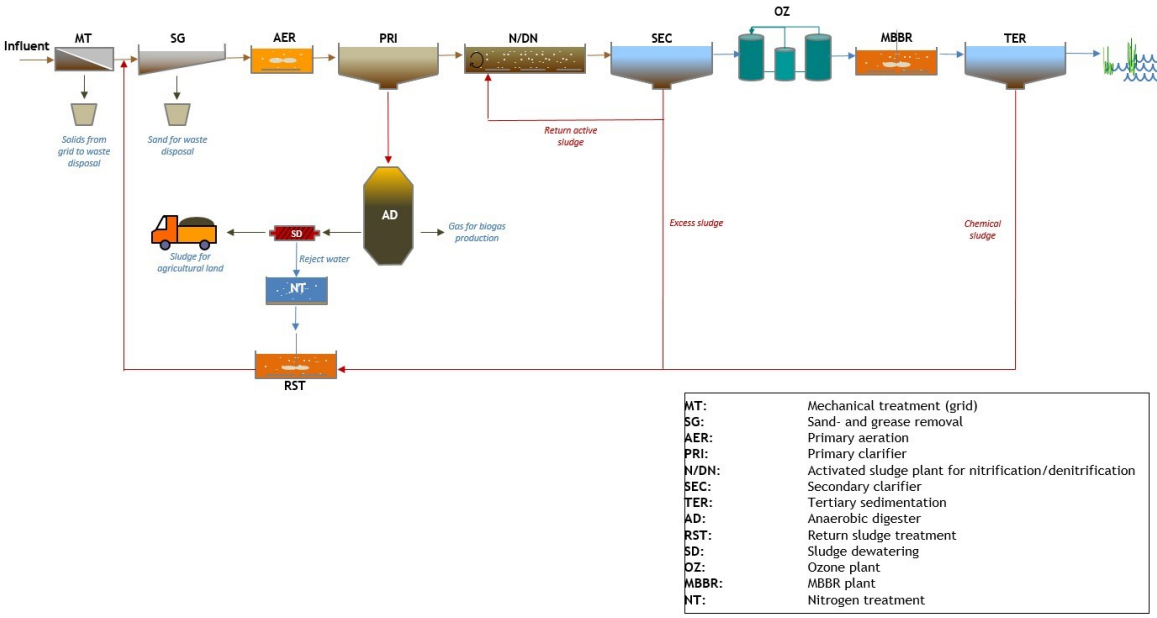
## Tegevused

CWPharma tööpaketi (GoA) 3.1 peamiseks eesmärgiks oli täismõõtmetes osoneerimissüsteemi hindamine ja protsessi optimeerimine Linköpingi reoveepuhastusjaamas. See eesmärk täideti järgmiste tegevuste abil:

- täismõõtmetes osoneerimissüsteemi hindamine ja eelneva pilootuuringu valideerimine,
- erinevate juhtimisstrateegiate demonstreerimine ja optimeerimine stabiilse ja ökonoomse ravimijääkide eemalduse saavutamiseks,
- asjakohaste ravimijääkide seire,
- proovivõtuetappide läbiviimine osoneerimise ja biokilereaktoris toimuva järelpuhastuse ökotoksikoloogiliseks hindamiseks,
- tihe koostöö kohaliku veeametiga, hindamaks kas tulemused on riskide vähendamiseks piisavad,
- info vahetamine teiste täismõõtmetes või suuremahuliste osoneerimissüsteemide operaatoritega.

## Linköpingi reoveepuhastusjaama kirjeldus

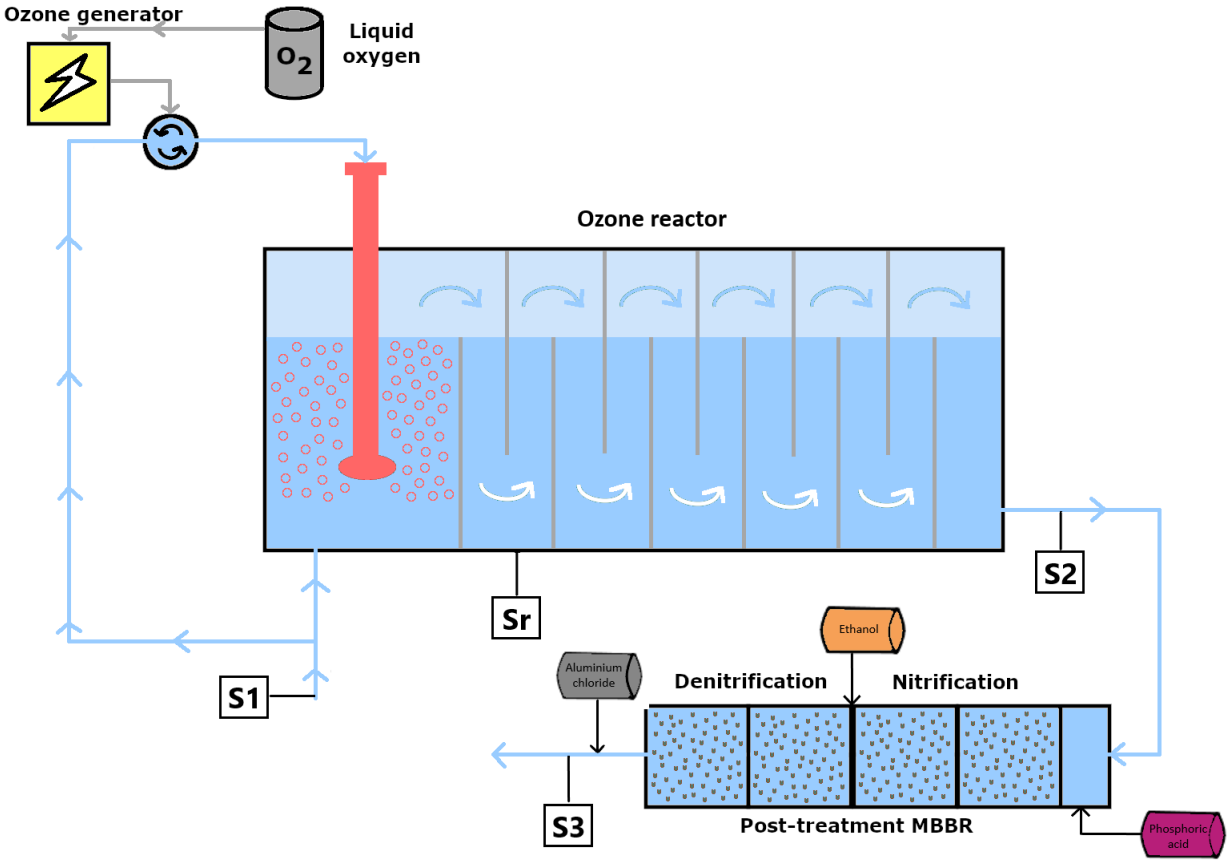
Täismõõtmetes osoneerimisjaam on üks osa Nykvarnsverketi RVP-st, mis asetseb Linköpingis Stångåni jõe kaldal. Nykvarnsverketis puhastatakse umbes 40 000 m³ reovett ööpäevas, keskmine vooluhulk on 1 700 m³/h ja reostuskoormus vastab 11 000 ie-le. 2019. aastal RVP sissevoolus mõõdetud keskmine $BHT_7$ oli 350 mg/l, TOC 180 mg/l, $P_{üld}$ 5,2 mg/l ja $N_{üld}$ 52 mg/l. Puhastusprotsess koosneb mehaanilisest puhastusest (võred, liivapüüdjad, eelõhustus ja eelsetitamine), bioloogilisest puhastusest (aktiivmudaprotsess), osoneerimisest, lämmastiku-protsessidest (biokilereaktorid (MBBR-d) nitrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni läbiviimiseks) ja keemilisest puhastusest (fosfori ärastus). Puhasti skeemi on kujutatud joonisel 1.




*Joonis 1: Linköpingis asuva Nykvarnsverketi RVP skeem.*

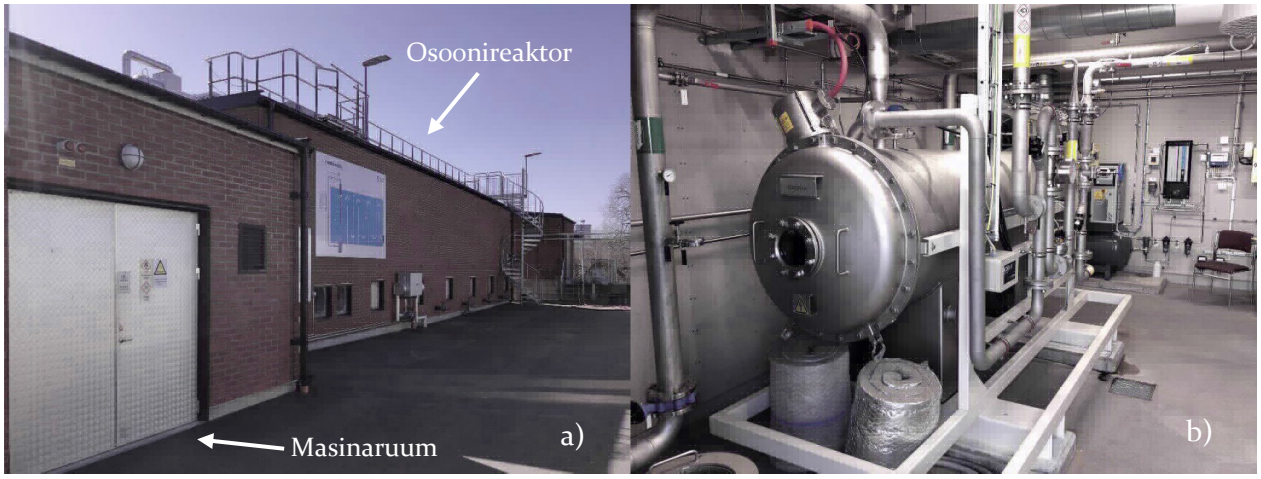
## Osoneerimisjaam ja biokilepuhasti

Osoneerimisjaama ja biokilereaktoris toimuva järelpuhastuse skeemi on kujutatud joonisel 2.




*Joonis 2: Osoneerimise ja biokilereaktori protsessi skeem Linköpingis. Skeemile on märgitud neli erinevat proovivõtukohta: S1 (enne osoneerimist), S2 (pärast osoneerimist), S3 (pärast järelpuhastust biokilereaktoris) ja Sr (osoonireaktori esimene kamber).*

Osoneerimisjaam suudab puhastada bioloogiliselt puhastatud reovett kuni 3000 $m^3/h$ ja selle maksimaalne osoonitoodang on 20 kg $O_3/h$ (CFV30, Ozonia, joonis 3(b)). Osoonireaktori maht on 524 $m^3$, hüdrauliline viibeaeg (HRT) 10-60 min sõltuvalt vooluhulgast (aasta keskmine vooluhulk 1700 $m^3/h$ ja HRT 18 min). Osooni toodetakse vedelast hapnikust ja see segatakse Venturi toru abil bioloogilisest puhastusest väljuva reovee kõrvalvoolu, mille pidev vooluhulk on umbes 140 $m^3/h$. Osooniga rikastatud vett pihustatakse osoonireaktorisse radiaaldifuusori (Ozonia patent) abil ja seejärel segatakse kõrvalvool bioloogiliselt puhastatud reovee täisvooluga. Enamik osoonireaktsioonidest toimub kohe pärast pihustamist. Seejärel liigub osoneeritud reovesi läbi kambrite, samal ajal, kui lahustunud osooni kontsentratsioon selles väheneb. Osoonireaktori väljavoolul ei ole lahustunud osooni mõõdetavaid kontsentratsioone leitud. Enne ja pärast osoonireaktorit ning pärast osoonireaktori esimest kambrit on paigaldatud mitu andurit, mis võimaldavad mõõta reaalajas mitmeid parameetreid, nt vooluhulka (S1), hägusust (S1), eelfiltreeritud $UVA_{254}$ (S1 ja S2), lahustunud osooni (Sr) ja hapniku kontsentratsiooni (S2). Samuti on paigaldatud osoonireaktori töö jälgimiseks vajalikud andurid, nt selleks, et mõõta gaasivoogu, osooni kontsentratsiooni protsessigaasis ja heitgaasis ning gaasi- ja veesurvet. Võrguandurite kirjeldus on toodud lisas, tabelis 9.




*Joonis 3: a) Linköpingi osoneerimisjaam; b) Ozonia osoonigeneraatori mudel CFV30.*

Biokilepuhasti (joonis 4) koosneb kolmest eraldiseisvast liinist ning iga liin omakorda neljast reaktorist. Kokku sisaldab biokilepuhasti umbes 600 miljonit kandjat, mille kogupindala on 520 000 $m^2$ ja poorsustegur 39% (70% HXF 12 KLL kandjaid ja 30% K1 kandjaid). Kogumaht on 3 x 740 $m^3$ = 2200 $m^3$ ja HRT jääb vahemikku 45 min – 4,5 tundi (aasta keskmine vooluhulk 1700 $m^3$/h ja HRT umbes 80 min). Kuna biokilepuhasti paikneb vahetult pärast osoneerimist, on lahustunud hapniku kontsentratsioon esimestes biokilereaktorites suur (15-20 mg $O_2$/l). Üldjuhul toimuvad nitrifikatsioon ja muud hapnikku tarbivad reaktsioonid kõigi liinide kahes esimeses reaktoris. Kui fosfaadi kontsentratsioon bioloogiliselt puhastatud reovees on väike, lisatakse biokilereaktori sissevoolu nitrifitseerijate bakterite kasvuks vajalikku fosforhapet. Denitrifikatsioon toimub kahes viimases reaktoris ja sinna lisatakse süsinikuallikana etanooli. Pärast viimaseid biokilereaktoreid (enne proovivõtupunkti S3) lisatakse alumiiniumkloriidi, mille abil sadestatakse allesjäänud fosfor ja koondatakse hõljuvained helvesteks, mille eemaldamine toimub järelselitis.

*Joonis 4: Panoraamvaade Linköpingis asuvale biokilepuhastile, mis koosneb kolmest eraldiseisvast, nelja reaktoriga liinist (kahes reaktoris toimub nitrifikatsioon ja kahes reaktoris denitrifikatsioon).*

# Hinnang täismõõtmetes osoneerimissüsteemile

Linköpingi osoneerimisjaam oli esimene omataoline täismõõtmetes käitis Rootsis. Ravimijääkide eemaldamiseks RVP-des puudub käitustegevuste standard. Seetõttu ei vaadeldud täismõõtmetes osoneerimisjaama mitte ainult ravimijääkide ja teiste ainete sisalduse vähenemise uurimiseks, vaid ka kolbvoolu ja puhasti muude omaduste hindamiseks.

## Doos-reaktsiooni katse

2018. aasta sügisel, 2019. aasta kevadel ja 2019. aasta suvel viidi läbi kolm erinevat proovivõtuetappi, mille käigus tehti doos-reaktsiooni katsed. Osoonidoosid jäid katsetes vahemikku 4–10 mg $O_3$/l ja nende abil hinnati osoonidoosi mõju ravimjääkide eemaldusele.

Peale ravimijääkide eemalduse mõõdeti veel mitmeid teisi veekvaliteedi parameetreid: lahustunud orgaanilist süsinikku (DOC), orgaanilise süsiniku üldsisaldust (TOC), keemilist hapnikutarvet (KHT), hõljuvainete (HA), nitriti, nitraadi ja fosfaadi sisaldust, pH-d, juhtivust, leelisust, ultraviolettkiirguse absorbeerumist (UVA254), fluorestsentsi (fDOM), bromiidi ja bromaadi sisaldust. Erinevate parameetrite analüüsimiseks kasutatud meetodid on toodud välja lisas, tabelis 8.

### Nitrit ja nitraat

Nitrit ($NO_2$-N) moodustub mittetäieliku nitrifikatsiooni või denitrifikatsiooni käigus bioloogilises puhastusprotsessis, mis eelneb osoneerimisele. Nitrit tarbib osooni ja oksüdeerub nitraadiks ($NO_3$-N) palju kiiremini (~ $10^5 M^{-1}s^{-1}$) kui paljud uuritud ravimijäägid. Seega, kui osoneerimise sissevoolus esineb nitritit, tarbib see ära osa doseeritud osoonist (1 mg $NO_2$-N oksüdeerimiseks kulub 3,43 mg $O_3$), mistõttu jääb vähem osooni ravimijääkide eemaldamiseks. Osoneerimise väljavoolus nitritit tavaliselt ei leidu. Üllataval kombel sisaldasid osoneerimisjaama töötamise ajal kõik osoneerimisjaama väljavoolu (S2) proovid nitritit vahemikus 0,2–0,8 mg $NO_2$-N/l. Seetõttu võeti vastavad üksikproovid enne osoonireaktorit, osoonireaktoris ja pärast osoonireaktorit. Tulemused näitasid, et reaktori sissevoolule saabunud nitrit (S1) oli eemaldatud osoonireaktori (Sr) esimese kambri lõppu jõudes. Siiski leiti nitritit jälle osoonireaktori väljavoolus (S2). Need tulemused näitavad, et nitrit kas moodustub osoonireaktori viimastes kambrites või et osa reoveest läbib reaktori ilma osooniga reageerimata. Katsed märgistusainega näitasid, et kolbvool osoonireaktoris on tõhus ja seega ei tohiks ilma osooniga reageerimata reaktorit läbiva reovee hulk olla kuigi suur. Seetõttu on tõenäolisem, et nitrit moodustus viimastes kambrites, mida ei saa välistada, kuna reovesi sisaldab ammoniaaki ning hapniku kontsentratsioon osoonireaktoris on suur. Veendumaks, et proovide käsitsemine või säilitamine ei ole tulemusi mõjutanud, viidi läbi täiendavad uuringud. Kuna proovivõtukohta Sr jõudes oli nitrit alati eemaldatud, siis võeti vastavalt nitriti sisaldusele korrigeeritud osoonidoosi hindamisel aluseks ainult nitriti kontsentratsioon bioloogiliselt puhastatud reovees (mitte osoneerimisjaama sissevoolu ja väljavoolu vahe).

### DOC, TOC ja KHT

DOC ja TOC väljendavad orgaaniliste ühendite kogust reovees. Erinevate uuringute ja käitiste tulemusi võrreldes selgub, et DOC-i sisaldust kasutatakse sageli osoonidoosi normaliseerimiseks, sest DOC suurendab osoonitarvet. KHT on parameeter, mis väljendab hapniku hulka vees, mis kulub nii orgaaniliste kui anorgaaniliste ühendite oksüdeerimiseks. KHT mõõtmisel täismõõtmetes puhastil ei täheldatud siiski selget mustrit. Doos-reaktsiooni katse proovivõtuetappide käigus mõõdetud DOC-kontsentratsioonid on kujutatud joonisel 5.

*Joonis 5: DOC-kontsentratsioonid osoneerimise sissevoolul ja väljavoolul ning biokilereaktori väljavoolul, mõõdetuna kolme proovivõtuetapi käigus 2018. aasta sügisel (a), 2019. aasta kevadel (b) ja 2019. aasta suvel (c). X-teljel kujutatud osooni erikontsentratsiooni puhul on arvestatud ainult osoneerimise väljavoolu ja biokilereaktori väljavoolu. Graafikul (d) on kujutatud DOC-kontsentratsiooni absoluutset vähenemist biokilereaktoris toimunud protsessi tulemusena, võrdluses DOC-kontsentratsiooniga osoneerimise väljavoolul.*

DOC-kontsentratsioon osoneerimise sissevoolul (bioloogiliselt puhastatud reovees) kõigub üsna palju aastaaegade lõikes (10–14 mg/l) ning on ka nädala ja ööpäeva lõikes varieeruv. DOC-kontsentratsiooni kõikumine bioloogiliselt puhastatud reovees on seotud bioloogilise aktiivsuse varieerumisega eelnevas aktiivmudaprotsessis, mis tuleneb muutustest temperatuuris ja vooluhulgas, ning samuti RVP-sse saabuva DOC-koormuse kõikumisega.

On teada, et DOC tarbib osooni, kuid osoneerimisjaama sissevoolu ja väljavoolu kontsentratsioonide võrdlemisel ei ole täheldatud olulisi muutusi DOC-kontsentratsioonis (joonis 5 (a)–(c)). Rakendatud osoonidooside puhul ei eeldatud siiski tahke TOC muundumist DOC-iks (tooks kaasa suurenemise) ega mineraliseerumist (tooks kaasa vähenemise). 2018. aasta sügisel ja 2019. aasta kevadel näis DOC osoonisisalduse suurenemisega pärast biokilereaktorit vähenevat, samas kui 2019. aasta suvel ei tundunud DOC-kontsentratsioon biokilereaktori väljavoolul osoonidoosist sõltuvat (joonis 5 (c)). Suveperioodil on puhastatud heitvee BHT ja DOC tavaliselt väga madalad. Järele jääv DOC võib olla inertsem, mis selgitaks seda, miks ei sõltunud DOC-kontsentratsioon suvel biokilereaktori väljavoolul osoonidoosist. Joonisel 5 (d) on kujutatud DOC-kontsentratsiooni absoluutset vähenemist biokilereaktori protsessi jooksul võrdluses osoneerimise väljavoolul mõõdetuga kõigi kolme hooaja jooksul. DOC-kontsentratsiooni absoluutne vähenemine näib sõltuvat osoonireaktori väljavoolus sisalduvast DOC-kogusest.

### Ultraviolettkiirguse absorptsioon ja fluorestsents

Mitmesugused aromaatsed ühendid, millega osoon reageerib, nt DOC üldmass või ravimijäägid, absorbeerivad ultraviolettkiirgust. Orgaanilise materjali olemasolu võib mõjutada ka fluorestsentsi intensiivsust. Seetõttu mõõdeti fluorestseeruvat lahustunud orgaanilist materjali (fDOM) ja $UVA_{254}$. Korrelatsiooni osoonidoosi ja $UVA_{254}$ ning fluorestsentsi vähenemise vahel vaadeldi doos-reaktsiooni katsetes. Tulemused on toodud alapeatükis „Protsessijuhtimise strateegiad".

### Hõljuvained

Enne ja pärast osoneerimist kogutud üksikproovid näitasid, et osoneerimisprotsess vähendas hõljuvainete (HA) kontsentratsiooni, kuid korrelatsiooni osoonidoosiga ei täheldatud. Kui reovees on suur HA kontsentratsioon, tekivad osoonireaktoris probleemid vahutamisega. Seetõttu peatatakse osoneerimisjaama töö automaatselt, kui kontsentratsioon ületab valitud seadeväärtuse 10 mg HA/l. Vt ka eraldi peatükki vahutamise kohta.

### Fosfaat

Pilootuuringu käigus suurenes lahustunud üldfosfori kontsentratsioon pärast osoneerimist suurte osoonidooside juures (10–23 mg $O_3$/l). Orgaanilise materjali lagunemisel osoneerimise teel võib eeldada, et orgaaniliselt seotud ühendid, nagu fosfaat, lahustuvad vees. Täismõõtmetes käitises toodetud osoonidooside juures ei täheldatud aga osoneerimise ajal fosfaadi sisalduse suurenemist.

### Leelisus ja juhtivus

Leelisus on vee pH-puhverdusvõime. Selle veekvaliteedi parameetri mõõtmine on oluline, sest see võib anda märku protsessis tekkinud häiretest. Käesolevas uuringus leelisust siiski ei mõjutatud ega mõjutanud leelisus ka osoneerimisprotsessi. Juhtivus on vee võime juhtida elektrit, mis on seotud lahustunud anorgaaniliste soolade hulgaga. Osoneerimise ja juhtivuse vahelist koostoimet siiski ei täheldatud.

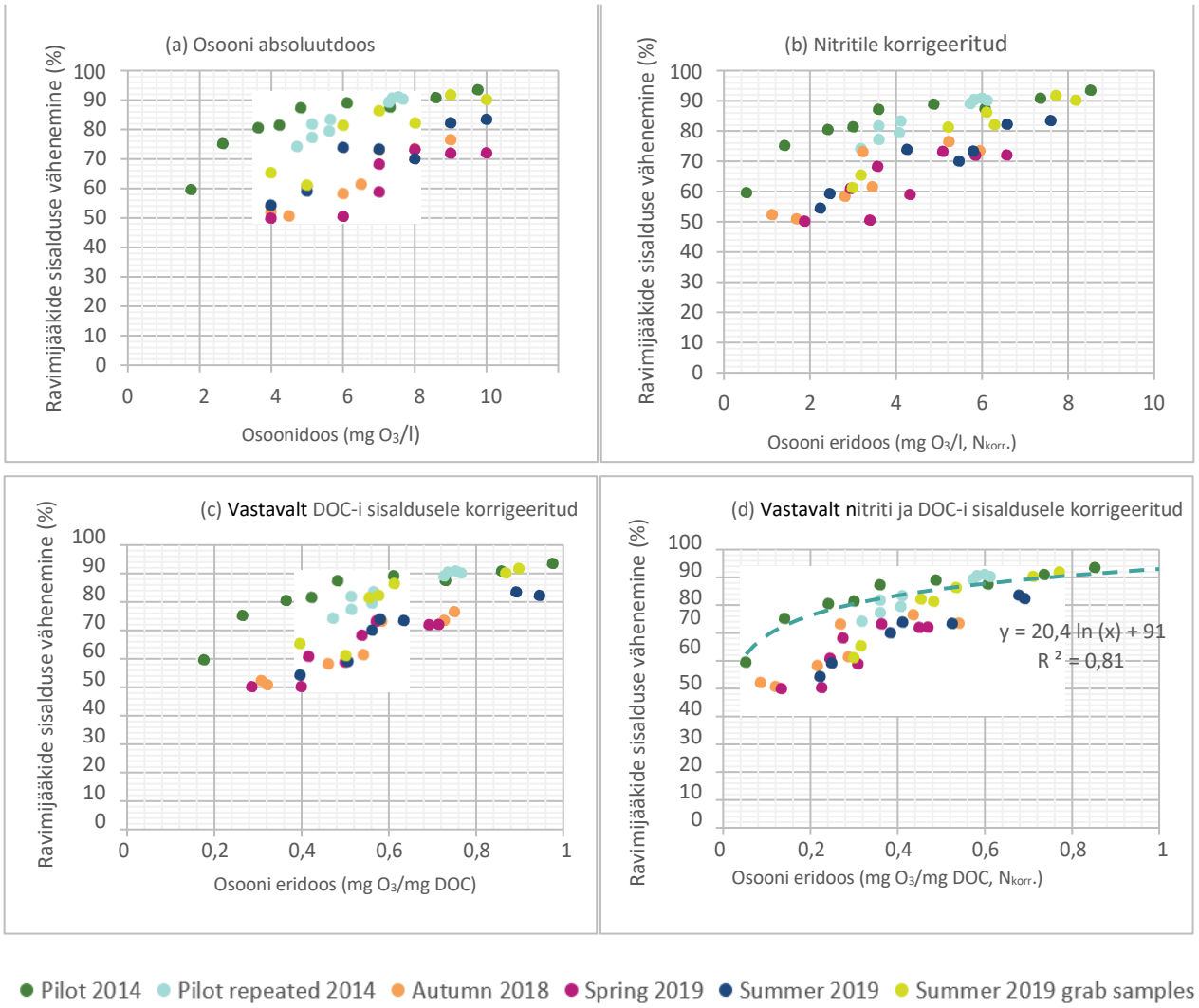
### Erinevate proovivõtuetappide võrdlus

Tabelis 1 on toodud valik bioloogiliselt puhastatud reovees mõõdetud veekvaliteedi parameetreid ning pilootseadmel ja täismõõtmetes puhastil rakendatud osoonidoosid, mida saab arvesse võtta, võrreldes ravimijääkide sisalduse vähenemist erinevate proovivõtuetappide ajal.

*Tabel 1: Bioloogiliselt puhastatud reovees mõõdetud parameetrid ja erinevate proovivõtuetappide ajal rakendatud osoonidoosid pilootseadmel ja täismõõtmetes puhastil.*

| | DOC (mg/l) | Nitrit $NO_2$-N (mg/l) | $UVA_{254}$ ($m^{-1}$) | $UVA_{254}$/DOC (l/mg*m) | Vee tempera-tuur (°C) | Osooni-doos ($mgO_3$/l) | Osooni eridoos ($mgO_3$/mg DOC, $N_{korr}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Piloot suvi 2014** | 10 ± 1 | 0,4 ± 0,2 | 24 ± 9 | 2,4 ± 0,9 | 21 ± 1 | 2-23 | 0,14-2,30 |
| **Piloot sügis 2014** | 10 ± 1 | 0,5 ± 0,1 | 25 ± 4 | 2,5 ± 0,4 | 19 ± 2 | 5-8 | 0,44-0,74 |
| **Täismõõt. sügis 2018** | 13 ± 1 | 0,9 ± 0,2 | 34 ± 5 | 2,7 ± 0,4 | 19 ± 1 | 4-10 | 0,22-0,67 |
| **Täismõõt. kevad 2019** | 14 ± 1 | 0,8 ± 0,2 | 30 ± 2 | 2,2 ± 0,2 | 13 ± 1 | 4-10 | 0,24-0,54 |
| **Täismõõt. suvi 2019** | 11 ± 2 | 0,6 ± 0,2 | 26 ± 2 | 2,4 ± 0,2 | 21 ± 1 | 4-10 | 0,40-0,84 |
| **Täismõõt. suvi 2019 üksikproovid** | 11 ± 1 | 0,4 ± 0,2 | 28 ± 3 | 2,5 ± 0,3 | 21 ± 1 | 4-10 | 0,40-0,86 |
| **Keskmine piloot** | 10 ± 1 | 0,5 ± 0,2 | 25 ± 7 | 2,5 ± 0,7 | 20 ± 2 | 2-23 | 0,14-2,30 |
| **Keskmine täismõõt.** | 12 ± 2 | 0,7 ± 0,3 | 30 ± 4 | 2,5 ± 0,3 | 19 ± 4 | 4-10 | 0,22-0,86 |

Joonisel 6 on võrreldud ravimijääkide sisalduse vähenemist täismõõtmetes puhastil ja pilootuuringus.




*Joonis 6: Keskmine ravimijääkide sisalduse vähenemine erinevate osoonidooside puhul täismõõtmetes puhastil ja pilootuuringus. Graafikul (a) on kujutatud ravimijääkide sisalduse vähenemist osooni absoluutdoosi suhtes. Graafikul (b) on korrigeeritud osoonidoosi vastavalt nitriti kontsentratsioonile bioloogiliselt puhastatud reovees. Graafikul (c) on korrigeeritud osoonidoosi vastavalt DOC-kontsentratsioonile bioloogiliselt puhastatud reovees. Graafikul (d) on osoonidoosi korrigeeritud vastavalt nii nitriti kui DOC-i kontsentratsioonile bioloogiliselt puhastatud reovees. Punktiirjoon kujutab logaritmilist sobivust, mis põhineb pilootseadmel ja täismõõtmetes puhastil läbi viidud uuringute tulemustel. Täismõõtmetes puhasti uuringu puhul korrigeeriti osoonidoosi, kasutades kõigi mõõtmiste puhul DOC ja nitriti kontsentratsiooni bioloogiliselt puhastatud reovees. Pilootuuringu puhul arvutati korrigeeritud doosid kasutades tabelis 1 toodud keskmisi DOC ja nitriti kontsentratsioone. Võrrand tähistab täismõõtmetes puhasti uuringu andmete logaritmilist sobivust. Keskmine ravimijääkide sisalduse vähenemine arvutati atenolooli, tsitalopraami, diklofenaki, metoprolooli, sulfametoksasooli, oksasepaami, trimetoprimi ja propranolooli puhul.*

Nitriti ja DOC-i kontsentratsiooni erinevuste tõttu normaliseeriti osoonidoos nende põhjal. Erinevate proovivõtuetappide tulemused korreleeruvad üksteisega paremini, kui osoonidoosi on normaliseeritud nii nitriti kui DOC-i kontsentratsiooni põhjal bioloogiliselt puhastatud reovees.

Siiski on kõiki graafikuid vaadates selge, et pilootuuringu esimeste katsetuse ajal oli ravimijääkide sisalduse vähenemine võrreldes kõigi teiste proovivõtuetappidega tõhusam.

Kuna sarnaseid tulemusi on täheldatud kõigi teiste proovivõtuetappide käigus, siis eeldatakse, et need sobivad kirjeldama ravimijääkide eemalduse tõhusust Linköpingi RVP-s. Kõigi täismõõtmetes puhasti proovivõtuetappide põhjal saadud andmete logaritmiline sobivus korreleerub hästi kõigi katsetega osoonidoosi normaliseerimisel DOC ja nitriti kontsentratsiooni põhjal bioloogiliselt puhastatud reovees. Selle logaritmilise sobivuse andmete kohaselt läheb keskmiselt 80% ravimijääkide eemaldamiseks tarvis 0,6 mg $O_3$/mg DOC.

Esimene proovivõtuetapp pilootseadmel viidi läbi 2014. aasta suvel. Sügisel korrati katsed osoonidoosidega 5 ja 7,5 mg $O_3$/l. Enne korduskatsetega alustamist kohandati gaasivoogu ja generaatori rõhku. Osoneerimise pilootseadmel kohandati gaasivoogu nõelventiili abil käsitsi, mistõttu on gaasivoo seadistuste täpsus veidi ebakindel.

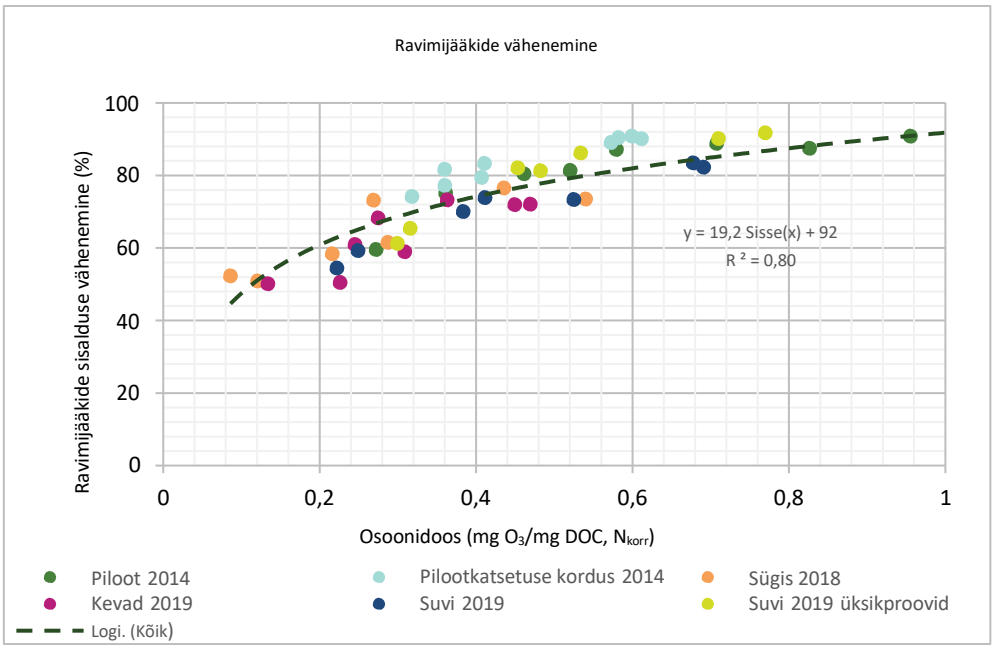
Juhul, kui tegelik gaasivoog oli esimeste pilootkatsetuste ajal oodatust suurem, võib see selgitada erinevust uuringutes saavutatud ravimijääkide sisalduse vähenemise tulemuste osas.

2014. aasta sügisel pilootseadmel katseid korrates oli osooni jääkkontsentratsioon heitgaasis palju väiksem kui esimeste pilootseadmel tehtud katsete ajal ning $UVA_{254}$ ja ravimijääkide sisalduse vähenemine tagasihoidlikum. Tookord eeldati, et see oli tingitud suvisele katseperioodile järgnevalt RVP-le saabunud orgaanilise materjali ja toitainete koormuse suurenemisest. Siiski ei ilmnenud osooni eridoosi puhul, mis arvestab osooni enim tarbivate ühendite nagu nitriti ja DOC-i sisaldust, ulatuslikku koormuse suurenemist.

Kui eeldada, et esimese pilootseadmel läbi viidud doos-reaktsiooni katse ajal oli osooni tegelik doos suurem kui seadeväärtus, ning osoonidoosi kohandatakse nii, et see vastaks tabelis 2 toodud jääkgaasi kontsentratsioonile ja UVA jäägile, siis on esimese doos-reaktsiooni katse andmekogum pilootseadmelt kooskõlas pilootseadme korduskatse ja täismõõtmetes puhastil läbi viidud katsete tulemustega (joonis 7).

*Tabel 2. Osoonidoos, osooni eridoos, osooni jääkkontsentratsioon heitgaasis ja jääk $UVA_{254}$ 2014. aasta pilootkatsetustel. Tulenevalt gaasivoo seadistuste ebatäpsusest vastab kohandatud osoonidoos tõenäolisele tegelikule osoonidoosile.*

| Katse periood pilootkatsetuste ajal | Osoonidoos (mg $O_3$/l) | Osooni eridoos (mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$) | Osoonijääk heitgaasis (g/Nm³) | Jääk $UVA_{254}$ (%) | Kohandatud osooni eridoos (mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Doos-reaktsiooni katse** | 4,8 | 0,36 | 0,4-0,7 | 29 | 0,58 (7 mg $O_3$/l) |
| **Korduskatse** | 4,7 | 0,32 | 0,1 | 48 | 0,32 |
| **Doos-reaktsiooni katse** | 7,3 | 0,61 | 0,9-1 | 7 | 0,83 (9,5 mg $O_3$/l) |
| **Korduskatse** | 7,3 | 0,58 | 0,4 | 25 | 0,58 |

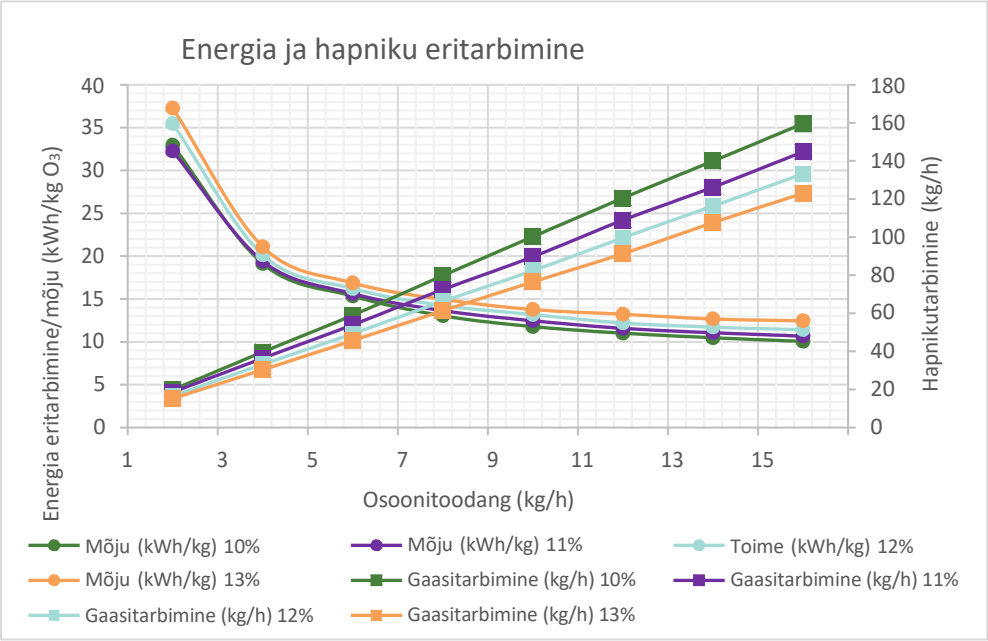



*Joonis 7: Keskmine ravimijääkide sisalduse vähenemine erinevate, vastavalt nitriti ja DOC-i sisaldusele korrigeeritud osoonidooside puhul ja esimestes pilootkatsetustes kohandatud osoonidooside puhul. Punktiirjoon ja võrrand tähistavad kõigi (nii pilootseadmel kui ka täismõõtmetes puhastil saadud) andmete logaritmilist sobivust.*

Täismõõtmetes puhasti osoonitootmisvõimsuse spetsifikatsioon koostati pilootuuringu tulemuste põhjal. Pilootseadme gaasivoo rotameetri ebatäpsuse tõttu oli pakkumise spetsifikatsiooni jaoks saadud osoonigeneraatori nimivõimsust puudutav info vale. See toob välja, kui oluline on pilootuuringu seadistuste ja analüüside täpsus, selleks et pilootkatsetuste tulemuste põhjal tehtavad järeldused, mis puudutavad puhasti laiendamist, oleksid korrektsed. Samuti on oluline arvestada, et suurenenud koormus RVP-le võib aja jooksul suurendada osoneerimisjaama saabuvat DOC ja nitriti kontsentratsiooni ja seega ka vajadust suurema osoonitootmisvõimsuse järele (tabel 1).

## Jõudluskatsed

Jõudluskatsed viidi läbi selleks, et hinnata energiatarvet ja vedela hapniku tarbimist erinevatel töörežiimidel. Erinevate osoonikontsentratsioonide juures suurendati osoonitoodangut. Katseid tehti nelja jõudlusseeriaga, kus osooni kontsentratsioon toodetud gaasis oli vastavalt 10, 11, 12 ja 13%. Iga kontsentratsiooni puhul katsetati osoonitoodangu vahemikku 2 kg/h kuni 16 kg/h, suurendades toodangut iga 15 minuti järel 2 kg/h võrra.



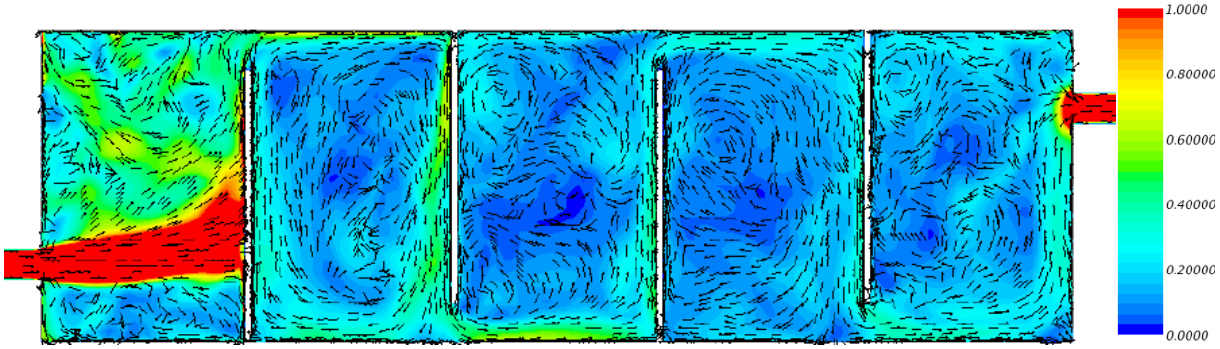

*Joonis 8: Osoonitoodangu suurenemisega kaasnev energia eritarbimine (mõju) ja hapnikutarbimine.*

Osoonitoodangu suurenedes vähenes osoonireaktori töös hoidmiseks vajaminev energia eritarbimine eksponentsiaalselt. 16 kg $O_3$/h juures jäi energia eritarbimine sõltuvalt osooni kontsentratsioonist vahemikku 10,05–12,46 kWh/kg $O_3$. Suur energia eritarbimine väikese osoonitoodangu puhul on seletatav pumpade ja muude seadmete püsiva energiatarbimisega, mis töötavad osoonitoodangust sõltumatult. Hapniku kogutarbimine suurenes lineaarselt osoonitoodangu suurenemisega.

## Osoonireaktori konstruktsiooni hindamine

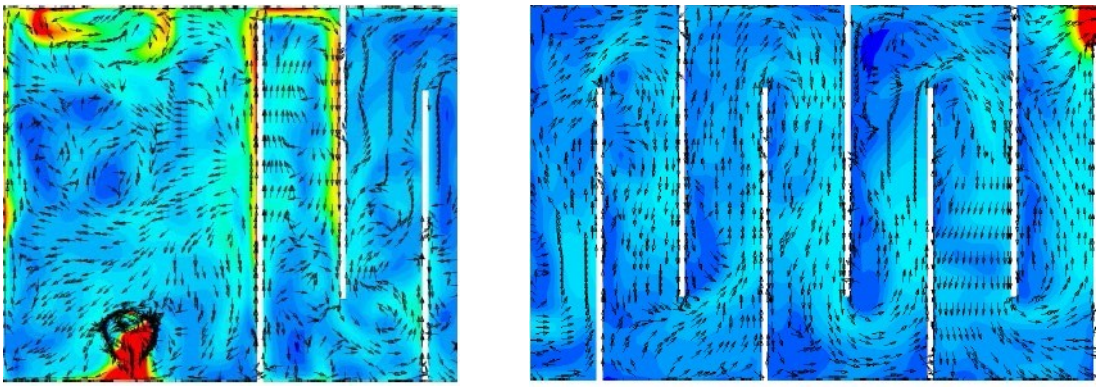
### CFD-simulatsioonid

Enne reaktori ehitamist hinnati CFD-simulatsioonide abil erinevaid reaktori konstruktsioone, selleks et rajatav protsessilahendus oleks optimaalne ja võimaldaks pihustada osooni võimalikult tõhusalt, tekitada kolbvoolu ja vältida lühikese ringluse ja surnud tsoonide teket ning tagada osooni jääkkontsentratsiooni täielik lagunemine reaktori väljalasul.




*Joonis 9: Esimene CFD-voolusimulatsioon, kus reaktor on jaotatud viieks võrdse suurusega sektsiooniks. Nooled näitavad voolu suunda. Värv tähistab voolu kiirust, kus punane on suurim kiirus ja tumesinine tähistab nullkiirust.*

Esimese simulatsiooni puhul jaotati reaktor viieks võrdse suurusega sektsiooniks ning reaktori sisse- ja väljavool paiknevad reaktori lühikestel külgedel. See konfiguratsioon tekitab suurt turbulentsi sissevoolukambris, tagasivoolu, ulatuslikke surnud tsoone ja lühikest ringlust.



*Joonis 10: CFD-simulatsioon valituks osutunud reaktori konstruktsiooniga. Joonis on jaotatud kaheks, esimesel on kujutatud reaktori esimest ja teisel viimast osa.*

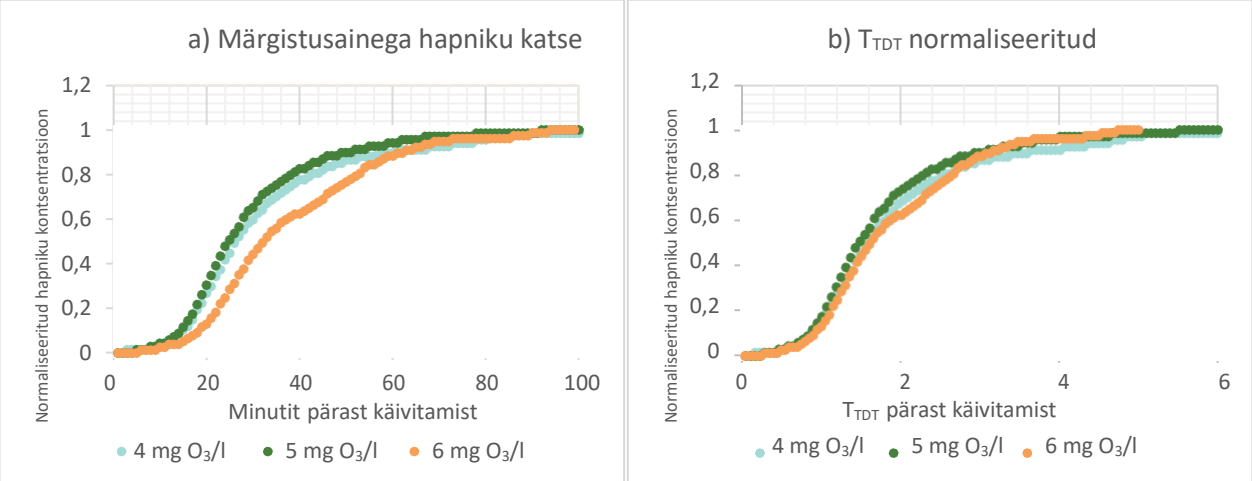
Valituks osutunud reaktori konstruktsioonis paikneb sissevool reaktori pikemal küljel ning vool on suunatud sissevoolukambri põhja suunas, mis vähendab turbulentsi ja lühikest ringlust. Järgnevad kambrid jagati kitsasteks sektsioonideks, mis tekitab kolbvoolu, milles CFD-simulatsiooni kohaselt tekivad vaid väikesed kõikumised viibeajas.

Simulatsioonitulemused näitasid, et viibeaja kõikumine jääb vahemikku ± 6% nominaalsest HRT-st, mis annab tunnistust väga heast kolbvoolust.

### Katsed märgistusainega

Täismõõtmetes osoonireaktoris tehti katsed märgistusainega, et hinnata kolbvoolu ja segunemist osoonireaktoris. Osoneerimiskäitise töötades suureneb lahustunud hapniku (DO) kontsentratsioon ligikaudu 6 mg-lt DO/l 15–20 mg-le DO/l. Lahustunud hapniku kontsentratsioon reaktori väljavoolul sõltub gaasivoo ja vooluhulga vahekorrast.

Märgistusaine abil mõõdeti hapnikusisaldust vees osoonireaktori väljavoolul erinevatel ajahetkedel pärast osoonitootmise alustamist. Tulemusi on kujutatud joonisel 11.




*Joonis 11: Normaliseeritud hapniku kontsentratsioon vees osoonireaktori väljavoolul pärast osoonitootmise käivitamist osoonidoosidega 4, 5 ja 6 mg $O_3$/l. Graafikul (a) on kujutatud normaliseeritud hapniku kontsentratsiooni proovivõtukohas S2 osoonitootmise käivitamisest möödunud minutite suhtes. Graafikul (b) on x-telg normaliseeritud iga katse kohta arvutatud $T_{TDT}$ põhjal, mis põhineb vooluhulgal.*

Teoreetiline viibeaeg ($T_{TDT}$) erinevate mõõtmiste kohta arvutati reaktori mahu 524 m³ ja keskmise vooluhulga põhjal. $T_{TDT}$-st sõltuva X-telje normaliseerimisel erinevate mõõtmiste põhjal ei täheldatud osoonidooside puhul erinevust, mis näitab, et erinevate doosidega tehtud katsete puhul on võimalik saada sarnased tulemused. Kõikides katsetes hakkas hapniku kontsentratsioon pärast umbes ühe $T_{TDT}$ möödumist lineaarselt kasvama. Kahe $T_{TDT}$ järel saavutati umbes 70% maksimaalsest hapniku kontsentratsioonist. 90% hapniku suurenemine saavutati pärast umbes kolme $T_{TDT}$-d.

Kaks parameetrit, mida saab kasutada kolbvoolu ja segunemise kirjeldamiseks reaktoris, on segamistegur (BF) ja Morrilli indeks (MI).

Kontaktaja pikendamiseks kasutatakse paljudes reaktorites segamist, mis tähendab, et vesi ei liigu otse läbi reaktorimahuti, vaid läbides teel erinevaid trajektoore. BF arvutatakse $T_{10}$ ja $T_{TDT}$ suhtena, kus $T_{10}$ on aeg, mis kulub esimese 10% märgistusaine jõudmiseks reaktori väljavoolule. Segamistegur, mis jääb alla 0,3, näitab suurt segunemist või lühikest ringlust, väärtused üle 0,7 viitavad ühtlasemale voolule ja 1,0 viitab ideaalsele kolbvoolule reaktoris (Benjamin and Lawler, 2013).

Morilli indeks (MI) arvutatakse $T_{90}$ ehk aja, mis kulub 90% märgistusaine liikumiseks läbi reaktori, ja $T_{10}$ suhtena. MI näitab segunemistõhusust reaktoris ja mida suurem indeks, seda rohkem vesi seguneb. Ideaalse kolbvooluga reaktoril on MI = 1, segatava mahutiga läbivoolureaktoril, kus toimub täielik segunemine, on MI üle 20. Kolbvoolu parandamiseks võib reaktorid paigutada järjestikku, mis annab tulemuseks suurema BF ja väiksema MI (Gualtieri, 2012).

*Tabel 3: Märgistusainega katsetes mõõdetud ja arvutatud parameetrid osoonidooside 4, 5 ja 6 mg $O_3$/l juures.*

| Parameeter | 4 mg $O_3$/l | 5 mg $O_3$/l | 6 mg $O_3$/l | Keskmine |
|---|---|---|---|---|
| **$T_{10}$ (min)** | 15 | 15 | 19 | 16 ± 2 |
| **$T_{90}$ (min)** | 61 | 52 | 63 | 59 ± 6 |
| **Keskmine vooluhulk ($m^3$/h)** | 1884 | 1886 | 1588 | 1786 ± 170 |
| **$T_{TDT}$ (min)** | 16,7 | 16,7 | 19,8 | 17,7 ± 1,8 |
| **Segamistegur BF** | 0,90 | 0,90 | 0,96 | 0,92 ± 0,03 |
| **Morrilli indeks MI** | 4,1 | 3,5 | 3,3 | 3,6 ± 0,4 |

Kõigis kolmes katsetuses jäi BF 1 lähedale, mis näitab, et vool sarnanes kolbvoolule osoonireaktoris, ja seda, et vesi kasutab liikumiseks enamikku reaktori mahust. MI, mis on umbes 3-4, näitab reaktoris mõningast segunemist või lühikest ringlust, kuid see jääb kaugele reaktorist, milles toimub täielik segunemine ja MI ulatub üle 20.

Täismõõtmetes puhastil tehtud märgistusainega testide tulemused kinnitasid CFD-disainimudelil tehtud kolbvoolu simulatsiooni tulemusi.

## Osooni tarbivate ainete sisalduse varieerumine bioloogiliselt puhastatud reovees

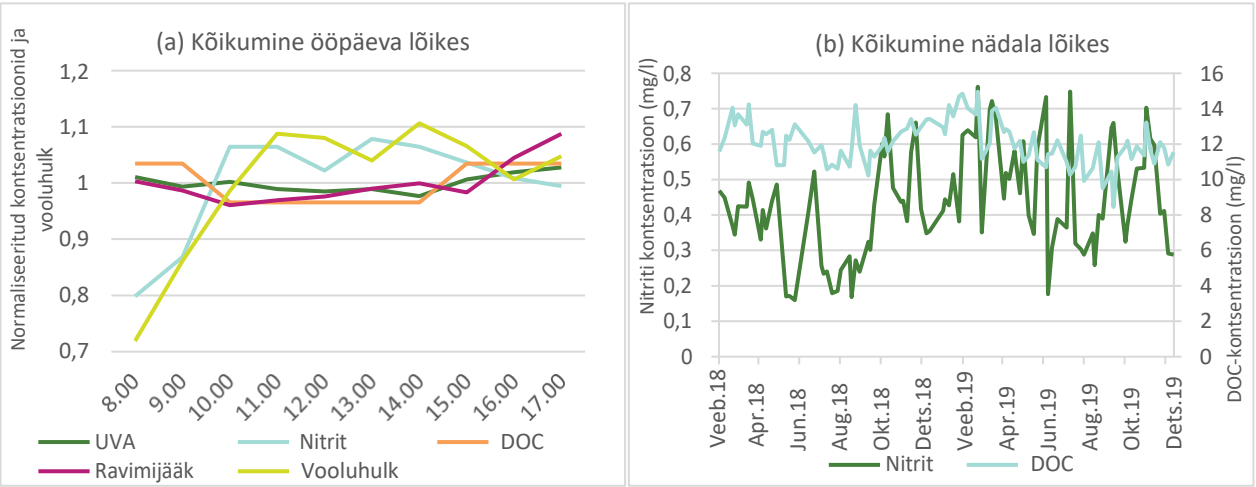
2014. aastal toimunud pilootuuringus täheldati mõnede ravimijääkide kontsentratsiooni ööpäevaseid kõikumisi bioloogiliselt puhastatud reovees. Ravimite puhul, mida võetakse mitu korda päevas, vähenesid kontsentratsioonid bioloogiliselt puhastatud reovees lahjenduse tõttu päevasel ajal, mil vooluhulk suurenes. Ravimite puhul, mida võetakse kord päevas, nt antidepressandid ja kardiovaskulaarravimid, püsisid kontsentratsioonid päeva lõikes ühtlasemad. $UVA_{254}$ ja DOC-i sisalduse puhul suuri ööpäevaseid kõikumisi ei täheldatud, nitriti kontsentratsioon aga suurenes pärastlõunasel ajal, mil kasvas bioloogilisele puhastusele saabuv koormus.

Ööpäevaste kõikumiste hindamiseks täismõõtmetes käitises võeti üksikproovid enne ja pärast osoneerimist ühe päeva jooksul iga tunni järel ajavahemikus 8.00-17:00, ajal mil rakendatav osoonidoos oli püsivalt 8 mg $O_3$/l. Uuritud ravimijääkide ja $UVA_{254}$ keskmistes kontsentratsioonides ilmnesid enne osoneerimist päeva jooksul väikesed kõikumised (joonis 12 (a)).

Mõlemas uuringus ilmnes ravimijääkide tippkoormus pärastlõunal, mis oli ilmselt omakorda tingitud hommikusest tippkoormusest RVP sissevoolul, kuhu jõudsid öö jooksul uriinis kogunenud ravimijäägid (Coutu et al., 2013). Ravimijääkide tippkoormuse viibimine jaamas on seotud nende viibeajaga eelnevates protsessides.

Sarnaselt pilootuuringuga täheldati ka täismõõtmetes puhasti töös osooni tarbivate ainete (DOC ja nitrit) koguse kõikumist, mis tõi päeva jooksul kaasa osoonitarbe kõikumise (joonis 12 (a)).

Nitriti ja DOC-i kontsentratsiooni puhul täheldati kõikumisi erinevatel perioodidel ka aasta lõikes. Nykvarnsverketi RVP-s mõõdetakse DOC ja nitriti kontsentratsiooni bioloogiliselt puhastatud reovees üks kord nädalas ning 2018.–2019. aasta mõõtmiste tulemused on näha joonisel 12 (b). DOC ja nitriti kõikumine sõltub nii muutustest RVP-le saabuvas koormuses kui ka aegajalt tekkivatest häiretest bioloogilise puhastuse protsessis. Kuna nii DOC kui ka nitrit tarbivad osooni, siis tekitavad need kõikumised muutusi konkreetse ravimijäägi sisalduse vähendamiseks vajaminevas osoonidoosis. Perioodidel, mil DOC ja nitriti kontsentratsioon bioloogiliselt puhastatud reovees on suur, on sama suure osooni eridoosi saavutamiseks vajalik suurem absoluutdoos kui perioodidel, mil nitriti ja DOC-i sisaldus on väiksem.




*Joonis 12: Kõikumised bioloogiliselt puhastatud reovees ööpäeva ja nädala lõikes. (a) Ravimijääkide, nitriti ja DOC normaliseeritud kontsentratsioonid bioloogiliselt puhastatud reoveest võetud üksikproovides, mis koguti enne ja pärast osoneerimist ühe päeva jooksul iga tunni järel ajavahemikus 8:00–17:00 ja ööpäevane vooluhulk. (b) Nitriti ja DOC-i kontsentratsioonide kõikumised nädala lõikes Nykvarnsverketi RVP bioloogiliselt puhastatud reovees aastatel 2018–2019.*

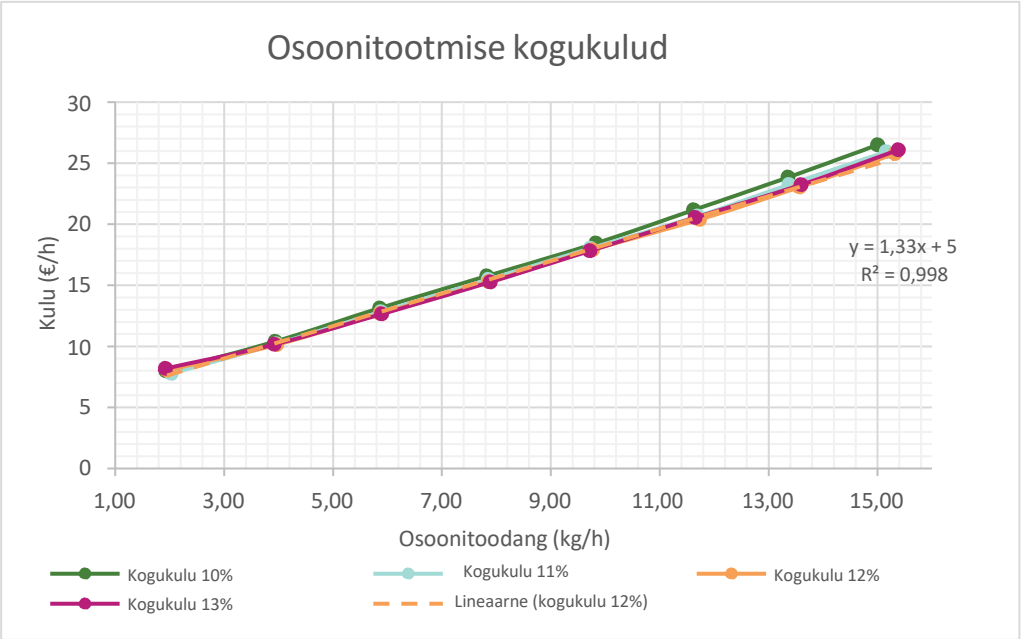
Tulemused näitavad, et osooni stabiilse eridoosi säilitamiseks ja ravimijääkide sisalduse pideva vähenemise saavutamiseks tuleb osoonidoosi kohandada.

# Kulud

## Tegevuskulud (OPEX)

Osoonireaktoriga seonduvaid tegevuskulusid analüüsiti kahe peamise tegevusega seotud muutuvkulu põhjal, nendeks olid energiakulu ja vedela hapniku kulu. Katse tegemise ajal 2018. aasta sügisel oli energiahind 0,07 €/kWh ja vedela hapniku hind 0,085 €/kg. Lisaks küsiti vedela hapnikuga seonduvate teenuste eest 1200 €/kuus.

Energia ja vedela hapniku kulude põhjal koostati erinevate osooni kontsentratsioonide kuluanalüüs (joonis 13).




*Joonis 13: Osoonireaktoriga seotud tegevuskulu erinevates töörežiimides (osooni kontsentratsioon gaasis), mis põhineb energia ja vedela hapniku 2018. aasta sügisel kehtinud hindadel. Võrrand on 12%-lise osoonikontsentratsiooni lineaarne regressioon.*

Erinevate osooni kontsentratsioonidega kaasnevate tegevuskulude vahel suuri erinevusi ei ilmnenud, kuid osoonidooside puhul, mis ületasid 4 kg $O_3$/h, osutus kulutõhusamaks 12% või 13%-line osooni kontsentratsioon. Energia eritarbimine sõltub seadme tüübist ja konfiguratsioonist. Seetõttu on oluline, et iga operaator uuriks konkreetse käitise seisukohast olulisi kulusid ega püüaks teha liiga palju järeldusi graafikutest, mis puudutavad konkreetselt vaid Linköpingi osoneerimis-käitist.

Ka osoonigeneraatori jahutusvee temperatuur on oluline tegur, mis mõjutab energiatarbimist. Mida kõrgem on temperatuur, seda kiiremini laguneb osoon, selle tulemusel tuleb suurendada osoonitoodangut, mis omakorda kasvatab energiatarbimist. Soovitatav on mitte lasta jahutusvee temperatuuril tõusta üle 20 °C. Temperatuuri tõus soojusvahetis (delta T) on Linköpingis 3 °C, mis teeb jahutusvee temperatuuriks generaatori sissevoolul 23 °C. Kõrgematel temperatuuridel väheneb osoonigeneraatori maksimaalne võimsus ning suureneb oluliselt energiatarbimine.

Tegevuskulud sõltuvad väga palju ka energia ja vedela hapniku (LOX) hindadest. Töötamine protsessigaasiga, milles on kõrge osoonisisaldus, on soodne juhul, kui vedela hapniku hind on kõrge. Vedela hapniku hind Linköpingis on aga väga madal ja tõuseb ilmselt tulevikus. Sellisel juhul mõjutab üldtegevuskulude optimeerimist ainult energiahind. Energiakulu pisut suurenedes oleks soodsam osooni kontsentratsiooni vähendada. Väiksema osooni kontsentratsiooniga kaasneb aga gaasivoo suurenemine, mis vähendab massiülekandmise tõhusust, mistõttu vette kantakse üle vähem osooni. Samuti suurendab see lahustunud hapniku kontsentratsiooni biokilereaktori sissevoolul, millel on negatiivne mõju denitrifikatsiooni kiirusele ja süsinikuallika tarbimisele biokilepuhasti kahes viimases reaktoris.

## Tegevuskulude arvutamine

Tabelis 5 on toodud tegevuskulude arvutamise näide, mis põhineb osooni tarbivate ühendite DOC ja nitriti keskmistel kontsentratsioonidel, vooluhulgal, kuludel ja osooni kontsentratsioonil (tabel 4). Arvutuses on eeldatud, et nõutav osooni eridoos on 0,55 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$.

*Tabel 4: Tabelis 5 tegevuskulude arvutamiseks kasutatud parameetrid ja andmed. Eeldatud on, et nõutav osoonidoos on 0,55 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$. Keskmine DOC-kontsentratsioon, nitriti kontsentratsioon ja vooluhulk põhinevad täismõõtmetes puhasti proovivõtuetappide tulemustel. Energia ja vedela hapniku hinnad vastavad täpselt 2018. aasta sügisel kehtinud hindadele.*

| Parameeter | Lühend | Väärtus | Ühik |
|---|---|---|---|
| **Nõutav osooni eridoos** | $E_{DOC,\ korr}$ | 0,55 | mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$ |
| **Keskmine DOC-kontsentratsioon** | $C_{DOC}$ | 12,1 | mg DOC/l |
| **Keskmine nitriti kontsentratsioon** | $C_{NO_2\text{-}N}$ | 0,43 | mg $NO_2$-N/l |
| **Keskmine vooluhulk** | Q | 1700 | m³/h |
| | | | |
| **Nitriti osoonitarbimine** | $N_{korr}$ | 3,43 | mg $O_3$/mg $NO_2$-N |
| | | | |
| **Energia hind** | $hind_{energia}$ | 0,07 | €/kWh |
| **LOX hind (fikseeritud)** | $hind_{LOX,\ fikseeritud}$ | 40 | €/d |
| **LOX hind (muutuv)** | $hind_{LOX,\ muutuv}$ | 0,085 | €/kg LOX |
| | | | |
| **Osooni kontsentratsioon protsessigaasis** | $CO_{3,\ protsessigaas}$ | 12 | % |

*Tabel 5: Tegevuskulude arvutamine tabeli 4 andmete põhjal.*

| Parameeter | Lühend | Valem | Väärtused | Tulemus |
|---|---|---|---|---|
| **Nõutav osoonidoos** | $C_{O_3,\ vesi}$ | $E_{DOC,\ korr} \cdot c_{DOC} + N_{korr} \cdot c_{NO_2\text{-}N}$ | = 0,55 · 12,1 + 0,43 · 3,43 = | 8 g/m³ |
| **Osooni tarbimine** | $p_{O_3}$ | $C_{O_3,\ vesi} \cdot Q$ | = 8 · 1700 = | 13,6 kg $O_3$/h |
| **LOX tarbimine** | $p_{LOX}$ | $p_{O_3}/c_{O_3,\ protsessigaas} \cdot 24$ h | = 13,6 / 12% · 24 h = | 2717 kg LOX/d |
| **LOX kulu** | $kulu_{LOX}$ | $hind_{LOX,\ muutuv} \dagger p_{LOX} + hind_{LOX,\ fikseeritud}$ | = 0,085 · 2717 + 40 = | 271 €/d |
| | | | | |
| **Energia eritarbimine** | $eri_{energia}$ | 14 kg $O_3$/h, 12%, jooniselt 8 | = > | 11,72 kWh/kg $O_3$ |
| **Energia-tarbimine** | $p_{energia}$ | $eri_{energia} \cdot p_{O_3} \cdot 24$ h | = 11,72 · 13,6 · 24 = | 3825 kWh/d |
| **Energiakulu** | $kulu_{energia}$ | $hind_{energia} \cdot p_{energia}$ | = 0,07 · 3825 = | 268 €/d |
| | | | | |
| **Tegevuskulud kokku** | $kulu_{üld}$ | $kulu_{LOX} + kulu_{energia}$ | = 271 + 268 = | 539 €/d= 197 tuhat € /aastas |
| **Kulu m³ puhastatud vee kohta** | | $kulu_{üld}/(Q \cdot 24$ h) | = 539/(1700 · 24) = | 0,013 €/m³ |
| | | | | |
| **Nitriti oksüdatsioon** | $N_{Ox}$ | $c_{NO_2\text{-}N} \cdot N_{korr}$ | = 0,43 · 3,43 = | 1,47 mg $O_3$/l |
| **Nitriti oksüdat-sooni kulu** | | $N_{Ox}/c_{O_3,\ vesi} \cdot kulu_{üld}$ | = 1,47/8 · 539 = | 99 €/d= 36 tuhat €/aastas |

Antud juhul tarbib nitrit üksi 18,4% toodetud osoonist (1,47/8), mis toob välja vajaduse vähendada nitriti teket eelnevate protsesside käigus.

Tähele tuleb panna, et näites toodud tegevuskulude arvutus ei sisalda investeerimiskulusid, hoolduskulusid, järelpuhastusega seotud kulusid ega personalikulusid.

## Kapitalikulud (CAPEX)

Linköpingis asuva Nykvarnsverketi RVP osoneerimissüsteemi tehtud investeeringu kapitalikulusid saab üle kanda vaid piiratud ulatuses, kuna mõned sealsed infrastruktuuri osad olid juba olemas ja osa kuludest kanti teistesse projektidesse. Sissevoolu pumbad, siibrid ja biokilereaktoriga järelpuhastussüsteem olid juba paigas. Osoonitootmiseks vajalik toiteplokk tuli uuendada, kuid selle kulu kanti teise projekti kuludesse, mille eesmärk oli rajada reoveepuhastisse tulevaste uuenduste tarvis vajalik energiavarustus. Koos nende piirangutega oli kapitalikulu ligikaudu 25 miljonit Rootsi krooni (umbes 2,5 miljonit eurot). Võrreldes seda arvutuslike kuludega, mis on vajalikud sarnase võimsusega osoonijaama rajamiseks Rootsis, on Linköpingi hind väga madal.

# Protsessijuhtimise strateegiad

Osoonidoosi kontrollimine on oluline, sest aladoseerimine põhjustab ravimijääkide sisalduse ebapiisavat vähenemist, üledoseerimine aga tekitab tarbetult suurt energia- ja kemikaalitarbimist ning võib suurendada soovimatute kõrvalsaaduste tekke ohtu osoneerimisel. Osooni tarbivate ainete DOC ja nitriti kogus bioloogiliselt puhastatud reovees varieerub ja sõltuvalt nendest kõikumistest võib olla vajalik muuta osoonidoosi. Rootsis puudub vastav käitustegevuste standard RVP-dele või piirväärtused ravimijääkide eemaldamiseks, mistõttu on keeruline optimaalse osoneerimisprotsessi jaoks seadeväärtust määrata. Lisaks ei ole võimalik mõõta ravimijääkide kontsentratsiooni reaalajas. Seetõttu uuriti teisi (asendus)parameetreid, mis võimaldaksid leida korrelatsiooni ravimijääkide eemaldusega ning jälgida või kontrollida osoneerimisprotsessi.

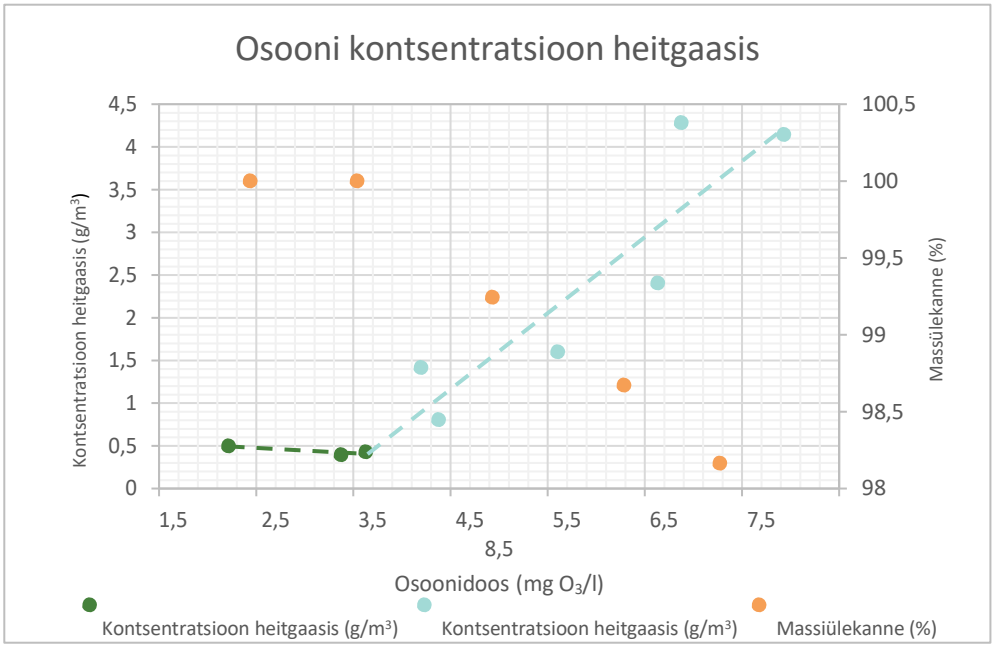
## Protsessi kontrollparameetrite uurimine

Võimalike kontrollparameetritena uuriti osooni kontsentratsiooni heitgaasis, $UVA_{254}$, fDOM, lahustunud osooni ja redokspotentsiaali.

### Osooni kontsentratsioon heitgaasis

Osooni kontsentratsioon heitgaasis on toodetud, kuid reovees lahustumata jäänud osooni kogus. Joogivee desinfitseerimisel on seda parameetrit kasutatud tagasiside saamiseks protsessijuhtimisel, kuna see näitaja on mõningases korrelatsioonis osooni tarbivate ainete kogusega vees.

Heitgaasi kontsentratsiooni kui kontrollparameetri potentsiaali hindamiseks mõõdeti osooni kontsentratsiooni heitgaasis ja massiülekande tõhusust erinevate osoonidooside korral (joonis 14).




*Joonis 14: Osooni kontsentratsioon heitgaasis ja massiülekanne erinevate osoonidooside korral.*

Nii heitgaasi kontsentratsioon kui ka massiülekande tõhusust saab sõltuvalt osoonidoosist vaadelda kahe eraldi joonena. Joonisel 14 püsivad mõlemad parameetrid peaaegu muutumatuna seni, kuni osoonidoos on ligikaudu 3,6 mg $O_3$/l. Sellest suuremate dooside puhul oli gaasivoog liiga suur, et saavutada 100%-list massiülekannet, mistõttu kasvas osooni sisaldus heitgaasis. See näitas, et heitgaasi kontsentratsiooni saab kasutada kontrollparameetrina, mille abil on võimalik tagada suurem massiülekande tõhusus ja vähendada kasutamata jäänud osooni kogust protsessis.

Massiülekande tõhusus on arvutuslik funktsioon, mis põhineb heitgaasi ja protsessigaasi kontsentratsioonil, eeldades et siseneva ja väljuva gaasi voog on võrdne. Siiski on heitgaasi kontsentratsiooni mõõtmise täpsus veidi ebakindel, tingituna lahjendusest perioodidel, mil toodang on väike. Heitgaasi ventilaator töötab püsikiirusel/-voolul. Kui protsessigaasi voog on heitgaasi

voost väiksem, avaneb kaitseklapp, mille tulemusena lahjendatakse heitgaasi kontsentratsiooni välisõhuga. Protsessigaasi voo puhul toimub ainult massivoo mõõtmine, seega on massiülekande mõõtmine võimalik ainult siis, kui heitgaasi voog on võrdne protsessigaasi vooga.

Selleks, et luua mudel heitgaasi kontsentratsiooni reaktsiooni kohta erinevatele osoonidoosidele, viidi läbi astmelised doos-reaktsiooni katsed, mille põhjal projekteeriti ja rakendati juhtimissüsteemis PI-kontroller. Kontroller oli kavandatud osoonidoosi vähendamiseks suure heitgaasi kontsentratsiooni korral ja osoonidoosi suurendamiseks, kui heitgaasi kontsentratsioon on väike. Kontrolleri katsetamisel selgus siiski, et osoonireaktorit läbiva reovee vooluhulga suurte kõikumiste tõttu oli seda täismõõtmetes käitises keeruline kasutada. Reovee vooluhulga suurenedes toodetakse rohkem osooni, et saavutada vajalik osooni kontsentratsioon vees. Kasvanud osoonitootmine suurendab gaasivoogu ja vähendab massiülekande tõhusust, mis omakorda suurendab osooni kontsentratsiooni heitgaasis. Sellele reageerib kontroller osoonitoodangu vähendamisega, ehkki see tegelikult peaks olema suurem. Vastupidine reaktsioon tekib siis, kui reovee vooluhulk väheneb. Heitgaasi jõuab vähem osooni ja kontroller reageerib osoonitoodangu suurendamisega, ehkki see tegelikult peaks olema väiksem.

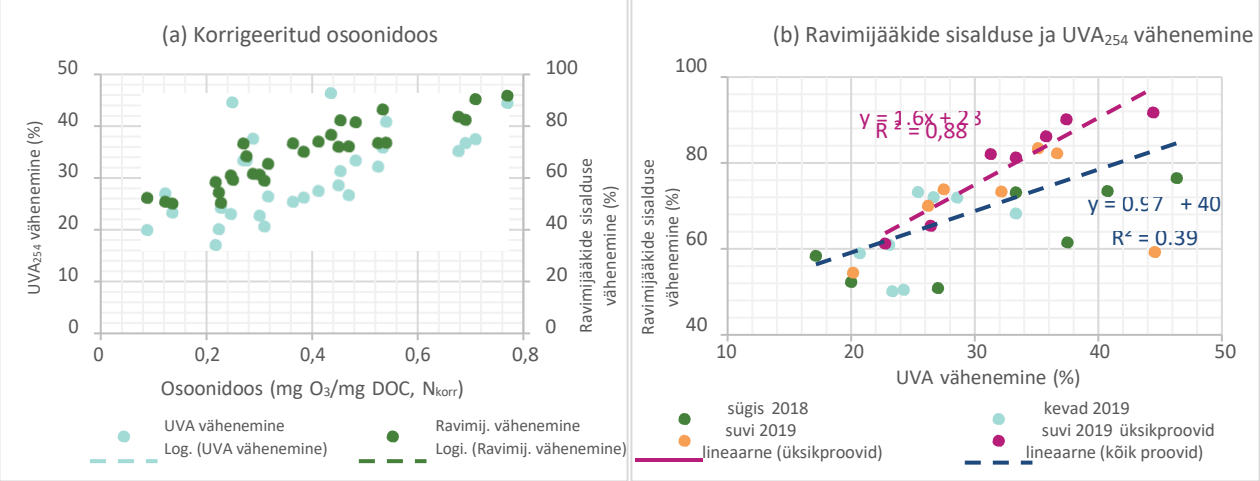
Seda tüüpi kontroller võib sobiv olla, kui reovee vooluhulk ja gaasivoog on muutumatud. Just sellised tingimused valitsesid pilootkatsetuse ajal, kus kirjeldatud juhtimisstrateegia katsed andsid suhteliselt häid tulemusi.

Heitgaasi kontroller on täismõõtmetes puhasti juhtimissüsteemis siiski rakendust leidnud, nimelt on see kasutusel kiirreageerimise kontrollerina, et vältida üledoseerimist vihmasadude ajal tekkiva äkilise lahjenduse korral. Maksimaalse heitgaasi kontsentratsiooni seadeväärtust tuleb kohandada osoonidoosi seadepunktist ja tavalisest kuivailma vooluhulgast lähtudes.

### Ultraviolettkiirguse absorbeerumine 254 nm juures ($UVA_{254}$)

Kiirguse absorptsioon 254 nm juures ($UVA_{254}$) on levinud asendusparameeter DOC-i puhul, mis sisaldab aromaatseid rõngaid või küllastumata kahe-/kolmekordseid süsinikusidemeid. Muutused nendes molekuli struktuurides, nt osooniga reageerimisel, toovad kaasa $UVA_{254}$ muutuse.

Suhtelist $UVA_{254}$ vähenemist ($1\text{-}UVA_{254,välja}/UVA_{254,sisse}$) võib kasutada lihtsa asendusparameetrina, et teha kindlaks osooni üldine mõju orgaanilisele taustmaatriksile (osooni eridoos, sh vastavalt nitriti sisaldusele korrigeerimine) ning ravimijääkide eemaldusele (joonis 15).

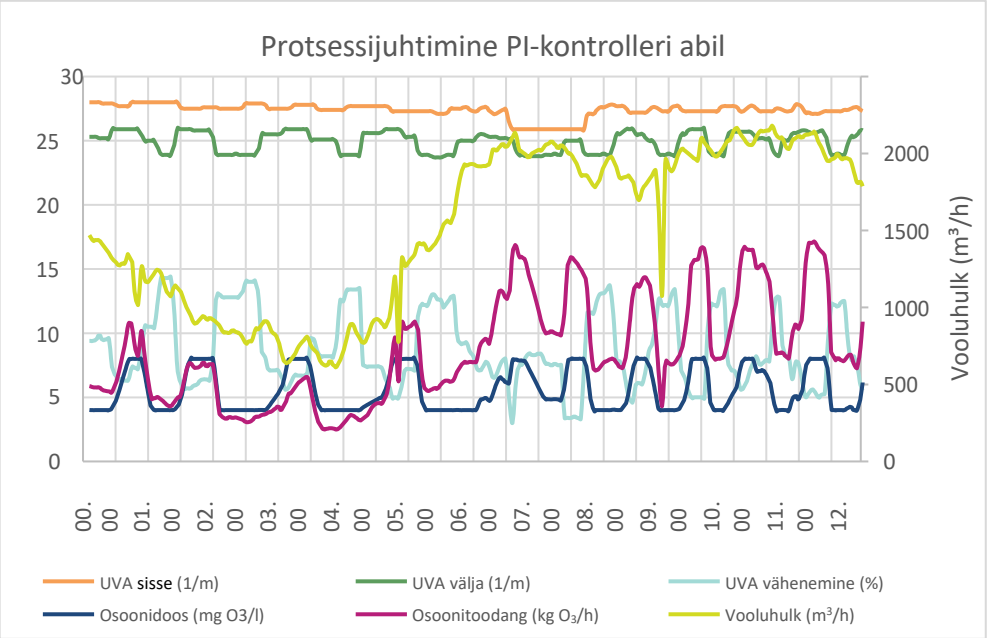



*Joonis 15: Ravimijääkide sisalduse ja $UVA_{254}$ vähenemine doos-reaktsiooni katsete laborimõõtmistes. Graafikul (a) on ravimijääkide sisalduse ja $UVA_{254}$ vähenemist kujutatud võrdluses korrigeeritud osoonidoosiga. Graafik (b) näitab ravimjääkide sisalduse ja $UVA_{254}$ vahelist korrelatsiooni erinevates doos-reaktsiooni katsetes. Sinine võrrand tähistab lineaarset regressiooni kõigi proovide puhul. Lilla võrrand tähistab üksikproovide lineaarset regressiooni. Keskmine ravimijääkide sisalduse vähenemine arvutati atenolooli, tsitalopraami, diklofenaki, metoprololooli, sulfametoksasooli, oksasepaami, trimetoprimi ja propranololooli puhul. $UVA_{254}$ mõõdeti filtreerimata proovides.*

Joonise 15 vaatlusel on nähtav seos osoonidoosi, ravimijääkide sisalduse ja $UVA_{254}$ vähenemise vahel. Suurimat korrelatsiooni ravimijääkide sisalduse ja $UVA_{254}$ vähenemise vahel täheldati üksikproovide puhul (lilla joonisel 15 (b)), mis näitab, et $UVA_{254}$ võib olla osoonidoosi puhul hea kontrollparameeter või anda märku ravimijääkide sisalduse vähenemisest osoneerimissüsteemis.

Osoonidoosi protsessijuhtimist $UVA_{254}$ kontrollparameetri abil on katsetatud Hach'i UVAS võrguarvestiga. $UVA_{254}$ mõõtmiseks nii enne kui ka pärast osoneerimist kasutatakse ainult üht andurit, seega pumpavad kaks pumpa andurile vaheldumisi sissevoolu ja väljavoolu vett. Pumpade ümberlülitamine sissevoolu ja väljavoolu vahel toimub kord osoonireaktori läbivoolu HRT möödumise järel. Iga kord, kui osoonireaktorit on läbinud reaktori mahuga võrdne vooluhulk, annab arvesti uue $UVA_{254}$ vähenemise väärtuse.

Ravimijääkide kontroller projekteeriti osoonireaktoris toimuva $UVA_{254}$ vähenemise astmeliste doos-reaktsiooni katsete põhjal. Kahjuks töötas PI-kontroller halvasti, kuna vähenemine on seotud $UVA_{254}$-ga nii sisse- kui ka väljavoolul. Protsessiväärtuse mõõtmismüra ($UVA_{254}$ vähenemine) tekitas veaväärtuses suuri kõikumisi (määratud väärtus – protsessiväärtus). Kui PI-kontroller reageeris veale kontrollmuutuja (osoonidoosi) kohandamisega, põhjustas see protsessi destabiliseerumise ja tekitas protsessis väga suuri kõikumisi (joonis 16).




*Joonis 16: Osoonidoosi protsessijuhtimine PI-kontrolleri abil, kus protsessiväärtusena on kasutatud $UVA_{254}$ vähenemist.*

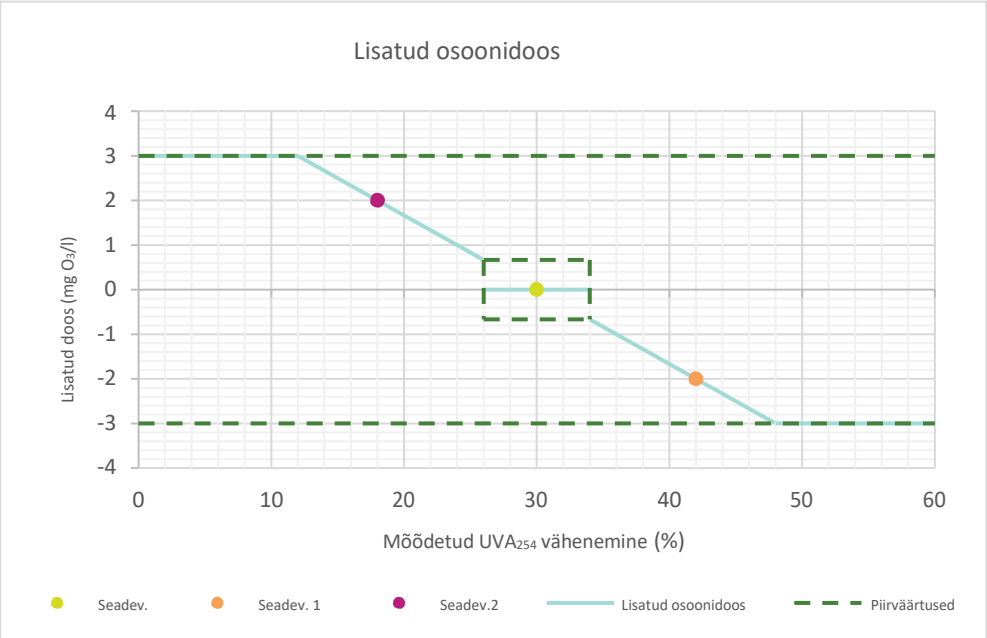
Selle asemel projekteeriti proportsionaalne kontroller, mis sarnaneb sellega, mida kasutati osoneerimiseks pilootseadmel Berliinis (Stapf et al., 2016). Kontroller on projekteeritud nii, et see valib osoonidoosi baasväärtuse (näiteks 7 mg $O_3$/l) ja $UVA_{254}$ vähendamise seadeväärtuse (näiteks 30%). Osoonidoosi kohandatakse proportsionaalselt seadeväärtusest kõrvalekaldumisega teatava protsentuaalse teguri abil. Vältimaks ebamõistlikke muutusi doosis, võib kehtestada lisatavale doosile miinimum- ja maksimumpiiri. Mõõtmismüra filtreerimiseks valitakse enne osoonidoosi muutmist seadeväärtusest minimaalne kõrvalekalle. Osoneerimisprotsessi käivitamisel on $UVA_{254}$ näidud umbes ühe tunni jooksul ebastabiilsed. Signaali stabiliseerimiseks saab valida ooteaja enne doosi kontrolleri käivitamist.

Parameetrite programm, mida saab rakendatavas $UVA_{254}$ kontrolleris muuta, on kujutatud joonisel 17.

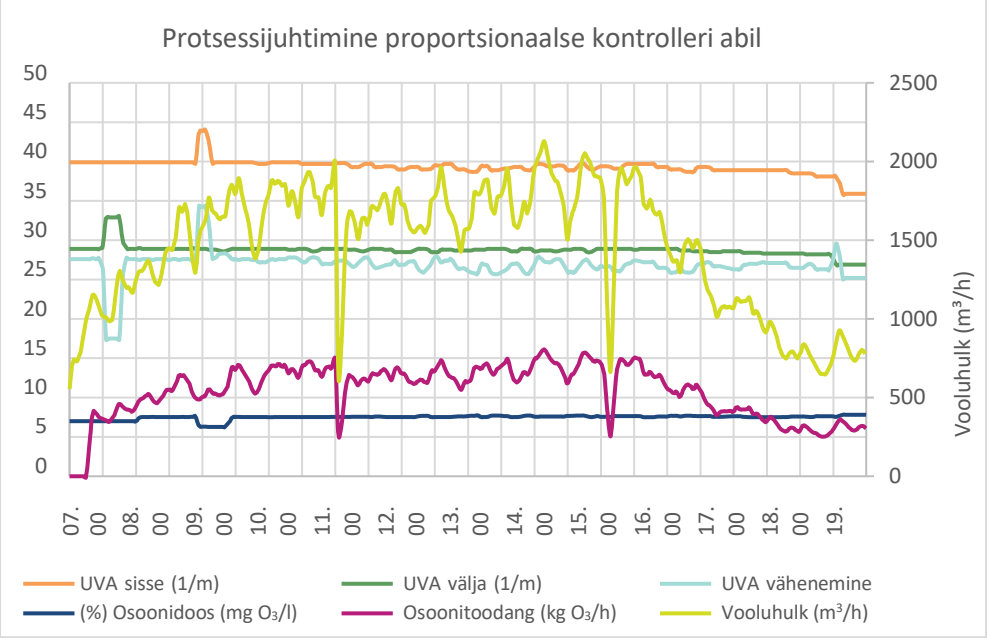
Kui strateegia sihtmärgiks oleks olnud püsiva UVA väljundkontsentratsiooni tagamine, peaks PI-kontroller olema tõenäoliselt stabiilne, juhul kui tagasisideks kasutatakse osoneerimise väljavoolul paiknevalt $UVA_{254}$ andurilt saabuvat signaali.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $UVA_{254}$-controller | ON | OFF | | | |
| Base dose | 7 | mg $O_3$/L | | | |
| Setpoint of $UVA_{254}$ reduction | 30 | % | | | |
| % difference measured value/setpoint | 140 | % | change dose | -2.0 | mg $O_3$/L |
| % difference measured value/setpoint | 60 | % | change dose | +2.0 | mg $O_3$/L |
| Min. limit added dose | -3.0 | mg $O_3$/L | | | |
| Max. limit added dose | +3.0 | mg $O_3$/L | | | |
| +/- % difference measured value/setpoint to change the dose | 110 | % | | | |
| Run time of the ozone generator before the controller is turned on after shut down | 60 | min | | | |

*Joonis 17: Linköpingis rakendatud $UVA_{254}$ protsessikontrolleris muudetavate parameetrite programm. Kollastes ruutudes on näited ja need on RVP operaatorite poolt muudetavad.*




*Joonis 18: Lisatud osoonidoos erinevate mõõdetud $UVA_{254}$ vähenemise näitajate puhul, kui kontrollerisse on sisestatud joonisel 17 toodud parameetrid. $UVA_{254}$ vähenemise näitaja seadeväärtus on 30%. Kui mõõdetud $UVA_{254}$ vähenemise näitaja ja seadeväärtuse vahe on 140%, vähendatakse osoonidoosi -2 mg $O_3$/l võrra (seadeväärtus 1). Kui vahe on 60%, suurendatakse osoonidoosi 2 mg $O_3$/l võrra (seadeväärtus 2). Teiste mõõdetud $UVA_{254}$ vähenemise näitajate puhul arvutatakse lisatav doos proportsionaalselt seadeväärtustega. Doosi muutmiseks peab vahe olema vähemalt ± 110%, mis tähendab $UVA_{254}$ näitaja vähenemist vahemikus 27–33%. Lisatava doosi miinimum- ja maksimumpiirang on ± 3 mg $O_3$/l.*




*Joonis 19: Osoonidoosi protsessijuhtimine proportsionaalse kontrolleri abil joonisel 17 esitatud seadistustega.*

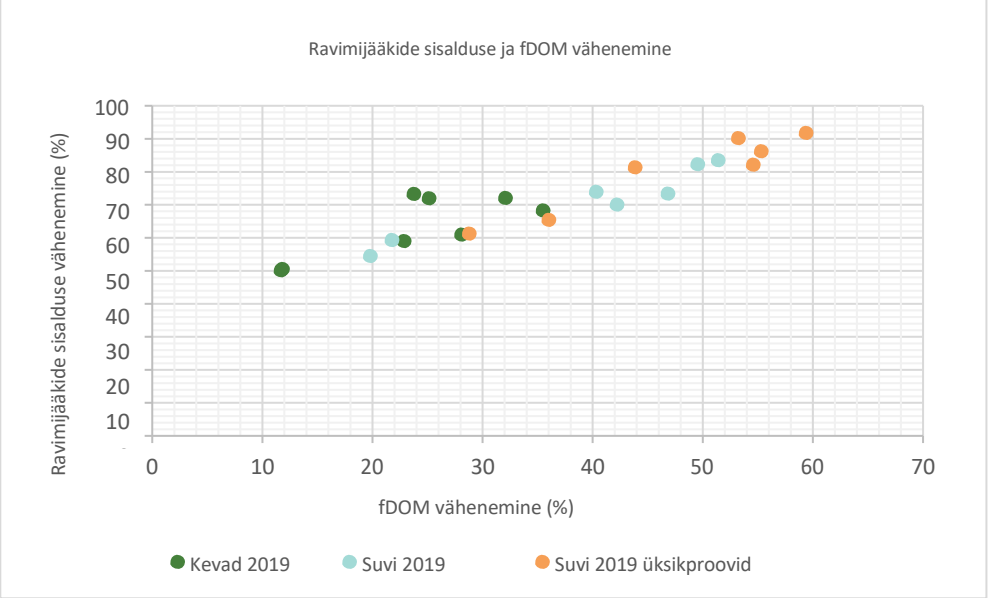
Joonisel 19 esitatud proportsionaalne kontroller töötab PI-kontrolleriga võrreldes stabiilsemalt. Kontrolleri katsetamisel koguti proove nii väikese kui suure koormusega perioodidel ning $UVA_{254}$ proove filtreeriti ja mõõdeti laboris. Siiski selgus, et vähemalt kuivailma tingimustes olid $UVA_{254}$ kõikumised väiksemad kui labori- ja võrgumõõtmiste vaheline mõõtemääramatus. Kuna kõikumised on väikesed, siis ei ole kindel, kas $UVA_{254}$ võrguanduri kasutamine ööpäevaste kõikumiste protsessijuhtimiseks on mõttekas. UVA vähenemine võib siiski sobiv olla suuremate muutuste jälgimisel siseneva vee kvaliteedis ja protsessitõhususes, mis mõjutab ravimijääkide sisalduse vähenemist.

### Muud parameetrid

Ühe võimaliku kontrollparameetrina uuriti lahustunud osooni, mille kontsentratsiooni mõõdeti osoonireaktori esimeses kambris. Osooni tuvastati mõningal määral AccuVac® ampulle (Hach) ja spektrofotomeetrilist meetodit (Indigo) kasutades, kuid paigaldatud võrguarvesti lahustunud osooni tuvastada ei suutnud. Siiski ei täheldatud seost osoonidoosi ja ampullidega mõõdetud lahustunud osooni vahel ning ei olnud võimalik teha järeldust, kas lahustunud osoon on kontrollparameetrina sobiv.

Teine parameeter, mida kontrollparameetrina katsetati, oli redokspotentsiaal, mis kirjeldab võimet vees olevate ühendite sisaldust vähendada või neid oksüdeerida. Osoon ja hüdroksüülradikaalid on tugevad oksüdandid. Seega peaks nende olemasolu suurendama oksüdeerumispotentsiaali vees. Redokspotentsiaali mõõdeti osoonireaktori esimese kambri vees ehk samas punktis, kus mõõdeti ka lahustunud osooni. Korrelatsiooni osoonidoosi ja redokspotentsiaali vahel ei täheldatud, võib-olla seetõttu, et esines liiga palju saasteaineid, mis muutsid redokspotentsiaali reovees, või lihtsalt lahustunud osooni puudumise tõttu vees.

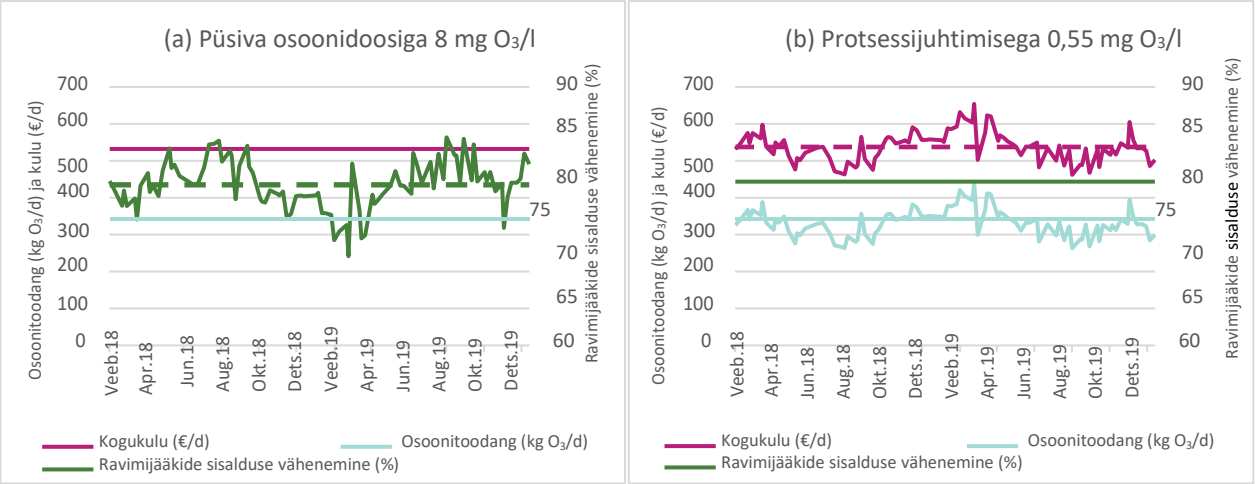
Sarnaselt $UVA_{254}$-ga võib orgaanilise materjali (nt ravimijääkide) kogust kindlaks teha fluorestsentsi intensiivsuse mõõtmisega vees. Seetõttu saadeti mõned Linköpingi RVP-s tehtud doos-reaktsiooni katsete proovid Berliini Veemajanduse Kompetentsikeskusesse fluorestseeruva lahustunud orgaanilise aine (fDOM) mõõtmiseks EXO fDOM võrguanduriga (YSI). Tulemused näitasid korrelatsiooni ravimijääkide sisalduse vähenemisega, mida saab kasutada sarnaselt $UVA_{254}$ vähenemisega (joonis 19).




*Joonis 20: Korrelatsioon ravimijääkide ja fluorestseeruva lahustunud orgaanilise aine (fDOM) vähenemise vahel, mida mõõdeti kevadel ja suvel täismõõtmetes puhastis läbi viidud proovivõtuetappide käigus.*

## Protsessijuhtimise rakendamine

Kui kontroller töötab ideaalselt, siis on kontrollparameetrite põhjal võimalik saavutada konkreetne osooni eridoos ja seeläbi konkreetse ravimijäägi sisalduse vähenemine. Joonisel 20 on toodud ravimijääkide sisalduse vähenemise, osoonitoodangu ja kulude hinnang protsessijuhtimisega ja ilma selleta, mis põhineb korrelatsioonil osoonidoosi ja ravimijääkide sisalduse vähenemise vahel, püsival keskmisel vooluhulgal ning DOC ja nitriti mõõtmistel bioloogiliselt puhastatud reovees aastatel 2018–2019.




*Joonis 21: Ravimijääkide sisalduse vähenemine, osoonitoodang ja kulu püsiva osoonidoosi 8 mg $O_3$/l, (a) ja osooni eridoosi 0,55 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$ (b) juures. Andmed põhinevad DOC ja nitriti iganädalasel mõõtmisel bioloogiliselt puhastatud reovees ja keskmisel vooluhulgal 40 800 m³/d. Arvutamisel on kasutatud korrelatsiooni ravimijääkide sisalduse vähenemise ja osooni eridoosi vahel, mida on kujutatud joonisel 6 (d). Punktiirjooned tähistavad parameetrite keskmist.*

Püsivalt 8 mg $O_3$/l osoonidoosi rakendamise puhul tekivad ravimijääkide sisalduse vähenemises aasta jooksul erinevatel perioodidel kõikumised, suvel võib tekkida mõningane üledoseerimine ja talvel aladoseerimine. Protsessijuhtimise abil on võimalik saavutada püsivam ravimijääkide sisalduse vähenemine, eeldusel et kontroller töötab ideaalselt. Kui aga võrrelda keskmisi väärtusi, siis need on mõlemal juhul peaaegu sarnased. Seetõttu on raske hinnata, kumba kasuks otsustada. Juhul, kui on kehtestatud ravimijääkide sisalduse vähendamise püsiva (iga päev/kuu) näitaja saavutamise nõue, siis on vajalik täiustatud protsessijuhtimine. Teisest küljest, kui nõue on kehtestatud ravimijääkide sisalduse vähendamise aasta keskmise näitaja saavutamiseks, võib kontroller osutuda üleliigseks. Need tulemused põhinevad aga konkreetselt Linköpingis valitsenud tingimustel, st sealsel osoonireaktoril ning energia / vedela hapniku hindadel, seega võib olukord teistes käitistes olla erinev. Oluline on meeles pidada ka seda, et graafikutel toodud parameetrid

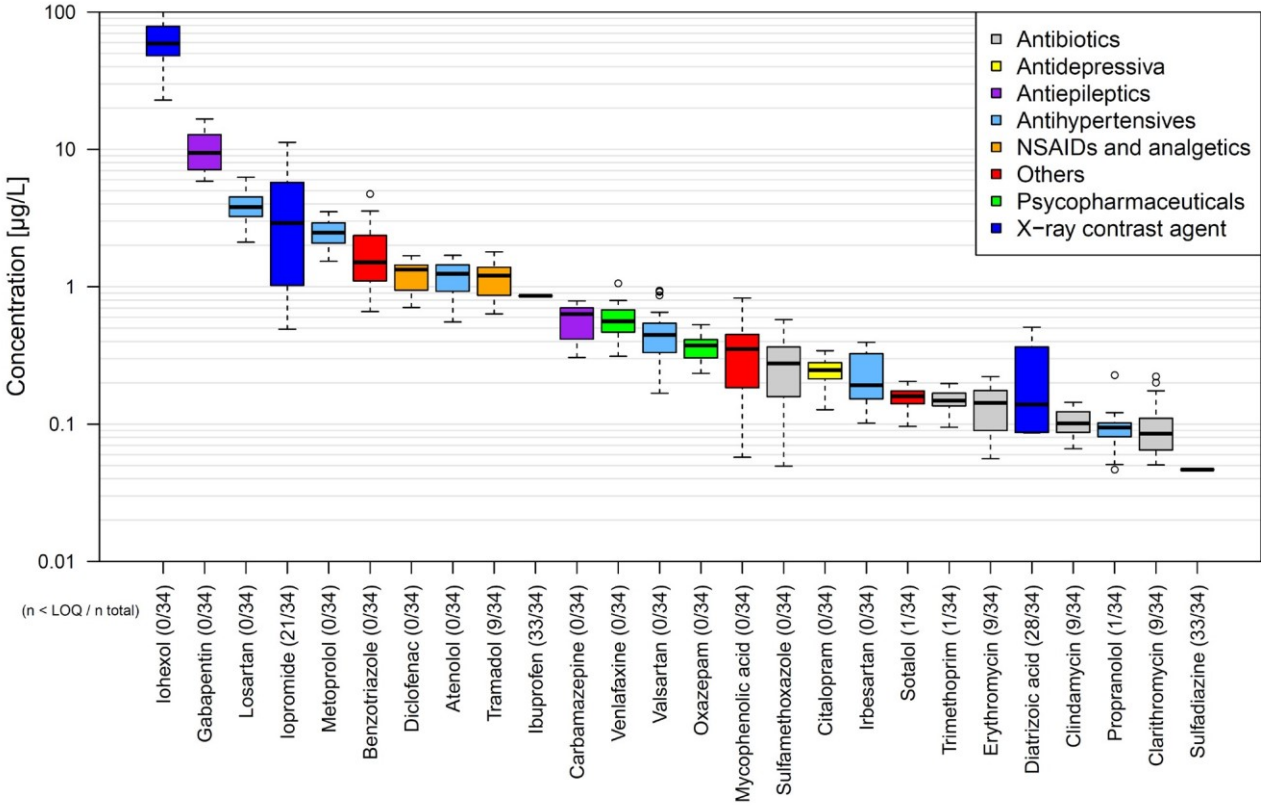
arvutati püsiva keskmise vooluhulga ning DOC ja nitriti kontsentratsiooni alusel, mida mõõdeti kord nädalas võetud 24 h liitproovides. Tegelikkuses kõiguvad nii vooluhulk kui ka DOC ja nitriti kontsentratsioonid nii ööpäevase tsükli lõikes kui ka aasta lõikes erinevatel perioodidel (joonis 12).

Ülaltoodud arvutused eeldavad, et kontroller töötab ideaalselt, mis ilmselt alati nii ei ole. Näiteks $UVA_{254}$ võrgusondile kogunevad setted põhjustavad sageli $UVA_{254}$ näidu suurenemist. Kui mõõdetud $UVA_{254}$ väärtus on selle tegelikust väärtusest suurem, kahaneb ka arvutusliku $UVA_{254}$ vähenemine ja kontroller soovitab nõutavast suuremat osoonidoosi. See omakorda toob kaasa suurema osoonitarbimise ja suuremad kulud.

# Keskkonnamõjud

## Mõju veekeskkonnale

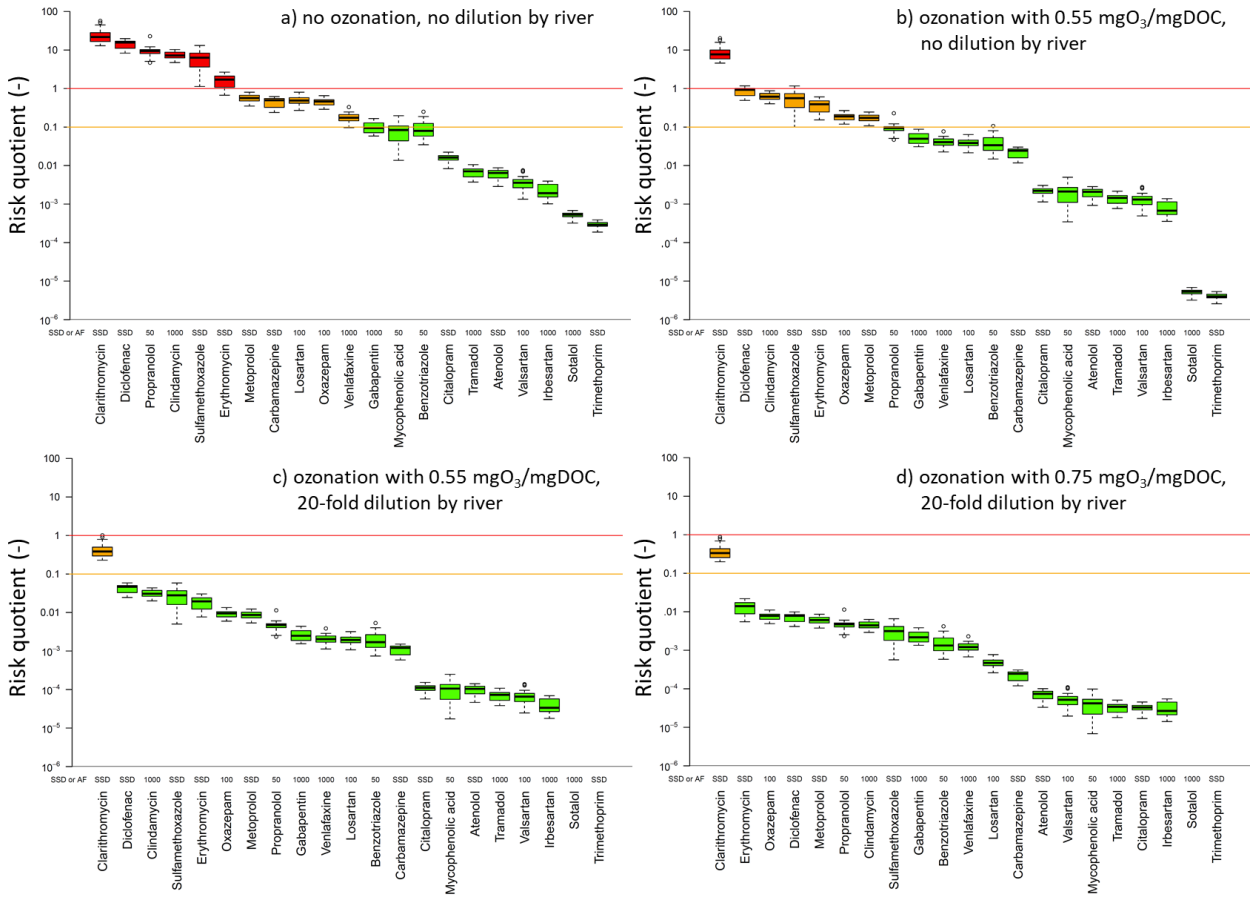
Joonisel 22 on toodud kokkuvõte bioloogiliselt puhastatud reovees mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonidest.




*Joonis 22: Täismõõtmetes puhastis läbi viidud proovivõtuetappide käigus bioloogiliselt puhastatud reovees mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonid.*

Bioloogiliselt puhastatud reovees on suur röntgenkontrastainete joheksooli ja jopromiidi sisaldus. Röntgenkontrastained on välja töötatud nii, et need oleksid halvasti biolagunevad. Kuna Linköpingis tegutseb suur haigla, oli röntgenkontrastainete suur sisaldus reovees ootuspärane. Kontrastaine mõju veekeskkonnale ei ole siiski teada ning puuduvad ökotoksikoloogilised andmed. Seetõttu ei tehtud röntgenkontrastaine keskkonnamõju täiendavat hindamist.

Teiste ravimijääkide puhul hinnati seda, kas ühendid võivad mõjutada veekeskkonda, toetudes doos-reaktsiooni proovivõtuetappide käigus mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonidele ning arvutusliku mittetoimiva kontsentratsiooni (PNEC) väärtustele, mis on toodud lisas, tabelis 6. Tulemusi on kujutatud joonisel 23.




*Joonis 23: Doos-reaktsiooni proovivõtuetappide käigus mõõdetud ravimijääkide kontsentratsioonide ja lisas, tabelis 6 toodud PNEC-väärtuste põhjal arvutatud riskikordajad. Graafikul (a) on riskikordajad, kui ei rakendata osooni ja ei toimu ka lahjendust jõeveega. Graafikul (b) on rakendatud osooni eridoosi 0,55 mg $O_3$/mg DOC, kuid puudub lahjendus jõeveega. Graafikul (c) on rakendatud osooni eridoosi 0,55 mg $O_3$/mg DOC ja lahjendustegur jõeveega on 20. Graafikul (d) on rakendatud osooni eridoosi 0,75 mg $O_3$/mg DOC ja lahjendustegur on 20.*

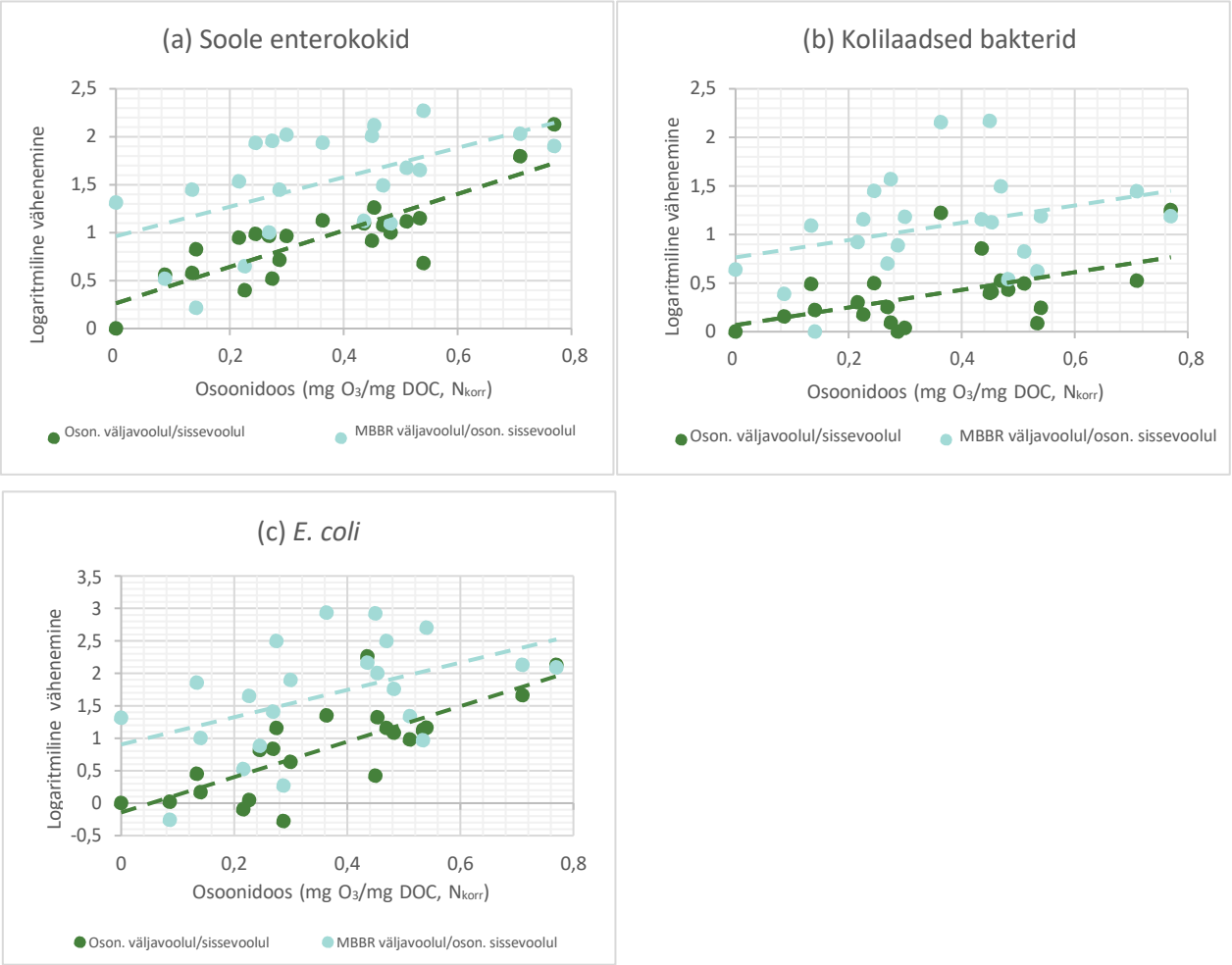
Ilma osoneerimiseta esineb kuut joonisel 23 toodud uuritud ravimijääki tasemel, mis kujutab endast ohtu veekeskkonnale (riskitegur > 1,0) ja viit ravimijääki esineb tasemel, mis kujutab endast potentsiaalset ohtu (vahemikus 0,1–1,0). Osooni eridoosi 0,55 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$ rakendamisel väheneb küll kõigi ravimijääkide riskitegur, kuid siiski esineb mõningane oht. Võttes arvutustes arvesse suubla keskmist lahjendustegurit (20-kordne lahjendus), jäävad kõik uuritud ravimijäägid alla ohupiiri. 0,75 mg $O_3$/mg DOC rakendades langevad riskikordajad veelgi, kuid nende tulemuste põhjal ei ole kindel, kas suurema osoonidoosi rakendamine on mõttekas, sest mõlemal juhul jäävad kõik ravimijäägid tasemele, mille oht veekeskkonnale on väike.

Lahjendusega suublas kaasnevad madalad riskikordajad. Lahjendustegur varieerub siiski sesoonselt ja isegi kui lahjenduse tulemusel riskikordajad langevad, väheneb ravimijääkide massivoog keskkonda üksnes siis, kui RVP-s suudetakse eemaldada suuremaid koguseid. Selle tulemusena väheneb omakorda Läänemerre jõudvate ravimijääkide kogus, mis ongi CWPharma projekti keskmes, samal ajal kui lahjendus jõeveega ei mõjuta Läänemerre jõudvate ravimijääkide koormust. Samas, nagu käesolevas aruandes järeldatakse, kasvavad koos osoonidoosi suurendamisega ka energia ja vedela hapniku tarbimine ning kulud, mistõttu kasvavad ka keskkonnakulud. Seda kõike arvesse võttes on raske öelda, millist osoonidoosi tuleks rakendada.

Oluline on märkida, et riskikordajate, PNEC-väärtuste ja jõeveega lahjendamise meetod sobib ravimijääkidest tulenevate keskkonnamõjude hindamiseks Linköpingi RVP puhul, kus lahjendustegur vahetult suublaveekogus on umbes 20. Teiste RVP-de puhul võib lahjendustegur olla ebaoluline, näiteks kui suublaks on Läänemeri, kus lahjendustegur on põhimõtteliselt lõpmatu.

### Bakterite hulga vähenemine

Pilootuuringute käigus ja ka varasemast kirjandusest on selgunud, et osoneerimine vähendab bakterite hulka. Bakterite hulka enne ja pärast osoneerimist ning pärast biokilereaktorit erinevate osoonidooside juures mõõdeti täismõõtmetes puhastis läbi viidud uuringus (joonis 24).




*Joonis 24: Bakterite hulga vähenemine osoneerimise käigus ja biokilereaktoris. Vähenemine on arvutatud kui -$\log_{10}$ (välja/sisse).*

Nagu on näha jooniselt 24, vähendab osoneerimine enamikus proovidest soole enterokokkide, kolilaadsete bakterite ja *E. Coli* hulka. Vähenemine jätkub järelpuhastuse ajal biokilereaktoris. Vähenemine näib sõltuvat osoonidoosist, kuigi tulemustes esines kõikumisi.

Kuigi erinevad puhastusviisid üle elanud bakterite kvantitatiivsel määramisel ei vaadeldud nende resistentsust, on mõistlik eeldada, et antibiootikumiresistentsete bakterite vähenemine jääb samasse suurusjärku sama liigi antibiootikumitundlike bakterite vähenemisega. Endiselt on lahtine küsimus, kas või millises ulatuses antibiootikumid heitvees ja suublaveekogudes aitavad kaasa antibiootikumiresistentsuse tekkele ja levikule. Igal juhul vähendab samaaegne antibiootikumide sisalduse vähendamine osoneerimise käigus ohtu sellise resistentsuse tekkeks heitvees ja suublaveekogudes. Ei saa välistada võimalust, et osoneerimise käigus hävitatud bakteritest pärinevaid geenikilde võivad üles korjata ja endaga liita teised, elavad bakterid. Lisanditeta DNA omastamine on aga levinud vaid väheste bakteriliikide seas ning seda üsna eriomastel tingimustel. Samuti on selleks, et tagada resistentsuse omandanud rakkudele piisavalt tugev kasvueelis, vajalik valikusurve. Antibiootikumide sisalduse vähendamine piirab selle riskistsenaariumi käivitumist veelgi (Bengtsson-Palme et al., 2017).

### Mõju biokilereaktorile

Osooni kontsentratsioon protsessigaasis jääb vahemikku 10-14% gaasi kogukaalust. Seega koosneb pihustatud gaas 86-90% ulatuses puhtast hapnikust. Puhta hapniku pihustamisel on lahustunud hapniku (DO) kontsentratsioon võrreldes õhu pihustamisega palju suurem. Vahetult pärast osoonitootmise käivitamist suureneb lahustunud hapniku kontsentratsioon biokilereaktori sisse-

voolus 6-8 mg-lt $O_2$/l 15-20 mg-ni $O_2$/l. Enamik lahustunud hapnikust tarbitakse üsna kiiresti nitrifitseerijate bakterite ja heterotroofsete bakterite poolt biokilepuhasti kahes esimeses reaktoris. Peale lahustunud hapniku kontsentratsiooni sõltub nitrifikatsiooni reaktsiooni kiirus siiski veel mitmest parameetrist, nagu ammoniaagi kontsentratsioon ja temperatuur. Reaktsioonivõime sõltub ka viibeajast reaktorites ja kandjatele tekkinud biokile kogusest. Suure vooluhulga ja osoonitoodangu, madala temperatuuri ja madala ammoniaagi kontsentratsiooniga perioodidel esineb denitrifitseerivate reaktorite sissevoolus suures koguses lahustunud hapniku jääke. Denitrifitseerijad bakterid vajavad nitraadi ja nitriti vähendamiseks lämmastikgaasini välist süsinikuallikat. Samas eelistavad bakterid nitraadi ja nitriti asemel kasutada elektronaktseptorina hapnikku. Sama vähenemise saavutamiseks tuleb suure lahustunud hapniku sisaldusega perioodidel doseerida rohkem süsinikuallikat, sest esmalt tuleb ära tarbida hapnik. Perioodidel, mil ammoniaagi kontsentratsioon reaktorites, kus toimub nitrifikatsioon, on väike, on võimalik doseerida osoonireaktori väljavoolu suure ammoniaagi kontsentratsiooniga rejektvett. Nii saab tõsta nitrifikatsiooni reaktsiooni kiirust ja vähendada lahustunud hapniku kogust, mille tulemusena jääb rohkem süsinikuallikat denitrifitseerimiseks. Kuid samal ajal lisandub biokilereaktoris toimuvasse protsessi rohkem lämmastikku. Suveperioodil võib ammooniumi kontsentratsioon pärast nitrifikatsiooni olla nullilähedane, mis tähendab, et järgnevas denitrifikatsiooniprotsessis võib bakteritel tekkida lämmastikupuudus. Mõned uuringud väidavad, et bakterid suudavad kohaneda, kasutades lämmastikuallikana nitraati, kuid sel juhul tekib umbes kahe nädala pikkune nihe (Zhang et al., 2020). Vajaduse korral lisati rejektvett proportsionaalses doosis 1 l/$m^3$, mis suurendas ammooniumi kontsentratsiooni 1 mg/l võrra. Ravimijääkide kontsentratsioon rejektvees oli väga väike ja lisandunud kogus suurendas ravimijääkide kontsentratsioone ainult vähesel määral (keskmiselt umbes 2 ng/l).

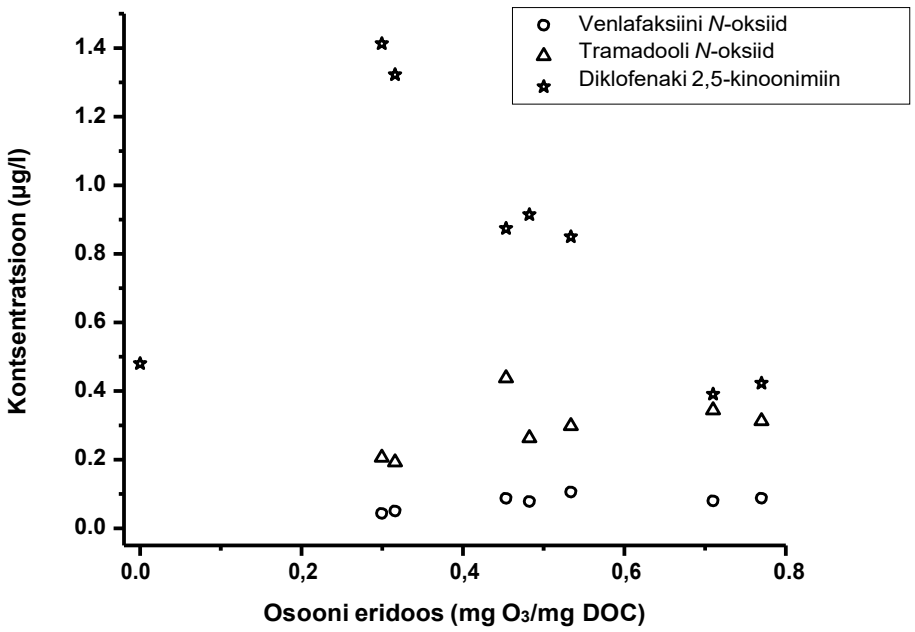
Kokkuvõtteks, kui osoonidoosi on võimalik vähendada, siis ei vähenda see mitte ainult osoonitootmise energia ja vedela hapniku tarbimist, vaid ka lämmastiku eemaldamiseks vajamineva süsinikuallika tarbimist biokilereaktoris.

## Osoneerimise kõrvalsaadused

Reovee osoneerimise uurimisel on kriitilise tähtsusega ühend bromiid, mis võib oksüdeeruda kantserogeenseks bromaadiks. Bromiidi ja bromaadi analüüsid tehti nii pilootuuringu kui ka täismõõtmetes puhastil läbi viidud uuringu käigus. Nii bromiid kui ka bromaat jäid alla määramispiiri, mis on vastavalt 1 mg/l bromiidi puhul ja 5 µg/l bromaadi puhul. Bromaadi piirväärtus joogivees on Rootsis 10 µg/l.

## Muundumissaadused

Osoon reageerib paljude orgaaniliste mikrosaasteainetega, mille tulemusena tekivad mitmed muundumissaadused. Suvise proovivõtuetapi käigus võetud üksikproovidest tehti valitud muundumissaaduste analüüs, mille tulemusi on kujutatud joonisel 25.




*Joonis 25: Tramadooli ja venlafaksiini N-oksiidi ning diklofenaki 2,5-kinoonimiini kontsentratsioon osoneerimise väljavoolus.*

Nagu jooniselt 25 näha, moodustus osoneerimise ajal karbamasepiinist diklofenaki 2,5-kinoonimiin. See ühend oli olemas ka osoneerimise sissevoolul, mis annab tunnistust selle kujunemist kas inimese ainevahetuse käigus või RVP bioloogilise puhastuse etapis. Ühendi kontsentratsioon suureneb osoneerimise väljavoolus koos osoonisisalduse suurenemisega ja saavutab maksimumi osooni eridoosi 0,3 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$ juures. Edasi hakkab kontsentratsioon järk-järgult vähenema, sedamööda kuidas osooni eridoos tõuseb üle 0,3 mg $O_3$/mg DOC. Kui osooni eridoos jõudis kuni umbes 0,7-0,8 mg-ni $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$, oli kontsentratsioon osoneerimise väljavoolus väiksem kui osoneerimise sissevoolus.

Tramadooli ja venlafaksiini N-oksiidid jäid osoneerimise sissevoolus alla määramispiiri. Nende kontsentratsioon suurenes pärast osoneerimist, nagu näha jooniselt 25. Selles puhastis ei olnud moodustumise ja eemalduse osas märgata selget trendi (osaliselt katses rakendatud osoonidoosi piiratud ulatuse tõttu). Nimetatud N-oksiidide moodustumise ja eemalduse kohta on täpsemat infot avaldanud Kharel et al., 2020.

## Ökotoksilisuse katse

Linköpingi RVP-s viidi läbi kolm proovivõtuetappi, eesmärgiga uurida osoneerimise ja biokilereaktoris toimuva järelpuhastuse mõju mitmetele toksikoloogilistele lõppnäitajatele, nagu neurotoksilisus, mutageensus, genotoksilisus, endokriinne toime, kasv ja reproduktiivsus. Proovid võeti osoneerimise sissevoolust ning osoneerimise ja biokilereaktori väljavoolust. Kõigi proovivõtuetappide ajal rakendati osoonidoosi 8 mg $O_3$/l, mis vastab osooni eridoosile vahemikus 0,49–0,57 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$. Enamik 17-st ökotoksilisuse katsest viidi läbi lõpliku rikastumisteguriga 10, mis põhines tahke faasi ekstraheerimisel saadud ekstraktidel (1000-kordne rikastamine). Enne tahke faasi ekstraheerimist proovid filtreeriti. Seetõttu eemaldati proovidest nii osakesed kui ka mõned lahustunud ühendid (tulenevalt nende füüsikalistest ja keemilistest omadustest). Seetõttu ei saa rikastatud proovide ökotoksilisuse tulemusi võrrelda üks-ühele töötlemata proovide tulemustega. Täpsem teave ökotoksilisuse hindamise kohta on leitav CWPharma tööpaketi GoA3.3 aruandest (Stapf et al., 2020).

Enamiku uuritud ökotoksikoloogiliste lõppnäitajate puhul (neurotoksilisus, mutageensus, genotoksilisus ja androgeenne toime) ei leitud ühtegi toimet. Samuti ei täheldatud negatiivset toimet *Pseudomonas putida* bakterite ja *Desmodesmus subspicatus* vetikate kasvu inhibeerimise katsetes. Muude testide puhul, nt YES/YAS antagonistlikud omadused, ei täheldatud süstemaatilist trendi, mistõttu ei järgnenud saadud tulemuste edasist hindamist ja järelduste tegemist.

*Ceriodaphnia dubia* reproduktsiooni inhibeerimise katse näitas ühel juhul kahest osoneerimisprotsessi negatiivset mõju, mis on kõrvaldatav järelpuhastusega biokilereaktoris. Selle järelduse kinnitamiseks oleks siiski vaja rohkem proove. Osoneerimise kasulikku mõju täheldati östrogeense aktiivsuse vähendamisel, mida esines aeg-ajalt bioloogiliselt puhastatud reovees ja mis jäi osoneerimise väljavoolul alla määramispiiri. Ka *Aliivibrio fischeri* bioluminestsentsi inhibeerimise katsed näitasid osoneerimise sissevoolul võetud proovides kerget toksilist toimet, mida osoneerimisprotsess suutis oluliselt vähendada, samas kui järelpuhastusel biokilereaktoris puudus sellele oluline mõju.

Kokkuvõttes on reovee süvapuhastus osoneerimise ja biokilereaktoris toimuva järelpuhastuse kombineerimisega näidanud soodsat mõju östrogeense potentsiaali ja *Aliivibrio fischeri* bioluminestsentsi inhibeerimise vähendamisele. Tulemused näitavad ka, et osoneerimisprotsessi käigus ei teki ühendeid, mis võiksid avaldada negatiivset mõju enamikule vaadeldud toksikoloogilistest lõppnäitajatest.

# Täismõõtmetes puhastil osoneerimise praktilised kogemused

### Osoneerimisjaama projekteerimine

**Osoonitootmisseadmete spetsifikatsioon**
Osoonigeneraatori võimsus määrati pilootuuringus tehtud doos-reaktsiooni katse andmete põhjal ja võttes aluseks maksimaalse vooluhulga 3000 $m^3/h$, mis võimaldab puhastada kuni 95% puhastile saabuvast vooluhulgast aastas. Nominaalseks osoonitootmisvõimsuseks määrati 20 kg/h. Minimaalse vooluhulga ja nõutava doosi põhjal määrati minimaalseks osoonitootmisvõimsuseks 2 kg/h. Et jaama tööd saaks optimeerida sõltuvalt käitamistingimustest ning energia ja hapniku hinnast, määrati osoonigeneraatori töö kontsentratsioonivahemikuks 10–14% gaasi kogukaalust. Kontsentratsioonivahemiku spetsifikatsioon põhines erinevatelt osoonigeneraatori tarnijatelt saadud sisendil.

Selleks, et rajatav jaam oleks energiasäästlik, seati pihustussüsteemi massiülekande tõhususe miinimumnõudeks 95%.

Osoonireaktorisse sisenevat vett otsustati mitte filtreerida. Selle asemel juhitakse vesi perioodidel, mil hõljuvainete kontsentratsioon reovees ületab 10 mg/l, osoonijaamast mööda.

Bioloogiliselt puhastatud reovett kasutatakse ka jahutusveena.

Võimaliku raua sadestumise tõttu keraamiliste difuusorite pinnale valiti osooni pihustamiseks Venturi toru süsteem.

**Reaktori projekteerimine**
Hankemenetluse esimeses etapis toimunud arutelude käigus tarnijatega selgus, et tarnijatel puudub võimalus osoonireaktori projekteerimiseks. Seetõttu katsetas TVAB koostöös konsultandiga CFD-simulatsiooni abil erinevaid konfiguratsioone. Eesmärgiks oli saavutada sissevoolukambris tõhus pihustus ja ühtlane segunemine, mis tagaks sissevoolukambris tõhusa massiülekande ja kolbvoolu läbi järgnevate kambrite, et vähendada viibeaja kõikumisi ja hoida ära lühikest ringlust.

### Märkused käitamistingimuste ja -kogemuste kohta

Suur tööulatus (2–20 kg osooni/h) ja kontsentratsioonivahemik (10–14% gaasi kogukaalust) seadsid suure töövahemiku nõude (14–200 kg hapnikku/h) ka gaasi juhtklapile, mida oli raske saavutada, eriti 14 kg hapniku/h juures, kui juhtklapp on peaaegu suletud.

Mida suuremad on osoonid kontsentratsioonid ja mida kõrgem on gaasi temperatuur generaatoris, seda kiiremini laguneb osoon. Reaktsioon on eksotermiline, tekitades soojust, mis kiirendab eneselagundamise kiirust veelgi. Seetõttu on energiatõhusa töö tagamiseks üliioluline hea jahutusvõimsus ja töötamine protsessigaasiga, milles osooni kontsentratsioon on väiksem.

Protsessivee kasutamisel süsteemi jahutamiseks on oluline arvestada, et osakesed ja biokile kasv võivad märgatavalt vähendada jahutusvee voolukiirust ja vähendada soojusvaheti soojus-ülekandevõimet. Kõrge jahutusvee temperatuur osoonigeneraatoris suurendab energiatarbimist ja vähendab osoonitootmisvõimsust.

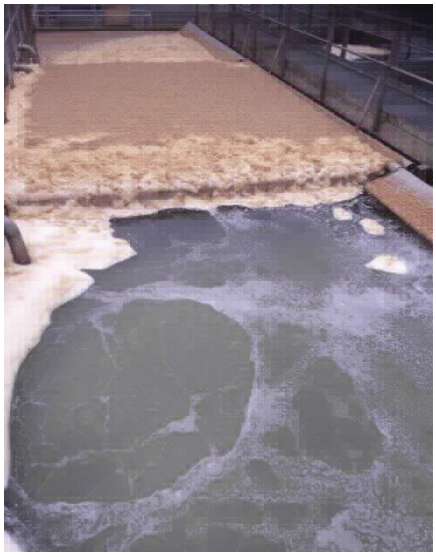
Linköpingi puhastis on jahutusvee süsteem ümber ehitatud nii, et bioloogiliselt puhastatud reovee asemel kasutab see jahutusvee allikana RVP puhastatud heitvett, paigaldatud on isepuhastuv filtersüsteem ja soojusvaheti sissevoolu pihustatakse väikeses koguses osooni, et vähendada biokile kasvu.

Samuti paigaldati Venturi torule sõel, et vältida osoonipihustussüsteemi ummistumist.

### Vahutamine

Pilootuuringu ajal ilmnesid suure hägususega perioodil probleemid vahutamisega. Mitmel korral täitus pilootseadme heitgaasisüsteem vahuga. Täismõõtmetes käitises on heitgaasi sissevoolutorusse paigaldatud vahtu summutav veepihusti.

Osoonireaktorist väljuv vesi sisaldab vahtu, mis on vaadeldav biokilereaktori süsteemi sissevoolukambrisse jõudva vee pinnal. Hõljuvainete kontsentratsioon väheneb osoonireaktoris ligikaudu 10%. Vaht koosneb ilmselt lagunenud biomassist ja lahustunud, vahtu tekitavatest ühenditest.



*Joonis 26: Vahutamine osoonireaktorilt saabunud vees. Pilt on tehtud biokilereaktori sissevoolusektsioonis.*

## Töökeskkond

### Ohutu jaama rajamine

Osoonijaama projekteerimisel on väga oluline pöörata tähelepanu töökeskkonnale ning võtta arvesse osooni ja hapniku kalduvust reageerida mõnede ehitusmaterjalide ning teiste ümbritsevates keskkonnas olevate materjalide ja ühenditega. Vedela hapniku mahuti täitmise ajal tekkiv leke võib põhjustada reaktsiooni asfaldis sisalduva rasvühendi bituumeniga. Linköpingis on vedelgaasi mahuti paigaldatud betoonplaadile, mida ümbritseb kruus ja rohi. Asfalti ei tohi kasutada, sest hapnik reageerib rasvühenditega, plahvatades.

*Joonis 27: Ohutu töökeskkonna tagamiseks on vedelgaasimahuti paigaldatud betoonplaadile, mida ümbritseb kruus ja rohi.*

Osooni käsitsemisel on oluline kasutada osoonikindlaid materjale, nagu roostevaba teras ja PTFE-tihendid. Kumm laguneb osooni toimel.

### Tööohutus

Ümbritsevas õhus sisalduva osooni ja hapniku mõõtmiseks on masinaruumi paigaldatud topeltandurid. Lekke avastamisel peatub osoonitootmine, hapnikugaasi klapid sulguvad, käivituvad audiaalsed ja visuaalsed häiresignaalid, antakse häiresignaal SCADA-süsteemi ning tööle hakkab sundventilatsioon, mis peab tagama ruumis 1 h jooksul 10-kordse õhuvahetuse.

Jaama sisenemisel selle töötamise ajal on kohustuslik kanda kaasaskantavat osoonigaasi detektorit.

Väljaspool masinaruumi paikneb kapp gaasimaskiga, mis on varustatud spetsiaalselt happeliste gaaside ja orgaaniliste aurude jaoks mõeldud filtriga. Seda kasutatakse vaid inimeste päästmiseks masinaruumist olukorras, kus õnnetuse tagajärjel on tekkinud kehavigastused ja osoonileke ruumis.

Heitgaasitorule on paigaldatud katalüütiline jääkosooni lagundaja. Osooni kontsentratsiooni mõõdetakse nii enne kui pärast lagundajat, mis tagab selle toimimise ja peatab töö, juhul kui lagundaja väljavoolus tuvastatakse osooni.

Lahustunud osooni mõõdetakse reaktori väljavoolus. Lahustunud osooni tuvastamisel peatub osoonitootmine ja juurdevool ning algab suure orgaanilise sisaldusega metaantangi fugaadi doseerimine, mis asub kiiresti jääkosooni tarbima.

Osoonigeneraatori jõutrafo tekitab kõrget heli ja magnetvälja, seetõttu on vaja kanda kõrvakaitsmeid. Inimesed, kellele on paigaldatud südamestimulaator, ei tohiks viibida jõutrafo läheduses.

*Joonis 28: Masinaruum.*

# Järeldused

### Veekvaliteedi parameetrid

- DOC ja TOC väljendavad orgaaniliste ühendite kogust reovees.
- Osoonidoosid, mida tavaliselt rakendatakse ravimijääkide eemaldamiseks, avaldasid väga väikest mõju DOC-i sisaldusele ega vähendanud oluliselt KHT sisaldust. Sellele järgneval järelpuhastusel biokilereaktoris oli KHT ja DOC-i sisalduse vähendamisele piiratud mõju.
- Nitrit osoneerimise sissevoolus suurendab osoonitarvet või kui kasutatakse püsivat osoonidoosi, vähendab osoneerimise jõudlust.
- Nitriti ja DOC-i kontsentratsiooni erinevuste tõttu normaliseeriti osoonidoos nende põhjal. Erinevate proovivõtuetappide tulemused ühildusid paremini, kui osoonidoosi oli normaliseeritud nii nitriti kui DOC-kontsentratsiooni põhjal.
- Hindamiseks koguti nii üksikproove kui ka 24 h liitproove. Osoonidoos, ravimijääkide sisalduse vähenemine ja muud veekvaliteedi parameetrid olid üksikproovides omavahel paremini korrelatsioonis kui 24 h liitproovides. Sellest saab järeldada, et üksikproovid sobivad paremini parameetrite vahel valitsevate korrelatsioonide hindamiseks, kuid ravimijääkide ja muude ühendite üldkoormuse hindamisel sissevoolul ja väljavoolul on representatiivsemad 24 h liitproovid.

### Ravimijääkide sisalduse vähenemine

- Linköpingis asuv täismõõtmetes osoneerimisjaam vähendab ravimijääkide sisaldust reovees, kui rakendatav osoonidoos jääb vahemikku 4-10 mg $O_3$/l.
- Keskmine ravimijääkide sisalduse vähenemine erinevate osoonidooside rakendamisel arvutati atenolooli, tsitalopraami, diklofenaki, metoprolooli, sulfametoksasooli, oksasepaami, trimetoprimi ja propranolooli puhul.
- Täismõõtmetes puhastis läbi viidud proovivõtuetappide tulemuste põhjal koostati logaritmiline sobivus, mis andis võrrandi $y = 20{,}4 * Sisse(x) + 91$, kus $y$ on ravimijääkide sisalduse keskmine vähenemine (%) ja $x$ osooni eridoos (mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$) ($R^2 = 0{,}81$).
- Uuritud ravimijääkide sisalduse keskmiselt 80%-lise vähenemise saavutamiseks määrati võrrandi abil nõutav osooni eridoos, milleks on 0,55 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$.

### Tegevus- ja kapitalikulud

- Energia eritarbimine sõltub seadme tüübist ja konfiguratsioonist. Seetõttu on oluline, et iga operaator uuriks konkreetse käitise seisukohast olulisi kulusid ega püüaks teha liiga palju järeldusi näitajatest, mis puudutavad konkreetselt vaid Linköpingi osoneerimiskäitist.
- Jahutusvee temperatuuril on suur mõju energiatarbimisele. Kõrgematel temperatuuridel osoonigeneraatori maksimumvõimsus väheneb ja energiatarbimine suureneb oluliselt.
- Tegevuskulud sõltuvad väga palju ka energia ja vedela hapniku hindadest.
- Linköpingi osoneerimisjaama arvutuslikud tegevuskulud on 197 tuhat €/aastas, juhul kui rakendatav osooni eridoos on 0,55 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$. Tegevuskulud 1 $m^3$ puhastatud vee kohta on 0,013 €/$m^3$.
- Nitrit üksi tarbib ligikaudu 18% Linköpingis toodetud osoonist ja see läheb maksma umbes 36 tuhat €/aastas.
- Linköpingi osoneerimissüsteemi investeerimise kapitalikulusid piiras juba olemasolev infrastruktuur ja kulud, mis kanti teistesse projektidesse. Sissevoolu pumbad, siibrid ja biokilereaktoriga järelpuhastussüsteem olid juba paigas. Osoonitootmiseks vajalik toiteplokk tuli uuendada, kuid selle kulu kanti teise projekti kuludesse, mille eesmärk oli rajada reoveepuhastisse tulevaste uuenduste tarvis vajalik energiavarustus. Koos nende piirangutega oli kapitalikulu ligikaudu 25 miljonit Rootsi krooni (umbes 2,5 miljonit eurot).

### Osooni tarbivate ainete sisalduse varieerumine ja osoonidoosi kontrollimine

- Enne osoneerimist mõõdetud ravimijääkide keskmise kontsentratsiooni ja $UVA_{254}$ osas ilmnesid kõikumised ööpäeva lõikes.
- Osooni tarbivate ainete DOC-i ja nitriti koguse kõikumised ööpäeva ja nädala lõikes toovad kaasa osoonitarbe kõikumise.
- See näitab, et stabiilse osooni eridoosi hoidmiseks tuleb osoonidoosi kohandada, et saavutada püsiv ravimijääkide sisalduse vähenemine.
- Täismõõtmetes puhasti juhtimissüsteemis on rakendatud heitgaasi kontrollerit, mis toimib kiirreageerimise kontrollerina, et vältida üledoseerimist vihmasadude ajal tekkiva äkilise lahjenduse korral.
- $UVA_{254}$ vähendamiseks katsetati PI-kontrollerit, mis toimis halvasti, kuna protsessiväärtuse mõõtmisel ilmnenud müra tõttu tekkisid protsessis väga suured kõikumised. Selle asemel projekteeriti $UVA_{254}$ vähendamise proportsionaalne kontroller, mis kohandab osoonidoosi proportsionaalselt seadeväärtusest kõrvalekaldumisega teatava protsentuaalse teguri abil.
- Püsiva 8 mg $O_3$/l osoonidoosi rakendamise puhul tekivad ravimijääkide sisalduse vähenemises aasta jooksul erinevatel perioodidel kõikumised ning suvel mõningane üledoseerimine ja talvel aladoseerimine. Protsessijuhtimise abil on võimalik saavutada püsivam ravimijääkide sisalduse vähenemine, eeldusel et kontroller töötab ideaalselt. Kui aga võrrelda keskmisi väärtusi, siis on need mõlemal juhul peaaegu sarnased. Seetõttu on raske hinnata, kumba kasuks otsustada. Juhul, kui on kehtestatud ravimijääkide sisalduse püsiva vähendamise nõue, on vajalik protsessijuhtimine. Teisest küljest, kui nõue on kehtestatud ravimijääkide sisalduse aasta keskmise vähendamise saavutamiseks, võib kontroller osutuda üleliigseks.

### Keskkonnamõjud

- Hindamaks ravimijääkide mõju veekeskkonnale, tehti riskihindamine, mille jaoks arvutati riskikordaja, toetudes valitud ravimijääkide doos-reaktsiooni proovivõtuetappide käigus mõõdetud kontsentratsioonidele ning arvutusliku mittetoimiva kontsentratsiooni (PNEC) väärtustele.
- Osooni eridoosi 0,55 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$ ja keskmise lahjendusteguri rakendamisel suublas langeb riskitegur alla kõrge ohupiiri 1.
- Riskikordajatega meetod sobib ravimijääkidest tulenevate keskkonnamõjude hindamiseks Linköpingi RVP puhul, kus lahjendustegur vahetult suublaveekogus on umbes 20. Teiste RVP-de puhul võib lahjendustegur olla ebaoluline, näiteks kui suublaks on Läänemeri, kus lahjendustegur on liiga suur.
- Osoneerimisprotsessi abil on võimalik saavutada teatav reovee desinfitseerimine. Osooni eridoosi 0,55 mg $O_3$/mg DOC, $N_{korr}$ rakendades saavutati *E. coli* ja *Enterococci* vähenemine 1-2 logaritmilise ühiku võrra. Järelpuhastus biokilereaktoris vähendas patogeenide sisaldust veelgi.
- Reovee süvapuhastus osoneerimise ja biokilereaktoris toimuva järelpuhastuse kombineerimisega avaldas soodsat mõju östrogeense potentsiaali ja *Aliivibrio fischeri* bioluminestsentsi inhibeerimise vähendamisele. Lisaks näitavad tulemused, et osoneerimisprotsessi käigus ei teki ühendeid, mis võiksid avaldada negatiivset mõju enamikule vaadeldud toksikoloogilistest lõppnäitajatest.

### Mõju järgnevale puhastusprotsessi etapile

- Osoneerimisprotsessi tulemuseks on vee üleküllastumine hapnikuga (kuni 20 mg/l), mis on kasulik biokilereaktoris toimuvatele nitrifikatsiooniprotsessidele, kuid võib avaldada ka negatiivset mõju järelpuhastuses toimuvatele denitrifikatsioonietappidele, juhul kui hapnikku nitrifikatsiooni käigus täielikult ära ei tarbita.
- Kui osoonidoosi on võimalik vähendada, siis ei vähenda see mitte ainult osoonitootmise energia ja vedela hapniku tarbimist, vaid ka lämmastiku eemaldamiseks vajamineva süsinikuallika tarbimist biokilereaktoris.

# Kasutatud allikad


Bengtsson-Palme, J., Kristiansson, E. and Larsson, D.G.J. 2017. Environmental factors influencing the development and spread of antibiotic resistance. FEMS Microbiology Reviews 42(1).

Benjamin, M.M. and Lawler, D.F. (2013) Water Quality Engineering: Physical / Chemical Treatment Processes, JohnWiley & Sons, Inc.

Coutu, S., Wyrsch, V., Wynn, H.K., Rossi, L. and Barry, D.A. 2013. Temporal dynamics of antibiotics in wastewater treatment plant influent. Science of The Total Environment 458-460, 20-26.

Gualtieri, C. 2012 Application of CFD methods to the upgrading of a contact tank. Seppelt, R., Voinov, A.A., Lange, S. and Bankamp, D. (eds), Leipzig, Germany.

Kharel, S., Stapf, M., Miehe, U., Ekblad, M., Cimbritz, M., Falås, P., Nilsson, J., Sehlén, R. and Bester, K. 2020. Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants. Science of The Total Environment 731, 139064.

Sehlén, R., Malmborg, J., Baresel, C., Ek, M., Magnér, J., Allard, A.-S. and Yang, J. 2015 Pilotanläggning för ozonoxidation av läkemedelsrester i avloppsvatten, Tekniska verken i Linköping AB.

Stapf, M., Miehe, U. and Jekel, M. 2016. Application of online UV absorption measurements for ozone process control in secondary effluent with variable nitrite concentration. Water Res 104, 111-118.

Stapf, M., Miehe, U., Knoche, F., Lukas, M., Bartz, J., Brauer, F., Gutsche, M., Kullwatz, J., Petkow, C., Schneider, M., Winckelmann, D., Bogusz, A., Tomczyk, B., Trzcińska, M., Dworak, A., Chojniak-Gronek, J., Szumska, M., Zieliński, M., Walkowiak, R., Putna-Nimane, I., Liepina-Leimane, I., Dzintare, L., Barda, I., Bester, K., Kharel, S., Sehlén, R., J., N. and Larsen, S.B. 2020 Impact of ozonation and post-treatment on ecotoxicological endpoints, water quality, APIs and transformation products. CWPharma project report for GoA3.3: Comparison of post-treatment options.

Zhang, X.-Y., Peng, D.-C., Wan, Q., Ju, K., Wang, B.-B., Pei, L.-Y. and Hou, Y.-P. 2020. Changing the Nutrient Source from Ammonia to Nitrate: Effects on Heterotrophic Bacterial Growth in Wastewater. Pol. J. Environ. Stud. 29(2), 1473-1482.

# Lisa

*Tabel 6: Ülevaade vaadeldud ravimijääkidest ja muudest ainetest, nagu röntgenkontrastained ja korrosioonitõrjeaine, mis on esile tõstetud kursiivis. Kui ei ole märgitud teisiti, põhinevad PNEC-väärtused ja hindamistegurid tööpaketi GoA2.2 aruandel.*

| Toimeaine | LOQ (µg/l) | PNEC (µg/l) | Hindamis-tegur | CAS number | Ravimi tüüpiline kasutus |
|---|---|---|---|---|---|
| **Atenolool (ATE)** | 0,025 | 194 | SSD | 29122-68-7 | hüpertensioonivastane aine |
| **Asitromütsiin (AZI)** | 10 | N/A | N/A | 83905-01-5 | antibiootikum |
| **Bensotriasool (BTZ)** | 0,025 | 19[a] | 50[a] | 95-14-7 | korrosioonitõrjeaine, antifriis |
| **Kandesartaan (CSC)** | 0,025 | 0,42 | 1000 | 139481-59-7 | hüpertensioonivastane aine |
| **Karbamasepiin (CBZ)** | 0,05 | 1,28 | SSD | 298-46-4 | epilepsiavastane aine |
| **Tsiprofloksatsiin (CFX)** | 1 | 0.00511 | SSD | 85721-33-1 | antibiootikum |
| **Tsitalopraam (CIT)** | 0,05 | 15,4 | SSD | 59729-33-8 | antidepressant |
| **Klaritromütsiin (CLM)** | 0,0125 | 0,00391 | SSD | 81103-11-9 | antibiootikum |
| **Klindamütsiin (CDM)** | 0,0125 | 0,014[b] | 1000[b] | 18323-44-9 | antibiootikum |
| **Diatriasoaathape (DZA)** | 0,06 | N/A | N/A | 117-96-4 | röntgenkontrastaine |
| **Diklofenak (DCF)** | 0,025 | 0,0852 | SSD | 15307-86-5 | valuvaigistid ja põletikuvastased ained |
| **Eprosartaan (ESM)** | 0,05 | 100 | 1000 | 133040-01-4 | hüpertensioonivastane aine |
| **Erütromütsiin (ERY)** | 0,00625 | 0,0835 | SSD | 114-07-8 | antibiootikum |
| **Gabapentiin (GPN)** | 0,05 | 100 | 1000 | 60142-96-3 | epilepsiavastane aine |
| **Ibuprofeen (IBP)** | 0,1 | 0,00012 | SSD | 15687-27-1 | valuvaigistid ja põletikuvastased ained |
| **Joheksool (IHX)** | 0,12 | N/A | N/A | 66108-95-0 | röntgenkontrastaine |
| **Jomeprol (IMP)** | 0,12 | N/A | N/A | 78649-41-9 | röntgenkontrastaine |
| **Jopamidool (IPD)** | 0,25 | N/A | N/A | 60166-93-0 | röntgenkontrastaine |
| **Jopromiid (IPR)** | 0,25 | N/A | N/A | 73334-07-3 | röntgenkontrastaine |
| **Irbesartan (IBS)** | 0,00625 | 100 | 1000 | 138402-11-6 | hüpertensioonivastane aine |
| **Losartaan (LSP)** | 0,0125 | 7,8 | 100 | 114798-26-4 | hüpertensioonivastane aine |
| **Metoprolool (MET)** | 0,05 | 4,38 | SSD | 51384-51-1 | hüpertensioonivastane aine |
| **Mükofenoolhape (MPA)** | 0,025 | 4,2[b] | 50[b] | 24280-93-1 | immunosupressant |
| **Olmesartaan (OLS)** | 0,025 | N/A | N/A | 144689-63-4 | hüpertensioonivastane aine |
| **Oksasepaam (OXA)** | 0,025 | 0,81 | 100 | 604-75-1 | ärevuse, unetuse ja alkoholi võõrutussündroomi ravi |
| **Fenasoon (PNZ)** | 0,05 | N/A | N/A | 60-80-0 | põletikuvastane aine |
| **Propranolool (PRO)** | 0,025 | 0,01[b] | 50[b] | 525-66-6 | hüpertensioonivastane aine |
| **Roksitromütsiin (RXM)** | 0,3 | N/A | N/A | 80214-83-1 | antibiootikum |
| **Sotalool (SOT)** | 0,025 | 300 | 1000 | 3930-20-9 | antiarütmikum |
| **Sulfadiasiin (SDZ)** | 0,025 | 0,135 | 1000 | 68-35-9 | antibiootikum |
| **Sulfametisool (SMZ)** | 0,1 | N/A | N/A | 144-82-1 | antibiootikum |
| **Sulfametoksasool (SMX)** | 0,025 | 0,0438 | SSD | 723-46-6 | antibiootikum |
| **Tramadool (TRA)** | 0,00625 | 170 | 1000 | 27203-92-5 | valuvaigistid ja põletikuvastased ained |
| **Trimetoprim (TRI)** | 0,023 | 508 | SSD | 738-70-5 | antibiootikum |
| **Valsartaan (VLS)** | 0,05 | 125 | 100 | 137862-53-4 | hüpertensioonivastane aine |
| **Venlafaksiin (VLX)** | 0,0125 | 3,22 | 1000 | 93413-69-5 | antidepressant |

LOQ = Århusi Ülikoolis kasutatud analüüsimeetodi määramispiir, PNEC = arvutuslik mittetoimiv kontsentratsioon, SSD = liikide tundlikkuse jaotus
a) Allikas: Euroopa Kemikaaliamet (ECHA), kuupäev: 14. Aprill 2020. https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/14234/6/1
b) Allikas: Ågerstrand, M. Derivation of PNECs for 39 pharmaceutical substances. ACES report number 36. Stockholm University. Table 4.

*Tabel 7: Ülevaade vaadeldud muundumissaadustest koos Aarhusi Ülikoolis kasutatud analüüsimeetodi määramispiiriga (LOQ).*

| Ravimijäägi lähteaine | Muundumissaadus | Lühend | LOQ (µg/l) |
|---|---|---|---|
| **Asitromütsiin** | Asitromütsiini N-oksiidid | ASI-NOKS | 0,2 |
| **Karbamasepiin** | 1-(2-bensoehape)-(1H, 3H)-kinasoliin-2,4-dioon | Baqd | 0,05 |
| | CBZ 10,11 epoksiidid | CBZ-EPX | 0,0125 |
| | rac trans 10,11 (dihüdro, dihüdroksü) CBZ | CBZ-RTN | 0,0125 |
| **Klaritromütsiin** | Klaritromütsiini N-oksiidid | KLM-NOKS | 0,0125 |
| **Diklofenak** | Hüdroksüdiklofenak (3, 4, 5 segu) | DCF-OH | 0,075 |
| | DCF 2,5-kinoonimiin | DCF-QIM | 0,1 |
| | DCF amiid | DCF-AMD | 0,05 |
| | DCF bensoehape | DCF-BZA | 0,05 |
| | 1-(2,6-diklorofenüül)indoliin-2,3-dioon | DCPID | 0,5 |
| | 2,6-diklorodifenüülamiin | DCPA | 0,2 |
| **Erütromütsiin** | Erütromütsiini N-oksiidid | ERY-NOX | 0,05 |
| **Tramadool** | Tramadooli N-oksiid | TRA-NOX | 0,0125 |
| | N-desmetüültramadool | N-DES-TRA | 0,0125 |
| **Venlafaksiin** | Venlafaksiini N-oksiid | VLX-NOX | 0,00625 |

*Tabel 8: Analüüsitud parameetrid, analüüsimeetodid ja analüüsi teostanud laborid.*

| Parameeter | Meetod | Analüüsi teostanud labor |
|---|---|---|
| **Ravimijäägid** | HPLC-MS/MS | Aarhusi Ülikool |
| **DOC** | SS-EN 1484, 1. utg | TVAB labor |
| **TOC** | SS-EN 1484, 1. utg | TVAB labor |
| **KHT** | ISO 15705:2002 | Synlab Analytics Sweden AB |
| **Hõljuvained** | SS-EN 872:2005 | TVAB labor |
| **Nitrit** | ISO 15925-1:2013 | TVAB labor |
| **Nitraat** | ISO 15925-1:2013 | TVAB labor |
| **Fosfaat** | ISO 15925-1:2013 | TVAB labor |
| **Juhtivus** | SS-EN 27888, utg 1 | TVAB labor |
| **Leelisus** | SS-EN ISO 9963-1, utg 1 | TVAB labor |
| **Lahustunud osoon** | Indigomeetod, AccuVac ampullid (Hach) | TVAB labor |
| **Ultraviolettkiirguse absorptsioon ($UVA_{254}$)** | Spektromeetria (UV-1700 PharmaSpec) | TVAB labor |
| **Fluorestsents (fDOM)** | EXO fDOM andur (YSI) | Berliini Veemajanduse Kompetentsikeskus |
| **Redokspotentsiaal** | Redokselektrood (827 pH lab meter) | TVAB labor |
| ***E. coli*** | SS 028167-2 | Synlab Analytics Sweden AB |
| **Soole enterokokid** | SS-EN ISO 7899-2 | Synlab Analytics Sweden AB |
| **Kolilaadsed bakterid** | SS 028167-2 | Synlab Analytics Sweden AB |
| **Bromiid** | SS-EN ISO 10304-1:2009 | ALS |
| **Bromaat** | EN ISO 15061/EN ISO 10304-4 | ALS |

*Tabel 9: Võrguanduritega mõõdetud parameetrid instrumendi nime ja tootjaga.*

| Parameeter | Instrument | Tootja |
|---|---|---|
| **Vooluhulk** | Sitrans FM | Siemens |
| **Toodetud gaasi voog** | Rosemount 3051 diferentsiaalrõhu voolumõõtja | Emmerson process management |
| **Osooni kontsentratsioon heitgaasis** | Osoonianalüsaator BMT 964 | BMT Messtechnik GMBH |
| **Lahustunud hapnik** | LDO2 | Hach |
| **Nitraat** | Nitrax | Hach |
| **Temperatuur** | PT100 | Hach |
| **Hägusus** | Solitax SC | Hach |
| **Lahustunud osoon** | Vees lahustunud osooni seireseade UV-106-W | 2B Technologies |
| **Ultraviolettkiirguse absorptsioon ($UVA_{254}$)** | UVAS | Hach |