

CWPharma
CLEAR WATERS FROM PHARMACEUTICALS

Suunised reovee süvapuhasustusmeetodite kasutamiseks ravimijääkide eemaldamisel

GoA3.4: Süvapuhasustusprotsesside optimeerimine ja

juhtimine

detsember 2020

 **Interreg**
Baltic Sea Region



EUROPEAN
REGIONAL
DEVELOPMENT
FUND

Autorid

Stapf, Michael (KWB – Berliini Veemajanduse Kompetentsikeskus)

Miehe, Ulf (KWB)

Bester, Kai (AU – Aarhusi Ülikool)

Lukas, Marcus (UBA – Saksamaa Keskkonnaamet)

Kaasautorid

Zhiteneva, Veronika (KWB)

Sehlén, Robert (TVAB – Tekniska verken i Linköping AB)

Larsen, Sille Bendix (KU – Kalundborg Utility)

Lember, Erki (EVEL – Eesti Vee-ettevõtete Liit)

Peatükkide kirjutamisel tegid kaastööd järgmised asutused:

- Lühiülevaade (AU, KWB)
- Sissejuhatus (KWB, AU)
- Osoneerimine (KWB, UBA, AU)
- Aktiivsüsi (KWB)
- Liikuvate kandjatega biokilepuhastid (AU)
- Osoneerimise ja aktiivsöeprotsesside seire (KWB, UBA)
- Ravimijääkide eemaldamine osooni ja aktiivsöe abil (KWB)
- Ravimijääkide eemaldamise etapi rakendamine (KWB, AU)

Lühendite loend

AC	Aktiivsüsi (ingl k <i>activated carbon</i>)
API	Ravimijääk (ingl k <i>active pharmaceutical ingredient</i>)
AWT	Reovee süvapuhaustus (ingl k <i>advanced wastewater treatment</i>)
BHT	Biokeemiline hapnikutarve (ingl k <i>biochemical oxygen demand, BOD</i>)
BV	Filtrimaht (ingl k <i>bed volume</i>)
CAPEX	Kapitali- ehk investeeringukulud (ingl k <i>capital expense</i>)
CAS	Aktiivmudaprotsess (ingl k <i>conventional activated sludge</i>)
CFD	Arvutuslik vedeliku dünaamika (ingl k <i>computational fluid dynamics</i>)
CO _{2,eq}	Süsinikdioksiidi ekvivalent (ingl k <i>carbon dioxide equivalent</i>)
KHT	Keemiline hapnikutarve (ingl k <i>chemical oxygen demand, COD</i>)
KHT _{lah}	Lahustunud keemiline hapnikutarve (ingl k <i>dissolved chemical oxygen demand, COD_{dis}</i>)
DOC	Lahustunud orgaaniline süsinik (ingl k <i>dissolved organic carbon</i>)
DPD	N, N-dietüül-p-fenüülendiamiin (ingl k <i>N,N-Diethyl-p-phenylendiamiin</i>)
EBCT	Tühja kihi kontaktaeg (ingl k <i>empty bed contact time</i>)
fDOM	Fluorestseeruv lahustunud orgaaniline aine (ingl k <i>fluorescent dissolved organic matter</i>)
GAC	Granuleeritud aktiivsüsi (ingl k <i>granular activated carbon</i>)
GWP	Globaalse soojendamise potentsiaal (ingl k <i>global warming potential</i>)
HRT	Hüdrauliline viibeag (ingl k <i>hydraulic retention time</i>)
K _{O₃}	Reaktsiooni kiiruskonstant osooniga (ingl k <i>reaction rate constant with ozone</i>)
K _{OH}	Hüdroksüülradikaalide reaktsiooni kiiruskonstant (ingl k <i>reaction rate constant with hydroxyl radicals</i>)
LOX	Vedel hapnik (ingl k <i>liquid oxygen</i>)
MBBR	Liikuvate kandjatega biokilepuhasti (ingl k <i>moving bed biofilm reactor</i>)
MTZ	Massiülekanne tsoon (ingl k <i>mass transfer zone</i>)
NDMA	N-nitrosodimetüülamiin (ingl k <i>N-Nitrosodimethylamine</i>)
NF	Nanofiltratsioon (ingl k <i>nanofiltration</i>)
NO ₂ ⁻	Nitritioon (ingl k <i>nitrite ion</i>)
OBP	Oksüdatsiooni kõrvalsaadus (ingl k <i>oxidation by-product</i>)
OH-radikaalid	Hüdroksüülradikaalid (ingl k <i>hydroxyl radicals, OH-radicals</i>)
OPEX	Tegevuskulud (ingl k <i>operating expense</i>)
PAC	Pulbriline aktiivsüsi (ingl k <i>powdered activated carbon</i>)
IE	Inimekvivalent (ingl k <i>people equivalent, PE</i>)
PSA	Vahelduva rõhuga adsorbeerimine (ingl k <i>pressure swing adsorption</i>)
RO	Pöördosmoos (ingl k <i>reverse osmosis</i>)
RSSCT	Kiired väikesemõõdulised kolonni katsed (ingl k <i>rapid small-scale column tests</i>)
TP	Muundumissaadus (ingl k <i>transformation product</i>)
HA	Hõljuvaine üldsisaldus (ingl k <i>total suspended solids, TSS</i>)
UVA ₂₅₄	UV absorptsioon 254 nm juures (ingl k <i>ultraviolet absorbance at 254 nm</i>)
RVP	Reoveepuhastusjaam (ingl k <i>wastewater treatment plant, WWTP</i>)
ΔUVA ₂₅₄	UVA ₂₅₄ suhteline vähenemine (ingl k <i>relative reduction of UVA₂₅₄</i>)

Sisukord

Lühiülevaade	6
Sissejuhatus.....	7
Osoneerimine.....	8
Põhialused	8
Olulised veekvaliteedi parameetrid	9
Muundumissaadused ja oksüdatsiooni kõrvalsaadused.....	10
Ökotoksilisus.....	10
Täismõõtmes rakendatud osoneerimine RVP-s.....	12
Toimimist puudutavad aspektid.....	13
Aktiivsüsi	15
Põhialused	15
Aktiivsöeprotsesside puhul olulised veekvaliteedi parameetrid	15
Täismõõtmes rakendatud PAC-protsess RVP-s	16
Täismõõtmes rakendatud GAC-protsess RVP-s	22
Liikuvate kandjatega biokilepuhastid (MBBR)	25
Põhialused	25
Olulised veekvaliteedi parameetrid	25
Täismõõtmes rakendatud MBBR RVP-s.....	25
Osoneerimise ja aktiivsöeprotsesside seire	27
Ravimijääkide eemaldamine osooni ja aktiivsöe abil	29
Kombineeritud protsessid	29
Süsiniku jalajälg	30
Kulud	30
Ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia rakendamine.....	32
RVP sobivuse kontrollimine.....	32
Teostatavusuuring.....	33
Põhjaliku kava koostamine	34
Olemasolevate süsteemide optimeerimine	35
Kasutatud allikad	37
Lisa	41

Lühiülevaade

Osoneerimine

Põhineb konkreetse aine reaktsioonil osooniga, mis toimub veefaasis. Tavaliselt rakendatavad osooni doosid, mida kasutatakse ravimijääkide (API) eemaldamiseks, muudavad orgaaniliste ühendite molekuli struktuuri, kuid ei põhjusta nende mineraliseerumist. Tekkivaid muundumissaadusi ja oksüdatsiooni kõrvalsaadusi seostatakse sageli negatiivse ökotoksilise toimega (nt mutageenne toime). Paljud moodustuvad ained on aga kergemini biolagundatavad kui esialgne aine ja neid on võimalik eemaldada bioloogilise järelpuhastuse teel.

Aktiivsüsi

Põhineb ravimijääkide adsorptsioonil väga suure eripindalaga aktiivsöe (AC) sisepinnale. Aktiivsüsi kasutatakse pulbrilisel (PAC) või granuleeritud (GAC) kujul, rakendatavad protsessiskeemid on kummalgi puhul erinevad. PAC segatakse otse reovee hulka ja selle kasutamisel on vajalik järelfiltreerimisetapp, vältimaks PAC-i sattumist suublasse. Tõhusama kasutamise eesmärgil võib järelfiltreerimisetapis välja filtreeritud PAC-i kanda üle bioloogilise puhastuse põhietappi, kust see eemaldatakse koos liigmudaga. Sellisel juhul ei saa liigmuda kasutada põllumajanduslikel eesmärkidel, vaid see tuleb põletada. GAC-puhastus on väga levinud joogivee tootmises ja GAC on kasutatav filtermaterjalina. Reovee puhastamisel RVP-s küllastub GAC ravimijääkidega ja aja jooksul ravimijääkide eemaldamise tõhusus väheneb. Kui ravimijääkide eemaldamisele seatud sihteesmärki ei ole enam võimalik saavutada, tuleb küllastunud GAC-materjal asendada uuega. Küllastunud GAC regenereeritakse või põletatakse. Aktiivsöe tootmist seostatakse suure süsiniku jalajäljega.

Biokile (nt liikuvate kandjatega biokilepuhastid (MBBR))

Biokile bakterid on võimelised metaboliseerima ravimijääke, sealhulgas ka paljusid, mis ei ole lagundatavad traditsioonilistes RVP-des. Sarnaselt osoneerimisega on tegemist reaktiivse tehnoloogiaga, mis tähendab, et ravimijäägid kas mineraliseeruvad, akumuleeruvad biomassi või vabanevad muundumissaadustena. MBBR-de energiakulu on eelkõige seotud õhustamisega, kuid samas on vajalik suurte basseini olemasolu, et tagada bioloogilisteks protsessideks piisav viibeaeg. Seni on MBBR-sid ravimijääkide eemaldamise kontekstis rakendatud täismõõtmetes ainult osoneerimisele järgneva puhastusena, ning enne, kui neid saab soovitada standardlahendusena ravimijääkide eemaldamiseks, vajavad need veel edasiarendamist.

Tabel 1: Erinevate ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate võrdlus: osoneerimine, granuleeritud aktiivsüsi (GAC), pulbriline aktiivsüsi (PAC) ja liikuvate kandjatega biokilepuhastid (MBBR). Kategooriatele antud hinnangud on: väga hea (++), hea (+), keskmine (0) ning halb/negatiivne (-). Tuleb märkida, et ravimijääkide eemaldamine erinevate tehnoloogiate abil sõltub alati konkreetsest aimest, seega sõltub hinnang tugevalt sihtainetest. #Lõplikud kulud sõltuvad väga suurel määral konkreetsest puhastist.

Kategooria	Osoon	GAC	PAC	MBBR
Ravimijääkide eemaldamine	++	++	++	0 +
Tehnoloogiline küpsus ravimijääkide eemaldamisel	++	++	++	-
Protsessi keerukus	+	++	0	+
Vee maatriksis tekkivad reaktsionisaadused	-	++	++	++
Muundumissaadused või metaboliidid	-	++	++	-
Kulud [#]	+	+	+	0
Toimimiseks vajaminev energia	-	+	0 +	+
Süsiniku jalajälg	0	0	-	+
Ruumivajadus	++	+	- ++	-
Reoveesette hilisem kasutus põllumajanduses	++	++	-	++

Sissejuhatus

Projekti „Ravimijääkidest puhas vesi“ (*Clear Waters from Pharmaceuticals* (CWPharma)) üldeesmärk on anda suuniseid selle kohta, kuidas vähendada veekeskkonda ja eelkõige Läänemerre sattuvate ravimijääkide koormust. Kuigi reovette jõudvate ravimijääkide koguse vähendamiseks on olemas mitmeid meetodeid^{1, 2}, ei saa ravimite kasutamist täielikult vältida ja seega on vajalikud ka nn toruotsa lahendused.

Olmereoveepuhastid (RVPd) on ravimijääkide puhul olulised punktreostusallikad, sest neis puhastatakse valgalal asuvatest kodumajapidamistest, haiglatest ja tööstusest ärajuhitud reoveed. Traditsioonilised, nüüdisaegsele tehnikatasemele vastavad RVPd suudavad siiski eemaldada ainult selliseid ravimijääke, mis on kergesti biolagundatavad ja/või aktiivmudas absorbeeruvad, ülejäänud ravimijäägid läbivad puhastusprotsessi ilma, et nende hulk väheneks või väheneb see üksnes vähesel määral. Seetõttu on paljude erinevate ravimijääkide eemaldamine võimalik ainult reovee süvapuhastustehnoloogiate (AWT) abil nagu osoneerimine või pulbrilise ja granuleeritud aktiivsöe kasutamine. Kõik nimetatud ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiad on juba RVP-des täismõõtmetes rakendatuna kasutusel ning on tõestanud oma praktilist ja majanduslikku sobivust.

Käesolevad suunised on mõeldud selleks, et anda ülevaade süvapuhastustehnoloogiate kavandamisest, käivitamisest ja käitusest ravimijääkide eemaldamisel. Soovitused põhinevad CWPharma projekti kogemustel ja tulemustel, kuid ka olemasolevatel teadmistel, mida koguvad ja jagavad Saksamaa ja Šveitsi kompetentsikeskused, nagu Saksamaa Mikrosaaasteainete Kompetentsikeskus Baden-Württembergis (KomS)¹ ja Šveitsi Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen², samuti nendega seotud veeühenduste eksperdirühmad.

Suunistes ei käsitleta membraanfiltratsiooni, nagu nt nanofiltratsioon (NF) või pöördosmoos (RO), kuna nende tehnoloogiate puhul tekib suure ravimijääkide kontsentratsiooniga retentaat. Rannikuäärsetes RVP-des on võimalik juhtida retentaat otse merre, kaitsmaks magevee ökosüsteeme, kuid see ei vähendaks ravimijääkide koormust Läänemeres. Seega vajab ka retentaat puhastamist, mis muudab selle meetodi võrreldes teiste väljakujunenud ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiatega majanduslikult vähem tasuvaks.

¹ Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg, <https://koms-bw.de/en/>

² VSA Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen, <https://micropoll.ch/>

Osoneerimine

Järgmistes peatükkides antakse lühiülevaade osoneerimise põhialustest, olulistest veekvaliteedi parameetritest ning muundumissaaduste ja oksüdatsiooni kõrvalsaaduste tekkest. Lisaks käsitletakse ökotoksikoloogilisi aspekte. Lõpuks kirjeldatakse täismõõtmetes osoneerimise tehnilist rakendamist koos üksikasjadega, mis puudutavad osoneerimise toimimist.

Põhialused

Osoon on hapnikust vees 10 korda lahustavam³ võimas oksüdant, mida kasutatakse laialdaselt joogivee puhastamisel. Osooni saab kasutada ravimijääkide ja teiste ksenobiootiliste ainete eemaldamiseks, desinfitseerimiseks, samuti lõhna ja värvuse eemaldamiseks. Suure reaktsioonivõime tõttu ei püsi osoon kuigi pikka aega stabiilsena, mistõttu tuleb seda toota kohapeal. Osooni rakendamine vees toob kaasa ka hüdroksüülradikaalide ($\cdot\text{OH}$) moodustumise, mis on osoonist veelgi võimsamad oksüdandid. Mida suurem on osooni doos, seda rohkem moodustub üldjuhul ka OH-radikaale. Kuigi mõlemad oksüdandid on omavahel seotud, käituvad need erinevalt. Osoon reageerib peamiselt selliste molekuli struktuuridega, millel on suur elektrontihedus (nt kaksiksidemed, amiinid jne) ning see kajastub ka reaktsiooni kiiruskonstantides (K_{O_3}), mis varieeruvad mitmes suurusjärgus (< 1 kuni $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Seevastu OH-radikaalide reaktsioonid on palju kiiremad, kuid vähem spetsiifilised. Seega jäävad enamiku ravimijääkide reaktsiooni kiiruskonstandid (K_{OH}) samasse suurusjärku ($10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Ravimijääkide üldine eemaldus osoneerimisel koosneb seega kõigi üksikute ravimijääkide reageerimisest nii osooni kui ka OH-radikaalidega. Üldjuhul saab ravimijääke rühmitada nende reaktsiooni kiiruskonstantide alusel (tabel 2), mis on paljude ravimijääkide puhul³ kirjanduses leitavad. Ravimijääkide puhul, mis näitavad piisavat reaktsioonivõimet osooniga (I ja II rühm) ja/või OH-radikaalidega (III rühm), on tõenäoliselt oodata piisavat eemaldust. Kui sihtesmärgiks on IV ja V rühma ravimijääkide eemaldamine, ei peaks osoneerimist rakendama.

Tabel 2: Näide ravimijääkide rühmitamisest nende reaktsioonivõime alusel vastavalt osooniga (K_{O_3} , siin pH 7 juures) ja OH-radikaalidega⁴.

Rühm	Ühend	$K_{O_3} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$K_{OH} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	Reagent
I	Karbamasepiin Diklofenak Sulfametoksasool Trimetoprim	$K_{O_3} \geq 10^5$	-	Peamiselt osoon
II	Bensotriasool Besafibraat Klaritromütsiin Gabapentiin	$10 \leq K_{O_3} < 10^5$	-	Nii osoon kui ka OH-radikaalid
III III	Ibuprofeen Oksasepaam Fenütoiin Primidoon	$K_{O_3} < 10$	$K_{OH} > 5 \cdot 10^9$	Peamiselt OH-radikaalid
IV	Flukonasool Jopromiid Levetiratsetaam	$K_{O_3} < 10$	$10^9 \leq K_{OH} < 5 \cdot 10^9$	Peamiselt OH-radikaalid, kuid väiksem reaktsioonivõime ravimijääkidega kui III rühma ravimijääkide puhul
V	TCEP	$K_{O_3} < 10$	$K_{OH} < 10^9$	Puudub oluline reaktsioonivõime osooni või OH-radikaalidega

Reovee osoneerimine erineb osoneerimisest, mida kasutatakse joogivee, põhjavee või pinnavee puhul, sest tegemist on erinevate veemaatriksite ja sihtesmärkidega (nt ravimijääkide kõrvaldamine või desinfitseerimine). Osooni lagunemine reovees on palju kiirem ja OH-radikaalid moodustuvad eelkõige reaktsioonist orgaanilise ainega. Seetõttu on reovee osoneerimine oma olemuselt nn süvaoksüdatsiooniprotsess, seda isegi ilma vesinikperoksiidi lisamiseta⁵.

Olulised veekvaliteedi parameetrid

Selles peatükis kirjeldatakse lühidalt valitud veekvaliteedi parameetrite mõju reovee osoneerimisele.

Lahustunud orgaaniline süsinik (DOC) väljendab reovees lahustunud orgaaniliste ühendite üldkogust, mis hõlmab ka eemalduse sihtesmärgiks olevaid ravimijääke. Ravimijääkide eemaldamiseks vajaliku osooni doos sõltub DOC-kontsentratsioonist osoneerimise sissevoolul, mida saab hinnata võrguandurite abil, kasutades UVA_{254} kui asendusparameetrit. Osooni dooside juures, mida rakendatakse tavaliselt ravimijääkide eemaldamiseks, suurendab osoneerimine DOC-i biolagundatavust, kuid ei põhjusta selle mineraliseerumist (ainuüksi osoneerimisega olulisi muutusi ei kaasne). Koos bioloogilise järelpuhastusega on täheldatud DOC-i vähenemist umbes 15–20% (süvapuhasfiltrid)⁶.

Keemiline hapnikutarve (KHT) väljendab hapniku hulka, mis kulub orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite oksüdeerimiseks. Vastupidiselt DOC-ile võib osoneerimine vähendada KHT-d 12–17%⁶. Koos bioloogilise järelpuhastusega on võimalik saavutada KHT üldine vähenemine 20–40%⁶.

Nitrit (NO_2^-) muudetakse osoneerimisprotsessi käigus nitraadiks. Reaktsioon on väga kiire ($K_{O_3} \approx 4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) ja tarbib umbes 3,43 $\text{mgO}_3/\text{mg-N}$, mis seejärel ei ole enam saadaval orgaanilise aine oksüdeerimiseks. Seega tuleb osooni doosi vastavalt suurendada, et tagada soovitud ravimijääkide eemaldus.

Pärast nõuetekohaselt toimivat järelsetitit allesjäänud **hõljuvainetel** on osoonikulule ja ravimijääkide eemaldusele ainult piiratud mõju. Seega pole vee eelfiltreerimine tavaliselt vajalik. Siiski võib suurte HA-kontsentratsioonide korral osutada vajalikuks osooni doosi suurendamine. Samuti on suurte HA-kontsentratsioonidega seoses täheldatud probleeme vahutamise⁷, kuid need võisid siiski tuleneda konkreetsest puhastist.

Reovee **pH** võib mõjutada osooni lagunemise kiirust, mõnede ravimijääkide reaktsioonivõimet osooniga (deprotoneeritud olekus reageerivad ravimijäägid osooniga kiiremini), samuti OH-radikaalide tarbimist veemaatriksi poolt. Praktikas on pH üldine mõju ravimijääkide eemaldusele väike.

Veetemperatuur mõjutab osooni lagunemise kiirust. Kõrgem veetemperatuur kiirendab osooni lagunemist ja vastupidi, ning seetõttu võib see olla oluline osoonireaktori mõõtmete kavandamisel.

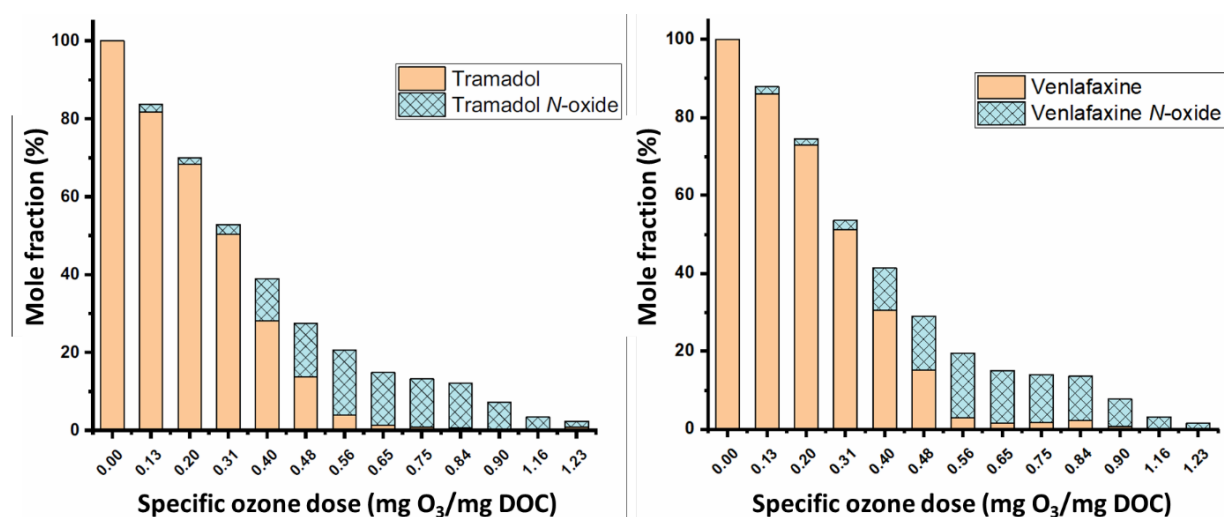
Lahustunud hapniku hulk suureneb osoneerimise käigus tohutult ja võib osoneerimise väljavoolus ulatuda kontsentratsioonideni, mis jäävad umbes 20 mg/l ringi. See võib negatiivselt mõjutada hilisemaid denitrifikatsiooni protsesse^{7,8}. Tähele tuleb panna, et hapniku hulga suurenemine on seotud tehnilise hapniku kasutamisega ega ole tingitud osooni reaktsioonidest.

Bromiid on oksüdatsiooni kantserogeense kõrvalsaaduse bromaadi lähteaine. Bromiidi moodustumine on väga keerukas keemiline protsess, mille käigus tekib mitmeid vahesaadusi. Mida suurem on bromiidi kontsentratsioon ja konkreetne osooni doos, seda rohkem moodustub üldjuhul bromaati. Kui bromiidi tase jääb alla 150 $\mu\text{g/l}$ ja osooni doos alla 0,7 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$, ei ole tõenäoliselt oodata kriitilises koguses bromaadi moodustumist. Kui bromiidi tase on kõrgem, tuleks otsida bromiidi allikaid ja kontrollida bromaadi moodustumist laborikatsete teel. Olulised bromiidi allikad võivad olla olmejäätmete põletustehased, keemiatööstused, geogeensed allikad, merevee aerosoolid ja merevee sissetung rannikulinnade kanalisatsioonisüsteemidesse^{8,9}. Bromiidi saab tagasi bromiidiks muundada anoksilistes tingimustes (nt denitrifikatsiooni teel).

Muundumissaadused ja oksüdatsiooni kõrvalsaadused

Lisaks soovitud toimele (nt ravimijääkide eemaldamine, desinfitseerimine, värvuse eemaldamine jne) tekib osoneerimisel ka muundumissaadusi (TP) ja oksüdatsiooni kõrvalsaadusi (OBP). Muundumissaadused tekivad reaktsioonist sihtainetega (siin ravimijäägid), oksüdatsiooni kõrvalsaadused aga reaktsioonist orgaaniliste ja anorgaaniliste ühenditega, mille eemaldamine ei olnud protsessis sihteesmärgiks.

Muundumissaaduste analüütiline jälgitamine on väga keeruline, sest isegi ühest ravimijäägist (lähteainest) võib tekkida mitu muundumissaadust, millest omakorda tekivad uued muundumissaadused. Täna puudub põhjalik ülevaade selle kohta, millised muundumissaadused võivad osoneerimisega kaasneda. Sõltuvalt lähteühendi funktsionaalrühmast (osooni rünnakupunkt), võivad tekkida muundumissaadused olla tõenäoliselt kas kergemini (nt kaksiksümed, aromaatsed ühendid) või raskemini (nt amiinid) biolagundatavad¹¹. Muundumissaaduste kogus osoneerimise väljavoolul sõltub nii lähteühendi leidumisest kui ka rakendatud osooni eridoosist^{10,12}. CWPharma projektis mõõdetud muundumissaaduste ülevaade on leitav GoA_{3.3} aruandest¹⁰. Joonisel 1 on näitena kujutatud tramadooli ja venlafaksiini lähteühendeid ja nende muundumissaadusi.



Joonis 1: Osoneerimise mõju tramadoolile ja venlafaksiinile ning nende N-oksiidide tekkele ja vähenemisele erinevate osooni eridooside korral (kohandatud)¹².

Üldtuntud oksüdatsiooni kõrvalsaaduste hulgas, mis tekivad anorgaaniliste ühendite osoneerimise käigus, on nitraat ja bromaat. Nitraat moodustub kiiresti nitriti oksüdeerumise teel ja selle tulemusena suureneb osoonikulu (3,43 mgO₃/mg-N). Vees leiduv bromiid võib oksüdeeruda bromaadiks (vt veekvaliteeti käsitlevat peatükki).

Kõige olulisemad oksüdatsiooni kõrvalsaadused, mis tekivad orgaanilistest ühenditest, on nitrosamiinid ja madalmolekulaarsed ühendid, mis moodustuvad DOC üldmassi oksüdatsioonist. Kõige tuntum osoneerimisel moodustuv nitrosamiin on N-nitrosodimetüülamiin (NDMA), mida võib esineda juba ka bioloogiliselt puhastatud reoveses. Siiski on tõestatud, et osoneerimisel tekkinud NDMA on võimalik eemaldada bioloogilise järelpuhastuse teel¹³. Madalmolekulaarseid ühendeid (nt aldehüüdid ja ketoonid) moodustub osooni eridoosi puhul rohkem, kuid need on bioloogilises järelpuhastuses kergesti biolagundatavad¹⁴.

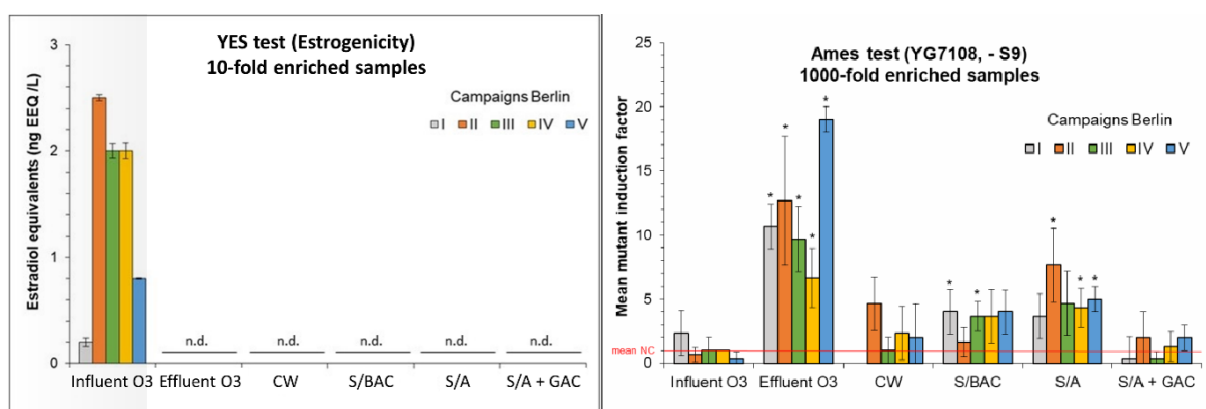
Ökotoksilisus

Olmereovesi sisaldab paljusid potentsiaalselt toksilisi aineid, millel võib olla ökotoksiline toime isegi väikestes kontsentratsioonides (µg/l kuni ng/l). Sellised ained võivad pärineda ravimitest, pestitsiididest, kemikaalidest, pesuainetest või muudest allikatest ning võivad põhjustada muutusi selgroogsete emasloomade suguvõime ja -arengu regulatsioonis (östrogeensed ained) või organismide genoomis (mutageensed ained). Paljud neist ainetest kui ka nendega seotud

muundumis- ja/või lagunemissaadustest (metaboliidid) on võimalik RVP-s eemaldada. Mõned neist ühenditest on aga halvasti eemaldatavad ja võivad seega sattuda veekeskkonda. Kuigi keemiline analüüs võimaldab määrata kvantitatiivselt üksikute ainete sisaldust vahemikus ng/l, hõlmavad analüüsimeetodid ainult väikest osa teadaolevatest ainetest. Seevastu ökotoksilisuse katsed (biotestid) võimaldavad hinnata keskkonnaproovide negatiivset mõju (sealhulgas võimalikku segude mõju) konkreetsetele katseorganismidele, mida loetakse representatiivseks vastava keskkonnakomponendi puhul. Bioteste saab teha erinevate troofiliste tasemete veeliikidega (*in vivo* katsed nt vetikate või veetaimede, väikeste koorikloomade või kaladega) või rakkude/rakukultuuridega (*in vitro* katsed nt geneetiliselt muundatud pärmirakkude, inimrakukultuuride või bakteritega). Bioteste saab läbi viia nii töötlemata kui ka rikastatud proovidega (nt tahkefaasekstraktsiooni teel).

Reovee osoneerimisel toimub ravimijääkide ja muude võimalike ökotoksikoloogiliselt oluliste ainete oksüdeerumine, mille tulemusel vähenevad reovee toksikoloogilised omadused. Näiteks on hästi teada, et osoneerimise tulemusel väheneb tugevalt östrogeenne potentsiaal (kuni 100%), mida põhjustavad nt hormoonid¹⁵ ja mida on kujutatud joonisel 2 (vasakul). Osoneerimise käigus võib aga tekkida ka muundumissaadusi ja oksüdatsiooni kõrvalsaadusi, mis võivad olla veelgi mürgisemad kui esialgne (lähte)aine. Mõned uuringud on näidanud osoneerimise negatiivset mõju konkreetsete biotestide kasutamisel (nt mutageensed toimed bakteriaalsetes genoomides Ames YG7108 testiga)¹⁵, mida täheldati ka CWPharma projektis tugevalt rikastatud proovide kasutamisel (joonis 2, paremal). Selliseid negatiivseid mõjusid saab aga vähendada/kõrvaldada bioloogilise järelpuhastuse abil¹⁵, kasutades nt süvapuhasustufiltreid, tehismärgalasid või GAC-filtrit (joonis 2, paremal)¹⁰. Seetõttu on soovitatav rakendada osoneerimisjaama ainult koos sobiva bioloogilise või adsorptiivse järelpuhastusega.

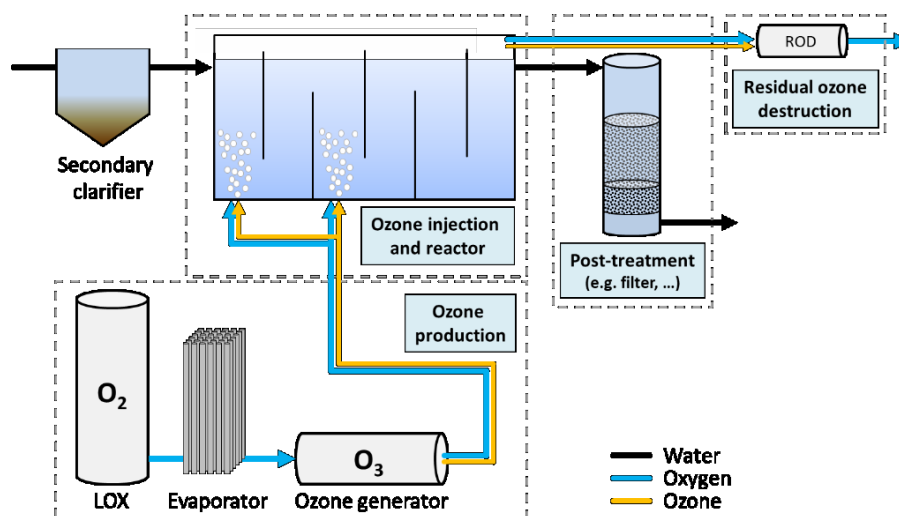
Iga konkreetse puhastusetapi (osoneerimine, järelpuhastus) mõju hindamiseks on soovitatav kasutada ainult selliseid ökotoksilisuse katseid, mis võimaldavad saada usaldusväärseid ja süstemaatilisi tulemusi. Tuginedes CWPharma projekti raames läbi viidud 17 erineva biotesti hindamisele on soovitatav kasutada sellist biotestide sarja, mis hõlmaks mutageenset toimet, östrogeensust ja bioluminestsentsi inhibitsiooni (mittespetsiifiline toksilisus). Eriti erinevate järelpuhastusmeetodite võrdlemisel on selgemate tulemuste saamiseks soovitatav kasutada 100- või 1000-kordselt rikastatud proove. Lähemalt on selle teema kohta võimalik lugeda GoA3.3 CWPharma aruandest¹⁰.



Joonis 2: Berliini osoneerimise pilotseadme proovide määratud östrogeenne (vasakpoolne) ja mutageenne potentsiaal (parempoolne) erinevate järelpuhastusmeetodite puhul: tehismärgala (CW), liiva / bioloogilise aktiivsõega täidetud filter (S/BAC) ning liiva/antratsiidiga täidetud filter (S/A), millele järgnes granuleeritud aktiivsõega täidetud filter (GAC). Allikas: GoA3.3 aruanne¹⁰.

Täismõõtmetes rakendatud osoneerimine RVP-s

Osoneerimisjaamad paiknevad pärast järelsetitit ja koosnevad osoonitootmisüksusest, osoonipihustitest ja -reaktorist, heitgaasipuhastist ja järelpuhastist (vt joonis 3).



Joonis 3: Osoonitootmisüksusest, osoonipihustitest ja -reaktorist, heitgaasipuhastist ja järelpuhastist koosneva täismõõtmetes osoneerimisjaama skeem.

Osooni tootmine

Osooni toodetakse alati kohapeal osoonigeneraatori abil, mis muundab hapniku molekulid osooniks (nt vaigse elektrilahenduse põhimõttel). Tavaliselt on võimalik saavutada osoonikontsentratsioone, mis ulatuvad kuni 15 wt% ($225 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$), mis tähendab, et toodetud gaas sisaldab endiselt peamiselt hapnikku. Osoonitootmine on energiamahukas (10 kWh/kgO_3) ja eksotermiline. Seega muundub umbes 90% kasutatud energiast soojuseks, mis tuleb eemaldada jahutussüsteemi abil. Täismõõtmetes puhastites kaetakse hapnikutarve tavaliselt vedela hapnikuga (LOX), mida tarnib väline partner ja mida hoiustatakse kohapeal suletud mahutites. Enne osoonigeneraatoris kasutamist viiakse vedelhapnik aurustis gaasilisse olekusse. Mõnel juhul kasutatakse ka hapniku kontsentraatoreid, mis eraldavad hapniku vahelduva rõhu adsorbeerimise (PSA) teel otse kohapealsest välisõhust. Võrreldes PSA-ga vajab vedel hapnik vähem ruumi, võimaldab gaasivoolu paindlikumalt reguleerida, protsessis on stabiilsem ning sageli eelistatud ka majanduslikust seisukohast lähtudes.

Siiski tuleb vedelat hapnikku tarnida regulaarselt, samas kui PSA-üksused ei sõltu välistest tarnetest. Hapniku puhtus peab olema kooskõlas osoonigeneraatori erisustega. Tõhusa osoonitootmise säilitamiseks võib hapnikku lisada ka lämmastiku jälgi ($0,1-1,0$ mahuprotsenti).

Arvestusliku osooni doosi (D_{dim} , mgO_3/l) saab määrata osooni DOC-ist sõltuva eridoosi (D_{DOC} , tavaliselt vahemikus $0,3-0,9 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) ja DOC-kontsentratsiooni (C_{DOC} , mg/l) abil osoneerimise sissevoolul (võrrand 1). Nitriti poolt tarbitava täiendava osoonikulu saab arvutada eeldatavate nitritisalduste (C_{nitrit} , mg-N/l) abil. Nõutava osoonitootmisvõimsuse vahemiku (\dot{m}_{O_3} , gO_3/h) saab määrata minimaalse ja maksimaalse vooluhulga (Q_{vesi} , m^3/h) ja arvestusliku osooni doosi abil võrrandi 2 järgi. Samuti saab võrrandi 3 järgi määrata gaasilise hapniku voo vahemiku (Q_{O_2} , m^3/h), kasutades osoonitoodangu vahemikku ja osooni kontsentratsiooni toodetud gaasis ($C_{O_3, \text{toodetud gaas}}$, gO_3/m^3).

$$\text{Arvestuslik osooni doos} \quad D_{dim} = (D_{DOC} \times C_{DOC} + 3,43 \times C_{nitrit}) \quad \text{Võrrand 1}$$

$$\text{Osoonitoodang} \quad \dot{m}_{O_3} = Q_{vesi} * D_{dim} \quad \text{Võrrand 2}$$

$$\text{Hapnikuvoog} \quad Q_{O_2} = \dot{m}_{O_3} / C_{O_3, \text{toodetud gaas}} \quad \text{Võrrand 3}$$

Hõlpsamaks kohandamiseks erinevate vooluhulkade ja koormustega võib osooni toota mitme paralleelselt töötava osoonigeneraatori abil.

Osoonipihustid ja -reaktor

Toodetud gaasi, mis sisaldab osooni, pihustatakse vette tavaliselt difuuserite või Venturi toru kaudu. Osoonikindlad difuuserid (nt keraamilised) paiknevad – sarnaselt aktiivmudasüsteemi aeratsioonimahutiga – osoonireaktori põhjas. Osooni sisaldav gaas viiakse vette peenmullide kaudu. Et gaasi üleviimine vedelfaasi toimuks korralikult, peab reaktori sügavus olema vähemalt viis meetrit. Difuuseritega pihustisüsteemi kavandamisel peab olema teada gaasivoolu vahemik vähima ja suurima osoonitarbe juures. Väikese osoonitarbe ajal (nt öösel) võib gaasivoo olla tavapärasest oluliselt väiksem. Kuna difuuserites peab olema tagatud minimaalne gaasivool, tuleb mõni difuuser välja lülitada (vee ja/või hõljuvainete sissetungi oht) või vähendada osooni kontsentratsiooni toodetavas gaasis (hapniku ja energia erikulu suurenemine). Venturi toruga süsteemis surub survetõstepump osoneerimise sissevoolu (või väljavoolu) osaliselt osoonipihustamise süsteemi, milles Venturi toru põhimõttel tekitatakse alarõhk ja selle abil imetakse toodetud gaas vette. Seejärel segatakse osooni sisaldav kõrvalvool täisvooluga. Selleks, et tagada korralik segunemine, võib kasutada staatilisi miksereid (nt Kalundborgi RVP) või radikaaldifuusoreid (nt Linköpingi RVP). Venturi toru võimaldab gaasivoolu paindlikumalt reguleerida ja lihtsamini säilitada, sest süsteemi kõige olulisemad osad paiknevad osoonireaktorist väljaspool. Samas on Venturi süsteemidel suurem energiakulu (survetõstepump) ja nende kasutamisega kaasneb risk suurema koguse bromaadi moodustumiseks, mis tuleneb suuremast lokaalselt lahustuvast osooni kontsentratsioonist.

Osoonireaktori põhieesmärk on tagada osoonireaktsiooni lõpule jõudmiseks piisavalt pikk hüdrauliline viibeag (HRT), et ükski gaasilise ega lahustunud osooni jääk³ ei pääseks reaktorist kontrollimatult välja. Seega peab reaktor olema gaasikindel ja kõik osooniga kokkupuutuvad materjalid peavad olema osoonikindlad (nt roostevaba teras, orgaanilise katteta betoon). Tuleb rõhutada, et reaktori maht ja HRT ei mõjuta ravimijääkide üldist eemaldust. Küll aga tuleks vältida toodetud gaasi ebapiisavat segunemist reaktoris oleva vooluhulgaga ja reaktoris tekkivaid lühiseid, vastasel juhul võib osa vett jääda piisavalt osoneerimata (mis vähendab ravimijääkide üldist eemaldust) või reaktori väljavoolus esineda lahustunud osooni (nt suure vooluhulga korral). Osoonireaktori üldmahtu ($V_{reaktor}$, m³) saab arvutada maksimaalse vooluhulga (Q_{max} , m³/h) ja minimaalse viibeaja (HRT_{min}, h) põhjal, mis on vajalik osooni täielikuks lagunemiseks:

$$\text{Reaktori maht} \quad V_{reaktor} = Q_{max} * HRT_{min} \quad \text{Võrrand 4}$$

Minimaalne HRT on tavaliselt 15–30 minutit. Harilikku tüüpi reaktoriga osoonireaktorite puhul (nt olemasolevad puhastid) on soovitatav minimaalne HRT 20 minutit. Kuna osooni täielikuks lagunemiseks kuluv aeg sõltub mitmetest parameetritest, nagu osooni doos, DOC, nitrit, pH ja veetemperatuur, on võimalik ka lühem minimaalne HRT (nt Aachen-Soersi RVP (DE): 12 min HRT 0,5 mgO₃/mgDOC juures). Mida kõrgem on pH ja vee temperatuur, seda kiiremini osoon laguneb, ja vastupidi. Seega on osooni lagunemise kiirus suvel ja talvel erinev. Kui eesmärgiks on lühem HRT (< 20 minutit), on soovitatav läbi viia laborikatsed kohaliku veemaatriksiga, et määrata kindlaks osooni täielikuks lagunemiseks kuluv aeg (t_{lagu} , min) erinevates piirtingimustes. Minimaalse HRT saab tuletada, jagades t_{lagu} empiiriliselt määratud teguriga 0,35¹⁶. Lisaks võib optimaalseima osoonireaktori tüübi välja selgitamiseks kasutada arvutusliku vedeliku dünaamika (CFD) simulatsioone (vt ka GoA3.1 aruanne⁷). Kuigi enamikus täismõõtmistes puhastites on kasutusel mitmeseksiooniline reaktor (nt Linköpingi RVP (SE), Neuguti RVP (CH)), on olemas ka teistsuguseid, ilma sektsioonideta reaktoreid (nt Aachen-Soersi RVP (DE) või Duisburg-Vierlinden RVP (DE)). Seni pole üksmeelt selles, milline reaktori tüüp on kõige optimaalsem.

³ See on vastupidine osooni kasutamisele nt joogivee desinfitseerimiseks, kus teatav lahustunud osooni jääkkontsentratsioon reaktori väljavoolus võib olla isegi soovitatav.

Jääkosooni lagundamine

Osooni toksilisuse tõttu tuleb kõiki osoonireaktorist väljuvaid gaase (heitgaase) töödelda jääkosooni lagundajas, mis muundab jääkosooni vabaks hapnikuks. Osooni lagundajad kasutavad kas soojust või katalüsaatormaterjali. Termilises jääkosooni lagundajas peab heitgaasi temperatuur olema vähemalt 2 sekundi jooksul 350 °C. Katalüütilises jääkosooni lagundajas eelkuumutatakse heitgaas (40-80 °C), et vältida veeauru kondenseerumist katalüütilisel materjalil (nt Cu/MnO põhinevad metalloksiidid või pallaadium), mis võib selle hävitada. Mõlemat tüüpi jääkosooni lagundajad suudavad osooni ohutult lagundada ja vajavad vähest hooldust. Erinevus seisneb selles, et kui termilise jääkosooni lagundaja töös hoidmiseks on vaja rohkem energiat ja paremat soojusisolatsiooni, siis katalüsaatorit kasutavat jääkosooni lagundajat omakorda võivad negatiivselt mõjutada veeaurud või muud ained, mis on katalüsaatori jaoks toksilised (nt halogeenid, väävlit sisaldavad ained, lämmastikoksiidid).

Ohutuse tagamiseks tuleks heitgaasi osoonireaktorist välja juhtimisel säilitada alarõhk jääkosooni lagundaja järel. Kui toodetud gaasi vooluhulk peaks siiski olema väiksem kui heitgaasi vooluhulk, siseneb välisõhk osoonireaktorisse kohustusliku kaitseklapi kaudu ja lahjendab heitgaasi osoonikontsentratsiooni. Kui heitgaasi voolu ei mõõdata, ei ole võimalik osooni massibilansi täpselt arvutada⁷.

Osoneerimisele järgnev puhastus

Peale soovitud ravimijääkide eemaldamise, desinfitseerimise ja teatud ökotoksikoloogiliste lõppnäitajate (nt östrogeenne aktiivsus) vähendamise tekib reovee osoneerimise käigus ka oksüdatsiooni kõrvalsaadusi (nt bromaat, NDMA) ja muundumissaadusi. Aeg-ajalt on täheldatud ka kasvavat ökotoksikoloogilist potentsiaali (nt mutageenset toimet)^{10,15}. Võimaliku ökotoksilise toime^{10,15} ja teatud oksüdatsiooni kõrvalsaaduste (nt NDMA) kontsentratsiooni vähendamiseks peab osoneerimisjaamale järgnema bioloogiline või adsorptiivne järelpuhastus. Bioloogiliseks järelpuhastuseks on erinevaid lahendusi, näiteks süvapuhasfiltrid (nt liiv/antratsiit, bioloogiline aktiveeritud süsinik), MBBRd või tehismärgalad. Teine võimalus on kasutada adsorptiivset järelpuhastust (nt GAC), mis tavaliselt annab bioloogilistest filtritest paremaid tulemusi muundumissaaduste eemaldamisel, kuid on seotud suuremate kuludega.

Ülevaade täismõõtmetes rakendatud osoneerimisega RVP-dest ja neis rakendatud järelpuhastuse lahendustest on toodud SI-tabelis 1, kuid tuleb meeles pidada, et mõnel juhul oli järelpuhastus olemas juba enne osoneerimisjaama ehitamist.

Toimimist puudutavad aspektid

Selles osas kirjeldatakse lühidalt teatavaid toimimist puudutavaid aspekte, mida tuleb arvesse võtta osoneerimisjaama kavandamisel ja käitusel.

Tööohutus

Arvestades osooni (sissehingamine koguses rohkem kui 10 ppm võib olla surmav) ja hapniku (toetab põlemist) omadusi, on ohutu töökeskkonna tagamine väga oluline. Olulised kohad (nt osoonigeneraatori ruum) peavad olema varustatud ümbritsevas õhus sisalduva osooni ja hapniku anduritega. Lekke avastamisel tuleb käivitada ohutusmeetmed (nt audiaalsed ja visuaalsed häiresignaalid, sundventilatsioon, osoonitootmise peatamine jne). Lisaks peab osoneerimisjaamas töötav meeskond kandma kaasaskantavaid osooni gaasidetektoreid. Osoonigeneraatori jõutrafo tekitab kõrget heli ja magnetvälja, seetõttu on vaja kanda kõrvakaitsmeid ning inimesed, kellele on paigaldatud südamestimulaator, ei tohiks seal viibida⁷.

Kõik osooniga kokkupuutuvad materjalid peavad olema osoonikindlad (nt roostevaba teras ja PTFE). Vedelahapnik võib tugevalt reageerida rasvühenditega (nt asfaldis sisalduv bituumen). Seetõttu tuleb vedelahapniku mahutid paigaldada sobivale alusele (nt betoonplaat, mida ümbritseb kruus ja rohi)⁷.

Jahutussüsteem

Kui osoonitootmissüsteemi jahutamiseks kasutatakse protsessivett, võivad biokile kasv ja osakesed oluliselt vähendada jahutusvee voolukiirust ja vähendada soojusvaheti soojusülekandevõimet. Selle tagajärjel suureneb energiakulu ja väheneb osoonitoodang. Ummistuste vältimiseks on võimalik paigaldada sõel ja isepuhastuv filtersüsteem. Samuti võib lisada väikestes kogustes osooni, et vähendada biokile kasvu soojusvahetis⁷.

Vahutamine

Linköpingi RVP-s ilmsid suure hägususe perioodidel nii pilootseadme kui täismõõtmetes puhasti töös probleemid vahutamisega. Oletati, et vaht koosneb lagununud biomassist ja lahustunud, vahtu tekitavatest ühenditest. Seetõttu paigaldati heitgaasitorusse veepihusti, et vältida selle täitumist vahuga⁷. Vahutamisega esines aeg-ajalt probleeme ka Kalundborgi RVP-s, mistõttu lisatakse seal MBBR-i sissevoolukambrisse vahutamistvastast ainet.

Võrguandurid

Osooni kontsentratsiooni gaasis (nt toodetud gaasis, heitgaasis) saab mõõta UV-absorptsiooni abil (nt 254 nm) ja tavaliselt ei vaja see regulaarset hooldust. Lahustunud osooni saab mõõta amperomeetriliste elektrodidega või ainete nagu N, N-dietüül-p-fenüülendiamiin (DPD) või indigo värvaine vähenemisega. RVP osoneerimisjaama paigaldatud lahustunud osooni võrguandurid vajavad aga sageli märkimisväärset hooldust ja ei tööta mõnikord ettenähtud viisil. Seetõttu tuleks nende integreeritust osoneerimissüsteemi hoolikalt kontrollida.

Aktiivsüsi

Järgmistes peatükkides antakse lühiülevaade aktiivsöe kasutamise põhialustest ja olulistest veekvaliteedi parameetritest. Lisaks kirjeldatakse täismõõtmetes aktiivsöeprotsesside tehnilist rakendamist koos protsesside toimimist puudutavate aspektidega, mida tuleb arvesse võtta.

Põhialused

Aktiivsütt (AC) on joogivee tootmises kasutatud aastakümneid ksenobiootikumide (nt pestitsiidid või klooritud lahustid) eemaldamiseks ning seda saab kasutada ka RVP-des, selleks et eemaldada ravimijääke, kasutades selleks ühendite ja hüdrofoobse aktiivsöe pinna vahel tekkivat toimet (adsorptsioon). Aktiivsüsi on kaubanduslikult saadaval granuleeritud (GAC) või pulbrilisel (PAC) kujul, nende erinevus seisneb aktiivsöe terade suuruses. GAC-terade läbimõõt jääb tüüpiliselt vahemikku 0,5–2,5 mm, PAC-terad seevastu on palju väiksemad (0,005–0,1 mm). Aktiivsütt toodetakse süsinikku sisaldavast toorainest (nt kivisüsi, pruunsüsi, puit jne) selle keemilise või termilise aktiveerimise teel, mille abil luuakse struktureeritud sisemine pooride süsteem, mis koosneb mikropooridest (0,4–2 nm), mesopooridest (2–50 nm) ja makropooridest (> 50 nm). Üldjuhul on mikropooridel kõige suurem roll aktiivsöe üldise suure sisemise eripindala moodustumises (500–1500 m²/g AC). Samas on vajalik ka teatud hulga makropooride olemasolu, selleks et sihtained jõuaksid füüsiliselt mikropooridesse. Eri suuruses pooride jaotus sõltub nii aktiveerimisprotsessist kui ka kasutatavast toorainest ning on seega tootespetsiifiline. Erinevalt PAC-ist, mis alati põletatakse, saab küllastunud GAC-i reaktiveerida. Reaktiveerimise käigus läheb kaduma umbes 10–20% GAC-ist (nt peened fraktsioonid tolmu eemaldamisel ja sõelumisel) ning see osa tuleb asendada värske GAC-iga.

Ravimijääkide üldine eemaldus aktiivsöe abil sõltub mitmest parameetrist, nagu 1) ravimijääkide kontsentratsioon ja keemilised omadused, 2) kasutatava aktiivsöe doseerimine ja omadused (nt poorisuuruste jaotus, eripindala), 3) vee ja aktiivsöe vaheline kokkupuuteaeg, ning vähemal määral (4) vee temperatuur ja pH väärtus. See, kas konkreetse RVP jaoks on sobivam PAC- või GAC-protsess, sõltub mitmest konkreetset puhastit puudutavast aspektist, näiteks olemasolevast/kasutamata infrastruktuurist, reoveesette kõrvaldamise viisidest, veemaatriksist ja ravimijääkide eemaldamise sihtesmärgist. Mittepolaarsed, hüdrofoobsed ja väikesed molekulid (nt karbamasepiin, bensotriasoole) on tavaliselt hästi adsorbeeruvad, vastupidiselt polaarsetele molekulidele (nt gabapentiin, sulfametoksasool). Ka suure molekulmassiga ained, näiteks röntgenkontrastaine, on halvasti adsorbeeruvad, sest nende suurus takistab neid mikropoorideni jõudmast. Erinevate aktiivsöetoodete adsorbeerimisvõime iseloomustamiseks võib kvantitatiivselt kindlaks määrata indikaatorparameetrid, nagu BET eripind, joodiarv, nitrobenseeni arv ning metüleensinise või melassi adsorptsioon aktiivsöele. Uuringud on siiski näidanud, et keerukas reoveemaatriksis annavad need indikaatorid ainult väga umbkaudse hinnangu ravimijääkide tegeliku adsorbeeruvuse kohta aktiivsöele¹⁷. Seega on vajaliku doosi kindlaks määramiseks soovitatav läbi viia laborikatsed kohaliku veemaatriksi ja erinevate aktiivsöetoodetega. PAC-i adsorptsioonikatseid võib läbi viia lihtsate partiikatsetena^{17–19}, GAC-toodete hindamiseks saab kasutada kiireid väikesemõõdulisi kolonni katseid (RSSCT)²⁰.

Aktiivsöeprotsesside puhul olulised veekvaliteedi parameetrid

Kõige olulisem veekvaliteedi parameeter on DOC, sest aktiivsöe adsorptsioonikohtade nimel konkureerivad ravimijääkidega ka teised orgaanilised ained. Seega saab PAC-dooši normaliseerida DOC-kontsentratsiooni põhjal (tüüpiline vahemik on 1–2 mg PAC/mg DOC). Suuremate DOC-kontsentratsioonide esinemisel vajab ka GAC sagedamini vahetamist. Sõltuvalt PAC-doošist ja sellest, kas PAC kantakse tagasi aktiivmudasüsteemi, võib DOC sisaldus RVP väljavoolus väheneda 30–50%²¹.

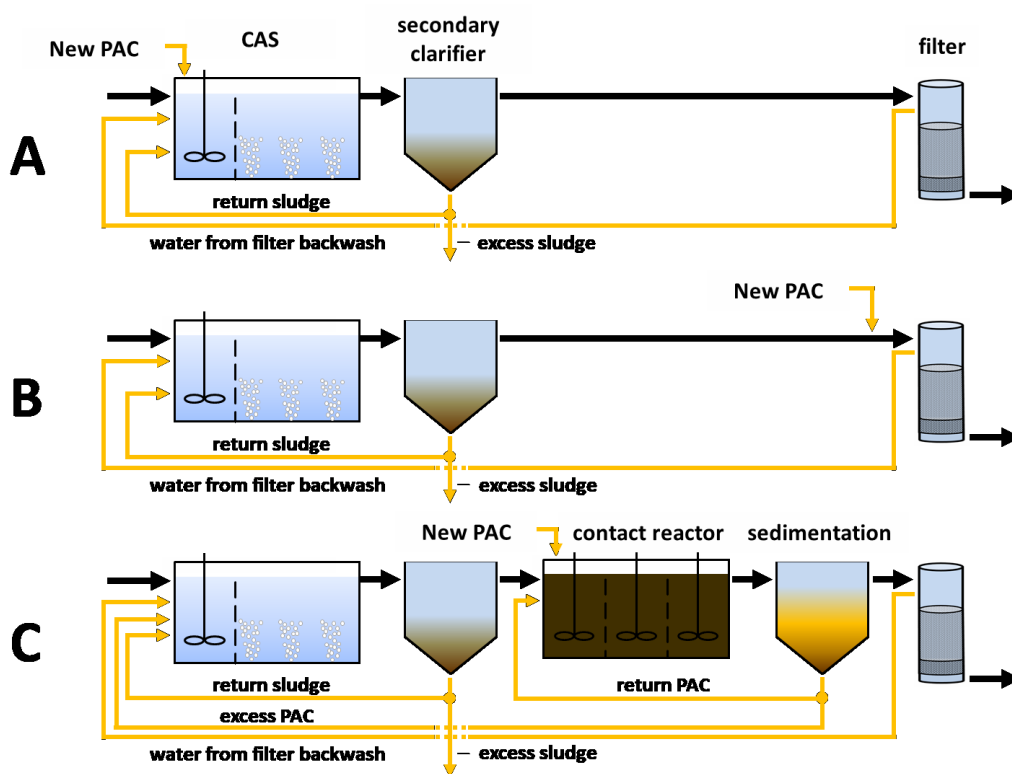
Aktiivsüsi ei adsorbeeri lämmastikuühendeid nagu ammoniaaki, nitritit ja nitraati ning fosfaati. Samas võib fosfaadi kontsentratsiooni RVP väljavoolus mõjutada koagulant, mida kasutatakse selleks, et parandada PAC-eemaldust. Samuti vähendatakse viimases PAC-eemalduse

(filtreerimise) etapis hõljuvainete sisaldust. Tänu eemaldatud orgaanikale vähendab aktiivsepuhastus ka reovee värvust.

Täismõõtmetes rakendatud PAC-protsess RVP-s

Tavaliselt koosneb PAC-lahendus PAC-hoidlast ja doseerimissõlmest, kontaktmahutist, kuhu PAC segatakse, ja eraldamise etapist, kus küllastunud PAC veest välja võetakse. Kuna kogu adsorptsioonivõimsuse ärakasutamiseks üheetapilises PAC-protsessis on vajalik rohkem kui 24 tundi kestev kokkupuuteaeg, peavad hüdrauliline ja PAC-i viibeaeg olema omavahel eraldatud. Seda on võimalik saavutada kas PAC-i rikastamise teel eraldamise etapis (nt filtris) või PAC-eralduse ja tagasi kontaktmahutisse juhtimise teel. PAC-tagastuse tulemuseks on väga tõhus PAC-i kasutus suurema küllastuse näol, mis tekib, kui osaliselt küllastunud PAC viiakse üle suurema orgaanikasisaldusega vette, kus kontsentratsiooni kasvava gradiendi tõttu toimub täiendav adsorptsioon. PAC-tagastusel bioloogilise puhastuse põhietappi jõuavad PAC-osakesed aktiivmudasse. Seetõttu ei saa sellist liigmuda kasutada põllumajanduslikel eesmärkidel ja see tuleb põletada. Viimane PAC-eralduse etapp peab olema projekteeritud täisvoolule, et vältida PAC-osakeste sattumist RVP väljavoolu, isegi kui PAC-etapp ise on projekteeritud ainult osavoolu puhastamiseks (nt maksimaalsele kuivilmavooluhulgale). Kirjeldatud kogemuste põhjal²² ei ole aktiivmudas leiduval PAC-il bioloogilistele protsessidele negatiivset mõju. PAC ei mõjutanud muda mahuindeksit või parandas seda vähesel määral, mis tulenes kinnitunud PAC-osakestest põhjustatud tiheduse suurenemisest. Sõltuvalt kasutatavast PAC-dosisist võib eeldada muda üldkoguse suurenemist 4–10% (kuivaine) võrra. Olulisi mõjusid PAC-i sisaldava liigmuda tahendamisele ega metaantanki üldisele biogaasitoodangule ei täheldatud.

Nagu kujutatud skemaatilisel ülevaatel (joonis 4), on täna täismõõtmetes lahendusena kasutusel kolm erinevat PAC-protsessi: samaaegne PAC-doseerimine, PAC-doseerimine enne filtrit ja eraldiseisva PAC-kontaktreaktori kasutamine (nn Ulmeri protsess).



Joonis 4: Skemaatiline ülevaade erinevatest PAC-protsessidest, mida on rakendatud täismõõtmetes puhastites: A) samaaegne PAC-doseerimine, B) PAC-doseerimine enne filtrit ja C) eraldiseisva PAC-kontaktreaktori (nn Ulmeri protsess).

Samaaegne PAC-doseerimine bioloogilise puhastuse etapis on lihtne viis üheastmelise PAC-puhastuse rakendamiseks ja on sobiv lahendus väikepuhastite või väga piiratud ruumivõimalustega RVP-de puhul. PAC kinnitub mudahelvestele nii, et need ei hõlju vabalt vees. Seetõttu võib PAC jõuda RVP väljavoolu ainult siis, kui muda eemaldus ei ole olnud piisav. Ohutuse huvides on siiski võimalik rakendada veel järelfiltreerimist. Küllastunud PAC eemaldatakse koos liigmudaga, seega on PAC-i keskmine kokkupuuteaeg sarnane muda vanusega. Koagulandi kasutamine PAC/mudahelveste seadmise parandamiseks järelsetitis ei ole vajalik. Järelfiltreerimise protsessi uhtevesi suunatakse tagasi bioloogilisse puhastusetappi. Võrreldes teiste PAC-protsessidega on investeringukulud madalad, sest täiendavaid kontaktmahuteid ei lähe tarvis. Kahe teise protsessiga sarnase ravimijääkide eemalduse saavutamiseks kulub aga suurem PAC-dosis. Seda protsessi uuriti täismõõtmelises rakendatuna kahes RVP-s, kuid tänaseks on see kasutusel vaid ühes RVP-s (SI-tabel 4).

PAC-doseerimine enne filtrit on kaheetapiline PAC-protsess, kus PAC lisatakse enne järelfiltreerimisprotsessi ja selleks võib kasutada ka eraldiseisvat kontaktmahutit. Kui kasutatakse süvapuhasfiltrit, kuhjub PAC filtri töösoleku ajal filterkihis, mis suurendab PAC-i kontaktaega. PAC-i tõhusama kasutamise eesmärgil võib filtri uhtevet suunata bioloogilise puhastuse põhietappi, kust see eemaldatakse koos liigmudaga. Seda protsessi uuriti täismõõtmelises rakendatuna neljas RVP-s ja täna on see kasutusel kolmes Saksamaal ja Šveitsis töötavas RVP-s (SI-tabel 4). Tüüpiline PAC-dosis on 1–2 mg PAC/mg DOC.

Eraldiseisev PAC-kontaktreaktor (nn *Ulmeri protsess*) kasutab täiendavat eraldiseisvat PAC-tagastussüsteemi ning on seega kõige keerukam ja ka kõige ruuminõudvam PAC-protsess. Selle põhimõte on, et värsket PAC-i lisatakse pidevalt kontaktmahutisse, kuhu see jääb teatud ajaks (minimaalne HRT jääb vahemikku 30–60 minutit²²), seejärel võetakse see välja, kasutades selleks tavaliselt setitamisetappi, ja suunatakse tagasi kontaktmahutisse. Tagastuse tõttu on võimalik saavutada kontaktmahutis kõrgeid PAC-kontsentratsioone, mis ulatuvad kuni 1–10 g PAC/l²¹. PAC-muda jääb kontaktmahutisse mitmeks päevaks, seni kuni PAC-liigmuda suunatakse tagasi bioloogilise puhastuse põhietappi. Seal võetakse PAC süsteemist välja koos järelsetititest eemaldatava liigmudaga. Täna kasutatakse *Ulmeri protsessi* 16-s Saksamaal ja Šveitsis töötavas RVP-s (SI-tabel 4). Enamasti kasutatakse PAC-i eraldamiseks setiti ja kahe filtermaterjaliga (liiv/antratsiit) filtri kombinatsiooni. Tüüpiline PAC-dosis on 1–2 mg PAC/mg DOC.

PAC-eraldus

Olenemata sellest, millist PAC-protsessi kasutatakse, tuleb alati vältida PAC-i sattumist RVP-st veekeskonda. Sõltuvalt rakendatud protsessist on vaja ühte või kahte PAC-eraldussüsteemi, mis suudaksid toime tulla erinevate hõljuvaainete (HA) üldsisaldustega (nt 5–30 mg PAC/l järelfiltreerimisetapis või 1–10 g PAC/l *Ulmeri protsessi* reaktoris²¹). Eraldussüsteeme võib üldjuhul liigitada järgmiselt: setitamine, süvapuhasfiltrid (nt kahe filtermaterjaliga filter, pidevalt töötav filter) ja pinnafiltrid (nt membraanid, kangasfiltrid, mikrofiltrid). Järgnev peatükk annab lühiülevaate erinevate PAC-eraldussüsteemide sobivusest, mis on kokku võetud ka tabelis 3.

Setitamist setitis saab kasutada *Ulmeri protsessis* pärast PAC-kontaktmahutit, kuid mitte järelfiltreerimisetapina, sest väikesed PAC-kogused lipsavad sealt alati läbi. Setitis peab maksimaalse vooluhulga juures (vertikaalne erivool < 2 m/h) olema võimalik hoida vähemalt rohkem kui 2 tunni pikkust HRT-d. Juhul, kui setitis kasutatakse laminaarseteid, võib minimaalne HRT olla lühem. PAC-settivuse parandamiseks doseeritakse koagulanti ja polümeeri.

Süvapuhasfiltrite korral kasutatakse traditsioonilisi filtreid, mis koosnevad ühest (nt liiv) või kahest filtermaterjalist (nt liiv ja antratsiit), samuti pidevalt töötavaid filtreid (nt DynaSand®). Süvapuhasfiltriteid võib kasutada järelfiltreerimisetapina, kuid need ei tule toime suurte HA-kontsentratsioonidega *Ulmeri protsessi* kontaktreaktoris. Piisava PAC-eralduse tagamiseks kõnealustes filtrites tuleb pidevalt lisada koagulanti (nt 0,2–0,5 mg Al/l või 0,5–1,0 mg

Fe/l), mille tulemusena suureneb ka fosforiärastus²². Sõltuvalt kohapealsetest piirtingimustest jäävad voolukiirused filtris ja filtri tööaeg kuni tagasipesuni vastavalt vahemikku 5–16,5 m/h ja kuni 1–3 päeva³.

Ultrafiltreerivad membraanid ei vaja täiendavaid kemikaale (nt koagulante) täielikuks PAC-eemalduseks ja suudavad eemaldada ka mikroorganisme. Seega saab membraane kasutada ainsa filtreerimisetapina peale *Ulmeri protsessi* kontaktmahutit, selle asemel, et kasutada setiti/filtri kombinatsiooni (sukelmembraan), või ka järelfiltreerimisetapina (surve all olev membraan, tupikrežiim). Seni on PAC-eemaldust membraanide abil katsetatud ainult RVP pilootseadmetel²¹.

Kangasfiltreid on saadaval ketas- või trummelfiltrite kujul ning neid võib kasutada järelfiltreerimisetapina, juhul kui tegemist on väga peenekiulise kangaga. Koagulandi lisamine enne kangasfiltrit vähendab hägusust, kuid lühendab filtri tööaega, sest seda tuleb sagedamini läbi pesta. Kangasfiltreid ei saa siiski kasutada vahetult pärast PAC-kontaktmahutit *Ulmeri protsessis*, kuna need ei suuda toime tulla suurte HA-kontsentratsioonidega.

Peensõelad ei suuda toime tulla suurte HA-kontsentratsioonidega *Ulmeri protsessi* kontaktmahuti väljavoolus ega saavutada nõutavat eemaldust, mis on vajalik järelfiltreerimisetapis²³.

Tabel 3: Ülevaade tehnoloogiatest ja nende sobivusest kasutamiseks PAC-eraldusel nn *Ulmeri protsessi* kontaktpaagi väljavoolul ja järelfiltreerimisetapina RVP väljavoolul. *ei ole täna täismõõtetes rakendatuna kasutusel.

Tehnoloogia	<i>Ulmeri protsessi</i> kontaktreaktori väljavoolul	RVP väljavoolul (järelfiltreerimine)
Setitamine	+	-
Süvapuhaustusfiltrid	-	+
Membraanid *	+	+
Kangasfiltrid	-	+
Peensõelad	-	-

PAC-protsesside toimimist puudutavad aspektid

Kuigi PAC ise on süttimiskindel, on oht, et süüteallika olemasolul võib peen PAC-pulber põhjustada tolmuplahvatuse. Võimalikud plahvatusohtlikud tingimused võivad tekkida nt PAC-silomahuti täitmisel/tühjendamisel, PAC-i niisutamisel või puhastamisel. Suurtes PAC-silomahutites võib püsiv eksotermiline PAC-oksüdatsioonireaktsioon tekitada söed ja moodustada süsinikoksiidi²². Seega tuleb hoolikalt järgida asjakohaseid meetmeid ja vastavaid riiklikke õigusakte. Vältida tuleb võimalikke süüteallikaid (nt lahtise leegi vältimine, piksekaitse, PAC-veoki maandus PAC-silomahuti kaudu täitmisprotseduuri ajal jne). Samuti saab jälgida olukorda PAC-silomahutites (nt temperatuur, süsinikoksiidi sisaldus heitgaasis) ja rakendada meetmeid, millega tagatakse silomahuti sees inertne atmosfäär (nt paisates sellesse süsihappegaasi või lämmastikku)²².

Täismõõtetes puhastis hoitakse PAC-i tavaliselt silomahutites, mille maht peaks olema vähemalt 85 m³, see võimaldab ladustada terve veoauto koormatäie PAC-i, isegi siis, kui silomahuti on veel veidi PAC-i alles²². Silomahuti mahtu kavandades tuleb meele pidada, et täidetud silomahuti on PAC-i tihedus tavaliselt tarnija poolt antud ladustamistihedusest väiksem. Kontrollväärtusena võib PAC-i tiheduseks eeldada 0,3 kg/l²². Pärast silomahuti täitmist PAC-iga peaks silomahuti ülemises osas jääma vaba ruumi 10-15% silomahuti kõrgusest (silindriline osa).

Silomahuti täidetakse suruõhu abil. PAC-koormas võib leiduda võõrkehasid, mis võivad tekitada kahjustusi või põhjustada PAC-doseerimissõlme ummistumist. Seega peab olema võimalus paigaldada PAC-veoki täitevooliku ja silomahuti täitetoru vahele sõel. Silomahuti peab olema varustatud tasemeanduriga, et vältida PAC-silomahuti ületäitumist, ja täitekörguse näidik

peab olema nähtav täitetoru läheduses²².

PAC on hüdrofoobne ja seega tuleb seda enne RVP-sse toomist veejoapumba abil niisutada. Vältimaks PAC-i seadmist peab vee voolukiirus PAC-doseerimistorus olema > 1 m/s. Täpse PAC-dooosi saavutamiseks tuleb PAC-i doseerida massi järgi (gravimeetriliselt), mitte mahu järgi, sest PAC-i tihedus võib varieeruda kahekordselt²².

Täismõõtmistes rakendatud PAC-lahenduse korral on hankemenetluse käigus soovitatav küsida kontrollnäidist ja määratleda PAC-i jaoks selged kvaliteedikriteeriumid, sest adsorptsiooni omadused võivad erineda isegi ühe ja sama PAC-tooteliigi puhul. Kvaliteedikriteeriumideks võivad olla PAC-i veesisaldus (kuivatatakse 150 °C juures) või DOC ja/või UVA₂₅₄ vähenemine 24-tunnises partiikatses. PAC-i poolt eemaldatud UVA₂₅₄ määramiseks kohalikus veemaatriksis saab teha kiire kvaliteedikontrolli, kuna see asendusparameeter korreleerub hästi ravimijääkide vähendamisega^{17,24,25} ja katset saab läbi viia kohapealses laboris, kasutades lihtsat UV-fotomeetrit. Igat PAC-tarnet tuleks ristkontrollida PAC-kontrollnäidise abil ja kui kvaliteedikriteeriumid ei ole täidetud, on müüja kohustatud maksma hüvitist.

Täismõõtmistes rakendatud GAC-protsess RVP-s

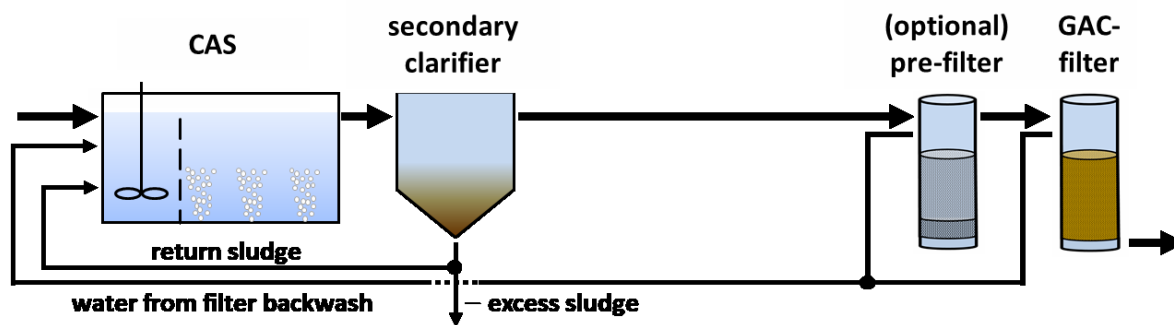
GAC-i kasutatakse peamiselt süvapuhasfiltrites, mis on lihtne ja töökindel protsess ega mõjuta RVP teisi osi. Teoorias väheneb GAC-i adsorptsioonivõime teatud ravimijääkide puhul gradiendiga filtri voolu suunas²². Ravimijääkide adsorptsioon toimub peamiselt massiülekanetsoonis (MTZ), mis asub küllastunud (sissevoolu) ja küllastumata (väljavoolu) GAC vahel. Massiülekanetsoonis asetsevad piisav kontsentratsiooni gradient ja adsorptsioonikohad selliselt, et ravimijäägid saaksid GAC-ile kinnituda. Seni, kuni massiülekanetsoon ei ole jõudnud GAC-filtri lõppu, eemaldatakse kõnealune ravimijääk veest täielikult. Tuleb märkida, et GAC seguneb filtri tagasipesu ajal ja seetõttu saavad massiülekanetsoonid häiritud. Seetõttu tuleks GAC-filtrite puhul kasutada vett, mille hõljuvaine sisaldus on väike (< 20 mg/l), et vähendada tagasipesu intervallide arvu. Niipea, kui massiülekanetsoon on jõudnud GAC-filtri lõppu, murrab ravimijääk läbi ja selle eemaldus väheneb seni, kuni GAC asendatakse värske või regenereeritud GAC-iga. Šveitsi kogemuste põhjal tuleb GAC-filtermaterjali vahetada 20 000- kuni 30 000-kordse filtrimahu puhastamise järel, tagamaks Šveitsis ravimijääkide eemaldusele seatud eesmärgi (80% indikaatorainete eemaldus RVP koguprotsessis)²⁶. Värske ja reaktiveeritud GAC-materjali vahel puuduvad tõenäoliselt märkimisväärsed erinevused selles osas, mis puudutab ravimijääkide eemaldust ja filtermaterjali vahetamise sagedust, kuid viimati mainitu on tavaliselt odavam ja ka selle süsiniku jalajälg on väiksem²⁶. GAC-materjali vahetamise sagedus sõltub mitmetest teguritest, näiteks sellest, mis on eemaldamise sihtesmärgiks olevad ravimijäägid, missugused on GAC-i omadused (nt liik, suuruste jaotus jne) ja vee DOC-sisaldus. Selleks, et kindlaks teha GAC-liikide vahel valitsevad (nt ravimijääkide eemaldust puudutavad) erinevused, võib kasutada kiireid väikesemõõdulisi kolonni katseid (RSSCT)²⁰. Siiski ei pruugi RSSCTd katta mõningaid aspekte, mis on olulised täismõõtmistes rakenduse puhul (nt bioloogilised protsessid, filtri kogu tööaja mõju). Seega võivad kasulikke tulemusi anda filtriga läbi viidavad pilootprojektid (samad kihid kui täismõõtmistes filtris, 20–40 cm siseläbimõõt, katsed uue ja reaktiveeritud GAC-iga)²².

GAC-filtri projekteerimise ja toimimise juures on kaks kõige olulisemat parameetrit tühja kihi kontaktaeg (EBCT, min) ja puhastatud filtrimahud (BV, ühik puudub). EBCT tähistab keskmist aega, mille jooksul veevool (Q , m³/min) läbib (tühja) filtrimahu, mis on määratletud selle filtri pindala (A_{filter} , m²) ja kõrgusega (h_{GAC} , m). BV määratakse, jagades sama GAC-iga puhastatud vee kumulatiivse mahu ($V_{puhastatud}$, m³) GAC-i mahuga (V_{GAC} , m³) ja see kujutab endast filtri normaliseeritud tööaega, mida saab kasutada mitmesuguste, erinevates RVP-des kasutusel olevate GAC-filtrite võrdlemiseks. Mõlemat parameetrit saab arvutada järgmiste võrrandite abil:

$$\text{Tühja kihi kontaktaeg (EBCT)} \quad EBCT = h_{GAC} * A_{filter} / Q = V_{GAC} / Q \quad \text{Võrrand 5}$$

$$\text{Filtrimahud (BV)} \quad BV = V_{puhastatud} / V_{GAC} \quad \text{Võrrand 6}$$

Põhimõtteliselt võib GAC-filtrid projekteerida (katkendlikult või katkematult töötavate) gravitatsioonifiltritena või survefiltritena ning neid kasutatakse pärast järelseliitit (joonis 5).



Joonis 5: Täismõõtmetes rakendatud GAC-protsessi skeem.

Kui filterkihi kõrgus jääb vahemikku 1,5–2,5 m ja filtri voolukiirus 4–7 m/h, peab EBCT olema vähemalt 20 minutit²⁶. Filtri kogukõrgus peab tagama piisava ruumi filterkihi paisumiseks 20–25% ja mõningase ohutuspuhvri (nt 20–40 cm) tagasipesu ajaks^{22,26}. GAC-terade suurus tuleks kohandada vee HA-tasemele. Mida suuremad on HA-kontsentratsioonid, seda jämedamad peaksid olema GAC-terad, et vältida filtrite ummistumist ja sagedasemat tagasipesu. Sobiva suurusega terade jaotused on: 0,6–2,4 mm (HA < 5 mg/l), 1,8–2 mm (HA vahemikus 5–10 mg/l) ja 1,2–2,4 mm (HA > 10 mg/l)²⁶. Võimalus on kaaluda ka eelfiltreerimisetappi. Tavaliselt jagatakse filtreerimisetapp mitmeks filtreerimiskambriks, millele lisaks on varufiltreerimiskamber (nt hoolduseks, GAC-i vahetamise ajaks teises kambri). Vähemalt nelja filtreerimiskambri (sh varufiltri) kasutamine võimaldab kohandada filtri tööd erinevatele voolutingimustele²⁶. GAC-materjali vahetamise sagedust saab vähendada, kui GAC-filtreid hoitakse erinevate filtrimahtude juures paralleelselt töös (GAC-filtrite ajalise nihkega käivitumine). Nii saavad ühe filtreerimiskambri vähendatud jõudlust kompenseerida teised ja üldine ravimijääkide eemaldus GAC-filtratsiooni etapi väljavoolul jääb siiski määratletud sihtesmärgi piiresse. Kui kasutatakse GAC-survefiltreid, saab filtreid kasutada järjestikku, et saavutada samaaegne HA-eemaldus (peamiselt esimeses filtreerimiskambri) ja ravimijääkide eemaldus²².

Veel üks huvitav, kuid samas mitte nii hästi läbi uuritud lahendus on GAC-i kasutamine liikuvate kandjatega reaktoris (nt CarboPlus®)⁴. Põhimõtteliselt lisatakse eelniisutatud GAC, milles terade keskmine suurus on 0,5 mm, annuste kaupa (nt üks kord päevas) ülesvooluga reaktoris, mis töötab voolukiirusel 7–15 m/h (max 20 m/h). Voolu tõttu tekib umbes 2,2 m liikuv GAC-kiht. Tüüpiline GAC-doos on 2 mg GAC/mg DOC. Küllastunud GAC eemaldatakse reaktori põhja kaudu kord nädalas, mille tulemusena kujuneb GAC-i vanuseks 80–100 päeva. HA-kontsentratsiooni tõus (nt muda väljakanne) võib põhjustada selle kuhjumist liikuv filterkihis ja seda tuleks vältida. Kuna GAC-peenfraktsioon eemaldatakse enne GAC-i lisamist reaktoris, ei ole täiendav järelfiltreerimine tõenäoliselt vajalik. Sellegipoolest tuleb filterkihi kõrgust ja heitvee hädusust võrguandurite abil jälgida. Kuigi seni on see kasutusel vaid ühes täismõõtmes puhastis, kavatakse mitmed RVP-d seda protsessi ilmselt tulevikus kasutada (SI-tabel 3).

GAC-protsesside toimimist puudutavad aspektid

GAC-filtreid saab kasutada suunaga ülalt alla või alt üles, mis omakorda mõjutab ka filtri düüside valikut. Esimese variandi puhul ei jõua suured osakesed düüsidesse ega ummista neid, seega peaksid nende pilud olema väiksema suurusega kui kõige väiksem GAC-graanul. Teise variandi puhul peavad pilud düüsis olema laiemad (nt 1–2 mm), et vältida ummistumist bioloogiliselt puhastatud reoveest kanduvate osakestega, ning filtril peab olema kandekiht, et vältida peenete GAC-osakeste läbi libisemist tagasisuunas. Nimetatud kandekihis tuleks graanulite asemel kasutada jämedakoelist GAC-i, sest see võib lõpuks jõuda GAC-i reaktiveerimise protsessi²².

Põhimõtteliselt saab muuta GAC-filtriteks ka juba olemasolevaid filtreid. Sel juhul võivad siiski

⁴ <https://micropoll.ch/verfahren/aktivkohle/gak-verfahrensfuehrungen>

vajalikuks osutada muudatused filtri ehituses, samuti kohandused õhu ja veega tagasipesu protseduuris. Uute filtrite ehitamisel tuleb kindlaks teha viis, kuidas korraldada filtrite täitmist ja tühjendamist edaspidi parimal moel, mis vähendaks personali koormust (nt integreerides omavahel GAC-materjali filtritest välja võtmiseks kasutatavate pihustussüsteemide jaoks vajalikud torustikud ja ühendused)²². Praktilisest vaatenurgast tuleks filtreerimiskambrid kohandada GAC-materjali transportivate (tarnivate, kõrvaldamisele vedavate) veokite kandevõimega. Tähele tuleb panna, et märja GAC-i erikaal on kuiva GAC-i omast umbes kaks korda suurem²⁶. Iga filtreerimiskamber peab olema varustatud veekulu arvestiga, et määrata kindlaks selles puhastatud filtrimahud. Filtrites oleva veetaseme reguleerimiseks võib kasutada tasemeandureid ja neid rõhuanduritega kombineerides on võimalik mõõta filtris valitsevaid rõhuerinevusi. Suruõhutoru peab olema varustatud keskse rõhuanduriga²².

Pärast filtri täitmist uue, kuiva GAC-iga tuleb GAC-i mitu päeva niisutada, selleks et poorid täituksid veega enne esimese tagasipesu teostamist veega²². Mõned GAC-i osakesed võivad pinnale ujuda ja need tuleb eemaldada läbipesuprotseduuri abil, mis peaks olema tarnija poolt eelnevalt täpsustatud. Niisutamiseks kasutatav vesi võib tänu GAC-is (eriti reaktiveeritud GAC-is) sisalduvale tuhale olla kõrge pH-tasemega.

GAC-filtrite kasutamine koagulatsiooni filtreerimise etapina fosforiärastuse tõhustamiseks ei ole soovitatav, kuna see avaldab negatiivset mõju GAC-i reaktiveerimisprotsessile ja HA-koormus kasvab tugevalt, mille tulemusel sageneb filtrite läbipesuvajadus²⁶.

GAC-iga seotud hankeprotseduurides ja arveldustes tuleks massi asemel lähtuda mahust, kasutades järgmist protseduuri²²: täitke filter GAC-materjaliga, kastke seda kuni kolm päeva ning viige siis väga väikeste GAC-osakeste eemaldamiseks läbi kerge filtri läbipesu veega. Pärast seda arvutatakse GAC-i maht filtri pindala ja filterkihi kõrguse järgi (kas operaatori ja/või müüja poolt). See protseduuri on RVP operaatori jaoks kasulik nii mõnelgi moel: tolm, liiga väikesed terad ja GAC, mis ujub pinnale, eemaldatakse ega lähe seetõttu hinnaarvestusse. Samuti ei ole enam nii oluline GAC-i veesisaldus.

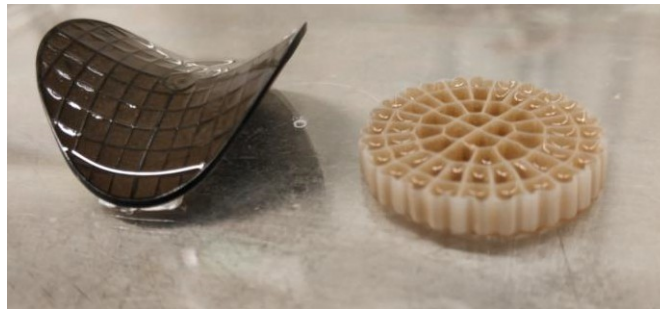
Liikuvate kandjatega biokilepuhastid (MBBR)

Põhialused

MBBRd suudavad eemaldada ravimijääke reoveest biokiles toimuvate metaboolsete reaktsioonide kaudu. Ideaalis ravimijäägid kas mineraliseeruvad või akumuleeruvad biomassi. Biokiles olev biomass suudab tunduvalt enam ravimijääke eemaldada kui aktiivmudasüsteemis oleva muda biomass ja see suudab lagundada ravimijääke, mida arvati olevat mittelagunevad, näiteks karbamasepiini²⁷ ja jodeeritud röntgenkontrastainet²⁸. MBBR-s kinnitub biokile vees hõljuvatele plastikust kandjatele (mille läbimõõt on tavaliselt 1-5 cm). Sel viisil sarnaneb MBBR töö põhimõtte aktiivmudareaktorite omale. MBBR toimimine sõltub biomassist/mahust ja pindalast/mahust. Mida suurem on biomass ja pindala, seda rohkem ravimijääke tõenäoliselt eemaldatakse, võrreldes teiste, muus osas sarnaste reaktoritega. Siiski võib keeruliseks osutuda tasakaalu saavutamine biomassi moodustumiseks ja säilitamiseks vajaliku juurdevoolu tagamise ja samas mitte liiga suure biokeemilise hapnikutarve (BHT) tekitamise vahel. Võrreldes osoneerimise ja aktiivõepuhastusega on MBBR tööga kaasnev süsiniku jalajälg suhteliselt väike, sest selle energiakulu on eelkõige seotud õhustamisega.

Olulised veekvaliteedi parameetrid

MBBRd on suhtelised vastupidavad tavaliste reovee parameetrite (nt BHT, KHT, HA, ammoniaak, nitraat, nitrit) kõikumiste suhtes. Kõrge leelisusega võib siiski kaasneda katlakivi moodustumine mõnedele MBBR-kandjatele, mis muutuvad selle tagajärjel raskemaks ja settivad mahuti põhja. Katlakivi moodustumise negatiivne mõju näib olevat vähem oluline hiljuti välja töötatud kandjate puhul (Z-seeria AnoxKaldnes™ kõrvutatuna K_1 ja K_5 -ga, joonis 6).



Joonis 6: Z200 ja K_5 (AnoxKaldnes™) MBBR kandjad (läbimõõt 2-5 cm)

Tavaliselt on MBBR-de puhul biomassi kasvu toetamiseks vajalik täiendava BHT lisamine (metanooli, etanooli või toorreovee näol). Mõnedes uuringutes on siiski uuritud ka tahke KHT kasutamist süsinikuallikana MBBR-des, mis on paigaldatud pärast aktiivmudasüsteemi ja osoneerimist, säilitades samal ajal edukas ravimijääkide ja/või osoneerimissaaduste eemaldus^{29,30}.

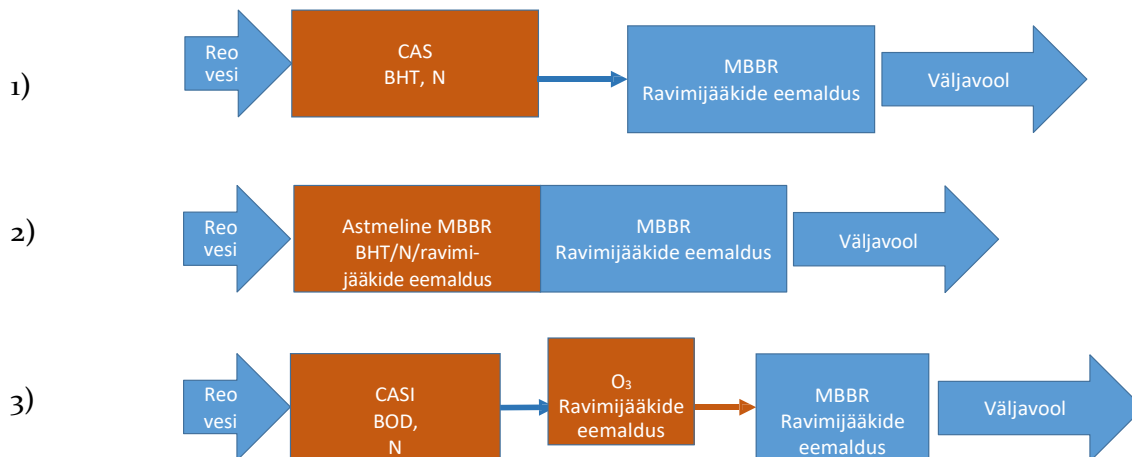
Täismõõtmes rakendatud MBBR RVP-s

Täismõõtmes rakendatud MBBR on Skandinaavias levinud lahendus nitrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni puhul. Nagu joonisel 7 näha, võib MBBR-sid ravimijääkide eemaldamise kontekstis kasutada järgmiselt:

- **järeldpuhatusena** pärast suure koormusega aktiivmudasüsteemi, mida kasutatakse BHT ja N käitlemiseks. Selles seadistuses on MBBR fookus täiendaval nitrifitseerimisel ja ravimijääkide eemaldusel;
- aktiivmudasüsteemi **põhivoolu** asendajana BHT, ammoniaagi ja ravimijääkide samaaegsel käitlemisel. See seadistus nõuab siiski täiendavat, väikese koormusega järeld-MBBR-d; või
- **osoneerimisele järgneva puhastusena**, et vähendada oksüdatsiooni käigus tekkinud

kõrvalsaadusi ja muundumissaadusi (vt ka osoneerimise peatükki).

Seni on MBBR-sid ravimijääkide eemaldamise kontekstis rakendatud täismõõtmetes ainult osoneerimisele järgneva puhastusena (nt Kalundborg (DK)⁸, Linköping (SE)⁷ või Warburg (DE)³⁰). Konfiguratsioonide 1 (aktiivmudaprotsessi (CAS) järelpuhastus) ja 2 (põhivoolu MBBR) toimimist on katsetatud ainult pilootseadmetel.



Joonis 7: MBBR reaktorite võimalikud seadistused ravimijääkide eemaldamise kontekstis: 1) aktiivmudaprotsessi (CAS) järelpuhastus, 2) põhivoolu MBBR ja 3) osoneerimisele järgnev puhastus.

Konkreetsete ravimijääkide kvantitatiivselt mõõdetava eemalduse saavutamiseks MBBR-s peab HRT kestma vähemalt 6-10 tundi^{27,31-34} ja ainult väga vähestel juhtudel õnnestus ravimijääke eemaldada 4-tunnise või vähem kui 2-tunnise HRT jooksul³⁰. On ka teateid üksikutest uuringutest, kus täheldati diklofenaki puhul 90% eemaldamist 4-tunnise puhastuse ajal annusreaktori katseseadmetel; samad reaktorid olid aga vähem edukad teiste ravimijääkide eemaldamisel^{35,36}. Huvitaval kombel on ravimijääkide eemalduse tulemused õhustatud ja denitrifikatsiooni tingimustes sageli sarnased²⁷. CWPharma projekti raames läbi viidud MBBR-i laborikatsed kinnitasid samuti, et ravimijääkide nagu ibuprofeen, valsartaan, kandesartaan ja gabapentiin poolväärtusaeg (aeg, mille jooksul ravimijääk väheneb 50%) jääb alla 5 tunni⁸. Seevastu teiste ravimijääkide puhul, nagu venlafaksiin, tramadool ja diklofenak, ulatusid poolväärtusajad vaadeldud seadistuste korral üle 100 tunni.

Sarnaselt osoneerimisega toimub MBBR-is reaktiivne protsess, mille käigus eemaldatakse sihtesmärgiks olev ravimijääk transformatsiooniprotsessi kaudu. Seega akumuleeruvad MBBR-is moodustuvad metaboliidid ainult biomassi või mineraliseeruvad hilisemas metaboolses etapis.

Kokkuvõtteks vajavad MBBR-d veel edasiarendamist, enne kui neid saab soovitada standardlahendusena ravimijääkide eemaldamisel.

Osoneerimise ja aktiivsöeprotsesside seire

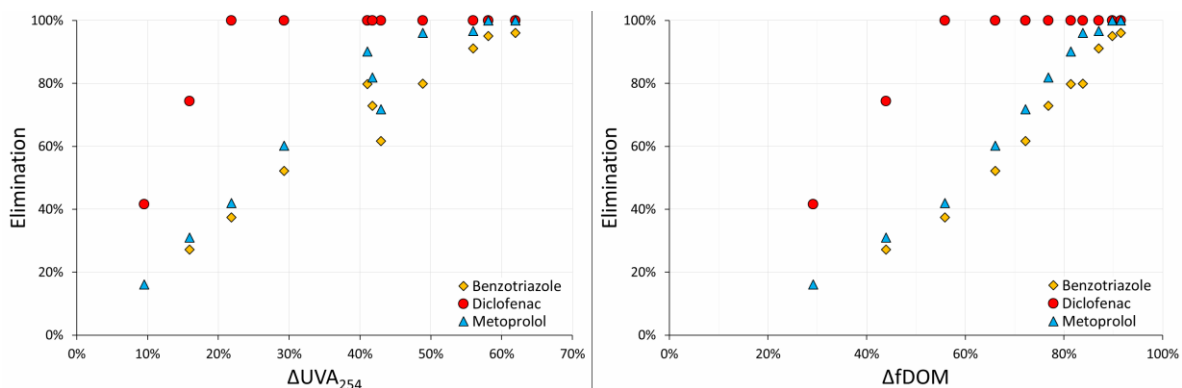
Selles peatükis võetakse lühidalt kokku asendusparameetrite kasutamine ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate seirel ja protsesside juhtimisel, räägitakse sellest, kuidas jälgida PAC-eemaldust, ning loetletakse üles biotestid, mida tuleks kasutada ökotoksilisuse hindamiseks.

Asendusparameetrid seireks ja protsessi juhtimiseks

Peale ravimijääkide otsese mõõtmise ravimijääkide eemaldamiseks rakendatava tehnoloogia sissevoolul ja väljavoolul saab protsessi juhtimisel ja seirel kasutada asendusparameetreid. Lihtsaim viis PAC- ja osoneerimisprotsesside jõudluse seireks on määrata suhteline UVA_{254} (ΔUVA_{254}), mida saab arvutada võrrandi 7 abil:

$$\Delta UVA_{254} = (UVA_{254, \text{sisse}} - UVA_{254, \text{välja}}) / UVA_{254, \text{sisse}} = 1 - (UVA_{254, \text{välja}} / UVA_{254, \text{sisse}}) \quad \text{Võrrand 7}$$

Kuigi paljud uuringud näitavad selget korrelatsiooni ravimijääkide eemalduse ja ΔUVA_{254} vahel (vt ka joonis 8), võivad tõusud ja löikepunktid kohapealsetest piiritingimustest tulenevalt varieeruda. Seetõttu on soovitatav läbi viia doos-reaktsiooni katsed, et saada konkreetset puhastit puudutavad korrelatsioonid kohapealse veemaatriksiga^{7,8}. CWPharma projekti raames leiti, et võimalikuks huvitavaks alternatiiviks ΔUVA_{254} kasutamisele on fluorestsentsi ($\Delta fDOM$) vähenemine (joonis 8).



Joonis 8: Diklofenaki, metoprololi ja bensotriasooli eemaldus võrreldes UVA_{254} (ΔUVA_{254} , vasakul) vähenemise ja fluorestsentsi ($\Delta fDOM$, paremal) vähenemisega Berliini osoneerimise pilootseadmel. Juhul, kui kontsentratsioon heitvees jäi alla määramispiiri, märgiti eemalduseks 100%.

ΔUVA_{254} sõltub ainult UVA_{254} (1/m) mõõtmisest ravimijääkide eemaldamise etapi sissevoolul ja väljavoolul ning selleks ei ole vaja mingeid teadmisi protsessi hetketingimuste kohta (nt osooni või PAC-dosis). ΔUVA_{254} on seotud muutustega orgaanikas, mitte ravimijääkide endiga, sest nende kontsentratsioonid on väga väikesed. Seetõttu on ΔUVA_{254} sobiv asendusparameeter osoneerimise, PAC-i ja tõenäoliselt ka GAC-i kasutava liikuvate kandjatega protsessi jaoks, kuid see ei sobi ravimijääkide eemalduse pikaajaliseks seireks GAC-filtris.

UVA_{254} ennast saab mõõta kas võrguandurite abil või laboris, sest vaja läheb ainult UV-fotomeetrit. Enne mõõtmist laboris tuleb proovid filtreerida (nt 0,45 μm tselluloosist süstlafiltriga), et eemaldada osakesed, mis võiksid mõjutada UVA_{254} -d. UVA_{254} võrguandurid on tavaliselt varustatud automaatse hägususe kompenseerimisega, mida saab kalibreerida kohapeal võetud ja laboris mõõdetud proovide põhjal. UVA_{254} võrguandurid ei vaja iseenesest eelfiltreerimist, kuid see võib aidata vähendada probleeme, mis on seotud suurte HA-kontsentratsioonide või vees leiduvate vetikatega. Eelnevalt mainitud asendusparameetreid saab kasutada ka tagasisidekontrolli strateegias, mis reguleerib doosi (nt osooni, PAC-i) nii, et saavutatakse asendusparameetri stabiilne vähenemine ja sellest tulenevalt ravimijääkide eemaldus. Kuigi nii pilootseadmetel kui täismõõtmistes puhastites tehtud katsed näitasid ΔUVA_{254} edukat kasutust tagasisidekontrollis, kasutatakse selle asemel sageli lihtsat vooluhulgaga võrdelist doosi, sest võimalik kasu (nt tõhusam doseerimine) ei olnud piisav, et

kaaluda üles täiendavaid hooldustöid (nt andurite regulaarne puhastamine, et vältida saastumisest tingitud mõõtmisvigu).

PAC-eemaldus

Lisaks HA mõõtmisele võib hägusust kasutada asendusparameetrina PAC-eemalduse seireks võrguandurite abil. Arvestades eri PAC-toodete erinevat hägusususkäitumist, on soovitatav HA ja hägusust koos jälgida. RVP väljavoolus tuleb saavutada HA-kontsentratsioon < 1 mg/l ja hägusus < 1 NHÜ²¹. RVP väljavoolust võetud proove võib filtreerida näiteks 0,5 µm klaaskiust filtri abil ja seejärel lihtsalt visuaalselt kontrollida või võrrelda kontrollnäidisega (proovide filtreerimine kindlaksmääratud PAC-kontsentratsioonidega) ^{23,37}.

Ökotoxikoloogiline seire

CWPharma projekti tulemuste põhjal soovitatakse kasutada sellist ökotoksilisuse katsete sarja, mis annaks osoneerimise ja järelpuhastuste hindamiseks usaldusväärseid süstemaatilisi tulemusi. Katsete sari peaks võimaldama hinnata mutageenset toimet, östrogeensust ja bioluminestsentsi inhibitsiooni. Eriti erinevate järelpuhastusmeetodite võrdlemisel võib soovitada lõpliku rikastumisteguri 100 või 1000 kasutamist, et saada selgemaid tulemusi. Täpsemalt on võimalik lugeda GoA_{3,3} CWPharma aruandest¹⁰.

Ravimijääkide eemaldamine osooni ja aktiivsöe abil

Lisaks vee kvaliteedile RVP-s (nt DOC, nitrit jne) ja ravimijääkide biolagundatavusele (võimalik eemaldamine bioloogilise puhastuse teel) sõltub konkreetse ravimijäägi üldine eemaldus RVP-s, kus kasutatakse ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiat, ka:

- keemilistest omadustest (nt polaarne/mittepolaarne, reaktsioonivõime osooni ja OH-radikaalidega);
- ravimijääkide eemaldamiseks valitud tehnoloogiast (nt osoneerimine, PAC või GAC); ja
- konkreetsest PAC- ja osooni doosist või puhastatud filtrimahtudest (GAC).

Tabelis 4 on toodud mõnede mikrosaasteainete eeldatav eemaldus PAC-i ja osooni abil. Kui mõned ained on mõlema tehnoloogia abil hästi eemaldatavad, siis teiste eemaldamine sõltub tugevalt valitud tehnoloogiast. Seega tuleb ravimijääkide eemaldamiseks rakendatav tehnoloogia valida eraldi, vastavalt konkreetse RVP sihteesmärgile.

Tabel 4: Mikrosaasteainete eeldatav eemaldus eridooside, 1 mg PAC/mg DOC ja 0,7 mg O₃/mg DOC korral, mis põhineb laborikatsetest ning pilootseadmetelt ja täismõõtmetes rakendustest kogutud andmetel, mis on kokku võetud eelnevas töös³⁸. Tähele tuleb panna, et doosid muudavad eemaldust. Tärn () näitab, et aine on metaboliit/muundumissaadus.*

Ravimijääk/ mikrosaasteaine	Aktiivsüsi	Osoneerimine
Amisulpriid Karbamasepiin Tsitalopram Klaritromütsiin Diklofenak Hüdroklorotiasiid Metoprolol Tramadool Venlafaksiin	hea - väga hea (> 70%)	
Bensotriasoole Irbesartaan Oksipurinool*	hea - väga hea (> 70%)	mõõdukas - keskmine (≈ 30-70%)
Kandesartaan Formüülamininoantipüriin* Olmesartaan Sulfametoksasool	mõõdukas - keskmine (≈ 30-70%)	hea - väga hea (> 70%)
Valsartaan Valsartaanhape*	mõõdukas - keskmine (≈ 30-70%)	
Gabapentiin	puudub - madal (< 30%)	mõõdukas - keskmine (≈ 30-70%)

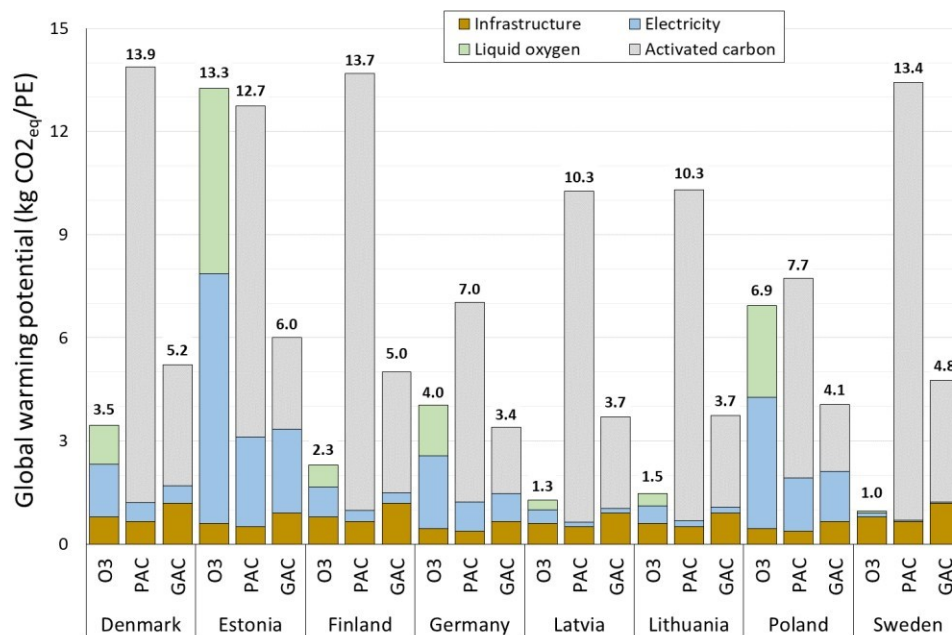
Kombineeritud protsessid

Osoneerimist ja aktiivsöeprotsesse saab omavahel kasulikult kombineerida, kuna aktiivsöe abil on võimalik vähendada osoneerimisprotsessi käigus tekkivate teatud muundumissaaduste ja oksüdatsioonikohtade kõrvalsaaduste hulka. Lisaks vähendab osoneerimine DOC-üldmassi aromaatsust, molekulide suurust ja hüdrofoobsust, mis omakorda vähendab konkurentsi ravimijääkidega adsorptsioonikohtade nimel aktiivsöes (vaja läheb vähem aktiivsütt)³⁹. Lisaks võib osoneerimise ja GAC-filtratsiooni omavaheline kombineerimine oluliselt vähendada GAC-i vahetamise sagedust. Selles kombinatsioonis saab osoneerimisel kasutada väiksemaid doose, mis vähendab ka soovimatute oksüdatsioonikohtade kõrvalsaaduste teket. Kahe protsessi omavaheline kombineerimine võib mõjutada protsessi üldist keerukust, kulusid, süsiniku jalajälge ja hooldusvajadusest tulenevat töökoormust ning seda tuleb hinnata konkreetsest puhastist

lähtudes. Täna on kombineeritud protsessid (osoneerimine + GAC-filter) täismõõtmets rakendatuna kasutusel kahes RVP-s (SI-tabel 2).

Süsiniku jalajälg

Ravimijääkide eemaldamise tehnoloogiate rakendamine ja töö suurendab RVP süsiniku jalajälge. CWPharma projekti raames koostati üldine hinnang osoneerimise ning PAC- ja GAC-protsesside (kõik kolm kombineerituna liivafiltritega) rakendamisele⁴⁰. Lühidalt kokkuvõttes jaguneb üldine globaalse soojendamise potentsiaal (GWP) infrastruktuuri (nt ehitusmaterjali tootmine), elektritootmise ning vedela hapniku (LOX) ja aktiivsöe tootmise mõjuks. Joonisel 9 on kujutatud erinevate tehnoloogiate GWP riikide lõikes. Erinevused RVP-de lõikes on seletatavad elektritootmise (nt kivisöeenergia, maagaasienergia, tuumaenergia, tuuleenergia) ja DOC-koormuse eripäraga. Lühidalt, osoneerimise GWP on peamiselt seotud süsiniku jalajäljega, mida väljendavad elektritootmise süsinikdioksiidi ekvivalendid ($\text{CO}_{2,\text{eq}}$), samas kui aktiivsöeprotsesside GWP sõltub vastavalt RVP DOC-koormusest, PAC-doseerimisest ja GAC-i vahetamise sagedusest. Kuna hindamisel eeldati, et GAC-i regenereeritakse, on sellel madalam süsiniku jalajälg kui värskel PAC-il, sest reaktiveerimisprotsessi üldine energiakulu on väiksem kui uue aktiivsöe tootmisel.



Joonis 9: Osoneerimise ning PAC- ja GAC-protsessidega (kõik kolm kombineerituna liivafiltritega) kaasneva koormuse (ie) põhjal normaliseeritud globaalse soojendamise potentsiaal riigi kohta⁴⁰.

Kulud

Süvapuhasustehnoloogia kulud võib jagada kapitali- ehk investeeringukuludeks (CAPEX) ja tegevuskuludeks (OPEX). CAPEX hõlmab näiteks maa ostmise, objekti ettevalmistamise, ehitustööde, seadmete ja kapitaliga seotud kulusid, OPEX aga näiteks tarnetega seotud kulusid (nt vedel hapnik, aktiivsüsi), energiakulu ja seadmete hooldust. Kuluhinnangud on kättesaadavad mõnede riikide (nt Saksamaa, Šveitsi ja Rootsi) kohta. Ehitusega (nt maa, materjal, transport, tööjõud ja asjatundjad) ja käitusega seotud kulud (nt tarned, elekter, tööjõud) võivad aga riikide lõikes selgelt erineda. Lisaks on aastane reovee kogus ie kohta riigiti väga erinev (nt Läänemere lõunapiirkonna mediaan on $44 \text{ m}^3/\text{ie} \cdot \text{a}$, Põhjamaade piirkonnas aga $80 \text{ m}^3/\text{ie} \cdot \text{a}$ ⁴¹).

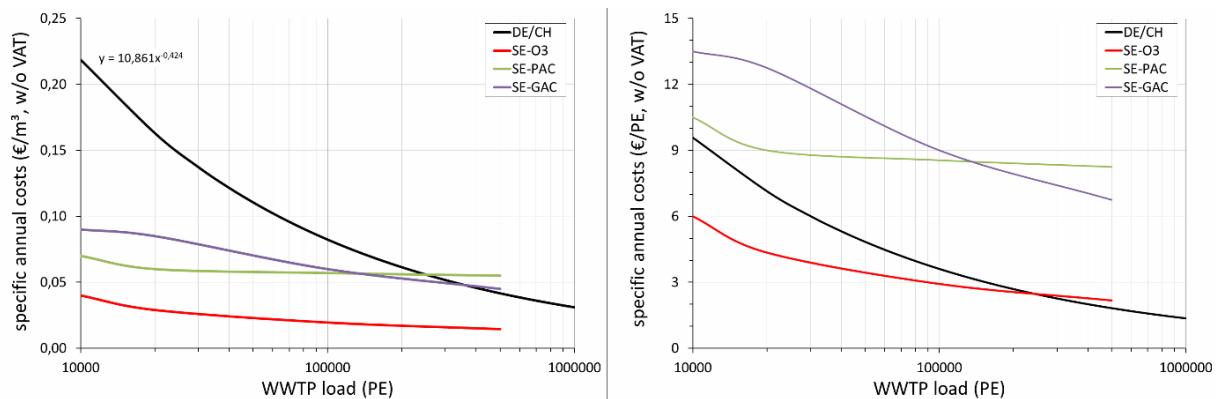
Saksamaal ja Šveitsis koostatud teostatavusuuringute ja täismõõtmets tegutsevate puhastite töö põhjal leiti uuringus⁴², et sarnase suurusega RVP-de aastased erikulud (eurot/ m^3) võivad sama riigi piires erineda rohkem kui kaks korda.

Erinevused ei olnud sageli tingitud tehnoloogia valikust (nt osoneerimine, PAC või GAC), vaid

olid seostatavad kohapealsete piirtingimustega, näiteks:

- asukohast tulenevad tingimused (vaba ruumi olemasolu, pinnasetingimused, maapealsed/-alused ehitustööd);
- veemaatriks (nt DOC, nitrit jne);
- juba olemas olevad seadmed/ehitised (nt filtrid, mida saab kasutada järelpuhastina);
- täisvoolu või osavoolu puhastamine; või
- täiendav pumpamisvajadus.

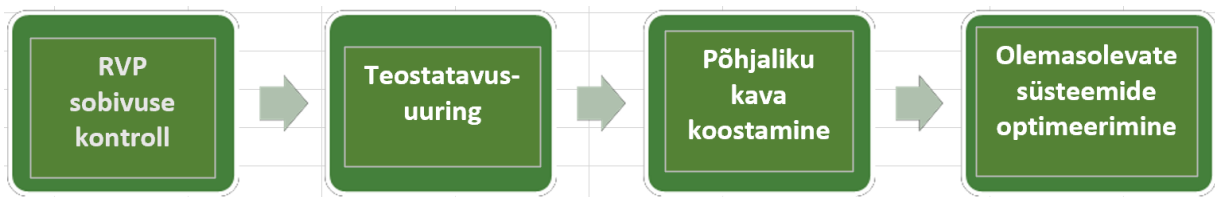
Aastased erikulud puhastatud m³ kohta (sh OPEX ja CAPEX, ilma käibemaksuta), mida on kujutatud joonisel 10 (vasakul), põhinevad Saksamaa (mis hõlmavad ka Šveitsi andmeid)⁴² ja Rootsi⁴³ uuringutel. Saksamaal läbi viidud uuringu puhul ei eristatud kulude arvestus tehnoloogiaid (osoneerimine, PAC ja GAC). Tuleb märkida, et uuringutesse kaasatud RVP-de arvutusluseid (nt amortisatsiooniperiood, juba olemasolev järelpuhastus) ei ühtlustatud, mis takistab otsest võrdlust. Sellegipoolest võib täheldada koos RVP suurenemisega erikulude üldist vähenemist. Märkimisväärselt väiksemad kulud m³ kohta Rootsis võivad olla seotud suure reovee kogusega inimekvivalendi kohta (ie), kuna pilt muutub, kui vaatame aastaste erikulude hinnangut ie kohta (vt joonis 10, paremal).



Joonis 10: Keskmised aastased kulud, sealhulgas OPEX ja CAPEX, normaliseeritud vastavalt m³ puhastatud reovee (vasakul) ja ie (paremal) põhjal. Kulu ie kohta hinnati reovee aastase erikoguse põhjal (DE = 44 m³/ie*a⁴¹ ja SE = 150 m³/ie*a⁴³). Tähele tuleb panna, et erikulud sõltuvad alati konkreetsest puhastist ja võivad seega olla väga erinevad isegi sarnase koormusega RVP-de puhul.

Ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia rakendamine

Ravimijääke on olmereoveepuhastites võimalik täiendavalt eemaldada kasutades juba väljakujunenud tehnoloogiaid, nagu osoneerimist, pulbrilist aktiivsütt ja/või granuleeritud aktiivsütt. Käesolevas aruandes on lühidalt kirjeldatud erinevate tehnoloogiate põhialuseid, protsessiskeeme ning eelseid ja puudusi. Iga RVP on aga unikaalne ning seega sõltub sobivaima reovee süvapuuhastustehnoloogia (AWT) valik paljudest muutujatest. Lisaks ehitus- ja tegevuskuludele (nt energia, hapnik, aktiivsüsi) ning RVP-s olemasolevatele rajatistele võivad oluliseks osutada ka õigusaktidest tulenevad piirtingimused ja puhastuse sihteesmärgina väljalatitud ravimijäägid. Süvapuuhastuse edukaks rakendamiseks ja toimimiseks võib suunistena kasutada nelja järgmist moodulit (joonis 11).



Joonis 11: Neli moodulit reovee süvapuuhastuse edukaks rakendamiseks ja toimimiseks.

RVP sobivuse kontrollimine

Enne teostatavusuuringu ja üksikasjalikuma kava koostamist tuleks olemasolevas RVP-s läbi viia lühike olukorrakontroll, et määratleda süvapuuhastuse üldised sihteesmärgid, teha kindlaks võimalikud takistused, mis võivad välistada teatud tehnoloogiate rakendamise, ning määrata kindlaks täiendavate andmete või seirekampaaniate vajadused.

Sobivuse kontroll võib sisaldada lühihinnangu andmist järgmistele punktidele.

Määratlege süvapuuhastustehnoloogia üldine eesmärk

Kui sihteesmärke ei ole määratletud pädeva ametiasutuse poolt, võib ravimijääkide eemaldamise fookus olla suunatud näiteks RVP kaudu keskkonda jõudvate ravimijääkide heidete üldisele vähendamisele, pinnavee kaitsele või joogiveeallikate tagamisele. Vaadata tuleks süvapuuhastuse võimalikku koostoimet RVP teiste eesmärkidega (nt fosfori ja/või KHT heitkoguste vähendamine, desinfitseerimine (osoneerimine), raskmetallid (aktiivsüsi) jne).

Kontrollige veekvaliteedi andmete kättesaadavust

Olulised parameetrid on DOC, nitrit, bromiid ja HA süvapuuhastusetapi sissevoolul (enamasti tähendab see bioloogiliselt puhastatud reovett). Kuna lahustunud orgaaniline süsinik ei kuulu RVP-des tavapäraselt mõõdetavate parameetrite hulka, võib lahustunud keemilise hapnikutarve (KHT_{lah}) ja lahustunud orgaanilise süsiniku (DOC) vahel valitseva korrelatsiooni kindlakstegemine aidata ära kasutada olemasolevaid KHT aegridu.

Tehke kindlaks võimalikud takistused

Kohapealne veekvaliteet ja piirtingimused võivad soodustada või takistada konkreetsete süvapuuhastustehnoloogiate rakendamist. Võimalikeks puudusteks võivad osutada soov kasutada kõrvaldatud liigmuda põllumajanduslikel eesmärkidel (PAC-i puhul tuleb see põletada), suur bromiidi sisaldus ($> 150 \mu\text{g/l}$), mis võib suurendada bromaadi moodustumise riski osoneerimisel, ja nitrit, mis võib suurendada osoonitarvet. Suurenenud DOC-kontsentratsioonid põhjustavad vajadust suuremate aktiivsöe ja osooni dooside järele. Juhul, kui RVP reovees on suur osakaal tööstusreoveel (nt selgelt kõrgem DOC), ei pruugi teistes RVP-des rakendatud süvapuuhastuse tulemused olla ülekantavad ning seega tuleks läbi viia eelhindamine kohaliku veemaatriksiga (nt laboritestid). Lisaks võib süvapuuhastusetappe mõjutada setitite ebapiisav toimimine ja suurenenud HA-kontsentratsioon (nt GAC-filtrite sagedasem läbipesu,

suurenenud doseerimine jne).

Kindlakstehtud takistused ei tohiks automaatselt kaasa tuua asjassepuutuvate tehnoloogiate välistamist, vaid võiksid olla lähtepunktiks põhjalikumatele uuringutele, kuidas neid vajadusel ületada.

Teostatavusuuring

Nn sobivuskontrolli käigus läbi viidud kaalumise ja hindamise põhjal tuleks koostada teostatavusuuring, et hinnata konkreetse süvapuhaustuse rakendatavust ravimijääkide kõrvaldamisel, prognoosida ehitus- ja tegevuskulusid ning hinnata erinevaid stsenaariume (nt erinevate tehnoloogiate kasutamisel).

Selleks, et lihtsustada erinevate teostatavusuuringute omavahelist võrdlemist⁵, peaksid need sisaldama vähemalt järgmisi punkte:

Ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia eesmärk

Lisaks ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia (siht)eesmärkide kirjeldamisele võib vajaduse korral lisada lühikokkuvõtte RVP töö tänase mõju kohta kasutatavate joogivee allikate, suplusvee ja suubla veekogu ökoloogilisele seisundile.

RVP hetkeseis

See hõlmab valgala kirjeldust (sh potentsiaalselt olulised tulipunktid, nt haiglad või tööstused), RVP arvutuslikku ja tegelikku koormust, puhastusprotsesside kirjeldust (sh protsessiskeeme), ülevaadet vooluhulkadest ning oluliste veekvaliteedi parameetrite (nt DOC, KHT, HA, nitrit, bromiid) kontsentratsioonid (koormust).

Ravimijääkide seirekampaniad

Kui andmed oluliste ravimijääkide kohta puuduvad, tuleks läbi viia kampaniad proovide võtmiseks RVP väljavoolust (nt 24-tunni liitproovid) vähemalt kolmel päeval kuivades ilmastikutingimustes. Tähele tuleb panna, et mõnede ravimijääkide kontsentratsioonid võivad nädala lõikes erineda. Täiendavalt võib läbi viia kampaniad proovide võtmiseks bioloogilise puhastuse sissevoolust ja kavandatava süvapuhaustustehnoloogia sissevoolust, et hinnata bioloogilise puhastuse mõju ravimijääkide üldisele eemaldusele, ja seda vajaduse korral ka vihmastes ilmastikutingimustes.

Tänapäevased teadmised reovee süvapuhaustusest

Tuleks koostada ravimijääkide reoveest eemaldamiseks välja töötatud süvapuhaustustehnoloogiate lühikirjeldus koos ülevaatega näidispuhastitest, kus olemasolev süvapuhaustus toimib (võimaluse korral tuua esile samas riigis või piirkonnas töötavad RVP-d).

Süvapuhaustustehnoloogia eelkavand

Visandage kontseptsioon kavandatava süvapuhaustusprotsessi integreerimiseks RVP olemasolevatesse protsessidesse, võttes arvesse konkreetset riigis kehtivaid standardeid, kui need on kehtestatud. Selle hindamise puhul tuleks arvesse võtta järgmisi kriteeriume:

Määratlege vastavalt ravimijääkide eemaldamise etapi sihtmärgile süvapuhaustuse arvutuslik vooluhulk (nt kuivailma tippvooluhulk, RVP maksimaalne vooluhulk). Juhul, kui arvutuslik vooluhulk on väiksem kui RVP maksimaalne vooluhulk, hinnake, kas kogu vett on võimalik suunata läbi süvapuhaustusetapi (võttes arvesse, et ravimijääkide eemaldamistõhusus väheneb) või tuleb see lahendada mõõdaviigu abil. Süvapuhaustuse kavandamine, mille arvutuslik vooluhulk on väiksem kui maksimaalne vooluhulk, võib oluliselt vähendada süvapuhaustuse ruumivajadust ja kaasnevaid investeeringukulusid, mõjutamata seejuures samavõrra aasta keskmist ravimijääkide eemaldust.

⁵ Kui riigis on olemas teadmusplatvormid, on soovitatav, et need esitaksid teostatavusuuringute läbiviimiseks vajaliku vormi, mis aitab suurendada teabevahetust. Avalikud ümberpostitused tuleks koguda ja identifitseerida (linkida) kodulehel koos kokkuvõttega kõige olulisematest indikaatorparameetritest vastava RVP puhul.

Määrake doosid (PAC, osoon) ja GAC-i vahetamise sagedus, mis on vajalikud ravimijääkide eemaldamisele seotud sihteesmärgi saavutamiseks. Need hinnangud võivad põhineda laborikatsete tulemustel, sarnaste RVP-de kogemustel (samas riigis) või tähendada üldkasutatavate doosivahemike (PAC, osoon) või maksimaalsete puhastatud filtrimahtude (GAC) kasutamist.

Hinnake olemasoleva infrastruktuuri võimalikku integreerimist (nt kasutuseta seisvad mahutid, filter) ja määrake kindlaks ruumivajadus (nt täiendava mahuti maht).

Kaaluge süvapuhastustehnoloogiate puudusi (nt bromaadi moodustumise võimalus osoneerimisel, reoveesette kõrvaldamine PAC-i kasutamise korral jne), aga ka võimalikke positiivseid kõrvalmõjusid (nt täiustatud fosforiärastus filtreerimisetapis, osoneerimisega saavutatav desinfektsioon, muude veekvaliteedi parameetrite, nagu KHT, DOC, HA, raskmetallid paranemine jne).

Kulud

Koostage investeeringukulude (CAPEX) ja tegevuskulude (OPEX) prognoos, mis põhineb (riiklikel) kontrollväärtustel, juhul kui need on olemas, või kohalikel piirtingimustel. Viimase puhul tuleb vastavalt kohalikule/riiklikule kulude hindamise korrale hinnata erinevate süvapuhastustehnoloogiate CAPEX-it ja OPEX-it, sealhulgas võimalikku nõutavat infrastruktuuri (nt osoneerimisele järgnev puhastus, pumbad, GAC-i eelfiltreerimine jne).

Üldhinnang

Konkreetselt RVP jaoks sobivaima süvapuhastustehnoloogia valimisel ei tuleks arvesse võtta mitte ainult investeeringu- ja tegevuskulusid, vaid ka muid kriteeriume. Nendeks kriteeriumideks võivad olla vastava tehnoloogia küpsus ja olemasolevad kogemused selle kasutamisel (nii riigisiselt kui rahvusvaheliselt), ruumivajadus, süsiniku jalajälg, hooldusvajadus, nõuded töötajate kvalifikatsioonile, protsessi töökindlus (eriti oluline väikepuhastite ja eemal asuvate RVP-de puhul, kus töötajad ei pruugi alati kohal olla) või ökotoksikoloogilised kaalutlused.

Põhjaliku kava koostamine

Pärast teostatavusuuringu valmimist ja eelistatava ravimijääkide eemaldamise tehnoloogia valimist on soovitatav lõplike hankedokumentide ettevalmistamiseks koostada põhjalikum kava. Selle etapi eesmärk on vähendada lõpliku projekteerimisega seotud ebakindlust ja koguda kokku üksikasjalikud teadmised kavandatava süvapuhastustehnoloogia kohta. Põhjaliku kava koostamine võib koosneda järgmisest:

Laborikatsete läbiviimine

Kui teostatavusuuringu käigus ei ole juba läbi viidud laborikatseid, tuleks need korraldada vastavast RVP-st võetud representatiivsete veeproovidega. Laborikatseid saab kasutada selleks, et teha kindlaks korrelatsioon erinevate dooside ja ravimijääkide eemalduse vahel, sobivate asendusparameetrite määramiseks, mis on tulevikus olulised süvapuhastuse seadeväärtuse määramisel, ning valitud süvapuhastusmeetodi jaoks töökindlate arvutuslike parameetrite tuletamiseks ilma piloottegevusteta.

Osoneerimise laborikatsed⁴⁴⁻⁴⁶ peaksid peale ravimijääkide eemaldamise ja võimaliku bromaadi moodustumise keskendumise osoonil lagunemisele erinevatel piirtingimustel (nt vee kvaliteet, pH, vee temperatuur), et hinnata ja optimeerida reaktori suurust arvutusliku vedeliku dünaamika (CFD) modelleerimise abil⁷ või ilma selleta.

PAC-protsesside puhul võib kasutada labori partiikatseid¹⁷⁻¹⁹, et teha kindlaks optimaalne PAC-liik, määrata kindlaks vajalik doos ja sellega seotud UVA₂₅₄ vähenemine, mida saab kasutada PAC-protsessi ja PAC-kvaliteedi kontrolli seireks. Sarnaselt saab hinnata erinevaid GAC-liike, kasutades kiireid väikesemõõdulisi kolonni katseid (RSSCT)²⁰.

Kohapealne piloottegevus

Enamikul juhtudel ei ole kulukas ja aeganõudev kohapealne piloottegevus juba väljakujunenud

tehnoloogiate, näiteks osoneerimise või aktiivsöeprotsessi puhul vajalik, kuna paljusid olulisi arvutuslikke parameetreid on võimalik tuletada laborikatsete põhjal. Siiski, enamik kogemusi süvapuhaustuse rakendamisest ravimijääkide eemaldamisel on pärit Kesk-Euroopa RVP-dest (nt Saksamaa, Šveits jt). Seega ei saa täielikult välistada võimalust, et need kogemused ei kata täielikult teiste riikide RVP-des valitsevaid erinevaid piirtingimusi (nt erinevused veemaatriksis, veetemperatuuri kõikumised). Seetõttu võib kasutada (lühiajalisi) piloottegevusi, selleks et valideerida laborikatsete tulemusi, koguda kokku teadmised, mis on vajalikud süvapuhaustusjaama käitusel, aga ka selleks, et tutvustada / anda edasi teadmisi. Piloottegevustest võib kasu olla ka siis, kui nt laborikatsete tulemused erinevad tugevalt teistest võrdlusalustest, kui RVP valgalal tegutsevad suured haiglad või ravimitööstused, mis põhjustavad ebatavaliselt suuri ravimijääkide kontsentratsioone, või kui tööstusreovee osakaal RVP reovees on suur. Piloottegevustega koos võib hinnata ka muundumissaaduste / oksüdatsiooni kõrvalsaaduste teket ning osoneerimisest ja sellele järgnevast bioloogilisest puhastusest tulenevaid ökotoksilisi mõjusid.

Täiendav seire, protsessijuhtimise vajadus

Sõltuvalt kättesaadavate andmete hulgast võib olla vajalik täiendav seire vooluhulkade (keskmine, vahemik miinimumi ja maksimumi vahel) ja veekvaliteedi parameetrite üle, mis on olulised süvapuhaustusprotsessi kavandamisel (nt DOC, nitrit, HA).

Neid andmeid saab kasutada ka selleks, et hinnata, kas osooni ja PAC-i puhul üldkasutatav, vooluhulgaga võrdeline doos on piisav või on määratletud ravimijääkide eemalduse sihtesmärgi täitmiseks vaja enam täiustatud protsessijuhtimist (nt koormusega võrdeline, ΔUVA_{254} jne). Võrguandureid tuleb regulaarselt hooldada, seega tuleks need paigaldada nii, et neile juurdepääs ja nende hooldamine oleks lihtne. Uue tehnoloogia omaksvõtt läheb ladusamalt, kui kaasata RVP kohapealne meeskond juba kavandamisprotsessi.

Ainult osoneerimise puhul: kui sihtesmärgiks seatud osooni eridoosi puhul on tõenäoliselt oodata olulises koguses bromaadi moodustumist, võib korraldada bromiidi allika väljaselgitamise, et teha kindlaks bromiidi heidete tulipunktid RVP valgalal (vt osoneerimise peatükk) ja hinnata võimalikke abinõusid nende vähendamiseks. Kuna tavaliselt ei ole RVP-st tulenevale bromaadi heitele sihtväärtust seatud, tuleb vastuvõetavad heite piirväärtused (seatud nt näiteks ägedat ja kroonilist toksilisust suubla veekogus käsitlevate keskkonnakvaliteedi standarditega (nt $50 \mu\text{g}/\text{l}^6$)) kokku leppida vastutava veeametkonnaga.

Olemasolevate süsteemide optimeerimine

Pärast süvapuhaustusetapi valmimist ja kasutuselevõttu saab hinnata mitmeid aspekte, mis aitavad optimeerida süvapuhaustuse tööd ja säilitada stabiilne ravimijääkide eemaldus:

Vedela hapniku ja energiatarbe võrdlusnäitajad

Eriti osoneerimise puhul tuleks regulaarselt (nt kord aastas) hinnata vedela hapniku ja energiakulu, et teha kindlaks trendid ja optimeerimisvõimalused. Vedela hapniku ja elektrienergia ostetavaid koguseid saab tegevuskulude vähendamise eesmärgil ka regulaarselt ümber hinnata^{7,8}.

Bromiidi kontsentratsiooni seire

Täismõõtmetes rakendatud osoneerimise puhul võiks osoneerimise sissevoolul regulaarselt (nt kord kuus) mõõta bromiidi kontsentratsiooni, et teha kindlaks kontsentratsioonide võimalik suurenemine, mis on tingitud valgalal toimuvatest muutustest. Suurte bromiidi kontsentratsioonide ja suurenenud bromaadi moodustumise korral võib korraldada nii bromiidi allika väljaselgitamise kui ka abinõude väljatöötamise, tõkestamaks bromaadi moodustumist.

Muutused ravimijääkide eemalduses

Ootamatute muutuste ilmnemisel ravimijääkide eemalduses tuleks süvapuhaustusetappi

⁶ <https://www.ecotoxcentre.ch/expert-service/quality-standards/proposals-for-acute-and-chronic-quality-standards/>

sagedamini jälgida, kasutades võimalike häirete tuvastamiseks asendusparameetreid (nt ΔUVA_{254}). Häired võivad olla põhjustatud muutustest vee kvaliteedis (nt DOC, nitrit jt), süvapuhasprotsessist endast (nt PAC-doseerimine, vähenenud gaas-vesi massiülekanne osoneerimises jne) või kasutatud aktiivsöematerjalist (nt muutused PAC/GAC-kvaliteedis seoses ravimijääkide eemaldusega). PAC-i kasutamisel ravimijääkide eemaldamiseks tuleb iga PAC-i tarne puhul teha kvaliteedikontroll (nt asendusparameetreid kasutades) ja kohandada PAC-doosi juhul, kui PAC-i ravimijääkide eemaldusvõime osutub väiksemaks. GAC-i vahetamise sagedust saab paralleelselt töötavate filtrite korral optimeerida, (taas)käivitades filtreid ajalise nihkega.

PAC-eemaldus

Regulaarsed HA ja hägususe mõõtmised RVP väljavoolus on vajalikud, selleks et kontrollida PAC-eemaldust järelfiltreerimisetapis. Kui PAC-eemaldus ei ole piisav, tuleb uurida, kas koagulatsiooniprotsessi on võimalik optimeerida.

Kasutatud allikad

1. Zhiteneva, V.; Thisgaard, P.; Mieke, U.; Stapf, M.; Perkola, N.; Mehtonen, J.; Äystö, L.; Ek Henning, H. *Joint Conclusions for API Emission Reductions. CWPharma Activity 5.2 output.*; 2020.
2. Thisgaard, P.; Zhiteneva, V.; Mieke, U.; Stapf, M.; Perkola, N.; Mehtonen, J.; Äystö, L.; Ek Henning, H. *Action Plan for API Emission Reductions. CWPharma Activity 5.3 output.*; 2020.
3. von Sonntag, C.; von Gunten, U., *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications.* IWA Publishing: 2012.
4. Lee, Y.; Gerrity, D.; Lee, M.; Bogeat, A. E.; Salhi, E.; Gamage, S.; Trenholm, R. A.; Wert, E. C.; Snyder, S. A.; Von Gunten, U., Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. *Environmental Science and Technology* **2013**, *47*, (11), 5872-5881.
5. Buffle, M.-O.; Schumacher, J.; Meylan, S.; Jekel, M.; von Gunten, U., Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃Dose, pH, DOM and HO•-Scavengers on Ozone Decomposition and HO•Generation. *Ozone: Science & Engineering* **2006**, *28*, (4), 247-259.
6. Stapf, M.; Schumann, P.; Völker, J.; Mieke, U. *Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon*; Kompetenzzentrum Wasser Berlin: Berlin, 2017.
7. Sehlén, R.; Nilsson, J. *Evaluation and experiences of full-scale ozonation followed by MBBR post-treatment and comparison with previous pilot tests. GoA3.1: Pharmaceutical removal at full scale*; 2020.
8. Bregendahl, J.; Larsen, S. B.; Stapf, M.; Bester, K.; Kharel, S.; Svendsen, S. B.; Lukas, M.; Putna-Nimane, I.; Bogusz, A. *Evaluation and experiences of full-scale ozonation followed by MBBR post-treatment at Kalundborg wastewater treatment plant. CWPharma project report for GoA3.2: Flexible use of existing infrastructure.*; 2020.
9. Soltermann, F.; Abegglen, C.; Gotz, C.; von Gunten, U., Bromide Sources and Loads in Swiss Surface Waters and Their Relevance for Bromate Formation during Wastewater Ozonation. *Environ Sci Technol* **2016**, *50*, (18), 9825-34.
10. Stapf, M.; Mieke, U.; Knoche, F.; Lukas, M.; Bartz, J.; Brauer, F.; Gutsche, M.; Kullwatz, J.; Petkow, C.; Schneider, M.; Winckelmann, D.; Bogusz, A.; Tomczyk, B.; Trzcńska, 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.; Larsen, S. B. *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.*; 2020.
11. Hübner, U.; von Gunten, U.; Jekel, M., Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds - a critical review. *Water research* **2015**, *68*, 150-170.
12. Kharel, S.; Stapf, M.; Mieke, U.; Ekblad, M.; Cimbritz, M.; Falås, P.; Nilsson, J.; Sehlén, R.; Bester, K., 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* **2020**, *731*, 139064.
13. Bourgin, M.; Beck, B.; Boehler, M.; Borowska, E.; Fleiner, J.; Salhi, E.; Teichler, R.; von Gunten, U.; Siegrist, H.; McArdell, C. S., Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water research* **2018**, *129*, 486-498.

14. Sauter, D.; Dąbrowska, A.; Bloch, R.; Stapf, M.; Miehe, U.; Sperlich, A.; Gnirss, R.; Wintgens, T., Deep-bed filters as post-treatment for ozonation in tertiary municipal wastewater treatment: impact of design and operation on treatment goals. *Environmental Science: Water Research & Technology* **2021**.
15. Völker, J.; Stapf, M.; Miehe, U.; Wagner, M., Systematic Review of Toxicity Removal by Advanced Wastewater Treatment Technologies via Ozonation and Activated Carbon. *Environ Sci Technol* **2019**, *53*, (13), 7215-7233.
16. Maus, C.; Herbst, H.; Ante, S.; Becker, H. P.; Glathe, W.; Börgers, A.; Türk, J., Hinweise zu Auslegung und Design von Ozonanlagen zur Mikroschadstoffelimination. *Korrespondenz Abwasser, Abfall* **2014**, *61*, (11).
17. Zietzschmann, F.; Altmann, J.; Ruhl, A. S.; Dünnbier, U.; Dommisch, I.; Sperlich, A.; Meinel, F.; Jekel, M., Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water research* **2014**, *56*, 48-55.
18. Zietzschmann, F.; Altmann, J.; Hannemann, C.; Jekel, M., Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water research* **2015**, *83*, 52-60.
19. Böhler, M. *Laborversuche zur Bestimmung der Reinigungsleistung von Pulveraktivkohle zur Entfernung von Mikroverunreinigungen auf Kläranlagen*; VSA, Eawag, 2019.
20. Zietzschmann, F.; Müller, J.; Sperlich, A.; Ruhl, A. S.; Meinel, F.; Altmann, J.; Jekel, M., Rapid small-scale column testing of granular activated carbon for organic micro-pollutant removal in treated domestic wastewater. *Water Science and Technology* **2014**, *70*, (7), 1271-1278.
21. Thomann, M.; Abegglen, C.; Baggenstos, M.; Bangerter, B.; Bleny, H.; Böhler, M.; Frei, R.; Sommer, M.; Thonney, D.; Wintgens, T.; Wunderlin, P.; Meier, A.; Grelot, J. *Pulveraktivkohle: Verfahren und Abtrennstufen*; VSA, Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“, 2019.
22. Metzger, S.; Alt, K.; Biebersdorf, N.; Böhler, M.; Bornemann, C.; Hiller, C.; Jedele, K.; Jekel, M.; Lyko, S.; Nahrstedt, A.; Wintgens, T.; Krahnstöver, T.; Mätzig, H.; Remy, C.; Rößler, A.; Zietzschmann, F.; Wilhelm, C. *Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung – Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte –*; Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA): Hennef, Mai 2019, 2019.
23. Lindell, P. *PAC retention by microsieve. Piloting at Viikinmäki WWTP*; Helsinki Region Environmental Services Authority, 2019.
24. Altmann, J.; Ruhl, A. S.; Zietzschmann, F.; Jekel, M., Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water research* **2014**, *55*, 185-193.
25. Altmann, J.; Zietzschmann, F.; Geiling, E. L.; Ruhl, A. S.; Sperlich, A.; Jekel, M., Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. *Chemosphere* **2015**, *125*, 198-204.
26. Böhler, M.; Joss, A.; McArdell, C.; Meier, A. *Hinweise zur Planung und Auslegung von diskontinuierlich gespülten GAK-Filtern zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Konsenspapier zum Ergebnis eines Workshops mit Fachexperten aus der Schweiz und Deutschland*; Eawag und VSA: Dübendorf, 2020.
27. Torresi, E.; Escolà Casas, M.; Polesel, F.; Plósz, B. G.; Christensson, M.; Bester, K., Impact of external carbon dose on the removal of micropollutants using methanol and ethanol in post-denitrifying Moving Bed Biofilm Reactors. *Water research* **2017**, *108*, 95-105.

28. Hapeshi, E.; Lambrianides, A.; Koutsoftas, P.; Kastanos, E.; Michael, C.; Fatta-Kassinou, D., Investigating the fate of iodinated X-ray contrast media iohexol and diatrizoate during microbial degradation in an MBBR system treating urban wastewater. *Environ Sci Pollut R* **2013**, *20*, (6), 3592-3606.
29. El-taliawy, H.; Casas, M. E.; Bester, K., Removal of ozonation products of pharmaceuticals in laboratory Moving Bed Biofilm Reactors (MBBRs). *Journal of Hazardous Materials* **2018**, *347*, 288-298.
30. Itzel, F.; Baetz, N.; Hohrenk, L. L.; Gehrman, L.; Antakyali, D.; Schmidt, T. C.; Tuerk, J., Evaluation of a biological post-treatment after full-scale ozonation at a municipal wastewater treatment plant. *Water research* **2020**, *170*, 115316.
31. Casas, M. E.; Chhetri, R. K.; Ooi, G.; Hansen, K. M. S.; Litty, K.; Christensson, M.; Kragelund, C.; Andersen, H. R.; Bester, K., Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). *Water research* **2015**, *83*, 293-302.
32. Polesel, F.; Torresi, E.; Loreggian, L.; Casas, M. E.; Christensson, M.; Bester, K.; Plósz, B. G., Removal of pharmaceuticals in pre-denitrifying MBBR – Influence of organic substrate availability in single- and three-stage configurations. *Water research* **2017**, *123*, 408-419.
33. Falås, P.; Baillon-Dhumez, A.; Andersen, H. R.; Ledin, A.; la Cour Jansen, J., Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water research* **2012**, *46*, (4), 1167-1175.
34. Falås, P.; Jewell, K. S.; Hermes, N.; Wick, A.; Ternes, T. A.; Joss, A.; Nielsen, J. L., Transformation, CO₂ formation and uptake of four organic micropollutants by carrier-attached microorganisms. *Water research* **2018**, *141*, 405-416.
35. Tang, K.; Spiliotopoulou, A.; Chhetri, R. K.; Ooi, G. T. H.; Kaarsholm, K. M. S.; Sundmark, K.; Florian, B.; Kragelund, C.; Bester, K.; Andersen, H. R., Removal of pharmaceuticals, toxicity and natural fluorescence through the ozonation of biologically-treated hospital wastewater, with further polishing via a suspended biofilm. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *359*, 321-330.
36. Ooi, G. T. H.; Tang, K.; Chhetri, R. K.; Kaarsholm, K. M. S.; Sundmark, K.; Kragelund, C.; Litty, K.; Christensen, A.; Lindholm, S.; Sund, C.; Christensson, M.; Bester, K.; Andersen, H. R., Biological removal of pharmaceuticals from hospital wastewater in a pilot-scale staged moving bed biofilm reactor (MBBR) utilising nitrifying and denitrifying processes. *Bioresource Technology* **2018**, *267*, 677-687.
37. Lindell, P. *PAC retention by Mecana pile cloth filter. Piloting at Viikinmäki WWTP.*; Helsinki Region Environmental Services Authority, 2019.
38. Metzger, S.; Barjenbruch, M.; Beier, S.; Miehe, U.; Nafu, I., Statusbericht „Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen in Deutschland“. *Korrespondenz Abwasser, Abfall* **2020**, *67*.
39. Zietzschmann, F.; Mitchell, R. L.; Jekel, M., Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption. *Water research* **2015**, *84*, 153-60.
40. Äystö, L.; Stapf, M. *Scenarios for reducing pharmaceutical emissions -Estimated load reductions, greenhouse gas emissions & costs. CWPharma project report for GoA5.1.*; 2020.
41. Rettig, S.; Schulz, K.; Barjenbruch, M.; Al-Zreiqat, I. *Key Figure Data For Energy Efficiency. Benchmarking the Baltic Sea Region in the project IWAMA – Interactive Water Management*; 2018.
42. Herbst, H.; Antakyali, D.; Sasse, R.; Ante, S.; Schulz, J., Kosten der Elimination von Mikroschadstoffen und mögliche Finanzierungsansätze. *Korrespondenz Abwasser, Abfall* **2016**, *63*, 2, 124-130.

43. SEPA *Advanced wastewater treatment for separation and removal of pharmaceutical residues and other hazardous substances - Needs, technologies and impacts. A government-commissioned report. Report number: 6803; 6803; The Swedish Environmental Protection Agency, 2017.*
44. Schindler Wildhaber, Y.; Mestankova, H.; Schärer, M.; Schirmer, K.; Salhi, E.; von Gunten, U., Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water research* **2015**, *75*, 324-335.
45. Zietzschmann, F.; Stapf, M.; Sperlich, A.; Ruhl, A.-S.; Miehe, U.; Gnirß, R.; Jekel, M. *TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs; 21.12.2018, 2018.*
46. Zappatini, A.; Götz, C. *Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon; Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute: Zofingen, 2015; p 36.*

Lisa

Järgnev ülevaade täismõõtmetes töötavatest puhastitest, kus ravimijääkide eemaldamiseks kavandatakse või on juba töös osoneerimine, PAC- või GAC-protsess, on koostatud toetudes peamiselt Saksamaa ja Šveitsi kompetentsikeskuste tööle (KomS⁷, VSA⁸).

SI-tabel 1: Ülevaade RVP-dest, kus on täismõõtmetes osoneerimisjaam, mis on vastavalt kas töös või kavandamis-/ehitusetapis. Andmed ei pretendeeri täielikkusele.

#	Riik	RVP	Järeldpuhastus	Seis
1	Taani	Kalundborg	MBBR	Töös
2	Saksamaa	Aachen-Soers	MBBR + liivafiltrid	Töös
3	Saksamaa	Bad Sassendorf	Järeldpuhastustiik	Töös
4	Saksamaa	Duisburg-Vierlinden	MBBR	Töös
5	Saksamaa	Eriskirch	Liivafiltrid	Töös
6	Saksamaa	Warburg	MBBR	Töös
7	Rootsi	Linköping	MBBR	Töös
8	Šveits	Neugut	Liivafiltrid	Töös
9	Šveits	Reinach	Liivafiltrid	Töös
10	Šveits	Werdhölzli	Liivafiltrid	Töös
11	Šveits	Bassersdorf	Liivafiltrid	Töös
12	Šveits	Porrentruy	Liivafiltrid	Töös
13	Saksamaa	Friedrichshafen	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
14	Saksamaa	Herrenberg	Filtreerimine	Kavandamisel/ehitamisel
15	Saksamaa	Schloß Holte-Stukenbrock	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
16	Saksamaa	Tübingen	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
17	Šveits	Birsig	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
18	Šveits	Furthof	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
19	Šveits	Kloten Opfikon	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
20	Šveits	Lützelmutgtal	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
21	Šveits	Morgental (+ Hofen)	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
22	Šveits	Neuchâtel	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
23	Šveits	Seeland Süd	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
24	Šveits	Birmensdorf	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
25	Šveits	Birsig	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
26	Šveits	Sierre	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel
27	Šveits	Aigle	Liivafiltrid	Kavandamisel/ehitamisel

SI-tabel 2: Ülevaade RVP-dest, kus on täismõõtmetes kombineeritud protsessidega jaam, mis on vastavalt kas töös või kavandamis-/ehitusetapis. Andmed ei pretendeeri täielikkusele.

#	Riik	RVP	Protsessi lahendus	Seis
1	Saksamaa	Weißenburg in Bayern	Osoon + liiva-/GAC-filter (paralleelselt)	Töös
2	Šveits	Altenrhein	Osoon + GAC-filter	Töös
3	Šveits	ProRheno	Osoon + PAC enne liivafiltreid	Kavandamisel/ehitamisel
4	Šveits	Glarnerland	PAC + GAC	Kavandamisel/ehitamisel

⁷ Kompetenzzentrum Spurenstoffe BW, <https://koms-bw.de/en/>

⁸ VSA Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen, <https://micropoll.ch/>

SI-tabel 3: Ülevaade RVP-dest, kus on täismõõtmetes GAC-jaam, mis on vastavalt kas töös või kavandamis-/ehitusetapis. Andmed ei pretendeeri täielikkusele.

#	Riik	RVP	Protsessi lahendus	Seis
1	Saksamaa	Bad Oeynhausen	GAC-filter	Töös
2	Saksamaa	Gütersloh-Putzhagen	GAC-filter (2/9)	Töös
3	Saksamaa	Obere Lutter	GAC-filter	Töös
4	Saksamaa	Rietberg	GAC-filter (pidevalt töötav)	Töös
5	Saksamaa	Westerheim	GAC-filter	Töös
6	Šveits	Penthaz	Liikuvate kandjatega GAC	Töös
7	Saksamaa	Darmsheim	GAC-filter	Kavandamisel/ehitamisel
8	Šveits	Delémont	Liikuvate kandjatega GAC	Kavandamisel/ehitamisel
9	Šveits	Le Locle	Liikuvate kandjatega GAC/GAC-filter	Kavandamisel/ehitamisel
10	Šveits	Moos, Amriswil	GAC-filter	Kavandamisel/ehitamisel
11	Šveits	Muri	GAC-filter	Kavandamisel/ehitamisel
12	Šveits	Villette (+ Ocybèle)	Liikuvate kandjatega GAC/GAC-filter	Kavandamisel/ehitamisel
13	Šveits	Winterthur	GAC-filter	Kavandamisel/ehitamisel
14	Šveits	Luzern	Liikuvate kandjatega GAC	Kavandamisel/ehitamisel
15	Šveits	Niederglatt	Liikuvate kandjatega GAC	Kavandamisel/ehitamisel
16	Šveits	Val-de-Ruz	Liikuvate kandjatega GAC/GAC-filter	Kavandamisel/ehitamisel
17	Šveits	Rosenbergsau	Liikuvate kandjatega GAC	Kavandamisel/ehitamisel
18	Šveits	La Saunerie	Liikuvate kandjatega GAC	Kavandamisel/ehitamisel
19	Šveits	Brig	GAC-filter	Kavandamisel/ehitamisel
20	Šveits	Yverdon	Liikuvate kandjatega GAC	Kavandamisel/ehitamisel

SI-tabel 4: Ülevaade RVP-dest, kus on täismõõtmetes PAC-jaam, mis on vastavalt kas töös või kavandamis-/ehitusetapis. Andmed ei pretendeeri täielikkusele.

#	Riik	WWTP	Protsessi lahendus	Seis
1	Saksamaa	Albstadt-Ebingen	Ulmeri protsess	Töös
2	Saksamaa	Albstadt-Lautlingen	Ulmeri protsess	Töös
3	Saksamaa	Barntrup	PAC-doseerimine enne filtrit	Töös
4	Saksamaa	Böblingen-Sindelfingen	Ulmeri protsess	Töös
5	Saksamaa	Dülmen	Ulmeri protsess	Töös
6	Saksamaa	Hechingen	Ulmeri protsess	Töös
7	Saksamaa	Kressbronn-Langenargen	Ulmeri protsess	Töös
8	Saksamaa	Lahr	Ulmeri protsess	Töös
9	Saksamaa	Laichingen	Ulmeri protsess	Töös
10	Saksamaa	Langwiese	Ulmeri protsess	Töös
11	Saksamaa	Mannheim	Ulmeri protsess	Töös
12	Saksamaa	Öhringen	Ulmeri protsess	Töös
13	Saksamaa	Steinhäule	Ulmeri protsess	Töös
14	Saksamaa	Stockacher Aach	Ulmeri protsess	Töös
15	Saksamaa	Wendlingen am Neckar	Ulmeri protsess	Töös
16	Šveits	Herisau	Ulmeri protsess	Töös
17	Šveits	Thunersee	Ulmeri protsess	Töös
18	Šveits	Schönau	PAC-doseerimine enne filtrit	Töös
19	Šveits	Flos	Samaaegne PAC-doseerimine	Töös
20	Šveits	Egg-Oetwil am See	PAC-doseerimine enne filtrit	Töös
21	Saksamaa	Pforzheim	Ulmeri protsess	Kavandamisel/ehitamisel
22	Saksamaa	Stuttgart-Mühlhausen	PAC-doseerimine enne filtrit	Kavandamisel/ehitamisel
23	Šveits	Bioggio	PAC-doseerimine enne filtrit	Kavandamisel/ehitamisel
24	Šveits	Ecublens	PAC-doseerimine enne filtrit	Kavandamisel/ehitamisel
25	Šveits	Ergolz 1	PAC-doseerimine enne filtrit	Kavandamisel/ehitamisel
26	Šveits	Fehraltorf	Ulmeri protsess	Kavandamisel/ehitamisel
27	Šveits	Gossau-Grüningen	PAC-doseerimine enne filtrit	Kavandamisel/ehitamisel
28	Šveits	La Chaux-de-Fonds	PAC-doseerimine enne filtrit	Kavandamisel/ehitamisel
29	Šveits	Lachen-Untermarch	PAC-doseerimine enne filtrit	Kavandamisel/ehitamisel
30	Šveits	Oberglatt	Ulmeri protsess	Kavandamisel/ehitamisel
31	Šveits	Zimmerberg	PAC MBR-i	Kavandamisel/ehitamisel
32	Šveits	Falkenstein	PAC MBR-i	Kavandamisel/ehitamisel