



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

Melanoidiinide eemaldamine Salutaguse Pärmitehase reoveest

Removal of melanoidins from Salutaguse Yeast Factory wastewater

KEEMIASTEHNOLÓGIA ÕPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Jaagup Vunn

Üliõpilaskood: 207804EDKR

Juhendaja: Antonina Zguro, lektor

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS¹

Mina Jaagup Vunn (sünnikuupäev: 14.09.2001)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Melanoidiinide eemaldamine Salutaguse Pärmitehase reoveest, mille juhendaja on Antonina Zguro,
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautori(d) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Jaagup Vunn, 207804EDKR

Õppekava, peeriala: EDKR16/17, Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): lektor, Antonina Zguro, antonina.zguro@taltech.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Melanoidiinide eemaldamine Salutaguse Pärmitehase reoveest

(inglise keeles) Removal of melanoidins from Salutaguse Yeast Factory wastewater

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Lahenduse leidmine reovee puhastusastme tõstmiseks
2. Uue puhastusseadme dimensioneerimise arvutused

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduse ülevaade	20.03.2024
2.	Arvutusliku osa koostamine	05.04.2024
3.	Tulemuste analüüs	20.04.2024
4.	Lõputöö vormistamine	10.05.2024

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "15" mai 2024. a

Üliõpilane:

"...."..... 20.... a

/allkiri/

Juhendaja:

"...."..... 20.... a

/allkiri/

Programmijuht:

"...."..... 20.... a

/allkiri/

SISUKORD

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU	6
SISSEJUHATUS	7
1. PÄRMITEHASE REOVESI	9
1.1. Reovee iseloomustus	9
1.2. Salutaguse Pärmitehase reoveepuhastussüsteem	11
1.3. Melanoidiinid	15
2. MELANOIDIINIDE EEMALDAMINE REOVEEST	18
2.1. Füüsikalised-keemilised meetodid	18
2.1.1. Koagulatsioon	18
2.1.2. Elektrokeemilised meetodid	25
2.1.3. Adsorptsioon	28
2.1.4. Adsorptsioon/Ultrafiltratsioon	29
2.1.5. Membraan bioreaktor	30
2.1.6. Osoneerimine	34
2.1.7. UV/H ₂ O ₂ oksüdeerimine	35
2.2. Bioloogilised meetodid	38
2.2.1. Bakteritega töötlemine	39
2.2.2. Seentega töötlemine	41
3. ARVUTUSLIK OSA	44
3.1. Flotatsiooniseadme kirjeldus	44
3.2. Arvutused	46
SUMMARY	53
KASUTATUD KIRJANDUS	54
LISA 1 SALUTAGUSE PÄRMITEHASE REOVEE MASSIBILANSS	56
LISA 2 PILOOTSEADME KATSED RAUD KOAGULANDIGA	57
LISA 3 PILOOTSEADME KATSED ALUMIINIUM KOAGULANDIGA	58
LISA 4 ÕHU MAHUKONTSENTRATSIOONI MOLAARSED (ÜLEMINE) JA MASSI (ALUMINE) EKVIVALENDID ERINEVATEL TEMPERATUURIDEL JA KÕRGUSTEL	59

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

ACH – alumiinium klorohüdraat (ingl k *aluminium chlorohydrate*)

AOP – täiustatud oksüdatsiooniprotsess (ingl k *advanced oxidation process*)

BHT – bioloogiline hapnikutarve

DAF – lahustunud õhu flotatsioon (ingl k *dissolved air flotation*)

DON – lahustunud orgaaniline lämmastik (ingl k *dissolved organic nitrogen*)

DOC – lahustunud orgaaniline süsinik (ingl k *dissolved organic carbon*)

KHT – keemiline hapnikutarve

MBR – membraan bioreaktor

MR – Maillard reaktsioon

MRP – Maillard reaktsiooni produktid

LT410 – polüDADMAC molekulmassiga ≈ 100 kDa

PAC – pulbriline aktiivsüsi (ingl k *powdered activated charcoal*)

PolüDADMAC – Polüdi allüüldimetüülammooniumkloriid

PMDE – järel metaniseeritud destilleerimisjääk (ingl k *post methanated distillery effluent*)

PSF - polüsulfoon

SECR – pindaktiivse ainega tõhustatud süsi regeneratsioon (ingl k *surfactant enhanced carbon regeneration*)

TMP – transmembraanne rõhk (ingl k *transmembrane pressure*)

TOC – kogu orgaaniline lämmastik (ingl k *total organic carbon*)

TSS – hõljuvate ainete kogusumma (ingl k *total suspended solids*)

SISSEJUHATUS

Toidutööstuste reoveed sisaldavad suures hulgas orgaanilisi ühendeid nagu suhkrud, süsivesikud ja käärimise käigus tekkinud produktid. Reovees esinevate orgaaniliste ühendite eemaldamine reoveepuhastusjaamades ei ole täiuslik, mille tõttu satuvad sellised ühendid keskkonda, mis ohustavad ökosüsteeme. [1]

Melass, mis on suhkru tootmisel tekkiv kõrvalprodukt, kasutatakse peamiselt toorainena pärmitehastes (samuti ka bioetanooli tootvates tehastes). Melass koosneb 45 – 50% jääksuhkrutest, 15 – 20% orgaanilistest ühenditest, mis ei ole suhkrud, 10 – 15% tuhast (mineraalidest) ning 20% veest. Kui pärmi kääritatakse, siis suhkrud, mis esinevad melassis, kasutatakse süsiniku- ja energiaallikana. Suur osa mitte-suhkur orgaanilistest ühenditest, mis esinevad melassis, ei ole pärmi poolt tarbitavad, mille tõttu need kanduvad edasi reovette, mis läheb töötlusele. Sellised ühendid on peamiseks saasteaineks pärmi tootmise protsessis. Samuti satuvad reovette kemikaalid, mis on käärimise käigus lisatud (vahtumisvastased ühendid, propioonhapped, soolad), pärmi metaboliidid ning jääkpärmirakud. Sellise koostisega reovetel on kõrge bioloogilise hapnikutarbe (BHT) ja keemilise hapnikutarbe (KHT) kontsentratsioonid, mida on vaja töödelda enne keskkonda suunamist. [1]

Pärmitehase reoveed sisaldavad kõrgel määral orgaanilisi ühendeid, mida ei ole lihtne bioloogiliste protsessidega lagundada. Pärmitehastes kasutatakse tavaliselt kaheastmelist bioloogilist töötlemist, kus algselt toimub anaeroobne töötlemine, millele järgneb aeroobne töötlemine. Peamine KHT eemaldamine toimub anaeroobse lagundamise käigus. Isegi peale mitmeastmelist bioloogilist töötlemist, sisaldab reovesi saasteaineid, mida ei ole võimalik biolagundada või mille biolagundamine on väga aeglane. Peamisteks sellisteks ühenditeks on melanoidiinid, mis on kõrge molekulmassiga polümeerid. Antud ühendid annavad reoveele pruuni värvuse, jääk KHT ja lämmastiku. Pärmitehase heitvetel on peamisteks probleemideks kõrge KHT kontsentratsioon, värvus, lõhn ning suurte muda koguste tekkimine puhastusprotsessi käigus. Kui bioloogiline töötlus ei suuda reoveele osutatud keskkonnanõudeid täita, siis on võimalik protsessi lisada füüsikalisi-keemilisi, membraan, elektrokeemilisi või täiustatud oksüdatsiooni protsesse. [1]

Melanoidiinid tekivad läbi Maillard reaktsiooni (MR), mis on mitteensümaatilise pruunistumise reaktsioon, kus süsivesikud ja aminoühendid reageerivad omavahel, kõrgendatud temperatuuridel. MR käigus toimub rida järjestikulisi ja paralleelseid reaktsiooniradu, mis sõltuvad tugevalt reaktsioonitingimustest. Melanoidiinid kui hilise astme Maillard reaktsiooni produktid (MRP), on tumeda värvusega makromolekulaarsed heterogeensed polümeerid. [2]

Tavapärased anaeroobsed-aeroobsed reovee töötlemise protsessid suudavad eemaldada ainult 6 – 7% algsest melanoidiinide kontsentratsioonist. Sellel põhjusel on vaja leida reovee töötlemise meetod, millega on võimalik melanoidiine eemaldada melassi reoveest. Melanoidiinid, mis on vees lahustuvad, pruuni värvi andvad, bioloogiliselt vastupidavad ühendid, võivad põhjustada tõsiseid keskkonnaprobleeme, kuna antud ühendid takistavad veekogudes päikesevalguse läbitungimist, mille tagajärjel väheneb fotosünteetiline aktiivsus ning lahustunud hapniku kontsentratsioon. Kuna melanoidiinid reageerivad metallide ionidega, siis võivad need mõjutada veekogudes esinevate ühendite loomulikku biogeokeemilist tsükli. Maapinnal põhjustavad melanoidiinid mulla aluselisuse vähenemist ning pärsivad seemnete idanemist. [3, 4]

Käesoleva töö käigus kirjeldatakse Salutaguse Pärmitehase reoveepuhastusprotsessi ning pakutakse välja protsess, millega oleks võimalik vähendada reovees sisalduvaid melanoidiine. Töö käigus kaalutakse erinevaid meetodeid, mida on eelnevalt katsetatud/kasutatud melanoidiinide eemaldamiseks reovetest. Samuti teostatakse arvutused, millega dimensioneeritakse flotatsiooniseade, mis vastab Salutaguse Pärmitehase reovee tingimustele.

Võtmesõnad: flotatsioon, reovesi, melanoidiinid, diplomitöö

1. PÄRMITEHASE REOVESI

1.1. Reovee iseloomustus

Salutaguse Pärmitehases fermenteeritakse kommertspärmi, seemnepärmi või pärmi, mida kasutatakse eritoodete jaoks. Sellest tulenevalt varieeruvad pärmi fermenteerimise käigus tekkinud reovee omadused. Pärimi reovett iseloomustab kõrge keemiline hapnikutarve (KHT) (10000 – 80000 mg/L), lämmastik (1500 – 2500 mg/L üldlämmastikku), sulfaadid (2000 – 10000 mg/L), fosfor (30 – 60 mg/L) ning tugevat värvi andvad ühendid, mis on bioloogilistele protsessidele vastupidavad. [5]

Põhiliseks tooraineks pagaripärmi tootmisel on puhas pärmikultuur ning melass. Olemas on suhkruroost ning suhkrupeedist toodetud melass. Melass koosneb 45 kuni 55% kääritatavatest suhkrutest, milleks on sahharoos, glükoos ja fruktoos. Tavaliselt segatakse suhkrupeedi ja suhkruroo melass kokku. Eestis ning Euroopas on peamiselt levinud puhtalt suhkrupeedist melassi kasutamine. [5]

Kui melass on segatud, siis reguleeritakse pH 4,5 ja 5 vahele, kuna happeline segu soodustab pärmibakterite kasvu. pH reguleerimiseks kasutatakse kontsentreeritud väävelhapet selle hinna, kättesaadavuse ning käsitlemise poolest. Pärimi kasvatamisel on pH jälgimine väga tähtis. Melassi segu klaaritakse, et eemaldada setted ning steriliseeritakse kõrgsurve auruga. Peale steriliseerimist lahjendatakse seda veega ning suunatakse mahutisse, kus see ootab kääritamist. [5]

Pärmi tootmise jaoks on vaja ka toitaineid ning vitamiine. Nendeks on lämmastik, kaalium, fosfor, magneesium ja kaltsium. Samuti on vaja mikroelemente nagu raud, tsink, vask, mangaan, molübdeen. Lämmastikku lisatakse ammooniumi sooladena, ammoniaagi vesilahusena või veevaba ammoniaagina. Fosforit lisatakse fosforhappena või fosfori sooladega. Magneesiumi lisamine toimub soolade kujul. Lisaks on vaja vitamiine nagu biotiin, inositol, pantoteenhape ja tiamiin. Ülejäänud vajalikud ained leiduvad melassis (vt tabel 1.1). [5]

Tabel 1.1 Suhkrupedi ja suhkruroo melassi keskmine koostis 75% kuivaine puhul [5]

Koostisosa	Suhkrupedi melass	Suhkruroo melass
Üldsuhkur, %	48 – 52	48 - 56
Orgaanilised ained, mis ei ole suhkrud	12 – 17	9 - 12
Proteiin (Nx6.25), %	6 – 10	2 - 4
Kaalium, %	2,0 – 7,0	1,5 – 5,0
Kaltsium, %	0,1 – 0,5	0,4 – 0,8
Magneesium, %	ca. 0,09	0,06
Fosfor, %	0,02 – 0,07	0,6 – 2,0
Biotiin, %	0,02 – 0,15	1,0 – 3,0
Pantoteenhape, mg/kg	50 – 100	15 - 55
Inositool, mg/kg	5000 – 8000	2500 - 6000
Tiamiin, mg/kg	ca 1,3	1,8

Suhkrupedis üheks peamiseks vees lahustuvaks lämmastikkuühendiks on betaiin (N,N,N-trimetüülglütsiin). Pagaripärmi käärimisel ei vähene betaiini hulk märgatavalt, mis teeb sellest ühe märkimisväärse saasteaine sellistes pärmitehastes, kus kasutatakse suhkrupedi melassi. Betaiini on võimalik lagundada anaeroobse töötlemisega, mille lõpptulemusena on võimalik saada süsinikdioksiidi, ammoniumit ja metaani. [5]

Betaiini puhul on tähtis teada, et kui KHT test teha dikromaat meetodit kasutades, mis on Eestis kasutatav standardmeetod (EVS-ISO 15705), siis betaiini ei tuvastata testis. Kui betaiiniga ei arvestata, siis selle tagajärjel võib toimuda reovee jaama ülekoormamine. Kui analüüsitakse suhkrupedi melassi reovett, siis lisatakse KHT testi tulemusele 20% juurde, et saavutada ligikaudne KHT, mis vastab reaalsusele. [5, 6]

Suhkrupedis sisalduvad ka värvi moodustuvad ühendid. Suhkrud ning mittesuhkrud moodustavad värve, milleks on karamelliühendid ja melanoidiinid. Värve moodustavad ka mittesuhkrud (fenool-raud kompleksid, melaniinid). Värvained ei teki ainult aluste ja hapete reageerimisel, vaid samuti ka sahharoosi lagunemisel. [5]

Värvained, mis esinevad suhkrutootmisel, saab jagada järgmistesse gruppidesse:

- 1) Karamelliühendid. Sellised ühendid tekivad sahharoosi termilisel lagunemisel. [5]
- 2) Polüfenool-raud kompleksid. Pürokatehool, mis on taime pigment, esineb peedi epidermises ja peas. See aine moodustab pürokatehool-raud kompleksi, mis värvib suhkrumahlad kollakas-roheliseks. Pürokatehooli ei eemaldata täielikult suhkrumahlast, mille tagajärjel leidub seda melassis. [5]
- 3) Melanoidiinid. Melanoidiinid on kõrge molekulmassiga polümeerid, mis tekivad keemilisel reaktsioonil aminoühendite ning süsivesikute vahel. [5]
- 4) Melaniinid. Peedi türosinaas, mis kuulub polüfenool-oksidaaside hulka, sisaldab vaske enda aktiivses rühmas. Õhuga kontakteerumisel toimub oksüdeerumine erinevate aromaatsete ühenditega, mis toodab mustjashalle värvimuutusi. Sellised värvimuutused on peaaegu täielikult võimalik eemaldada peedisuhkrumahlade eelpuhastuses, sellest tulenevalt esinevad melaniinid harva melassis. [5]

Aeroobse ja anoksilise töötlemise käigus eemaldatakse osaliselt fenoolid, mis värvivad suhkrupeedi melassi reovett (63% eemaldus). Värvieemaldamisest moodustab see aga 8 kuni 23%. See tähendab, et suurem osa nähtavast värvist on tekitatud ühendite poolt, mis ei ole fenoolid. Peamiseks värvaineks on melanoidiinid, mida on vaja reoveest eemaldada.[5]

1.2. Salutaguse Pärmitehase reoveepuhastussüsteem

Peatükis esinev info on kogutud perioodil 12.06.2023 – 04.08.2023, kui lõputöö koostaja teostas Salutaguse Pärmitehases töökeskkonnapraktikat.

Salutaguse pärmitehases esineb mitu reovee voogu (vt lisa 1 – Salutaguse Pärmitehase massibilanss):

- Esimene eraldusvesi – pärm eraldatakse pärmikasvukeskkonnast (reostunud veest). Antud eraldusvesi on põhiline vesi, mis on vaja puhastada
- Pärmipesemise vesi – pärm pestakse veega läbi peale esimest separeerimist
- Kuivatusosakonna reovesi
- Seadmete pesu-, kontorite ja teiste voogude vesi

Olenevalt saastumisastest suunatakse reovee allikaid erinevalt (vt joonis 1.1).

Reoveepuhastussüsteem koosneb mitmest etapist: reovee aurustamine, pöördosmoosiga reovee kontsentreerimine, anaeroobne etapp, anoksiline etapp, aeroobne etapp.

Esimene eraldusvesi on kõige kõrgema reostusastmega ning samuti väga toitainerikas. Esimene eraldusvesi suunatakse aurustitesse, kus tulemusena tekib kaks voogu - vinass ja kondensaat. Vinass on kõrge toitainesisaldusega viskoosne vedelik, mis näeb kasutust väetisena mahepõllunduses. Tekkival kondensaadil on veel kõrge KHT, mille puhul suunatakse see edasi bioloogilise töötlemise eelmahutisse.

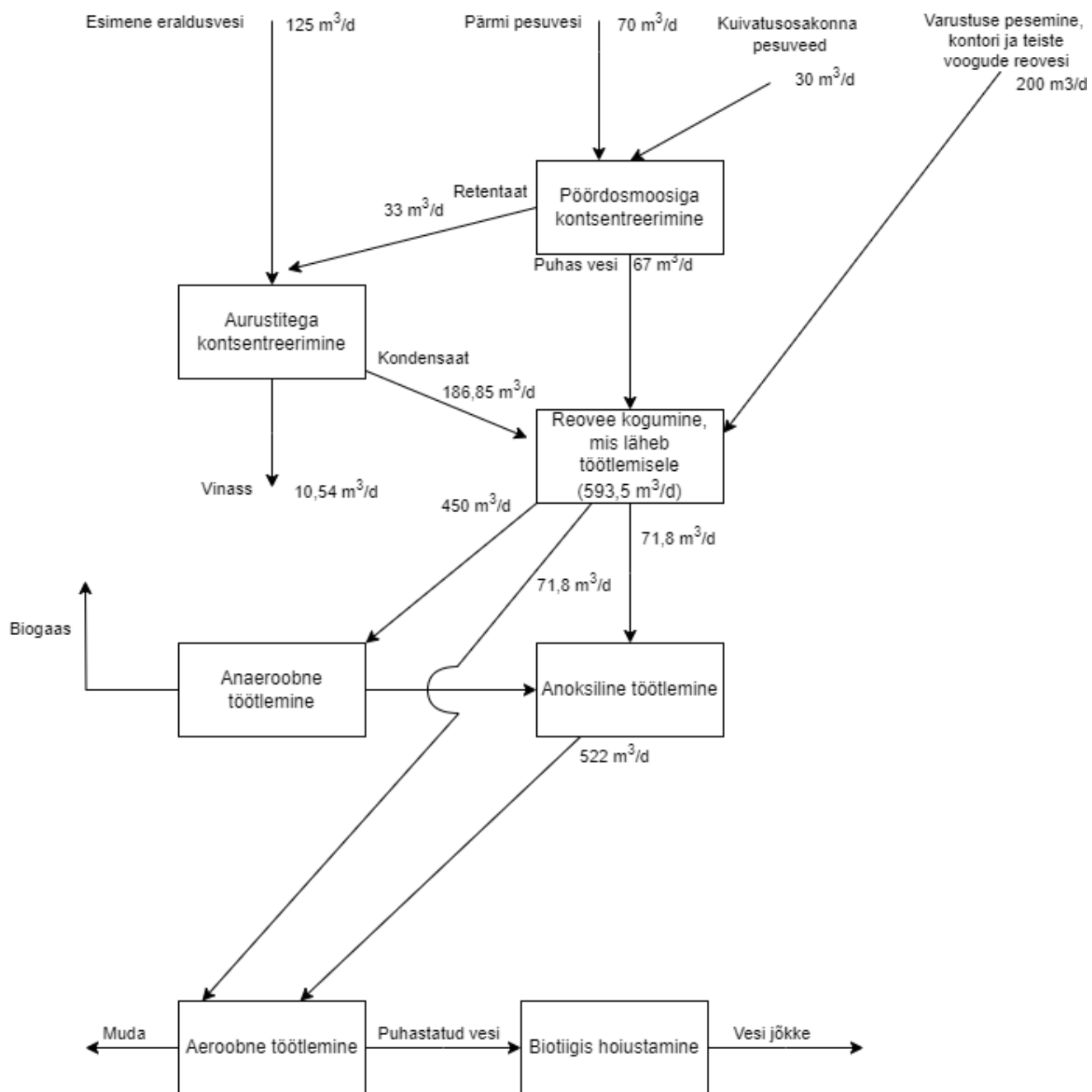
Pärmi pesemise vesi (35%) ning kuivatusosakonna reoveed (75%) suunatakse osaliselt pöördosmoosi seadmele, mille tagajärjel tekib kontsentraat ning puhas vesi. Kontsentraat suunatakse aurustitesse ning puhas vesi suunatakse bioloogilise töötlemise eelmahutisse

Ülejäänud pärmi pesemise veest (65%) ning kuivatusosakonna reovetest (25%) suunatakse koos seadmete pesu-, kontorite ja teiste voogude reovetega koos eelmahutisse.

Eelmahutist suunatakse suurem osa reoveest (75%) anaeroobsesse etappi, kus bioloogiliste reaktsioonide käigus paranevad reovee omadused. Lisaks tekib protsessi käigus biogaas, mida kasutatakse katlamajades energiaallikana. Samuti kasvab anaeroobsete bakterite hulk, kuid seda vähesel määral.

Anaeroobsele etapile järgneb anoksiline etapp. Anoksilise etapi käigus toimub peamiselt denitrifitseerimine ehk nitraat-lämmastiku bioloogiline konversioon elementaarseks lämmastikuks. Anoksilisse etappi suunatakse osa eelmahuti reoveest (12,5%), et bakteritel jätkuks toitaineid.

Viimaseks toimub reovee töötlemine aeroobses etapis. Aeroobse etapi käigus paranevad samuti reovee omadused ning tulemusena tekib muda, mis suunatakse komposteerimisele ning vesi, mis vastab keskkonnanõuetele. Peale aeroobset etappi suunatakse vesi stabiliseerimise tiiki, millest vesi liigub edasi jõkke.



Joonis 1.1 Saltaguse Pärmitehase reovee puhastamise tehnoloogiline plokk-skeem

Vastavalt Eestis kehtestatud keskkonnanõuetele (vt tabel 1.2) vastab Salutaguse Pärmitehase heitvesi normidele (vt tabel 1.3).

Tabel 1.2 Saastenäitajate piirväärtused ja reovee puhastusastmed [6]

	Erandid, mis kohalduvad asula ühiskanalisatsioonist eraldi asetseva keemia-, tselluloosi, puidu- või toiduainetööstuse heitveelaskme kaudu suublasse juhitava heitvee korral:	
Näitaja	mg/L¹	%²
BHT süvamerelasu korral	125	80
KHT	250	75
KHT süvamerelasu korral	1250	70
Püüd	2	80
HA süvamerelasu korral	50	70
Nüüd süvamerelasu korral	15	75
Nüüd	75	75

¹Saastenäitaja piirväärtus

²Reovee puhastusaste

Tabel 1.3 Salutaguse Pärmitehase reovee näitajad peale töötluse läbimist (vt lisa 1)

Näitaja	mg/L	%
KHT v.a betaiin	118,7	96,8
KHT betaiiniga	118,7	96,9
BHT	5,9	98,8
Heljum	8,9	98,8
Üldlämmastik	11,9	93,9
Üldfosfor	0,9	90,1
SO ₄	59,4	83,8

1.3. Melanoidiinid

Peale reovee mitmeastmelist bioloogilist töötlemist eemaldatakse suurem osa orgaanilistest ühenditest. Reoveele jääb aga pruun värvus, mis ei kao ära ning mille intensiivsus võib isegi tõusta, kuna värvilised ühendid repolümeeriseeruvad. Peamised ühendid, mis annavad värvust, on melanoidiinid. [5]

Melanoidiinid on kõrge molekulmassiga polümeerid, mis tekivad järjestike ning paralleelselte reaktsioonide käigus aminoühendite ning süsivesikute vahel. Tegemist on Maillard reaktsiooniga. Tavapärase anaeroobne-aeroobne veetöötlus suudab melanoidiine eemaldada ainult 6 kuni 7% ulatuses. Reovees värvi vähendamine on keskkonnale tähtis. Kuna reovesi suunatakse jõkke, siis värvainete lisamine madaldab jõe fotosünteesilist aktiivsust ning lahustunud hapniku kontsentratsiooni. [5]

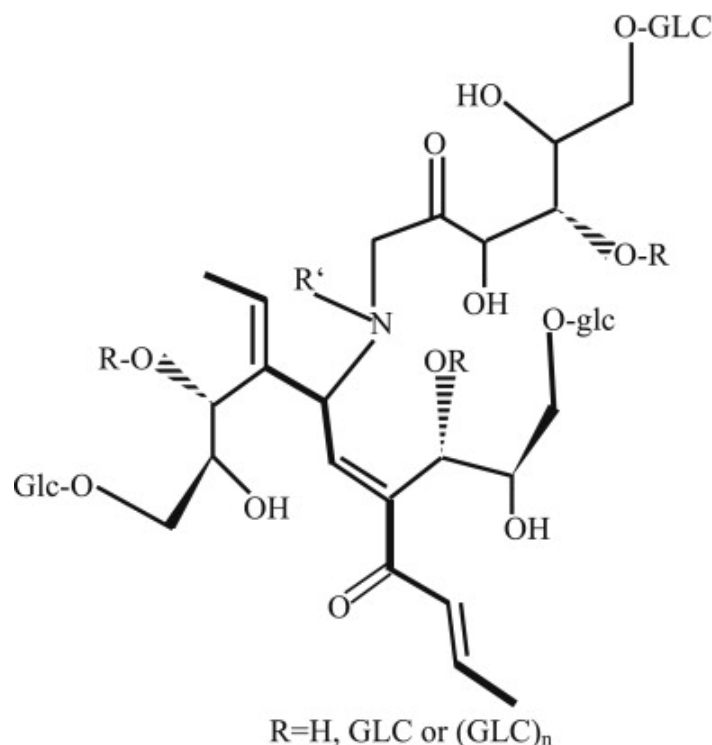
Melanoidiinid esinevad melassis, mida kasutatakse toidainena pärmikultuuride kasvuks. Melass tekib kõrvalproduktina suhkru tootmise protsessis. Suhkruroog/suhkrupeet jahvatatakse ning suhkur ekstraheeritakse veega. Tahke pooltselluloos kõrvalprodukt, mida nimetatakse suhkruroo pressimisjäägiks, kasutatakse boilerites kütusena või töödeldakse, et seda kasutada käärimisprotsessis. Suhkur, mis ekstraheeriti, kuumutatakse, kuni enamuse veest on aurustunud. Saadud üleküllastunud lahus suunatakse kristalliseerimisele, kus suhkur kristalliseerub. Väljuv vedelik, mida on maksimaalselt kasutatud kolmel kristallisatsiooni etapil, kutsutakse melassiks ning on kõrge suhkrusisaldusega (>50%). [7]

Melanoidiinid on makromolekulaarsed heterogeensed orgaanilised polümeerid, mis tekivad MR käigus amino- ja karbonüülgruppide vahel. Reaktsiooni kulgemist soodustab kõrge pH (11 – 12) ning kõrgendatud temperatuuri (>50 °C) tingimused. Melanoidiinide tekkimine esineb peamiselt aurustumise etapil, kus temperatuur tõstetakse üle 100 °C. Melanoidiinide pruun värvus ning vastupidavus bioloogilistele reoveepuhastusprotsessidele on tõsiseks probleemiks reoveepuhastusjaamades. [2, 7]

Tumepruun värvus on kõige tüüpilisem füüsikaline omadus melanoidiinidel. Seda põhjustavad kromofoorühmad, mis esinevad kõrge molekulmassiga MRP-des. Melanoidiinide värvus võimaldab neid ligikaudselt kvantifitseerida lainepikkuste 420 või 475 nm juures. [2]

Melanoidiinid tekivad erinevatest MR vaheühenditest. Tekkivad produktid on keerulised ning nende keemiline struktuur on siiani suhteliselt tundmatu. Melanoidiinide suurus saab varieeruda väikestest molekulidest kuni väga suurte polümeerideni. MRP struktuurid olenevad mitmetest teguritest nagu pH, temperatuur, lahusti, reaktsiooniaeg, reagentid, reagentide kontsentratsioon. Glükoosist saadud melanoidiini põhistruktuur on välja pakutud (vt joonis 1.2). Melanoidiinidel on metallide

kelaatimisvõime, toimides anioonsete hüdrofiilsete polümeeridena, mis võivad moodustada komplekse metallidega. [2, 7]



Joonis 1.2 Glütsiin-glükoos melanoidiini põhistruktuur [2]

Melanoidiine on raske kirjeldada, kuna neid esineb erinevates suurustes ning erinevad olenevalt suhkrust ja aminohappest, mis osalesid reaktsioonis. Mudel melanoidiini valmistatakse aminohapete ja suhkrute kuumutamisel mõne tunni jooksul, temperatuuridel üle 100 °C naatriumvesinikkarbonaadi juuresolekul. Puhast melanoidiini saab eraldada sünteesitud mudel melanoidiini segust kasutades ultrafiltratsiooni. [7]

Melanoidiinid on keemiliselt vastupidavad kuumutamisele, UV kiiritamisele, tugevatele oksüdeeruvatele või redutseeruvatele tingimustele. Kuna melanoidiinid on kõrge keemilise stabiilsusega, siis need võivad koguneda keskkonda ning püsivalt mõjutada looduslikku ökosüsteemi. [2]

Uuring on tehtud, kus piiritusetehase heitvett, mis sisaldas melanoidiine, suunati pikaajaliselt pinnasesse, ilma heitvee korraliku töötlemiseta. Tulemused näitasid, et heitvesi mõjutas taimede kasvu ning bioloogilist tervist negatiivselt. Antud uuringus olid melanoidiinid kõrgete kontsentratsioonide juures tugevate mutageensete, kantserogeensete ja tsütotoksiliste mõjudega rakkudele. Samuti võivad loodusesse sattunud melanoidiinid mõjutada süsiniku tsükli. Melanoidiinid võivad näiteks konkureerida metanogeensete bakteritega elektronide pärast. [2]

Melanoidiinide tekkimine suhkru tootmisprotsessides sõltub lämmastikuisaldusest, eriti aminohapetest. Suhkrupedi mahlal on suurem lämmastikuisaldus kui suhkruroo

mahlal, mille tõttu suhkrupeedist toodetud melassil esineb suurem melanoidiinide sisaldus. [7]

Melanoidiinide puhul on leitud ka antimikroobseid omadusi erinevate mikroorganismide vastu (vt tabel 1.4). Melanoidiinid inhibeerivad ensüüme, mis on seotud proteiinide lagundamises ning on antioksüdant omadustega. Lahustuvad melanoidiinide fraktsioonid olid palju kõrgema antioksüdant efektiga, võrreldes lahustumatu fraktsiooniga. Kõrge molekulmassiga melanoidiinid andsid rohkem värvust kui madala molekulmassiga melanoidiinid. [7]

MR käigus tekkinud lenduvad ühendid on genotoksiliste efektidega, kui neid tarbida väga kõrgetel kontsentratsioonidel. Melanoidiinide antimikroobilised omadused esinevad mitmesaja mg/L puhul, mis on palju madalam kui nende tavapärase kontsentratsioon heitvetes (peaaegu 2% ehk ligikaudu 20 g/L). Melanoidiinide võivad olla üheks peamiseks allikaks, mis põhjustab antimikroobilisi efekte reovees. [7]

Tabel 1.4 Melanoidiinide antimikroobilised mõjud [7]

Melanoidiini tüüp	Mikroorganism	Miimum inhibeerimise kontsentratsioon (MIC)
Glükoos-glütsiin mudel	<i>Geobacillus stearothermophylus</i>	400 mg/L
Glükoos-histidiin mudel		200 mg/L
Glükoos-alaniin mudel		200 mg/L
Glükoos-lüsiin	<i>S.aureas</i>	100 mg/L
Kohvi melanoidiin – keskmiselt röstitud (2 g/L)		13 g/L
Kohvi melanoidiin	<i>E.coli</i>	10 – 45 g/L
Küpsise melanoidiin	<i>E.coli</i>	7,5 – 50 g/L
Glükoos-asparagiin mudel	<i>Peptidases enzyme</i>	420 mg/L ja 770 mg/L
Kohvi melanoidiin	<i>B.cereus</i>	2,5 g/L
	<i>E.coli</i>	5 g/L
	<i>S.aeruginosa</i>	4 g/L
	<i>Salmonella sp</i>	4,5 g/L

2. MELANOIDIINIDE EEMALDAMINE REOVEEST

2.1. Füüsikalis-keemilised meetodid

Mitmed uuringud on kasutanud füüsikalis-keemilisi meetodeid, et eemaldada melanoidiine. Sellisteks meetoditeks on adsorptsioon, flokulatsioon, osoneerimine, koagulatsioon, ultrafiltratsioon, UV/H₂O₂ oksüdeerimine, elektrokeemilised meetodid ja membraanimeetodid. [2]

Meetodite kasutamisel on vaja keemilisi reagente, mille kulud on kõrged ning mille tagajärjel tekib suures koguses muda. Üheks meetodiks on koagulatsioon, kus kasutatakse raua- ja alumiiniumühendeid. [5]

Antud meetodite seast on kõige populaarsem adsorptsioon, kasutades aktiveeritud sütt, et eemaldada värvi ning kindlaid orgaanilisi saasteaineid. Meetod näeb laialdast kasutust, kuna see on lihtne, efektiivne ning ökonoomne. Adsorptsiooni katsetel mudel melanoidiinide puhul on saavutatud rahuldavad tulemused, kus eemaldamise aste on suurem kui 80%. [2]

Samuti on populaarsust kogunud täiustatud oksüdatsiooni protsess (AOP – ingl *k advanced oxidation process*), kus esinevad hüdroksüül radikaalid. AOP meetodite hulka kuuluvad: konduktiivne-teemant elektrokeemiline oksüdatsioon, fentoni oksüdatsioon, osoneerimine. Reovee puhastamise otstarbeks on AOP uuringuid vähe teostatud. [2]

2.1.1. Koagulatsioon

Koagulatsiooni käigus on melanoidiine sisalduvast reoveest suudetud vähendada värvained kuni 90% ulatuses. Selle hulgas sai märgataval hulgal vähendatud KHT-d (40-61%), lämmastikku (74-76%) ning fosforit (kuni 78%). [5]

Varasemad tulemused, mis on saavutatud Fe³⁺ ja Al³⁺ koagulantidega Salutaguse Pärmitehase reovett töödeldes, on toodud tabelites (vt tabel 2.1 ja tabel 2.2). Tabelitest on võimalik välja lugeda, et Fe ja Al kontsentratsioonide tõstmisel paranevad reovee näitajad. Koagulatsiooni katseid teostati reoveele, mis väljus aeroobsest mahutist. Katsete teostamisel oli KHT kontsentratsioon reoveel ligikaudu 10 korda suurem võrreldes praeguste näitajatega (vt lisa 1). Raua kontsentratsiooniga 200 mg/L ning alumiiniumi kontsentratsiooniga 400 mg/L oli võimalik saavutada katsete teostamise ajal keskkonnanõuetele vastav vesi. Samuti oli visuaalselt näha, kuidas reovee värvus muutus tumepruunist värvusest pastelseks kollaseks. [5]

Tabel 2.1 Rauaga koagulatsiooni tulemused [1]

Toimiv raua kontsentratsioon, mg/L						
	0	50	100	150	200	500
KHT _{tot} , mg/L	2120	1750	1350	1040	830	710
Fenoolid mg/L	288	260	224	178	125	99
P _{tot} , mg/L	21	18,3	15,2	10,2	4,5	2,1
N _{tot} , mg/L	310	245	125	101	78	61
OD ₅₈₀	0,414	0,380	0,331	0,250	0,165	0,067
Muda protsent, % vol*.	-	ND	ND	5,4	15,8	63,4
SVI, ml/g TSS	-	ND	ND	5,4	15,8	63,4
Muda VSS/TSS, %	-	ND	ND	90	88,9	33,5

*proovid võeti peale 30 minutit settimist

ND – ei tuvastatud

Tabel 2.2 Alumiiniumiga koagulatsioon [1]

Toimiv alumiiniumi kontsentratsioon, mg/L						
	0	100	200	400	600	800
KHT _{tot} , mg/L	2120	1910	1690	1270	800	760
Fenoolid mg/L	288	144	82	67	64	59
P _{tot} , mg/L	21	15,7	7,2	4,5	3,4	1,5
N _{tot} , mg/L	310	180	112	74	65	54
OD ₅₈₀	0,414	0,361	0,139	0,112	0,076	0,065
Muda protsent, % vol*.	-	35,5	91,4	93,5	94,4	96,3
SVI, ml/g TSS	-	655	615	545	355	341
Muda VSS/TSS, %	-	42	52,4	56,5	52,2	39,8

*proovid võeti peale 30 minutit settimist

Muda, mis tekkis raua koagulandi kasutamisel 200 mg/L juures oli võrdlemisi suur, kuid alumiiniumi 400 mg/L kasutamise puhul oli muda kogus kahekordne. Muda, kus kasutati raua koagulanti, sisaldas kõrges koguses lenduvat heljumit (90%) võrreldes alumiinium koagulandi puhul (56,5%). Raua puhul oli KHT ja lämmastiku eemaldamine väga efektiivne. [5]

Koaguleerimise tagajärjel oli absorptsioon 580 nm lainepikkusel märgatavalt madalam. Fe³⁺ ja Al³⁺ rakendatud kontsentratsioonil oli positiivne efekt värvi eemaldamisel ning samuti KHT vähendamisel. Melanoidiinid põhjustavad pruuni värvust ning samuti tõstavad KHT-d. [5]

Katsed pilootseadmega

2023 aasta juulikuus toimusid Salutaguse Pärmitehases katsed flotatsiooni pilootseadmega, kus katsetati raua (Fe^{3+}) ning alumiinium koagulantidega (Al^{3+}). Katses kasutati lisaks kahte erinevat polümeeri, et tõsta flokulatsiooni efektiivsust. Katsete käigus saavutati sarnane tulemus, kus reovee tumepruun värvus muutus pastelseks kollaseks (vt lisa 2-3).

Pilootseadmega katsed ei olnud sama detailsed kui varasemad. Katsete käigus teostati väljuvale reoveele KHT, üldfosfori, nitraatide ning üldlämmastiku analüüse (vt tabel 2.3-2.4), kuid ei määratud tekkinud muda kogust, mis on tähtis protsessi parameeter. Samuti on katsetulemusi keeruline analüüsida, kuna flotatsiooniseadme parameetreid määras spetsialist, kes teadis seadme kõige optimaalsemaid parameetrite kombinatsioone. Kuna suuremas osas katsetes on mitu parameetrit muudetud, siis ei ole võimalik määrata kindla parameetri mõju protsessile. Katsete käigus muudetavateks parameetriteks oli vooluhulk (L/h), koagulandi kogus (mL/h) ning polümeeri kogus (L/h).

Lisaks sooritati katseid, kus kasutati koagulandi koguseid vahemikus 200 – 300 mL/h, hoides vooluhulka (95 L/h) ning polümeeri doseerimist konstantsena (2,5 L/h). Sooritatud katsetest on näha selget KHT ja üldfosfori langemist, mida suurem on koagulandi doseeritav kogus. Samuti langes nitraatide ja üldlämmastiku kogus, kuid seda vähesel määral.

Tabel 2.3 Katsed raua koagulandiga

Kuupäev	Katse nr.	KHT, mg/L	P-tot, mg/L	NO ₃ -N, mg/L	N-tot, mg/L	Vooluhulk, L/h	Fe ₂ (SO ₄) ₃ , mL/h	Polümeer, L/h
04.07.2023	0	276	1,83	48,7	62,8	-	-	-
04.07.2023	1	410	1,24	46,9	64,7	330	15,3	3,6
04.07.2023	2	205	1,23	38,4	61,8	430	51,9	2,01
04.07.2023	3	205	1,23	47,3	61,9	370	92,3	2,01
04.07.2023	4	302	0,939	37,7	65,2	60	90	3,7
04.07.2023	5	178	0,317	48,8	71,6	80	117	4,16
04.07.2023	6	311	0,424	50,6	60	85	130	5
04.07.2023	7	315	0,469	36,7	75,5	110	140	5,51
05.07.2023	0	229	1,8	47,1	77,3	-	-	-
05.07.2023	8	179	0,109	48	65,3	80	65	5
05.07.2023	9	229	0,547 5	43,3	83,6	95	75	6
05.07.2023	10	246	0,747 5	43,6	105	95	150	4
05.07.2023	11	236	0,982 5	44,5	76,8	95	80	2
05.07.2023	12	210	0,527 5	34	66,3	95	100	1,5
05.07.2023	13	190	0,17	45,4	72,4	95	85	2,5
05.07.2023	14	-	-	-	98,5	95	95	2,5
11.07.2023	0	293	1,83	32,4	58,9	95	-	-
11.07.2023	1	153	0	30,4	53	95	200	2,5
11.07.2023	2	116	0	29,2	51,3	95	250	2,5
11.07.2023	3	85,8	0	28,2	44,4	95	300	2,5

Tabel 2.4 Katsed alumiinium koagulandiga

Kuupäev	Katse nr.	KHT (mg/L)	P-tot (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	N-tot (mg/L)	Vooluhulk (L/h)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mL/h)	Polümeer (L/h)
06.07.2023	0	382	1,8	42	58,7	-	0	0
06.07.2023	1	215	0,097	40,8	57,1	95	120	2,8
06.07.2023	2	226	0,374	40,7	62,1	95	95	2
06.07.2023	3	214	0,683	41,2	62,3	95	95	2
06.07.2023	4	228	0,788	41,2	54,8	95	140	2,5
06.07.2023	5	233	1,11	39,6	55,6	95	100	2,5
06.07.2023	6	212	0,972	39,4	58,7	95	100	3
06.07.2023	7	227	0,966	29,1	70,1	95	130	4
11.07.2023	0	257	2,09	34,1	64	95	0	0
11.07.2023	1	217	0,344	30,4	52,9	95	200	2,5
11.07.2023	2	165	0	30,6	50,7	95	250	2,5
11.07.2023	3	120	0	28,5	47,9	95	300	2,5

Erinevaid tavapäraseid anorgaanilisi koagulante on katsetatud, et eemaldada värvi ja orgaanilisi ühendeid melanoidiine sisaldavatest reovetest. Raud(III)kloriid on kõige paremaid tulemusi andnud võrreldes teiste koagulantidega nagu alumiiniumkloriid, raudsulfaat ja polüferrisulfaat. Raud(III)kloriidiga on suudetud eemaldada 89% KHT-st ning 98% värvist. Küll aga avastati, et raud(III)kloriidiga kasutamisel, olid tekkivad flokid halvema settimisvõimekusega. Samuti on raud(III)kloriid korrosiivne/väga happeline, mis piirab selle kasutust tööstuslikult. Polüelektrolüüte kasutatakse vee ja reovee töötlemisel koagulatsiooniks ning samuti koagulatsiooni/flokulatsiooni abistamiseks, et tugevdada flokke ja parendada nende settimist. Katioonse polüakrüülamiidi kasutamine parendas flokkide settimist melassi reoveel peale primaarset koaguleerimist raud(III)kloriidiga, anioonsel polüakrüülamiidil oli väike efekt. Polüakrüülamiidide lisamine ei parendanud värvi ja orgaaniliste ühendite eemaldamist reoveest. Uuringute käigus on aga avastatud, et kõrge laengutihedusega polüdüallüüdimetüülammooniumkloriidid (lühendatud polüDADMAC) suudavad melassi reoveest värvaineid ning orgaanilisi ühendeid eemaldada. [8]

Kõige efektiivsema polüDADMAC koagulandi leidmiseks teostati katseid 4 erineva kaubanduslikult kättesaadava polüDADMAC-iga, millel erinesid molekulmassid (100 –

1000 kDa). Madala molekulmassiga polüDADMAC 1,2 g/L doseerimisel suudeti kõige paremini värvi eemaldada (kuni 35 %). Suurematel polümeeri doseerimise kogustel vähenes värvi eemaldamise võimekus. Samuti vähenes värvi eemaldamise võimekus polümeeri molekulmassi suurenemisel. PolüDADMAC-ide tarnija sõnul erinesid polüDADMAC-id üksteisest keskmisest molekulmassi ning aktiivse sisalduse poolest. See tähendab, et polümeeril on rohkem molekule koagulandi massiühiku kohta ning saab mõjutada rohkem kromofoorseid molekule, mis esinevad melassi reovees. [8]

Teostatud on katseid, kus reovett koaguleeriti ainult raud(III)kloriidiga. Kui raud(III)kloriidi doseeriti 5 g/L, siis suudeti värvi eemaldada 28% ning KHT-d 31%. 1,5 g/L koagulandi kasutamisel tõusis reovee värv, kuigi KHT vähenes. 3-7 g/L olid värvi ja KHT eemaldamise kogused sarnased. See võib viidata sellele, et raud(III)kloriidil on madal selektiivsus kromofoorsete orgaaniliste molekulide eemaldamisel melassi reoveest. Samuti oli vee pH 2,7 peale 5 g/L koagulandi kasutust, mis tähendab, et peale sellist töötlust oleks vaja veel pH-d reguleerida enne reovee keskkonda suunamist. [8]

Samuti on eelnev bioloogiline töötlemine tähtis, kui kasutada koagulatsiooni värvainete eemaldamiseks. Melassi reoveest, mis oli eelnevalt anaeroobselt töödeldud, suudeti raud(III)kloriidi 3 g/L doseerimisel eemaldada 94% värvist ning 96% KHT-st. Kui kasutati alumiiniumklorohüdraati (ACH) ja polüDADMACi molekulmassiga ≈ 100 kDa (LT410), siis doseerimise kogused olid vastavalt $0,96\text{g/L}^{-1}/1,2\text{g/L}^{-1}$. Värv suudeti eemaldada 70% ning KHT-d 56%. Peale raud(III)kloriidi kasutamist oli reovee pH 5,1. Peale ACH/LT410 kasutust 6,7. Kuigi anaeroobne töötlemine ei vähendanud reovee värvaine sisaldust, siis madaldas see KHT-d rohkem kui 60%, mis hõlbustas värvainete eemaldamist koaguleerimisega. Koagulatsiooni efektiivsuse tõusu põhjustasid füsiokeemilised muutused orgaanilistes ühendites, peale bioloogilist töötlemist. [8]

Katsete tulemuste analüüsist selgus, et raud(III)kloriid suutis küll eemaldada suuremas koguses melanoidiine reoveest, kuid samal ajal tekkisid reovette uued kõrge molekulmassiga värvi andvad ühendid, milleks on Fe-orgaanilised kompleksid. Anioonsed orgaanilised ühendid nagu melanoidiinid, aminohapped, proteiinid ja suhkrud saavad moodustada stabiilseid komplekse raud katioonidega (Fe^{3+}) happelises keskkonnas. Selline nähtus vähendab värvi eemaldamise efektiivsust ning seda peetakse peamiseks põhjuseks värvi suurenemisel, kui raud(III)kloriidi kasutati 1,5 g/L. Samuti selgus uuringutes, et madala molekulmassiga orgaanilisi ühendeid ei olnud võimalik eemaldada koagulatsiooni protsessi kasutades. [8]

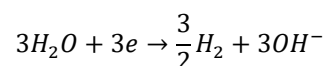
2.1.2. Elektrokeemilised meetodid

Elektrokeemilistes meetodites paigaldatakse alalisvoolu allikas metallist elektrodide vahele, mis on sukeldatud reovette. Elektrivool põhjustab metallektroodide (tavaliselt rauast või alumiiniumist) lahustumise reovette. Lahustunud metallide ionid õiges pH vahemikus saavad moodustada laias vahemikus koaguleerivate omadustega ühendeid ning samuti metallhüdroksiide, mis destabiliseerivad ning koondavad hõljuvad osakesed või sadestavad ja adsorbeerivad lahustunud saasteained. Peamiselt 6 peamist protsessi toimub elektrokeemilist meetodit kasutades: [1]

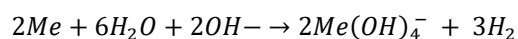
- 1) Migratsioon vastaslaenguga elektrodile, mille tagajärjel toimub koondumine laengu neutralisatsiooni tõttu. [1]
- 2) Katioon või hüdroksüülioon (OH^-) moodustab sademe koos saasteainega. [1]
- 3) Metall katioon mõjutab hüdroksüülioni, et moodustada hüdroksiid, millel on kõrged adsorptsiooni omadused, mille tagajärjel see seob ennast saasteainega (sild koagulatsioon). [1]
- 4) Hüdroksiidid moodustavad võrelaadsed struktuurid, mis liiguvad läbi vee, püüdes saasteaineid (Puhastav koagulatsioon). [1]
- 5) Saasteainete oksüdatsioon vähem toksilisteks ühenditeks. [1]
- 6) Eemaldamine kasutades elektroflotatsiooni või settimist ja adhesiooni mullidele. [1]

Elektrokeemilist meetodit kasutades esinevad järgmised keemilised reaktsioonid:

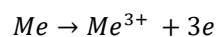
Katoodil vabaneb vesinik:



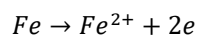
Metallist katoodi (Me) võib keemiliselt rünnata OH^- , eriti kõrgetel pH väärtustel:



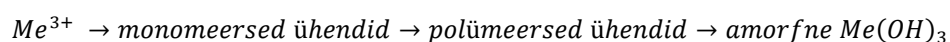
Anoodil on ohverdatav metall (Me), Al või Fe lahustub:



Fe elektroodi puhul toimub anoodiline reaktsioon:



Kokkuvõtlikult tekivad metall hüdroksiidide flokid läbi keerulise mehhanismi, mida võib lihtsustada järgmiselt:



Alumiiniumist elektroodi puhul tekivad monomeersed ühendid; $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ja polümeersed ühendid; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ elektrokeemilise protsessi puhul. [1]

Rauast elektroodi puhul tekivad; $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$. Tekkimise kiirus erinevate ühendite jaoks sõltub keskkonna pH-st ning lahuses esinevatest ioonidest. [1]

pH on tähtis parameeter, mis määrab elektrokeemilise protsessi efektiivsuse. Maksimalne efektiivsus alumiinium elektroodiga oli pH 6,5 juures, kus eemaldati KHT-d 71%, kogu orgaanilist süsinikku (TOC) 53%, hägusust 90%. KHT, TOC ja hägususe eemaldamine oli madalam kui pH oli suurem kui 6,5. pH-d pidi reguleerima protsessi vältel, kuna töötlemise käigus pH suurenes. [1]

Tekkiva alumiiniumi kogus sõltub tugevalt töödeldava lahuse pH-st, kuna kogused, mis mõõdeti aluselise pH juures olid märkimisväärselt suuremad kui kogused, mis saadi happeliste ja neutraalsete pH-de juures. Kui pH-d suurendati üle 6,5, siis hüdroksiidioonide hulk lahuses suurenes. Osa hüdroksiidioonidest oksüdeerisid anoodil. Selline olukord takistab samas proportsioonis alumiiniumioonide tekkimise ning sellepärast vähenes KHT, TOC ja hägususe eemaldamise efektiivsus. Samuti uuriti eemaldamise efektiivsust pH juures, mis oli alla 4 ning rohkem kui 8. Leiti, et kui pH oli madal, siis tulenevalt $\text{Al}(\text{OH})_3$ amfoteersest omadusest tekkisid lahustuvad Al^{3+} katioonid. Kui algne pH oli kõrge, siis tekkisid monomeersed anioonid $\text{Al}(\text{OH})^-$. Sellised lahustuvad ühendid on kasutatud veepuhastuses. Kui algset pH-d hoiti vahemikus 4-9, siis kõik alumiinium katioonid, mis tekkisid anoodil, moodustasid polümeerseid ühendeid $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ning settisid $\text{Al}(\text{OH})_3$, mis põhjustas efektiivsema vee puhastuse. [1]

Raudelektroodiga eemaldati KHT-d 69,5%, TOC-i 48% ja hägusust 53%. Kõige parem eemaldamise efektiivsus esines pH 7 juures. Antud pH-l moodustusid raudkompleksid $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ja $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Nende tekkimine oleneb keskkonna pH-st ning ioonidest, mis esinevad elektrokeemilises protsessis. Alumiiniumiga puhastatud vesi oli väga selge ja stabiilne. Raudelektroodidega puhastatud vesi oli algselt roheka värvusega, edasi muutus kollakaks ning häguseks. Roheline ja kollane värvus tekkisid Fe^{2+} ja Fe^{3+} tõttu. Fe^{2+} oli peamine ioon, mis tekkis raua elektrolüüsil. Sellel on kõrge lahustuvus happelises või neutraalses keskkonnas ning seda saab oksüdeerida kergelt Fe^{3+} -iks lahustunud hapniku poolt, mis esineb vees. Fe^{3+} eksisteerib kollaste peenete osakestena $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -na, mida on keeruline settida. [1]

Elektrivool määrab koagulandi doseerimise kiiruse, mullide tekkimise kiiruse ja suuruse, flokkide kasvu. Vooluhulk mõjutab puhastamise tõhusust ning opereerimise kulu elektrokeemilises protsessis. [1]

Elektrivoolu tiheduse mõju uuriti puhastuse protsessis. Mida suurem oli elektrivoolu tihedus, seda rohkem metalli oksüdeerus, mis põhjustas suurema koguse sadet saasteainete eemaldamiseks. Samuti leiti, et õhumullide tihedus tõusis ning nende suurus vähenes elektrivoolu tiheduse tõstmisel. See põhjustas suuremat ülespoole suunatud voogu ja kiiremat saasteainete eemaldamist muda flotatsiooni puhul. Kui elektrivoolu vähendati, siis samade tulemuste saavutamiseks läks kauem aega. [1]

Ioonide tootmise efektiivsus tõusis anoodil ja katoodil kui elektrivoolu tihedus tõusis. Selle tagajärjel oli suurem flokkide moodustumine lahuses ning KHT ja TOC eemaldamise määr tõusis. Mõistlik on piirata elektrivoolu tiheduse tõstmist, et hoiduda liialdasest hapniku moodustumisest ning soojuse tekkimisest. [1]

Suure elektrivoolu puhul oli metallioonide teke kiirem võrreldes koagulatsiooni protsessiga, mis põhjustas eemaldamise efektiivsuse langust. Samuti, mida suurem oli metallhüdrokxiidi eemaldamine lahusest kasutades flotatsiooni, seda väiksem oli kokkupõrkamise tõenäosus saasteaine ja koagulandi vahel. [1]

Tulemused näitasid, et elektrokeemilist protsessi saaks kasutada pärmitehases KHT, TOC ja hägususe eemaldamiseks. KHT kontsentratsioon on kõige tähtsam, mis peab vastama puhastatud reovee nõuetele. Antud uuringus oli algne KHT 2485 mg/L, mida suudeti vähendada väärtuseni 770 mg/L kasutades raudelektroodi ning 721 mg/L kasutades alumiiniumelektroodi. Selline tulemus tähendas 70 % vähenemist KHT-le. Uuringus järelitati, et elektrokeemilisele protsessile peaks järgnema anaeroobne või aeroobne töötlus, et KHT vastaks normidele. [1]

Elektrokeemiline protsess töötas edukalt pärmitehase reovee puhastamiseks. KHT, TOC ja hägususe eemaldamise efektiivsus sõltusid algsest pH-st, rakendatud elektrivoolu tihedusest ja opereerimise ajast. Parimad opereerimise tingimused saavutati pH 6,5 juures Al elektroodiga ning pH 7 juures Fe elektroodiga. Kõige tõhusam elektrivoolu tihedus oli 70 A/m² ja opereerimise aeg 50 min. Opereerimise parameetrid andsid paremad tulemused Al elektroodiga võrreldes Fe elektroodiga. Fe elektroodi kasutamine oli 3 korda odavam kui Al elektroodi kasutamine. [1]

2.1.3. Adsorptsioon

Pulbrilist aktiivsütt (PAC – ingl k *powdered activated charcoal*) on kasutatud adsorbendina, et töödelda melassi reovett. Katsete käigus uuriti adsorptsiooni efektiivsust kolmele erinevale reovee tüübile: sünteesitud melanoidiinidega reovesi, bioloogiliselt töödeldud reovesi ning bioloogiliselt töötlemata reovesi. [9]

Katsete käigus leiti, et värvi adsorptsioon PAC-ile on kõige efektiivsem kõrgelt happelise pH juures (pH 2). pH 2 juures suudeti värvi eemaldada kuni 91,6% sünteesitud melanoidiini lahuses, 92,3% bioloogiliselt töödeldud reovees ning 86,1% bioloogiliselt töötlemata reovees. pH tõstmine 2 – 10 põhjustab tugevat värvi eemaldamise efektiivsuse langust. [9]

pH tõstmine takistab negatiivse laenguga PAC ja negatiivse laenguga melanoidiini vastastikku mõju. PAC adsorbeerib värvi ka aluselise pH juures, mis näitab, et protsessi mõjutab ka pH-st sõltumatu adsorptsiooni mehhanism. [9]

Jääkvärvi sõltuvust adsorbendi kontsentratsioonist uuriti. Mida suurem oli adsorbendi doseerimine, seda suuremaks läks värvi eemaldamise protsent, kuna adsorptsiooni pind on suurem. Kui PAC doseerimine on 8 g/L, siis see põhjustab rohkem kui 90% värvi eemaldamist kõikidel reovee tüüpidel. Kuigi adsorptsioon on tõhusam kõrgelt happeliste pH väärtuste juures, siis värvi eemaldamine on kõrge ka neutraalsete tingimuste lähedal. [9]

Adsorbendi regenereerimiseks kasutatakse peamiselt termilist töötlust, kus orgaanilised ühendid oksüdeeruvad kõrgendatud temperatuuril. Teiseks meetodiks on keemiline regenereerimine. Uuringud keemilise regenereerimise puhul on näidanud, et sellega on võimalik taastada 20 kuni 90% adsorptsiooni võimekusest. [9]

Erinevaid happelisi, aluselisi lahuseid ning orgaanilisi lahusteid kasutati regeneratsiooniks, kuid nende mõju oli väike. Seetõttu kasutati meetodit, kus pindaktiivsete ainetega regenereeriti aktiveeritud süsi (SECR – ingl k *Surfactant enhanced carbon regeneration*). [9]

Samuti uuriti adsorbendi regenereerimise võimekust. Naatriumoleaati (1000 mg/L) kasutati adsorbendi regenereerimiseks. Tulemused näitasid konstantset desorptsiooni isegi peale 7 tsüklit ($\approx 50\%$). [9]

Peale aktiivsöe on adsorptsiooni katsetatud ka kitiin nanokiududega, kivisöe lendtuhaga, pindaktiivse ainega modifitseeritud tseoliidiga, tuhaplokkidega. Viimatised adsorptsiooni katsed on teostatud grafeenoksiidi nanolehtedega, mis on näidanud kõige paremaid adsorptsiooni tulemusi võrreldes teiste adsorbentidega. [10]

2.1.4. Adsorptsioon/Ultrafiltratsioon

Katsetatud on hübriid tehnoloogiaga, kus kasutatakse aktiivsütt koos ultrafiltratsiooniga. Tehnoloogiaga kombineeritakse värvainete adsorptsiooni aktiivsöe pinnale ning ultrafiltratsiooni, mis eraldab värvainetest puhastatud vee ja kasutatud aktiveeritud söe ühes etapis. Selles protsessis membraan, mis peab kindlustama adsorbendi kinnipidavuse ning regenereermise protsess, mille abil saab kasutatud adsorbendi taastada, peavad olema hoolikalt valitud. Kõige tavalisemad tehnikad kurnatud söe taaskasutamiseks on termilised ja keemilised meetodid. Termilistel meetoditel kasutatakse peamiselt temperatuure üle 300 °C ning keemiliste meetodite puhul kasutatakse vett, naatriumhüdroksiidi lahuseid ja erinevaid alkohole. [11]

Aktiivsöe desorptsioon veega ja etanooliga oli väga madal. Kõige paremaid tulemusi andis 1 mol/L NaOH lahuse kasutamine, millega saavutati 95,04% värvi eemaldus tumeda värvusega ühenditele, kui aktiivsöe kontsentratsiooniks oli 5 g/L. Tulemustest selgus, et värvi andvate ühendite eemaldamise efektiivsus kurnatud aktiivsöest sõltub NaOH lahuse kontsentratsioonist ning aktiivsöe kontsentratsioonist. [11]

Termiline desorptsioon kurnatud aktiivsöele toimus temperatuuridel 450 °C ja 550 °C ajavahemikes 0,5 – 5 h. Katsete käigus täheldati aktiivsöe kadu, mida põhjustas kaltsineerimine, eriti märgatav oli see 550 °C juures. Parimad regenereerimise tulemused saavutati 450 °C juures, kuumutades vähem kui 1 h. Aktiivsöe adsorptsiooni maht peale termilist regenereerimist oli ligikaudu 10 % 5 g/L aktiivsöe puhul. [11]

Võrreldi aktiivsütt ning regenereeritud aktiivsütt keemilise, termilise ja kombineeritud termilise/keemilise töötusega. Sarnased tulemused saavutati regenereeritud aktiivsöega, olenemata töötlemise viisist. See näitab, et termiline meetod ei anna märgatavaid eeliseid aktiivsöe regenereerimisel, mis võib olla põhjustatud aktiivsöe madalast oksüdeerumisest, mis mõjutab aktiivsöe pinna aktiivsust ning poorsust. [11]

Pidevateks katseteks valiti keemiline regenereerimise meetod 1 mol/L NaOH lahusega, millega regenereeriti kontsentratsiooniga 10 g/L kurnatud aktiivsütt. Kui analüüsiti regenereeritud aktiivsöe regenereerimise võimekust, siis leiti, et mida suurem oli algne adsorptsiooniks kasutatava aktiivsöe kontsentratsioon, seda rohkem säilis regenereeritud aktiivsöe adsorptsiooni võime (1 g/L juures 33%, 5 g/L juures 11% kadu). Sellised tulemused kinnitavad, et aktiveeritud söe regenereerimine sõltub algsest aktiivsöe kontsentratsioonist, mitte regenereeritava söe kogusest. Aktiivsöe värvi eemaldamise võimekuse langus näitab, et desorptsioon ei ole täielik ning antud regenereerimise meetod võib põhjustada aktiivsete tsentrite inaktivatsiooni adsorbendi osakestel. [11]

pH on üks peamistest teguritest, mis mõjutab aktiveeritud söe adsorptsiooni mahtu. pH mõjutab aktiveeritud söe laengut ning ionisatsiooni tasakaalu paljude lahustunud orgaaniliste ühendite jaoks, mis esinevad melassis. Katsetest selgus, et kõige efektiivsem aktiveeritud söe kogus on üle 3 g/L pH 3 juures. [11]

Katsetusi teostati ka puhtalt ultrafiltratsiooni kasutades, ilma aktiivsöeta. Tulemused näitasid, et siseneval ja väljuval melassil oli sama värvus. See tähendab, et värvi andvate ühendite eemaldamine toimus ainult tänu aktiivsöe adsorptsioonile, membraanil puudus värvainete kinnipidamise võimekus. [11]

Melassist oli võimalik eemaldada 96,5% värvainest, kasutades aktiivsöe/ultrafiltratsiooni protsessi, kus aktiivsöe kontsentratsiooniks oli 5 g/L. Kui teostati teist etappi värvainete eemaldamiseks regenerereeritud aktiivsöega, siis oli värvainete eemaldamine määr 91,7%. [11]

Lahjendatud peedi melassist suudeti aktiivsöega eemaldada rohkem kui 97% värvist, peale 3 tundi. pH 3 juures. Aktiivsöe kontsentratsioon oli 5 g/L, kasutati 100 kDa TiO₂ torukujulist keraamilist membraani, transmembraanne rõhk (TMP – ingl k *transmembrane pressure*) oli 100 kPa ja sisendi vooluhulk oli 4,24 L/h. Hea aktiivsöe regeneratsioon saavutati, kus värvi eemaldamise maht oli madalam kui 10 % kolme järjestikuse ultrafiltratsiooni käigus. Ei olnud vaja seadmeid lahti võtta ega teostada membraani puhastustsükleid. Aktiveeritud söe võrdlemisel teiste adsorbentidega võib öelda, et sellel on hea regeneratsiooni võime NaOH lahustega ning aktiivsöe/ultrafiltratsiooni protsessi on mõistlik kasutada, arvestades tehnilist, ökonoomset ja keskkonnalist vaatepunkti. [11]

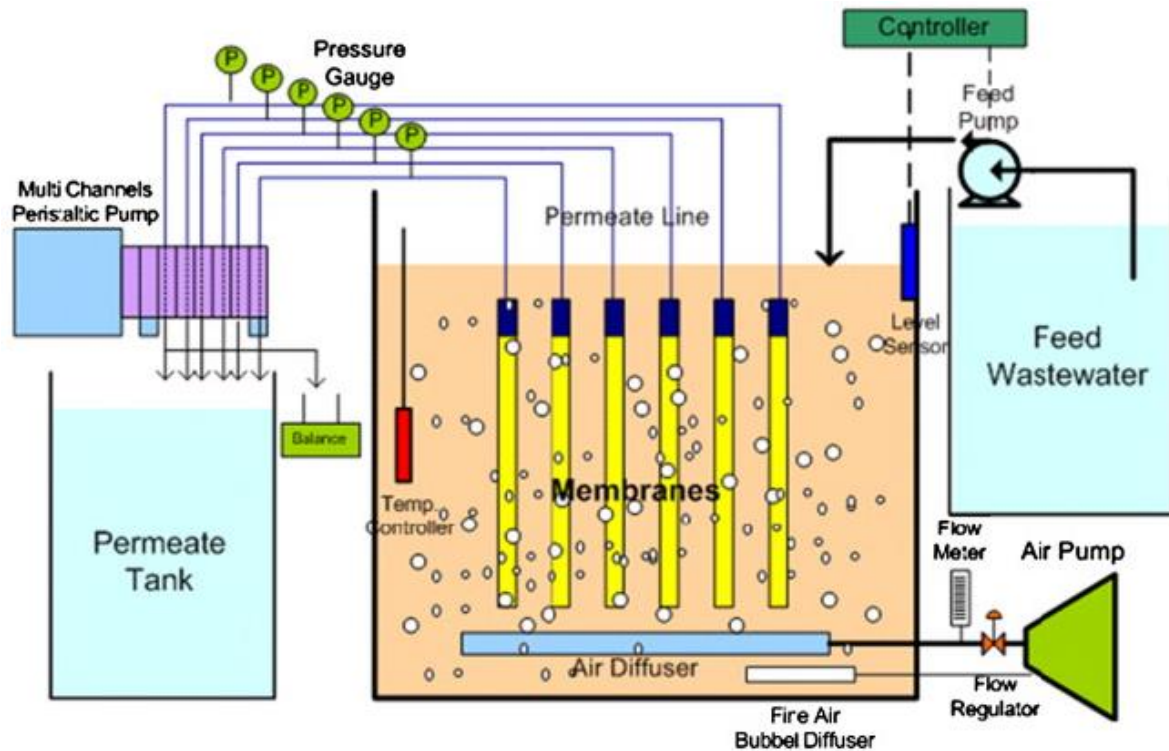
2.1.5. Membraan bioreaktor

Katseid on teostatud membraan bioreaktoritega (MBR – ingl k *membrane bioreactor*), mis sisaldavad laboris valmistatud membraan mooduleid. Katseid teostati MBR-iga perioodilises ning pidevas režiimis. Katsed näitasid, et rohkem kui 80% KHT, 90% kogu lämmastikku ning 30% värvi suudeti eemaldada. Leiti, et membraani pooride suurusel on mõju transmembraanse rõhu tõusmisele. [12]

Katsetes kasutati labori skaala aeroobset MBR-i (vt joonis 2.1), millega töödeldi sünteetilist lahjendatud melassi sisaldavat reovett, et leida MBR efektiivsus. [12]

MBR, mida kasutati, sisaldas kuut tasapinnalist membraani moodulit, mis olid bioreaktoris paigaldatud vertikaalselt. Filtratsiooni teostati fikseeritud vooluhulgal, kasutades mitme kanaliga peristaltistilist pumpa, et segamine oleks täiuslikum. Samuti oli

filtrerimise tsükkel, mida juhiti läbi taimeriga, mille kohaselt toimus 8 minutiline läbilaskmis- ning 2 minutiline lõõgastussükkel ilma tagasiloputuseta. Membraan moodulite alla paigaldati düüsid, et toimuks jaotatud õhuvool. Süsteemis sisaldas veel toitepump, mida juhtis nivoo kontroll, et süsteemi siseneks stabiilne biomassi kogus. Lisati veel õhuhajuti, mis toodaks väiksemaid mulle, et toimuks efektiivne hapniku ülekandmine, mis hoiab lahustunud hapniku taseme aktsepteeritavas vahemikus. [12]



Joonis 2.1 MBR süsteem [12]

Katsete teostamisel oli pH vahemikus 8,1 – 8,8, temperatuur 17,4 – 22,8 °C, lahustunud hapnik 6,4 – 8,5 mg/L. Kui alustati MBR-i opereerimist pideva režiimiga, siis heljumi algne kontsentratsioon oli 8 g/L. See kontsentratsioon tõusis 11 – 12 g/L peale 20 päeva ning järgnevatel päevadel jäi stabiilseks (päevad 20 – 38), mis näitas madalat biomassi teket MBR-is. [12]

MBR-ist väljuva vee kvaliteeti analüüsiti perioodiliselt. Analüüsid jaotatakse kolme ajaperioodi: päevad 0-23, 24-30 ja 31-38. Tulemused näitavad, et keskmine KHT eemaldamise määr oli 80 ja 85% vahel. Tavapäraselt on MBR kasutamisel KHT eemaldamine väga kõrge (>99%). Madal KHT eemaldamine oli tõenäoliselt põhjustatud kõrgest sisendi KHT kontsentratsioonist ning raskesti biolagunevate ühendite esinemisest sisenevas reovees. Peaaegu täielik heljumi eemaldamine saavutati MBR süsteemi kasutamisel. Membraanide pinnale tekkiv settekiht mõjutas heljumi kinnipidavust, moodustades dünaamilise membraani. Selline aktiivne kiht tekib membraani pinnale kui lahuses esinevad ühendid settivad membraani pinnale. [12]

Transmembraanset rõhku mõjutas peamiselt läbivooluhulk. Katsetes kasutati kolme erinevat membraani tüüpi, millel erinesid pooride suurused. Membraane võrreldi omavahel TMP tõusmisest. TMP on rõhk, mis on vajalik, et vesi liiguks läbi membraani. Membraanid, mida kasutati, olid polüsulfoonist (PSF) (vt tabel 2.5) [12]

Tabel 2.5 Tasapinnaliste membraanide omadused [12]

PSF kontsentratsioon valamise lahuses (%)	Pooride suurus, μm	Paksus, μm	Puhta vee läbilaskvus, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$	Kriitiline vool, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
8 (PSF-8)	2,0	86	565±78	42
12 (PSF-12)	0,8	85	166±34	24
16 (PSF- 16)	0,1	100	43±16	8

Peale esimest filtratsiooni tsüklit oli selge, et isegi peale puhastamist esines suurenenud TMP PSF-16 ja PSF-12 membraanide jaoks. Nagu tabelis 4.1 on näha, siis PSF-16 membraanidel on kõige väiksemad poorid ning kõige väiksem vee läbilaskvus. Kiire TMP tõus oli põhjustatud PSF-16 puhul kõrge takistuse ja kõrge opereerimise läbivooluga, võrreldes kriitilise läbivooluga. [12]

Kõige suurem TMP suurenemine oli PSF-16 membraanil (380 – 800 mbar), millele järgnes PSF-12 (150-600 mbar) ja PSF-8 (0-10 mbar). Pikemaajalistest vaatlustest selgus, et iga membraani paar põhjustas erineva TMP mustrit. Kohene ja eksponentsiaalne TMP tõus oli nähtav PSF-16 membraani puhul: algsest 380 mbar-ist tõusis 800 mbar-ini 3 päeva jooksul. Kohesest tõusust oli näha PSF-16 membraanil peale igat füüsilist puhastamist, millele järgnes peaaegu konstantne TMP kuni järgmise puhastamiseni. TMP kiire tõus oli tõenäoliselt põhjustatud sellest, et rakendatud läbivool oli lähedal kriitilisele läbivoolule antud membraani puhul. Sellest tulenevalt kui filtratsioon algas, siis kohene pooride ummistus viib läbivoolu taseme võrdseks või kõrgemaks kui kriitiline läbivoolu väärtus (sama vool peab läbima sama numbrilise kitsamaid poore), mis toob drastilise muutuse opereerimise rõhule. [12]

PSF-12 membraanide puhul TMP tõusis kahel etapil. Esimene aeglane tõus toimus 5 päeva jooksul kuni TMP järsult tõusis peale lühikest opereerimise perioodi. Aeglase TMP tõusu puhul toimusid erinevad nähtused nagu pooride ummistumine, biopolümeeri teke, bakterite kinnitumine, biokile moodustumine. Filtreerimise käigus membraanide efektiivne filtreerimise pind vähenes pooride ummistumise tõttu, ummistumine oli pöördumatu. Selline olukord põhjustas lokaalset voolu tõusu ummistunud pooridel. Ühel hetkel jõuab vool kriitilise väärtuseni, mis põhjustab TMP kõrget tõusu. TMP tõusu

karakteriseeritakse kõrge hüdraulilise takistusega, mida põhjustas heljumi settimine membraanide pinnale. [12]

Sellist seletust toetab visuaalne vaatlus saastekihile, mis on tekkinud membraani pinnale. Leiti, et saastekiht on membraani peal ebaühtlaselt jaotunud. Saastekiht oli kompaktne ning blokeeris kaetud pinna täielikult, mis vähendas filtratsiooni pinda. Saastekihi tekkimist ebaühtlaselt on raske vältida, kuna keeruline on tervele membraanile avaldada võrdset voolu labori skaalal ehitatud seadmele. Saaste tekkimine esines kõikidel membraanidel, olenemata pooride suurusest. Suuremate pooride puhul esines saastekihti vähem ning see ei olnud nii kompaktne. [12]

Üllatavalt suur heljumi eemaldamise aste esines PSF-8 membraanide puhul. Terve opereerimise ajal esines väike TMP tõus (10 mbar) membraanidel. Madal TMP tõus on põhjustatud sellest, et kasutatud vooluhulk oli väga madal võrreldes kriitilise vooluhulgaga. Filtratsiooni aeg oli liiga lühike, et tekiks märkimisväärne kogus saasteainet membraanide pinnale, mis tõstaks TMP-d. PSF-8 membraanidega on opereeritud kuni 550 h, mille tulemusena on TMP tõus olnud väga aeglane. Tulemused näitavad, et membraanide poori suuruse ning opereerimisel kasutatava vooluhulga valik mõjutavad märkimisväärselt hüdraulilist jõudlust ja TMP profiili. TMP profiil sõltub tugevalt kasutatud vooluhulga ning kriitilise vooluhulga relatiivsest suhtest. Üldiselt öeldes vajab väikeste pooride suurusega membraanid kõrgemat pumpamise energiat. Samas on vaja membraani valimisel arvestada, et membraani valik otsustab puhastatud vee kvaliteedi. [12]

Katsete tulemused näitasid, et membraanid suutsid kinni pidada heljumi ja biomassi, kuid lisaks sellele veel lahustunud ühendid, mis oli nähtav värvi kinnipidamisest. Lahustunud aine kinnipidamiste võimet võiks omistada tekkinud dünaamilisele kihile, mis tekkis setete või biomassi tõttu, käitudes sekundaarse filtrina. [12]

Analüüsi sisestatud vee ning väljuva vee värvi intensiivsust. Märkimisväärsed erinevused väljuva vee värvi intensiivsuses lähevad kokku KHT kinnipidavuse mustriaga. See näitab, et kinnipeetud lahustunud ühendid (vähemalt osaliselt) pärinevad mittelagunenud värvi andvatest ühenditest. Värvu andvad ühendid melassis on molekulmassidega vahemikus 5 – 40 kDa. Kui võrreldi nominaalset poori suurust membraanidel, siis ühendid on pooridest väiksemad. See tõestab dünaamilise kihi teket, mis võimaldab membraanil kinnipidada kõrge molekulmassiga ühendeid. Väljuva vee värvuse intensiivsus erines olenevalt membraanide pooride suurusest. See näitab, et värviliste ühendite akumulatsioon esines. Tulemused vihjavad sellele, et värvilised ühendid ei biolagunenud, kuid akumulerusid ning sattusid väljuva vee voogu, eriti suuremate pooridega membraanide puhul. [12]

2.1.6. Osoneerimine

Osooni kasutatakse mitmes riigis joogivee töötlemiseks. Sellega on võimalik lagundada paljusid erinevaid orgaanilisi saasteaineid. Reovee osoneerimise efektiivsus KHT vähendamiseks peale bioloogilist töötlemist on 30 kuni 49% (vt tabel 2.6).

Tabel 2.6 Osoneerimise tulemused bioloogiliselt töödeldud reoveele [5]

Kats e	Reovee parameetrid enne osoneerimist			Tarbitud osoon dn/ Δ KHT, mgO ₃ /mgKH T	Osoneerimis e efektiivsus Δ KHT, %	Reovee parameetrid peale osoneerimist		
	KHT _{tot} , mg/L	BHT, mg/ L	BHT/KH T			KHT _{tot} , mg/L	BHT, mg/ L	BHT/KH T
1	2055	161	0,08	2,45	30	1460	317	0,22
2	2120	579	0,27	2,47	31	1470	381	0,26
3	1480	204	0,14	2,2	34	970	310	0,32
4	1860	308	0,17	1,2	49	940	297	0,32
5	1940	147	0,08	1,6	30	1430	250	0,17

Osoneerimise efektiivsus oleneb reovee koostisest ning eelnevast bioloogilisest töötlustest. BHT ning biolagunemine (BHT/KHT) tõusis osoneerimise käigus. Osoneerimine suutis eemaldada reovee värvainet ning lõhna. Algselt oli reovesi pruunikas, selge lõhnaga. Peale osoneerimist oli reovesi peaaegu läbipaistev ning värvitu, ilma kindla lõhnata. [5]

Tulemused näitavad, et osoneerimist saab kasutada pärmitehase reovee töötlemiseks, et vähendada värvi, lõhna ja orgaaniliste ühendite kontsentratsiooni. Kuna reovee biolagunevus tõusis osoneerimise käigus, siis on võimalik osoneerimist teostada kombineerituna anaeroobse ja aeroobse biooksidatsiooniga. Kombineeritud protsessis on osoneerimise eesmärgiks võimendada biolagundatavust ning samuti eemaldada värvi ning lõhna. Arvestades, et osoneerimine on kallid tehnoloogia, siis osoneerimise kombineerimine teiste protsessidega tundub ökonoomilisem kui osoneerimise protsessi eraldi teostada. [5]

Osoneerimise madalat KHT eemaldamist võib selgitada sellega, et osoon oksüdeerib küllastumata sidemeid, mille käigus tekivad osaliselt oksüdeerunud ühendid, mis madaldavad reovee värvumist. Küll aga osoneerimine toodab samuti orgaanilisi ühendeid, mis tõstavad KHT-d ning harva saavutatakse täielik orgaaniliste ühendite mineralisatsioon, kus saadusteks on süsinikdioksiid ning vesi. [5]

2.1.7. UV/H₂O₂ oksüdeerimine

Teostatud on uuring, kus teostatakse UV/H₂O₂ oksüdeerimist melanoidiinidel ning uuritakse saadud produktide aeroobset biolagunevust. [13]

Kuna melanoidiinid on laenguga, siis nende eemaldamine adsorptsiooni ja koagulatsiooniga on võimalik, kuid sellised töötlemise viisid ei lagunda melanoidiine, kandes melanoidiinid ühest faasist teise. [13]

UV/H₂O₂ oksüdeerimist on hästi dokumenteeritud värvi eemaldamisel melanoidiine sisaldavatest vetest. Oksüdeerimise käigus tekivad väiksema molekulmassiga süsiniku- ja lämmastikuühendid koos ammoniaagiga. [13]

Täiustatud oksüdatsioonitöötamise kasutamine melanoidiinide peal toodab väiksemaid molekulmassiga orgaanilisi ühendeid. Selline töötus parendab reovees sisalduvate ühendite biolagunevust. [13]

UV/H₂O₂ reaktorit kasutades saadi tulemused, kus >10 kDa molekulmassiga ühendite (melanoidiinide) sisaldus vähenes ning <1 kDa molekulmassiga ühendite sisaldus tõusis. >10 kDa molekulmassiga fraktsioonil oli lahustunud orgaanilise lämmastiku (DON) ja lahustunud orgaanilise süsiniku (DOC) eemaldamine kõige tõhusam esimese 4 h jooksul, kasutades hüdroksüül radikaali oksüdatsiooni, mille tulemusel eemaldati peaaegu kogu värv. Kogu süsiniku analüüsimine näitas, et suur osa DOC-ist oli mineraliseeritud esimese 4 h oksüdeerimise käigus. <1 kDa molekulmassiga fraktsiooni DOC tõusis esimese 2 h hüdroksüülradikaali oksüdatsiooni käigus, kuid peale seda hakkas madalduma. See näitas, et >10 kDa molekulmassiga orgaanilised ühendid osaliselt mineraliseerusid ning osaliselt tekkisid väiksema molekulmassiga orgaanilised ühendid. Samuti oli mineralisatsioon väiksema molekulmassiga ühendite puhul aeglane, kuid kestis terve protsessi käigus. [13]

DON vähenes suurel hulgal >10 kDa molekulmassiga fraktsiooni puhul, esimese 4 h jooksul hüdroksüül radikaalidega oksüdeerumisel, mis tõi suure ammoniaagi koguse tekkimise. Mineralisatsioon NO_x-ks ei olnud nähtav sellel ajal. Ammoniaagi teket peetakse peamiseks lämmastiku sisaldavaks produktiks hüdroksüül täiustatud oksüdatsioonitöötamise kasutamisel väikeste aminoühendite puhul. Sellised tulemused kinnitavad, et ammoniaak on peamine lõppprodukt melanoidiinide hüdroksüül radikaal oksüdeerimise protsessi kasutades. [13]

Aeglane üldlämmastiku vähenemine ja väikeses kontsentratsioonis NO_x tekkimine oli märgatav pikema hüdroksüül radikaali oksüdeerimise perioodil. Aeglane üldlämmastiku madaldumine oli tõenäoliselt põhjustatud ammoniaagi lendumisest keskkonda, segamise tagajärjel. NO_x-ide tekkel vähenes <1 kDa molekulmassiga fraktsioon. Madala

kontsentratsiooniga tekkinud NO_x-id tekkisid tõenäoliselt väikese molekulmassiga amiidide vaheühenditest peale pikaajalist hüdroksüül oksüdeerimist. [13]

Melanoidiinide molekulid olid peaaegu täielikult lagundatud kasutades hüdroksüül radikaale. Anorgaaniline süsinik, ammoniaak ja väikesed molekulmassiga lämmastiku sisaldavad orgaanilised ühendid olid peamised kõrvalproduktid. Väikesed orgaanilised ühendid, mis tekkisid, lagunesid väga aeglaselt hüdroksüül radikaali kasutades. [13]

DON, DOC ja värvuse eemaldamisel oli näha, et värvi eemaldamise määr ei olnud vastavuses DON ja DOC eemaldamisele. Suure värvuse eemaldamise puhul oli DON ja DOC madaldumine väike. Kui eraldi vaadeldi >10 kDa fraktsiooni, siis DON, DOC olid värvuse eemaldamise tasemele proportsionaalsed. [13]

Eelnevalt on välja toodud, et melanoidiinide värvus on tõenäoliselt põhjustatud süsinik-süsinik kaksiksidemete tõttu, mida vähendati suurel määral peale 240 minutit oksüdeerimist. Kaksiksidemete eemaldamine oli proportsionaalne värvuse eemaldamisele. Tulemused näitasid, et melanoidiinide värvuse eemaldamine sõltub kaksiksidemete katkemisest. [13]

Uuringute käigus leiti, et vaheühendid tekivad melanoidiinide lagundamisel. Melanoidiini sisaldav lahus jagati nelja erineva molekulmassiga fraktsiooni: >10, 5-10, 1-5,1 <kDa. Tulemused näitasid, et väiksemate fraktsioonide molekulmassid tõusid, kui >10 kDa fraktsiooni oksüdeeriti. Järeldati, et hüdroksüül radikaalid lõhkusid melanoidiini süsinikuahelat juhuslikes punktides, et toota erineva molekulmassiga ühendeid. Varem on juba täheldatud, et hüdroksüül radikaal ei ole selektiivne ning võib lõhkuda sidemeid erinevates punktides süsinikuahelas või lämmastikul aminoühendite puhul. [13]

Samuti teostati ka bioloogilist töötlust melanoidiinide lahustele enne ja pärast oksüdeerimist. Enne oksüdeerimist biolagundamine ei muutnud värvust võrreldes algse kontsentratsiooniga. See kinnitab, et melanoidiinide poolt põhjustatud värvus on vastupidav bioloogilistele protsessidele. Samuti leiti, et kaksiksidemed, mis esinesid melanoidiinides, ei olnud mõjutatud. [13]

Kui melanoidiini lahus ei olnud eelnevalt oksüdeeritud, siis suudeti bioloogiliste protsessidega eemaldada orgaanilisi ühendeid (DON 35% ja DOC 16%). Kui hüdroksüül radikaali oksüdeerimist kasutati, siis DOC ja DON vähenesid, mida kauem oksüdeerimist teostati. Erand tekkis 2 ja 4 h oksüdeerimise vahel, kus biolagundatavate ühendite kogus vähenes. Sellel perioodil oksüdeerusid <1 kDa molekulmassiga ühendid. <1 kDa molekulmassiga ühendid ei oksüdeerunud enam bioloogiliste protsesside tõttu, kuna ühendid olid juba keemiliselt oksüdeeritud. [13]

Kui >10 kDa fraktsiooni ühenditega teostati bioloogilist töötlust ilma oksüdeerimiseta, siis vähenes DOC 31% ja DON 33%. Ühendid, mis lagundati ei olnud aga melanoidiinid,

kuna lahuse värvile ei olnud mõju. Täiustatud oksüdatsioonitöötlus suudab antud ühendid eemaldada, kuna oksüdeerimise kasutamisel suudeti eemaldada sarnane kogus või rohkem DON-i ja DOC-i, mis oli biolagundatav 10 > kDa fraktsioonis. [13]

Keemiline oksüdeerimine melanoidiine sisaldavas lahuses vähendas DON-i ja DOC-i >10 kDa molekulmassiga fraktsioonis, mida pikem oli oksüdeerimise aeg. Orgaanilised ühendid, mis ei mineraliseerunud, nende arvelt tõusis <1 kDa molekulmassiga DON, ammoniaak ja <1 kDa molekulmassiga DOC. Oksüdeerimisele järgnev bioloogiline töötlus nitriifitseeris peaaegu kogu ammoniaagi. DOC ja DON <1 kDa fraktsioonis oli peaaegu täielikult biolagundatud, olenemata eelnevast oksüdeerimise ajast. Pidev jääk <1 kDa DON ja DOC jääb vette, mis näitab, et väike kogus ei ole bioloogiliselt ega keemiliselt lagundatav antud meetoditega. [13]

Kui kasutada eraldi hüdroksüül täiustatud oksüdatsioonitöötlust või bioloogilist lagundamist, siis on antud meetoditel limiteeritud võimekus mineraliseerida DON-i ja DOC-i, mis kaasneb melanoidiinidega. Ilma keemilise oksüdeerimiseta, suudeti bioloogilise töötlemisega eemaldada DOC-i 16% ja DON-i 35%. Kui kasutati eeltöötlusena keemilist oksüdeerimist (kuni 4 h), siis bioloogiline lagundamine tõusis kuni 30% ja 57%-ni. [13]

Kui kombineeriti 4 h keemilist ja 168 h bioloogilist oksüdeerimist, siis DOC-i suudeti vähendada 82% ja DON-i 86%. Samuti katsetati puhtalt pikendatud keemilist oksüdeerimist (72 h), mille tulemusena eemaldati DOC 92% ja DON 48%. See näitas, et süsinik sai peaaegu täielikult mineraliseeritud kasutades keemilist või keemilist/bioloogilist oksüdeerimist. Kombineeritud keemilisel/bioloogilisel töötlemisel on aga eelis, kuna see suudab eemaldada rohkem orgaanilist lämmastikku võrreldes puhtalt keemilise oksüdatsiooni puhul. [13]

DOC, mis on seotud väikese molekulmassiga (<1 kDa) orgaaniliste ühenditega, mis tekkisid melanoidiinide lagundamisel hüdroksüül radikaalidega oksüdeerimise käigus, said aeglaselt mineraliseeritud pikema oksüdeerimise perioodi jooksul. Küll aga väiksema molekulmassiga DON jäi üldiselt muutumatuks. [13]

Väikese molekulmassiga ühendid, mis on peamiseks produktiks melanoidiinide hüdroksüül radikaal oksüdatsioonis, olid hästi biolagundatavad, eemaldades peaaegu kogu DON ja DOC antud fraktsioonis. [13]

Jääk melanoidiin ühendid (>10 kDa molekulmassiga ühendid), mis ei olnud lagundatud väiksemateks molekulmassiga ühenditeks hüdroksüül radikaali poolt, ei olnud biolagundatavad. [13]

2.2. Bioloogilised meetodid

Olenevalt melanoidiinide eemaldamise meetodist on maksumused erinevad. Maksumus oleneb vajalikest etappidest ning reovee omadusest. Füüsikalised ja/või keemilised meetodid ei ole sobilikud täismahulise töötlemise jaoks. Uuritud on maailmas kasutatud tehnoloogiaid melanoidiinide eemaldamiseks ning on jõutud järeldusele, et tõhus kuluefektiivne töötlus sisaldaks füüsikalise-keemilise töötlemise järel bioloogilist töötlust. Mikroobiline töötlemine on üldiselt hea valik, mis on keskkonnasõbralik ning majanduslikult säästlikum võrreldes füüsikalise-keemilise lähenemisega. Märkimisväärne hulk baktereid ja seeni on näidanud suurepärasest võimekusest melanoidiinide eemaldamiseks reoveest. Seente eeliseks vastupidavate saasteainete eemaldamisel on nende robustsus ning kõrge tolerantsus toksiinidele. Seente puuduseks on aga nende suur vajadus toitainetele ning lahjendamise vajadus. Mikroobide kasutamisel on täheldatud kahekordset mehhanismi, kus mõned mikroobid adsorbeerivad värvi ning teised lagundavad melanoidiini bioloogiliselt (mõned on võimelised teostama mõlemat). Peab aga välja tooma, et melanoidiinide lagundamist ei ole detailselt uuritud ning reaktsioonimehhanismid on suures osas uurimata. Ohutuse poolest on väga tähtis teada reaktsioonimehhanisme, kuna melassi reovetes on toksilisus tõusnud peale bioloogilist töötlemist. [2]

Samuti on bioloogilisel lähenemisel probleemiks melanoidiinide antioksidant omadused ning nende mürgisus reovee puhastuses esinevatele mikroorganismidele. Leitud on baktereid, mis on võimelised melanoidiini lagundama, kuid reaalsuses on neid raske stabiilselt tööle panna. Samuti peab arvestama teiste konkureerivate mikroorganismidega. [5]

Tähtis on teada, et rakuvälised ensüümid nagu mangaanperoksüdaas ja ligniin peroksüdaas mängivad tähtsat rolli melanoidiinide eemaldamisel bakterite ja seentega. Ensümaatilist töötlemist arvestatakse paljutöötava meetodina melanoidiinide eemaldamiseks. Kindlasti peaks otsima uusi mikroobide liike või moodustada segatud mikroobide kontsortiumi, mis edendaks praktilist kasutust reoveepuhastuses. [2]

Mikroobiline värvi eemaldamine on keskkonnasõbralik ja konkurentsivõimelise hinnaga alternatiiv keemilise lagundamise protsessiga võrreldes. Mitut liiki mikroorganismid nagu seened (*Penicillium decumbens*, *Aspergillus sp.*, *Aspergillus niger*, *Flavodon flavus*), valgemädanik seened (*Phanerochaete sp.*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Coriolus sp.*), pärm (*Citeromyces sp.*) ja bakterid (*Bacillus sp.*, *Pseudomonas sp.*, *atsetogeensed bakterid*) on võimelised eemaldama melanoidiini. [14]

On palju uuringuid, mis näitavad, et valgemädanik seened on väga efektiivsed melanoidiinide eemaldamisel melassi reoveest. Suuremahulise implementeerimise puhul

ei ole aga leitud reaktori süsteemi, mis oleks võimeline toime tulema seente aeglase lagundamise võimega, rakuväliste ensüümide ja vajalike vaheühendite kadumisega heitvette. [14]

Värvi eemaldamine bakteritega on samuti uuritud sellistel tüvedel nagu *Bacillus sp.*, *Pseudomonas sp.*, atsetogeensed bakterid. Selliste tüvede kasutamine melanoidiinide eemaldamiseks reoveest ei ole sobilik, kuna protsessi on raske hoida stabiilsena, mille tõttu bakterid ei eemalda melanoidiinide aktiivselt. Seda mõjutavad bakteri kultuuri seisukord, toitainelisandid ning bakterite kasv. [14]

Puhtaid bakteri ning seene kultuure on uuritud, et arendada välja bioprotsess melanoidiinide värvi madaldamiseks melassi heitvees. Seene võimekus värvi eemaldamiseks on limiteeritud tulenevalt pikast kasvutsüklist ning keskpärasest värvi eemaldamise kiirusest. Baktereid kasutades on värvi eemaldamine tavaliselt kiirem, kuid üldiselt on vaja segakogukonde, et melanoidiine töödelda läbi kombineeritud metaboolse režiimi. *Bacillus spp.* Segakogukond näitas kahe kuni neljakordset värvi eemaldamise võimekust võrreldes individuaalse *Bacillus* isolaadi kasutamisel. Samuti toimus katse, kus reoveel eemaldati 69 % värvust kasutades mulla proove inokulandina isoleeritud mikroorganismide asemel. [14]

Võib järeldada, et bakterite konsortsium on parem melassi reovee töötlemiseks võrreldes seentega. [14]

2.2.1. Bakteritega töötlemine

Aeroobsete tingimuste all on suudetud melassi reovee värvust madaldada kuni 35,5% 20 päeva jooksul 55 °C juures. Samuti on isoleeritud bakterite tüved heitveest, mida kohandati melassi reoveega, suurendades pidevalt reovee kontsentratsiooni. Sellised tüved olid võimelised eemaldama 80 % KHT-st 4-5 päeva jooksul ilma aereerimiseta. Peale töötlemist olid peamisteks saadusteks biomass, süsinikdioksiid ja lenduvad happed. 2001 aastal eraldati *Pseudomonas fluorescens* reaktori vedelikust ning leiti, et sellised bakteri tüved suudavad eemaldada melanoidiinide reovee värvust kuni 76%, isegi 90% steriilsetel tingimustel. Värvi eemaldamise võimekuse erinevus võib tuleneda melanoidiinide stabiilsuse sõltuvusest pH-st ja temperatuurist. Kõrgematel temperatuuridel, sterilisatsiooni käigus, melanoidiini pigmendid lagunevad madala molekulmassiga ühenditeks. Anaeroobse töötlemise käigus tõuseb reovee pH 4,5-st kuni 8,5-ni ning väljuvat heitvett kutsutakse järel metaniseeritud destilleerimisjäägiks (PMDE – ingl k Post methanated distillery effluent). Paljud teadlased on eraldanud erinevaid aeroobseid ja anaeroobseid bakterite tüvesid ning uurinud PMDE lagunemist ning värvi

eemaldamist. Selleks on jälgitud absorptsiooni madaldumist 475 nm juures, bakteriaalset kasvu 620 nm juures. Biomassi tõusu ja värvi intensiivsuse madaldumist on uuritud mitme inimese poolt, kasutades isoleeritud aeroobseid ja anaeroobseid tüvesid. Kaltsiumalginaadiga immobiliseeritud bakterid *Lactobacillus hilgardi* kasutamisel suudeti 40% värvi intensiivsust madaldada. Selleks on vajalik pidev väikese koguse hapniku doseerimine limiteeritud aereerimisega, et värvi intensiivsus madalduks. Mõned teadlased teostasid melanoidiinide värvi eemaldust kasutades immobiliseeritud terveid rakke. Melassi värvi eemaldati kasutades immobiliseeritud *Pseudomonas fluorescense* rakke poorsel rakukandjal, mille tulemusena saavutati 76% värvi eemaldamist 24 tunni jooksul 30 °C juures. 2002 aastal isoleeriti 3 bakteriaalset tüve aktiivmudast, milleks olid *B. megaterium*, *B. cereus* ja *B. fragariae*, mis suutsid värvi eemaldada 38 – 58 % ning KHT-d 55 – 68%. Samuti on eraldatud atsetogeenne tüvi köögiviljadest ja mahla proovidest, mis eemaldab melassi pigmenti 73 – 76%, kui bakterile vajalikud toitained asendati glükoosi ja lämmastiku allikatega. Samuti on saavutatud värvi eemaldamine *Oscillatoria sp.* (96%), *Lyngbya sp.* (81%), ja *Synechocystis sp.* (26%) Bakterite tüvedega, kasutades bioflokulatsiooni. (vt tabel 2.7) [3]

Tabel 2.7 Bakterid, mida on kasutatud melanoidiine sisaldava reovee puhastamiseks [3]

Nimi	Kommentaar	Värvi eemaldus (%)	Viide
<i>Xanthomonas fragariae</i>	Kõik kolm tüve vajasisid glükoosi süsiniku allikana ning NH ₄ Cl lämmastiku allikana.	76	Jain <i>et al.</i> , 2002
<i>Bacillus smithii</i>	Värvi eemaldamine esines 55 °C juures, 20 päeva jooksul, anaeroobsetel tingimustel. Pärmiekstraktist saadud peptooni kasutati lisatoitainena. Tüvi ei suutnud kasutada melassi reovett ainukese süsinikuallikana.	35,5	Kambe <i>et al.</i> , 1999
<i>Lactobacillus hilgardii</i>	Heterofermentatiivse piimhappebakteri immobiliseeritud rakud eemaldasid 40 % värvusest melanoidiini lahuses 4 päeva jooksul aeroobsetel tingimustel.	40	Ohmomo <i>et al.</i> , 1988
<i>Acetobacter acetii</i>	Bakter vajab suhkrut, eriti glükoosi ja fruktoosi, et eemaldada melassi reoveest värv.	76,4	Sirianuntapiboon <i>et al.</i> , 2004
<i>Pseudomonas Fluorescens</i>	Värvi eemaldus saavutati tselluloosi kandjaga, mis oli kaetud kollageeniga. Rakkude taaskasutamine vähendas värvuse eemaldamise efektiivsust.	94	Dahiya <i>et al.</i> , 2001
<i>Bacillus thuringiensis</i>	1 % glükoosi lisamine kui täiendava süsinikuallikana oli vajalik.	22	Kumar ja Chandra, 2006
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Kolm tüve olid osa konsortiumist, mis eemaldasid värvi anaeroobselt töödeldud reoveel, kasutades basaalsoolasid ning glükoosi.	67	Mohana <i>et al.</i> , 2007

2.2.2. Seentega töötlemine

Basidiomütseedid ja askomütseedid on sellist tüüpi seened, mida on kasutatud melanoidiinide värvuse eemaldamisel. Seentel on võime puhastada heitvett, tarbides orgaanilisi ühendeid, mille tagajärjel KHT, BHT ja värvus langevad (vt tabel 2.8). Samal ajal on võimalik saada väärtuslikku produkti nagu seente biomass, mis on kõrge proteiini

sisalduse poolest sobilik loomasöödaks. Samuti saab produktina spetsiifilist seene metaboliiti. Võrreldes bakteritega on niitjad seened väiksema tundlikusega temperatuuri, pH, toitainete ja aereerimise muutuste vastu. Seentel on samuti madalam nukleiinhappe sisaldus. [3]

Tabel 2.8 Seened, mida on kasutatud värvi madaldamiseks [3]

Nimi	Kommentaar	Värvi eemaldus (%)	Viide
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Kasutati vabasid ning kaltsiumalginaadiga immobiliseeritud rakke.	85 (vaba) 59 (immobiliseeritud)	Fahy <i>et al.</i> , 1997
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Seen vajab kergesti kättesaadavat süsinikuallikat. Lämmastikuallikal ei olnud tähtsust.	53,5	Kumar <i>et al.</i> , 1998
<i>Trametes versicolour</i>	Anaeroobselt töödeldud piiritusetehase reoveest, millesse lisati sahharoosi ja anorgaanilisi lämmastikuallikaid, eemaldati värv, kolvi loksutamise meetodil.	80	Benito <i>et al.</i> , 1997
<i>Penicillium sp.</i>	Kõik seened eemaldasid värvi peale esimest päeva inkubeerimist. Kõige suuremat eemaldust näitas <i>P. decumbens</i> neljandal päeval, kus fenoolsete ainete eemalduse tase oli 70 %.	30	Jimnez <i>et al.</i> , 2003
<i>Aspergillus niger</i> UM2	Värvi eemaldus oli efektiivne immobiliseeritud seente poolt, mis võimaldasid eemaldada 50 % algsest heitvee kontsentratsioonist.	80	Patil <i>et al.</i> , 2003
<i>Corilus hirsutus</i>	Süntetiline ning reovee melanoidiini värv eemaldati meediumis, kus oli glükoos ja peptoon	80	Miyata <i>et al.</i> , 1998 ja Miyata <i>et al.</i> , 2000

Tabeli 2.8 järg

<i>Flavodon flavus</i>	Piiritusetehase reoveest, kus glükoosi kontsentratsioon oli 5 %, eemaldati värv, kasutades merelisi basidiomütseete	80	Raghukumar ja Rivonkar, 2001; Raghukumar <i>et al.</i> , 2004
<i>Coriolus versicolour</i>	Kultuurid inkubeeriti koos puuvillaste vartega vinassi keskkonnas, staatilistel tingimustel. Sünteetilisi süsiniku- ja lämmastikuallikaid ei kasutatud	63	Kahraman ja Yesilada, 2003
<i>Mycelia sterilia</i>	Organism vajab glükoosi värvi eemaldamiseks	93	Sirianuntapiboon <i>et al.</i> , 1988
<i>Aspergillus niveus</i>	Seen saaks kasutada suhkru tootmise käigus tekkinud pressimisjääke süsiniku ning teiste toitainete allikana, et värvi eemaldada.	56	Angayarkanni <i>et al.</i> , 2003
<i>Coriolus sp. no. 20</i>	Esimene tüvi, millega üritati melanoidiine eemaldada reoveest, suutis värvi eemaldada lahuses, kus oli 0,5 % melanoidiine, kui lahusesse lisati sorboosi ja glükoosi süsinikuallikaks.	80	Watanabe <i>et al.</i> , 1982
<i>Aspergillus - UB2</i>	Katse teostati lahjendatud reoveega, kus lisandite kogused olid optimaalsed.	75	Shayegan <i>et al.</i> , 2005
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> <i>NCIM 1073</i> <i>NCIM 1106</i> <i>NCIM 1197</i>	Melassi lahuse värvi eemaldamist uuriti statsionaarsetest ning sukeldunud kultiveerimistingimustes.	70,88 ± 5,2 78,71 ± 4,4 39,62 ± 6,4	Thakkar <i>et al.</i> , 2006
<i>Pleurotus Florida</i> <i>Eger EM1303</i>	Hüdroponiliselt töödeldud piiritusetehase heitvett töödeldi seentega.	86,3	Pant ja Adholeya, 2009

3. ARVUTUSLIK OSA

Salutaguse Pärmitehase reovee jaoks on varasemalt teostatud katseid reovee töötlemiseks, kasutades flotatsiooni protsessi. Samuti teostati 2023 aasta suvel flotatsiooni pilootseadmega katseid. Selle tõttu teostatakse järgnevas peatükis dimensioneerimise arvutused flotatsiooniseadme jaoks, mis võimaldaks töödelda Salutaguse Pärmitehase igapäevast reovee hulka.

3.1. Flotatsiooniseadme kirjeldus

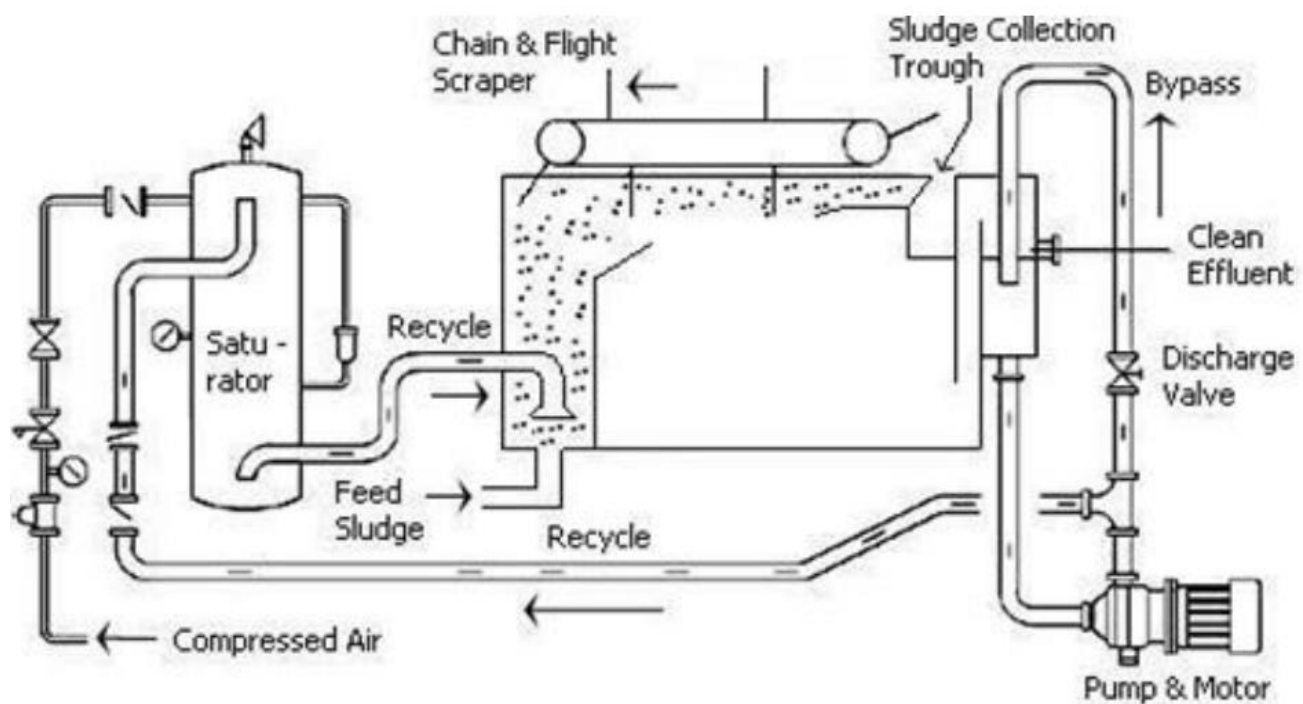
Lahustatud õhu flotatsioon (DAF – ingl k *dissolved air flotation*) on faaside eraldamise protsess (vt joonis 3.1), kus mikroskoopilised õhumullid vabastatakse vesilahusesse. Vesilahus algselt üleküllastatakse küllastajas õhuga, kõrgendatud rõhu all. Kui üleküllastatud vesi satub atmosfäärilisse rõhku, mis esineb DAF mahutis, siis õhumullid vabanevad ning kinnitavad ennast hõljuvate osakeste külge, kergitades vees esinevad hõljuvosakesed veepinnale. Veepinnale tekkinud muda eemaldatakse kaabitsaga ning puhastatud vesi väljub väljalaskeavast. Osa puhastatud veest suunatakse pumba abil tagasi küllastajasse, süsteemi aereerimiseks. [15, 16]

Flotatsiooniseadme efektiivsuse tõstmiseks lisatakse veele eeltöötlusena koagulante nagu raud(III)kloriid ja alumiiniumsulfaat. Samuti lisatakse sünteetilisi polümeere. [16]

DAF-i kasutatakse tahkete osakeste eemaldamiseks veest. Seda kasutatakse tahkete osakeste paksendamiseks või alternatiivselt vee kvaliteedi parandamiseks. Mõnel juhul kasutatakse seda mõlema otstarbe täitmiseks. [16]

Tähtis on mõista fundamentaalset erinevust tahkete osakeste paksendamise ja vee puhastamise vahel. Paksendamise puhul on tähtsus ujuval kihil, mis asub mahutis veepinnal. Tahkete osakeste püüdmine on esmatähtis ning peaks olema vähemalt 90%, soovituslikult üle 95%. Vee puhastamisel on esmatähtis flotoseadmest väljuva vee kvaliteet. Antud olukorras on eesmärgiks vee puhastamine. [16]

Tavapäraselt kasutatakse faaside eraldamiseks settimist. Flotatsioon on parem aga madala tihedusega hõljuvainete puhul, millel on madal tihedus ning mis sisaldavad kõrgel määral orgaanilisi ühendeid. [16]



Joonis 3.1 Illustratsioon flotatsiooniseadmest [16]

3.2. Arvutused

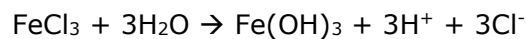
Arvutuste teostamiseks on kasutatud Water Corporation poolt välja antud flotatsiooniseadme disaini juhiseid [16]

Järgnevad arvutused on flotoseadme disainiks, mis on mõeldud puhastama melanoidiine sisaldavat reovett. Eeldatakse, et raud(III)kloriidi (FeCl_3) kasutatakse koagulandina. Eeldatakse, et kandiline flotoseade on laiusega $W_{\text{DAF}} = 1,7 \text{ m}$

Tabel 3.1 Vajalikud andmed flotoseadme dimensioneerimiseks [16]

Sisestatavad parameetrid	Sümbol	Väärtus	Ühik
Sissevoolu tahkete ainete kontsentratsioon (toores vesi) (vt lisa 1)	SS_{in}	15	mgTSS/L
Raud(III)kloriidi doseerimise kogus (eelnevatest katsetest) [5]		200	mg/L
Jäätmevedeliku vool (toorvee voolukiirus) (vt lisa 1)	Q_i	24,75	m^3/h
Nõutav selge vee sügavus (valinud disainer) [16]	d_c	0,5	m
Küllastaja rõhk [16]	P_{sat}	450	kPa
Õhu kontsentratsioon (vt lisa 4)	C_{vol}	8	mL/L
Kõrgus (oletame, et on merepinna lähedal)		0	m
Vee temperatuur	T	27	$^{\circ}\text{C}$
Flotoseadmete arv	N_o	1	
Küllastaja efektiivsus [16]	η_s	75	%
HLR kontakti tsoonil (valinud disainer) [16]	HL_{cz}	62	m/h
Kontakti aeg kontakt tsoonis (valinud disainer) [16]	T_{cz}	144	s
Ristvoolu kiirus (valinud disainer) [16]	v_{cf}	35	m/s
Eraldustsooni ala ohutustegur [16]	S_f	1.2	-
Empiirilised konstandid osakestele (kasutatakse, et määrata limiteeriv hüdrauliline laadimine V_L) [16]			
	K_1	3690	
	K_2	1,92	
Settimise kiirus	K_3	0	m/h

Kemikaalide doseerimine ja kogu heljum



Molaarmassid

$$M_{\text{FeCl}_3} = 162,3 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 106,8 \text{ g/mol}$$

Raud(III)kloriidi doseerimise kogus = 200 mg/L

Kogu heljum

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ (osakesed)} = 200 * \frac{106,8}{162,3} = 131,6 \text{ mg/L}$$

Vees esinev heljum = 15 mg/L

Kogu heljum = 146,6 mg/L

Arvutused

Õhu lahustuvuse konstandi S_T (3.1) arvutamine antud veetemperatuuril:

$$S_T = S_{20} \left(\frac{293}{273 + T} \right) * 10^{-500 \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + T} \right)} \quad (3.1)$$

kus

S_{20} – Õhu lahustuvuse konstant temperatuuril 20 °C, mg/L/kPa

T – Vee temperatuur, °C

$$S_T = 0,217 * \left(\frac{293}{273 + 27} \right) * 10^{-500 \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + 27} \right)} = 0,193 \text{ mg/L/kPa}$$

Doseeritava õhu massi a_p (3.2) arvutamine:

$$a_p = S_T * P_{\text{sat}} \quad (3.2)$$

kus

P_{sat} – Küllastajas esinev rõhk, kPa

$$a_p = 0,193 * 450 = 86,8 \text{ mg/L}$$

Õhu massikontsentratsiooni C leidmine (jooniselt, vt lisa 4):

$$C = 9,5 \text{ mg/L}$$

Flotatsiooniseadme tagasivoolu suhte r (3.3) arvutamine:

Tagasivoolu arvutamine on tähtis, et kindlustada õige koguse õhu liikumise kontaktsooni, et osakeste ja õhumullide vaheline kontakt oleks optimaalne.

$$r = \frac{C}{S_T * P_{sat} * \eta_S} \quad (3.3)$$

kus

η_S – Küllastaja õhuülekanne efektiivsus

$$r = \frac{9,5}{0,193 * 450 * 0,75} = 0,146$$

Õhu:osakeste suhte a_s (3.4) arvutamine

On vaja teada, kui palju õhku kulub, et vastu töötada vees asuvate osakeste gravitatsioonijõule ning ujutada need pinnale.

$$a_s = \frac{r * S_T * P_{sat} * \eta_S}{SS_{in}} \quad (3.4)$$

kus

SS_{in} – Hõljuvad tahked osakesed sisestavas vees, g/m^3 (mg/L)

$$a_s = \frac{0,146 * 0,193 * 450 * 0,75}{146,6} = 0,06 \text{ g/g}$$

Küllastuspump

Vooluhulga Q_r (3.5) arvutamine:

$$Q_r = r Q_i \quad (3.5)$$

kus

Q_i – Vooluhulk, mis siseneb flotatsiooniseadmesse, m^3/h

$$Q_r = 0,146 * 24,75 = 3,6 \text{ m}^3/h$$

Küllastaja ristlõikepindala A_s (3.6) arvutamine:

$$A_s = \frac{r * Q_i}{v_s} = \frac{Q_r}{v_s} \quad (3.6)$$

kus

v_s – limiteeriv hüdrauliline laadimine eraldamise tsoonis, m/h

$$A_s = \frac{3,6}{24,75} = 0,145 \text{ m}^2$$

Küllastajas vee mahu V (3.7) leidmine:

$$V = Q_r * T_s \quad (3.7)$$

kus

T_s – vee viibimise aeg küllastajas, s

$$V = 3,6 * \frac{100}{3600} = 0,1 \text{ m}^3$$

Vee sügavuse (3.8) arvutamine küllastajas:

$$\text{Sügavus} = \frac{V}{A_s} \quad (3.8)$$

$$\text{Sügavus} = \frac{0,1}{0,145} = 0,69 \text{ m}$$

Küllastaja kõrguse (3.9) arvutamine:

$$\text{Kõrgus} = \frac{\text{Sügavus}}{\% \text{ täis}} \quad (3.9)$$

$$\text{Kõrgus} = \frac{0,69}{0,85} = 0,8 \text{ m}$$

Kontaktsooni ja ristvoolu kõrguse dimensioneerimine

Kontaktsooni pindala A_{CZ} (3.10) arvutamine

$$A_{CZ} = \frac{(1+r)Q_i}{HL_{CZ}} \quad (3.10)$$

kus

HL_{CZ} – Hüdrauliline laadimine kontaktsoonis, m/h

$$A_{CZ} = \frac{(1 + 0,146) * 24,75}{62} = 0,457 \text{ m}^2$$

Kontaktsooni laiuse W_{CZ} (3.11) leidmine:

$$W_{CZ} = \frac{A_{CZ}}{W_{DAF}} \quad (3.11)$$

$$W_{CZ} = \frac{0,457}{1,7} = 0,27 \text{ m}$$

Kontaktsooni kõrguse H_{CZ} (3.12) leidmine:

$$H_{CZ} = HL_{CZ} * T_{CZ} \quad (3.12)$$

kus

T_{CZ} – hüdrauliline viibimisaeg kontaktsoonis, s

$$H_{CZ} = 62 * \frac{144}{3600} = 2,48 \text{ m}$$

Kontaktsooni mahu V_{CZ} (3.13) arvutamine

$$V_{CZ} = A_{CZ} * H_{CZ} \quad (3.13)$$

$$V_{CZ} = 0,457 * 2,48 = 1,13 \text{ m}^3$$

Ristvoolu kõrguse H_{cf} (3.14) leidmine:

$$H_{cf} = \frac{(1+r)Q_i}{v_{cf} * W_{DAF}} \quad (3.14)$$

$$H_{cf} = \frac{(1 + 0,146) * 24,75}{35 * 1,7} = 0,48 \text{ m}$$

Separeerimistsooni dimensioneerimine

Limiteeriva hüdraulilise laadimise koguse v_L (3.15) arvutamine :

Hüdrauliline laadimine ehk allavoolu kiirus määrab eraldamise tsooni pindala paksendamise ja klaarimise protsessides. Reaalne allavoolu kiirus peab olema sellest väärtusest väiksem, et osakeste/õhu aglomeraadid, mis on läbinud kontakttsooni, ei tõmbu alla. Kui see kiirus on liiga kõrge, siis alloleva veekihi kvaliteet on ohus.

$$v_L = K_1 * a_s^{K_2} - K_3 \quad (3.15)$$

kus

$K_{1,2}$ – empiirilisel määratud konstandid kindlat tüüpi vee jaoks

K_3 – osakeste loomulik settimiskiirus, määratud empiirilisel

a_s -miinimum pindala eraldamise tsooni jaoks

$$v_L = 3690 * 0,06^{1,92} - 0 = 16,6 \text{ m/h}$$

Separeerimise tsooni pindala A_{SZ} (3.16) arvutamine:

$$A_{SZ} = \frac{S_f * Q_i(1+r)}{v_L} \quad (3.16)$$

$$A_{SZ} = \frac{1,2 * 24,75(1 + 0,146)}{16,6} = 2,05 \text{ m}^2$$

Hüdraulilise laadimise HL_{SZ} (3.17) kogus:

$$HL_{SZ} = \frac{Q_i(1+r)}{A_{SZ}} \quad (3.17)$$

$$HL_{SZ} = \frac{24,75(1 + 0,146)}{2,05} = 13,8 \text{ m/h}$$

Separeerimise tsooni pikkuse L_{SZ} (3.18) arvutamine:

$$L_{SZ} = \frac{A_{SZ}}{W_{SZ}} \quad (3.18)$$

$$L_{SZ} = \frac{2,05}{1,7} = 1,20 \text{ m}$$

Osakeste laadimiskiirus SLR_{SZ} (3.19):

$$SLR_{SZ} = \frac{TSS * Q_i * (1 + r)}{1000 * A_{SZ}} \quad (3.19)$$

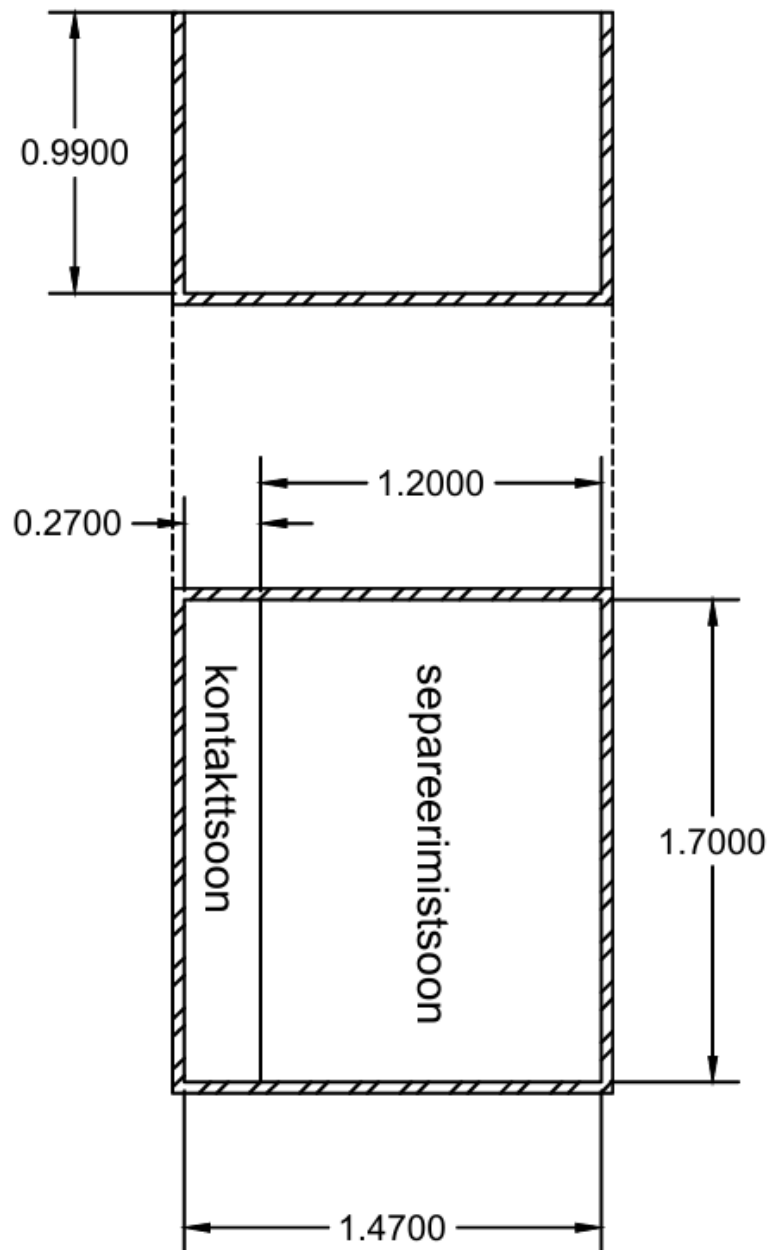
$$SLR_{SZ} = \frac{146,61 * 24,75 * (1 + 0,146)}{1000 * 2,05} = 2,03 \text{ kg/m}^2/\text{h}$$

Seadme dimensioonid oleksid järgmised (vt joonis 3.2):

Pikkus: 0,27 m + 1,20 m + seinade paksus (vähemalt 4 mm)

Laius: Valitud oli 1,7 m, millele lisada seinade paksus (vähemalt 4 mm)

Vee sügavus: 0,69 m + lisaks veel 0,3 m



Joonis 3.2 Flotatsiooniseadme dimensioonid

KOKKUVÕTE

Melanoidiinide eemaldamise uurimisega on tegeletud juba aastaid ning selleks on kasutatud erinevaid meetodeid. Enamus meetoditest on saavutanud häid tulemusi: nii füüsikalise-keemilised kui ka bioloogilised protsessid. Tihtipeale on rakendatud ka kombineeritud protsesse. Teoreetiliselt peaksid kõige optimaalsemad protsessid olema bioloogilised. Küll aga ei ole suudetud bioloogilisi protsesse stabiilsena hoida, mille tõttu ei ole need osutunud kastuskõblikuks lahenduseks. Füüsikalise-keemilised protsessid on olemuselt efektiivsed, kuid tegemist on kulukate protsessidega, kus on pidevalt vaja kemikaale/energiat, et protsess pidevalt töötaks.

Lõputöö käigus dimensioneeriti flotatsiooniseade, mis suudaks töödelda Salutaguse Pärmitehast. Antud tehnoloogia sai valitud, kuna Salutaguse Pärmitehases on varasemalt katsetatud sellise tehnoloogiaga ning flotatsiooniseadmete jaoks leidub arvutusmeetodikaid. Kui arvestada protsesse, millega melanoidiine on varasemalt eemaldatud, siis flotatsioon ei ole kõige mõistlikum valik. Ideaalsetel tingimustel on bioloogilised ning oksüdatiivsed meetodid paremad, kuna protsessi käigus melanoidiinid lagundatakse. Flotatsiooni puhul jäävad melanoidiinid muda sisse, mis suunatakse komposteerimisele. Melanoidiinide omaduste tõttu ei lagune need looduses ning akumulereuvad. Peale flotatsiooni oleks vaja muda seest eraldada melanoidiinid, mis nõuab lisa protsessi implementeerimist. Suure tõenäosusega ei oleks selline protsess ettevõttele majanduslikult aktsepteeritav.

Juhul kui otsustatakse melanoidiine eemaldada, siis on võimalik neid kasutada emulgaatoritena. [17] Melanoidiinide saab efektiivselt eraldada adsorptsiooniga [18] või membraanprotsessidega, kus melanoidiinid sarnaselt flotatsioonile, ei lagune.

Võimalus on leida ka pärmikultuurile alternatiivne suhkruid sisaldav tooraine, milles ei sisaldu melanoidiine. Alternatiivse tooraine puhul peab arvestama, et reoveepuhastusjaam on ehitatud melassi toorainena silmas pidades. Samuti kasutatakse ülemaailmselt pärmitehastes peamiselt just melassi toorainena. [19, 20]

SUMMARY

In the thesis titled "Removal of melanoidins from Salutaguse Yeast Factory wastewater" the author Jaagup Vunn researches past treatment methods that have been used for the removal of melanoidins from wastewaters. In addition the author conducts calculations for a flotation device that adheres to the specific requirements of the Salutaguse Yeast Factory's wastewater system.

Melanoidins, which are complex high-molecular-weight polymers resulting from the Maillard reaction, pose significant environmental challenges due to their resistance to biodegradation and potential to darken and pollute water bodies. These compounds are prevalent in the wastewater from yeast factories like the Salutaguse Yeast Factory, which primarily processes molasses, a by-product of sugar production rich in residual sugars and non-sugar organic compounds. Despite existing biological and physicochemical treatment processes at yeast factories, conventional methods have proved inefficient in fully addressing melanoidins, which can reduce photosynthetic activity and dissolved oxygen in aquatic environments due to their color and stability.

The limitations of current wastewater treatment methods for melanoidins, including biological processes often lack stability and physicochemical treatments that, although effective, are costly due to continuous chemical and energy demands. In an effort to find a more feasible solution, the thesis explores the design and application of a flotation device at the Salutaguse Yeast Factory. Previous trials and computational methodologies suggest the feasibility of flotation devices, although they are not inherently the best at removing melanoidins due to their non-degradative nature.

While flotation may encapsulate melanoidins within sludge, further processing would be necessary to extract and perhaps utilize these compounds, potentially as emulsifiers, which remains economically challenging. Alternative methods like adsorption and membrane processes are more effective in isolating melanoidins without degrading them. Additionally, the thesis proposes exploring alternative sugar-rich raw materials that do not contain melanoidins to circumvent the production of these challenging by-products.

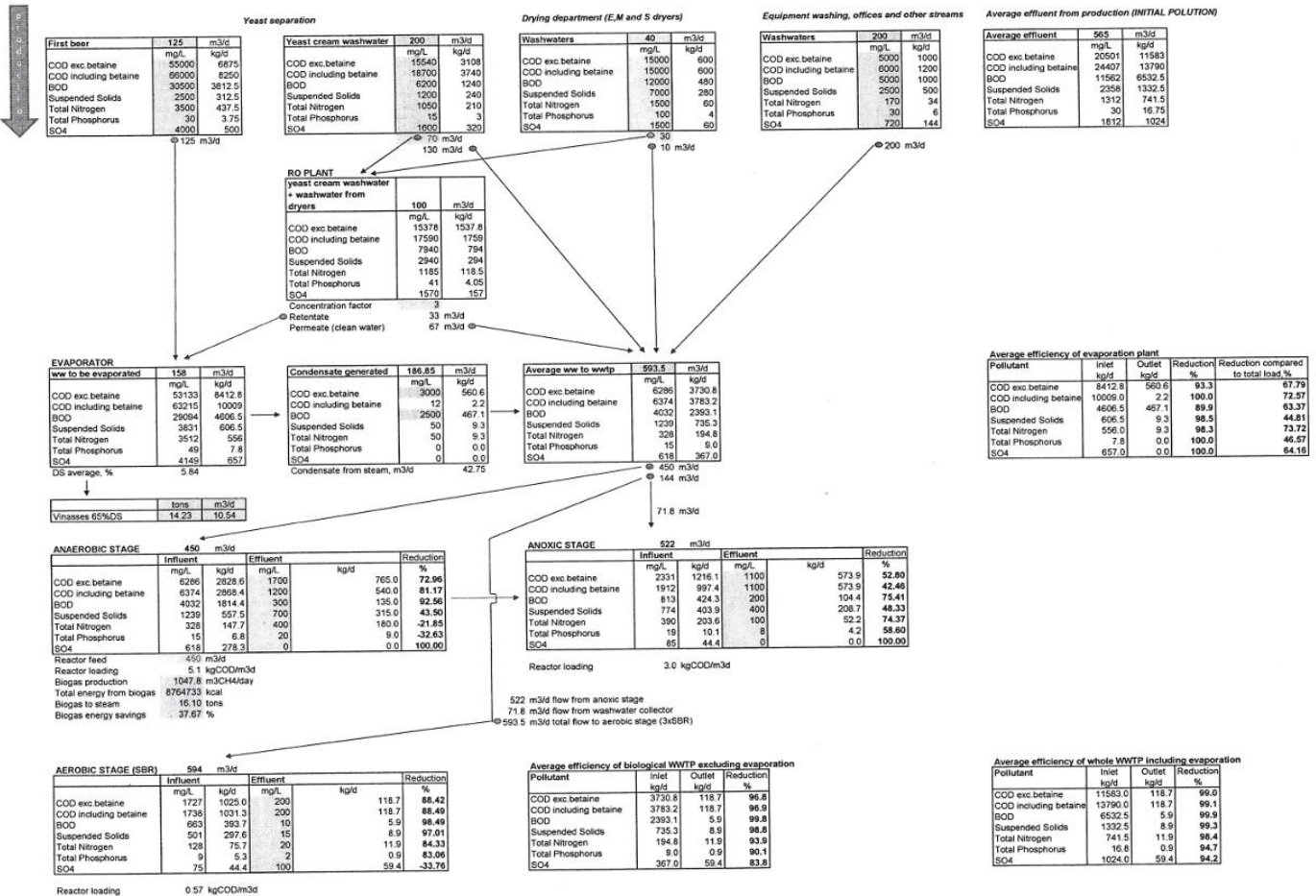
KASUTATUD KIRJANDUS

1. Kobya, M.; Delipinar, S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation [online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940701624X?via%3Dihub> (11.04.2024)
2. Sanchez, A. Review of Melanoidins as By-Product from Thermal Hydrolysis of Sludge: Properties, Hazards and Removal [online] <https://www.mdpi.com/2227-9717/12/1/135#B127-processes-12-00135> (11.04.2024)
3. Agarwal, R.; Lata, S.; Gupta, M.; Singh, P. Removal of melanoidin present in distillery effluent as major colorant: A Review [online] https://www.jeb.co.in/journal_issues/201007_jul10/paper_22.pdf (11.04.2024)
4. Christoforakos, N.; Lazaridis, N. Melanoidin removal from aqueous systems by a hybrid flotation-filtration technique
5. Zub, S. Combined Treatment of Sulfate-Rich Molasses Wastewater from Yeast Industry [online] <https://digikogu.taltech.ee/en/Download/758321a4-7429-437c-9cd1-9677aa796071/Combinedtreatmentofsulfaterichmolasseswastew.pdf> (23.02.2024)
6. Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused [online] <https://www.riigiteataja.ee/akt/112112019006> (11.04.2024)
7. Arimi, M.; Zhang, Y.; Götz, G. Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their removal technologies [online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830513003995?via%3Dihub> (13.04.2024)
8. Fan, S.; Nguyen, S; Roddick, F. Characterisation of the impact of coagulation and anaerobic bio-treatment on the removal of chromophores from molasses wastewater [online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411002521?via%3Dihub#bbib17> (18.03.2024)
9. Liakos, T.; Lazaridis, N. Melanoidin removal from molasses effluents by adsorption [online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714416300642#bib0125> (14.04.2024)
10. Rafigh, S.; Soleymani, A. Melanoidin removal from molasses wastewater using graphene oxide nanosheets [online]

- <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01496395.2019.1626424>
(28.03.2024)
11. Bernal, M.; Ruiz, M.; Geanta, R. Colour removal from beet molasses by ultrafiltration with activated charcoal [online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471501013X?via%3Dihub>
(25.03.2024)
12. Bilad, M.; Declerck, P.; Piasecka, A. Treatment of molasses wastewater in a membrane bioreactor: Influence of membrane pore size [online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586610005034>
(07.04.2024)
13. Dwyer, J.; Lant, P. Biodegradability of DOC and DON for UV/H₂O₂ pre-treated melanoidin based wastewater [online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X08001848?via%3Dihub>
(25.03.2024)
14. Jiranuntipon, S.; Chareonpornwattana, S.; Damronglerd, S. Decolorization of synthetic melanoidins containing wastewater by a bacterial consortium [online] <https://academic.oup.com/jimb/article/35/11/1313/5993236> (09.04.2024)
15. How does a DAF (Dissolved Air Flotation) system work? [online] <https://www.waterform.com.au/news-bulletin/how-does-a-daf-system-work>
(20.04.2024)
16. Design guideline DS 211 [online] <https://pw-cdn.watercorporation.com.au/-/media/WaterCorp/Documents/About-us/Suppliers-and-contractors/Resources/Design-standards/DS-211-Dissolved-Air-Flotation-Design-Guideline.pdf> (20.04.2024)
17. Kan, X.; Chen, G.; Zhou, W.; Zeng, X. Application of protein-polysaccharide Maillard conjugates as emulsifiers: Source, preparation and functional properties [online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996921006402>
18. Wang, L.; Zhang, L.; Hao, J.; Li, Y. Sustainable recovery of melanoidins from thermal hydrolyzed sludge by macroporous resin and properties characterization [online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479723000658>
(23.04.2024)
19. Yeast Production [online] <https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch09/final/c9s13-4.pdf> (28.04.2024)
20. Bakers Yeast Production and Characteristics [online] <https://www.lallemantbaking.com/wp-content/uploads/2021/02/Vol.-3-No4-Yeast-Production.pdf> (28.04.2024)

LISA 1 SALUTAGUSE PÄRMITEHASE REOVEE MASSIBILANSS

14-09-21 Salutaguse ww process flow chart (production 12500 tons per year)



LISA 2 PILOOTSEADME KATSED RAUD KOAGULANDIGA



LISA 3 PILOOTSEADME KATSED ALUMIINIUM KOAGULANDIGA



**LISA 4 ÕHU MAHUKONTSENTRATSIOONI MOLAARSED
(ÜLEMINE) JA MASSI (ALUMINE) EKVIVALENDID
ERINEVATEL TEMPERATUURIDEL JA KÕRGUSTEL**

