

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟ ΤΗΣ ΕΜΦΡΑΞΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕΘΟΔΩΝ

Γκότσης Π.¹, Πελέκα Ε.¹, Ζουμπούλης Α.¹, Μήτρακας Μ.², Ζαμπούλης Δ.¹, Τόλκου Α.¹

¹ Τομέας Χημικής Τεχνολογίας και Βιομηχανικής Χημείας, Εργαστήριο Γενικής και Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., 54124 Θεσσαλονίκη

E-mail: petgk@chem.auth.gr

² Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ., 54124 Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το σημαντικότερο πρόβλημα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη χρήση βιοαντιδραστήρων μεμβρανών (MBR) είναι η έμφραξή τους που οδηγεί σταδιακά στη μείωση της διαπερατότητας και της απόδοσής τους. Αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η ανάπτυξη μιας τεχνικής για τον έλεγχο της έμφραξης των μεμβρανών, χρησιμοποιώντας ως προκατεργασία της τροφοδοσίας την προσθήκη νέων σύνθετων κροκιδωτικών υλικών. Για το σκοπό αυτό έχει κατασκευαστεί και λειτουργεί μια εργαστηριακή μονάδα με πλήρως αυτοματοποιημένη λειτουργία (η αυτοματοποίηση ελέγχεται με τη βοήθεια προγραμματιζόμενου λογικού ελεγκτή - PLC) τα προκαταρκτικά αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται.

WASTEWATER TREATMENT IN MEMBRANE BIOREACTORS; DEVELOPMENT OF AN INTEGRATED METHODOLOGY FOR FOULING CONTROL

Gkotsis P.¹, Peleka E.¹, Zouboulis A.¹, Mitrakas M.², Zamboulis D.¹, Tolkou A.¹

¹ Chemical Technology and Industrial Chemistry Sector, Laboratory of General and Inorganic Chemical Technology, Department of Chemistry, A.U.Th., 54124 Thessaloniki

E-mail: petgk@chem.auth.gr

² Department of Chemical Engineering, A.U.Th., 54124 Thessaloniki

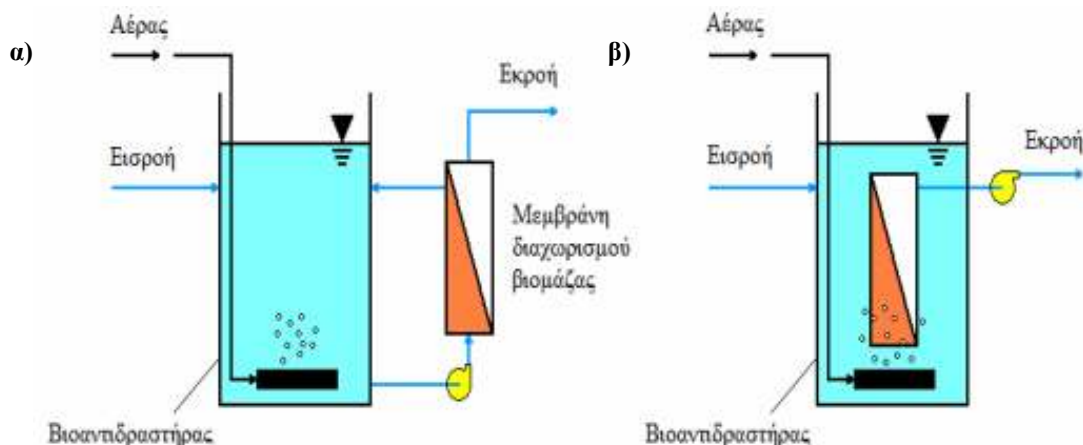
ABSTRACT

The most serious drawback in wastewater treatment using membrane bioreactors (MBR) is membrane fouling which gradually leads to membrane permeability decrease and efficiency deterioration. The objective of this project is the development of a technique for membrane fouling control, using new composite coagulants for the pretreatment of the feed stream. For this purpose, a lab-scale pilot plant with fully automatic operation has been constructed and tested (the automatic operation of the pilot plant is achieved by means of programmable logic controller - PLC) the preliminary results of which are presented in this work.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (Membrane Bioreactors, MBRs) προκύπτουν από τη συνδυασμένη χρήση βιολογικών αντιδραστήρων και διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες. Η εν λόγω σύζευξη οδήγησε στην ανάπτυξη τριών βασικών τύπων βιοαντιδραστήρων μεμβρανών: για το διαχωρισμό και τη συγκράτηση στερεών (biomass separation MBRs), για τη μεταφορά-τροφοδοσία υψηλής καθαρότητας οξυγόνου χωρίς σχηματισμό φυσαλίδων (membrane aeration bioreactors, MABRs) και για την απομάκρυνση από βιομηχανικά απόβλητα εξαιρετικά ανθεκτικών οργανικών ρύπων που είναι αδύνατο να απομακρυνθούν με κάποια από τις συμβατικές μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας (extractive MBRs) [3]. Οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο για την επεξεργασία αστικών όσο και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων [1], [4], [5], ενώ βρίσκουν εφαρμογή και στην επαναχρησιμοποίηση του νερού [2].

Ο MBR διαχωρισμού βιομάζας (biomass separation MBR), που αποτελεί και τον πλέον κοινό τύπο MBR, προκύπτει από την ενσωμάτωση ενός αντιδραστήρα αιωρούμενης βιομάζας και μιας μονάδας διήθησης (μεμβράνες) σε μια ενιαία διεργασία. Η τοποθέτηση της μονάδας μεμβρανών μπορεί να γίνει είτε εξωτερικά του αντιδραστήρα, οπότε ο βιοαντιδραστήρας μεμβρανών χαρακτηρίζεται ως εξωτερικός ή παράπλευρης ροής (external/side-stream MBR) (**Σχήμα 1α**), είτε απ' ευθείας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, οπότε προκύπτει ο λεγόμενος MBR βυθιζόμενων ή εμβαπτισμένων μεμβρανών (immersed/submerged MBR) [7], [9] (**Σχήμα 1β**). Ο MBR διαχωρισμού βιομάζας δεν πρέπει να συγχέεται με τη χρησιμοποίηση μεμβρανών για τριτοβάθμια επεξεργασία εκροών έπειτα από βιολογική επεξεργασία και διήθηση.



Σχήμα 1. (α) MBR παράπλευρης ροής (Side-stream MBR), **(β)** MBR εμβαπτισμένων μεμβρανών (Submerged MBR) [4].

Ο όρος έμφραξη (*fouling*) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διεργασία εκείνη που οδηγεί σε βαθμιαία απώλεια της απόδοσης μιας μεμβράνης λόγω της εναπόθεσης/επικάλυψης αιωρούμενων σωματιδίων ή διαλυμένων συστατικών στην εξωτερική της επιφάνεια, στα ανοίγματα ή στο εσωτερικό των πόρων της (IUPAC, 1996). Η έμφραξη των μεμβρανών αποτελεί κοινό πρόβλημα όλων των συστημάτων MBR και επηρεάζει καθοριστικά τόσο την απόδοση, όσο και την οικονομία τους. Η πλήρης αποφυγή της έμφραξης είναι ανέφικτη, καθώς εκδηλώνεται ακόμη και σε καλά ορισμένες υποκρίσιμες συνθήκες λειτουργίας των MBR, δηλαδή σε συνθήκες κατά τις οποίες η έμφραξη αναμένεται να είναι, θεωρητικά τουλάχιστον, μηδενική. Οι συχνότερα εφαρμοζόμενες τεχνικές **φυσικού καθαρισμού** των μεμβρανών είναι η **χαλάρωση** (περιοδική παύση της διήθησης για σύντομο χρονικό διάστημα), η **αντίστροφη πλύση** (περιοδική αντιστροφή της ροής του διηθήματος μέσω των

μεμβρανών) και ο αερισμός (τοποθέτηση κατάλληλων διαχυτήρων αέρα στη βάση των μεμβρανών), ενώ ο χημικός καθαρισμός αναφέρεται στην εφαρμογή διάφορων μεθόδων πλύσης μεμβρανών με τη χρήση χημικών διαλυμάτων. Συνήθως χρησιμοποιούνται διαλύματα υποχλωριώδους νατρίου (NaClO) και κιτρικού οξέος ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) λόγω της συμβατότητάς τους με τα περισσότερα υλικά κατασκευής μεμβρανών και του χαμηλού κόστους [6], [10].

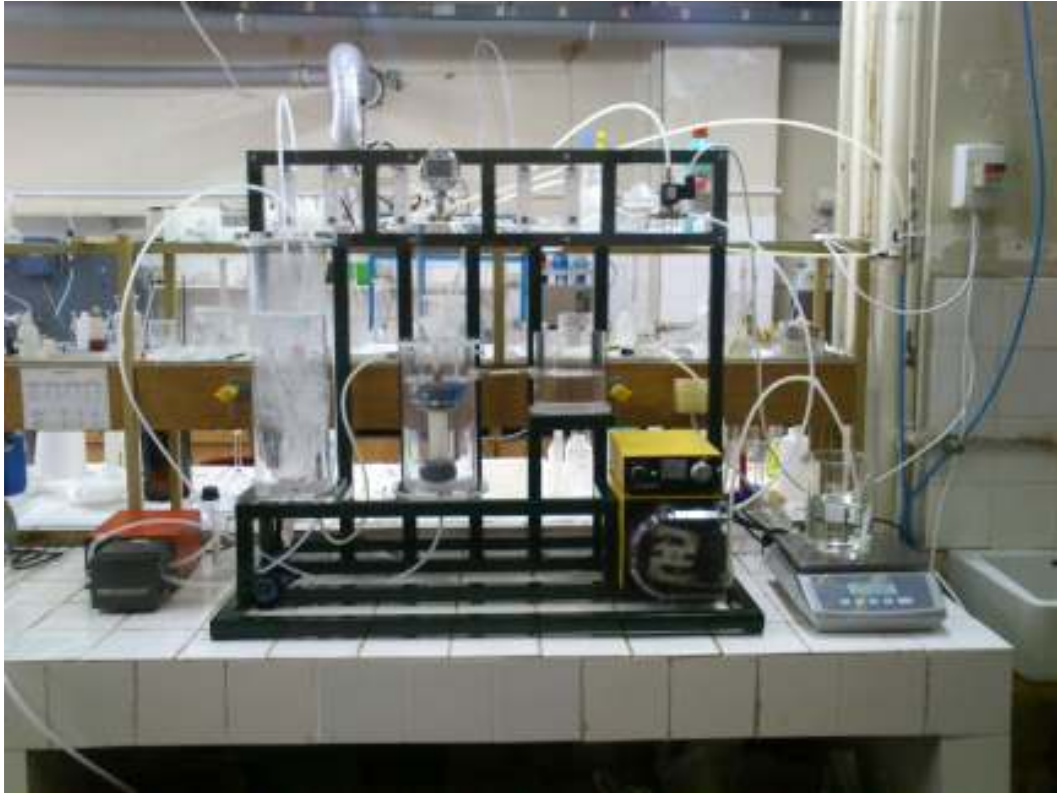
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η παρούσα εργασία εντάσσεται στα πλαίσια ενός ερευνητικού έργου που έχει ως στόχο την εύρεση των ιδανικών λειτουργικών συνθηκών και αποτελεσματικότερων σύνθετων κροκιδωτικών υλικών και τροποποιημένων μεμβρανών για την αντιμετώπιση της έμφραξης σε βιοαντιδραστήρες μεμβρανών. Η διαξαγωγή των πειραμάτων γίνεται σε εργαστηριακό σύστημα MBR (Σχήμα 2α), αλλά έχει δρομολογηθεί και είναι στο τελικό στάδιο η κατασκευή πυλοτικού συστήματος MBR (Σχήμα 2β) το οποίο μετά την ολοκλήρωση προκαταρκτικών πειραμάτων πρόκειται να μεταφερθεί σε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων βιολογικού καθαρισμού, ώστε να εφαρμοστεί σε συνθήκες πλήρους κλίμακας με σκοπό την αξιολόγηση των βέλτιστων συνθηκών που έχουν προσδιοριστεί σε εργαστηριακό επίπεδο για την αντιμετώπιση της έμφραξης των μεμβρανών.

Η πειραματική διάταξη τόσο του εργαστηριακού, όσο και του πυλοτικού συστήματος MBR (το σκαρίφημα του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 3) αποτελείται από μια ακολουθία τεσσάρων βασικών μονάδων: αποβλήτου τροφοδοσίας, βιοαντιδραστήρα, διήθησης με μεμβράνες και συλλογής διηθήματος. Από τη δεξαμενή αποβλήτου και με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας παρέχονται οι απαραίτητες κάθε φορά ποσότητες αποβλήτου στη δεξαμενή αερισμού, στην οποία ελέγχεται και ρυθμίζεται η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου με οξυγονόμετρο. Η εκροή της δεξαμενής αερισμού περνά από το σύστημα μεμβρανών, ενώ η ενεργός λάσπη επιστρέφει στη δεξαμενή αερισμού με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας. Η παροχή του αέρα, τόσο για τη δεξαμενή αερισμού όσο και για τον καθαρισμό των μεμβρανών, εξασφαλίζεται μέσω αεροσυμπιεστή η πίεση του οποίου μειώνεται κατάλληλα με τη βοήθεια μειωτή πίεσης αέρα. Η εισαγωγή των σύνθετων κροκιδωτικών υλικών (PSiFACs) στη μονάδα γίνεται με τη βοήθεια κατάλληλης δοσομετρικής αντλίας. Η μέτρηση των παροχών νερού/αέρα της μονάδας γίνεται με τη βοήθεια ροομέτρων νερού/αέρα, ενώ (στο πυλοτικό σύστημα MBR) χρησιμοποιούνται κατάλληλοι αισθητήρες στάθμης για τον έλεγχο της στάθμης στη δεξαμενή των μεμβρανών. Από το άνω άκρο του συστήματος μεμβρανών λαμβάνεται το διήθημα με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, ενώ στην έξοδο της μεμβράνης βρίσκεται τοποθετημένο μανόμετρο κενού (απλό μανόμετρο κενού στο εργαστηριακό σύστημα MBR, μανόμετρο κενού μεγάλης διακριτικής ικανότητας στο πυλοτικό σύστημα MBR) η ένδειξη του οποίου καταδεικνύει την πτώση της διαμεμβρανικής πίεσης και κατά συνέπεια το βαθμό έμφραξης των μεμβρανών κατά τη διαδικασία της διήθησης. Η δεξαμενή διηθήματος είναι ο τελικός αποδέκτης του παραγόμενου διηθήματος, ένα μέρος του οποίου επιστρέφει με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας στο σύστημα μεμβρανών.

Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων έγκειται στην αυτοματοποίηση της πυλοτικής μονάδας MBR στην οποία η λειτουργία των περισταλτικών αντλιών, του οργάνου μέτρησης διαλυμένου οξυγόνου, των αισθητήρων στάθμης και του μανομέτρου κενού ελέγχεται από προγραμματιζόμενο λογικό ελεγκτή (Programmable Logic Controller, PLC). Ο προγραμματισμός επιτρέπει τη λειτουργία της μονάδας είτε με σταθερή υποπίεση και μεταβαλλόμενη παροχή, είτε με σταθερή παροχή και μεταβαλλόμενη υποπίεση. Επίσης, επιτρέπει την αυτόματη αντίστροφη πλύση των μεμβρανών μέσω πνευματικών βαλβίδων με αναγνώριση θέσης, είτε χρονικά, είτε με βάση την πτώση πίεσης στην μεμβράνη [11].

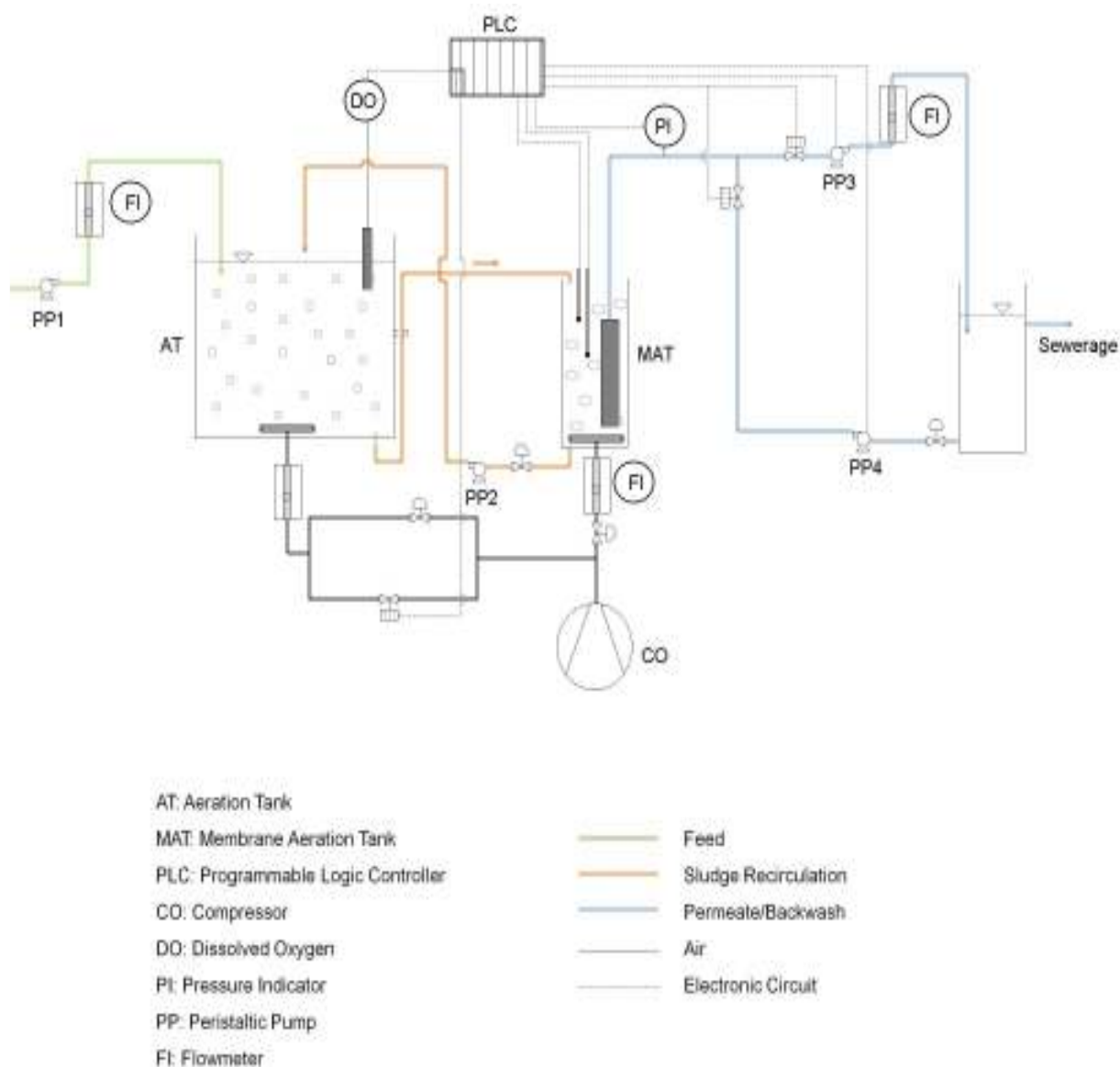
α)



β)



Σχήμα 2. Πειραματική διάταξη: **(α)** Εργαστηριακού συστήματος MBR, **(β)** Πιλοτικού συστήματος MBR [11].



Σχήμα 3. Σκαρίφημα πειραματικής διάταξης πιλοτικού συστήματος MBR [11].

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

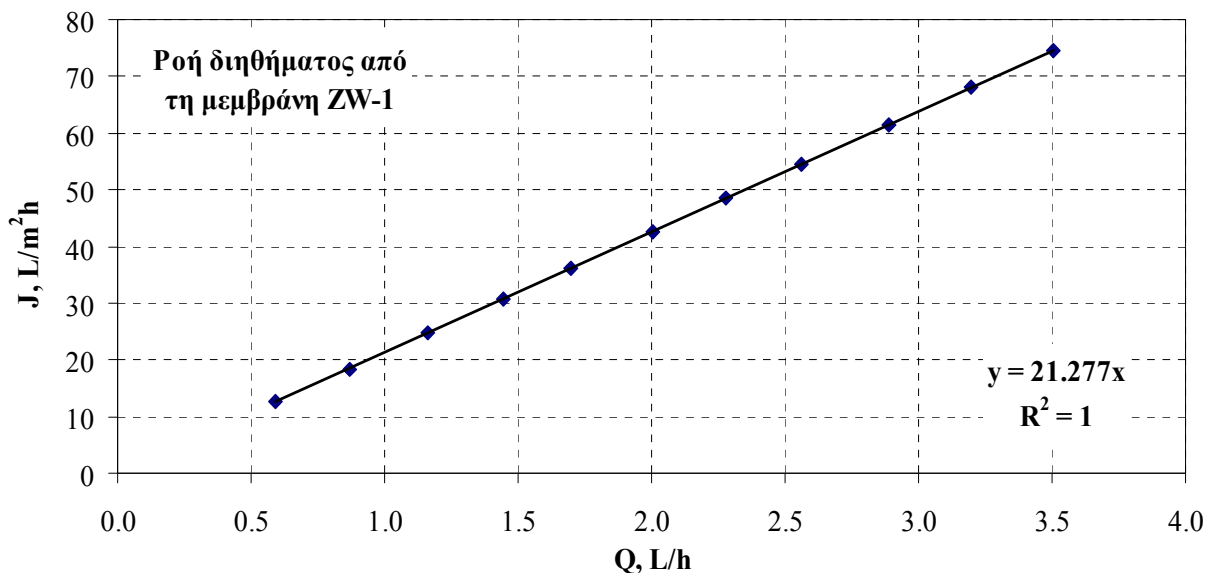
Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προκαταρκτικών πειραμάτων που έγιναν με νερό βρύσης και προσομοιωμένο αστικό απόβλητο στο εργαστηριακό σύστημα MBR προκειμένου να γίνει μια πρώτη εκτίμηση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών.

Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί μοντέλο εργαστηριακής κλίμακας ZW-1 που κατασκευάζεται και προμηθεύεται από την канаδική εταιρία Zenon Environmental Inc. Πρόκειται για μια πολυμερική (PVDF) μεμβράνη υπερδιήθησης τύπου κοίλων ινών με εμβαδό 0.047 m² και ονομαστικό μέγεθος πόρων 0.04 μm. Η σύσταση του συνθετικού αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής [8]:

- Πεπτόνη: 160 mg/L
- Εκχύλισμα κρέατος: 110 mg/L
- Ουρία: 30 mg/L
- K₂HPO₄: 28 mg/L
- NaCl: 7 mg/L
- CaCl₂·2H₂O: 4 mg/L

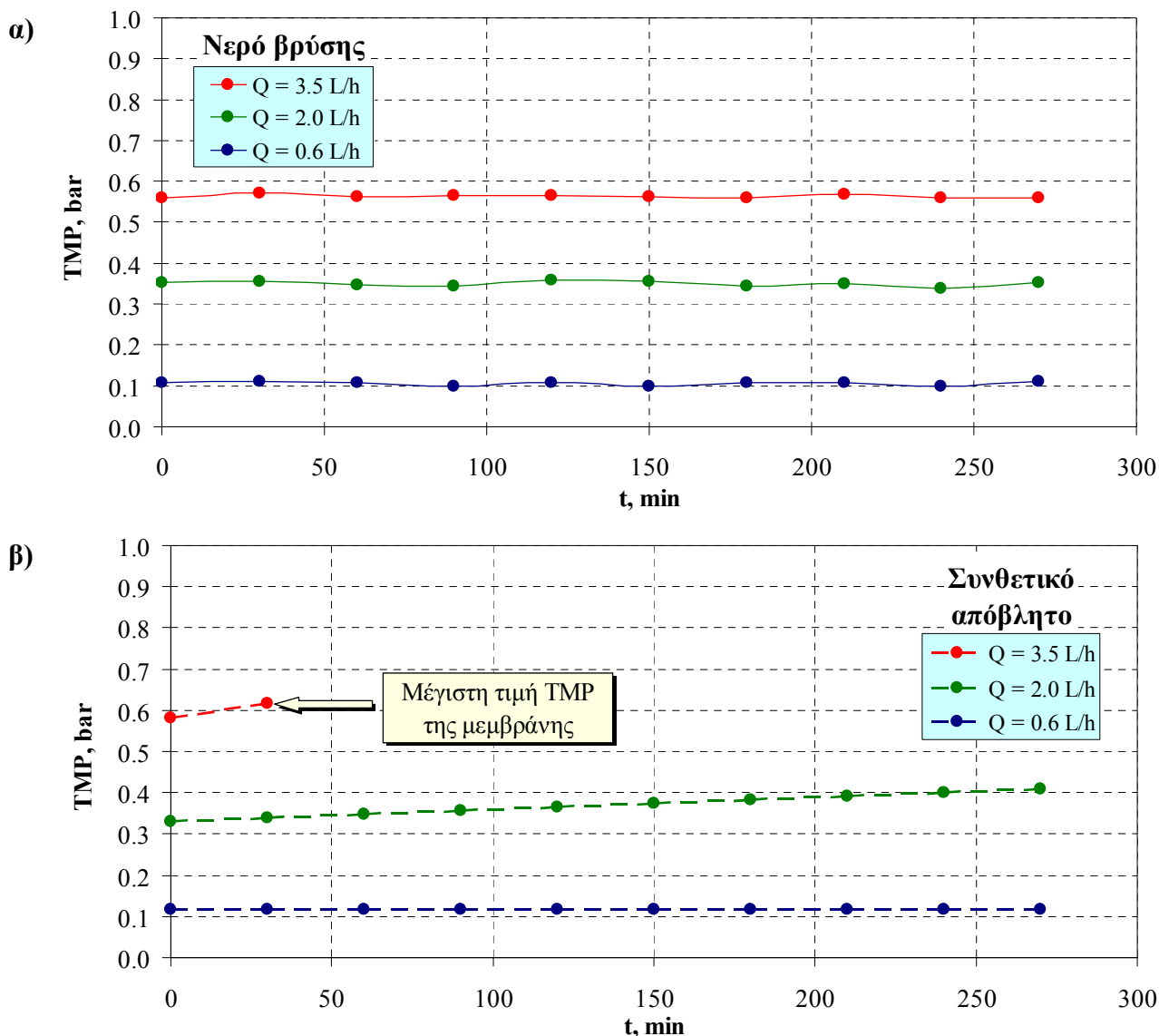
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 2 mg/L

Αρχικά έγινε βαθμονόμηση της αντλίας τροφοδοσίας και υπολογίστηκε η ροή του διηθήματος από τη μεμβράνη υπερδιήθησης κοίλων ινών ZW-1 χρησιμοποιώντας νερό βρύσης (Σχήμα 4).



Σχήμα 4. Υπολογισμός εύρους ροής του διηθήματος από τη μεμβράνη υπερδιήθησης ZW-1.

Ακολούθησαν τα προκαταρκτικά πειράματα με νερό βρύσης και προσομοιωμένο αστικό απόβλητο [8]. Η διάρκεια των προκαταρκτικών πειραμάτων ήταν 5h. Αρχικά νερό βρύσης - και αργότερα συνθετικό απόβλητο- τοποθετείται στη δεξαμενή τροφοδοσίας της μονάδας, ενώ στη συνέχεια με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας οδηγούνται στο δοχείο της μεμβράνης. Από το άνω άκρο της μεμβράνης και με τη βοήθεια δεύτερης περισταλτικής αντλίας λαμβάνει χώρα η εξαγωγή του διηθήματος το οποίο συλλέγεται σε ποτήρι ζέσεως των 2 L που είναι τοποθετημένο σε ζυγό ώστε να μετράται η μάζα του διηθήματος και επομένως ο όγκος του διηθήματος ανά μονάδα χρόνου. Παρακάτω φαίνεται η μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης (*Transmembrane Pressure, TMP*) σε σχέση με το χρόνο για σταθερή ροή διηθήματος τόσο για νερό βρύσης, όσο και για προσομοιωμένο αστικό απόβλητο (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Μεταβολή της διαμεμβρανικής πίεσης με το χρόνο για διαφορετικές ροές διηθήματος για: **(α)** Νερό βρύσης, **(β)** Συνθετικό απόβλητο.

Όπως είναι λογικό, στην περίπτωση του νερού βρύσης η διαμεμβρανική πίεση παραμένει σταθερή με την πάροδο του χρόνου και για τις τρεις διαφορετικές ροές διηθήματος. Σχετικά σταθερή διαμεμβρανική πίεση με την πάροδο του χρόνου, ιδιαίτερα για χαμηλότερη ροή παραγόμενου διηθήματος ($Q=0.6$ L/h), παρατηρείται και στην περίπτωση του συνθετικού αποβλήτου που αποτελείται μόνο από διαλυμένα συστατικά και κατά συνέπεια δεν προκαλεί προβλήματα έμφραξης στη μεμβράνη. Σημειώνεται, επίσης, ότι η μεγάλη ροή παραγόμενου διηθήματος ($Q=3.5$ L/h) συνοδεύεται εξ'αρχής από υψηλή τιμή της διαμεμβρανικής πίεσης με αποτέλεσμα η διήθηση να διακόπτεται μετά από περίπου 30 min, ώστε η διαμεμβρανική πίεση να μην υπερβεί τη μέγιστη επιτρεπτή TMP λειτουργίας της μεμβράνης (0.62 bar).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι παρουσιαζόμενες μεταβολές της διαμεμβρανικής πίεσης δεν είναι ικανές να καταδείξουν την αντοχή της μεμβράνης στην έμφραξη και στη συχνότητα ανάγκης καθαρισμού της προκειμένου να επανέλθει σε αποδοτικά λειτουργική κατάσταση. Αυτό είναι απολύτως λογικό αφού, τόσο στην περίπτωση του συνθετικού αποβλήτου, όσο και -πολύ

περισσότερο- του νερού, δεν υπάρχουν εκείνα τα χημικά είδη (αιωρούμενα στερεά, EPS κ.τ.λ.) στα οποία αποδίδεται κατά κύριο λόγο η έμφραξη λόγω της εναπόθεσής τους στην επιφάνειά των μεμβρανών. Παρ' όλα αυτά, και εν όψει των επερχόμενων πειραμάτων στα οποία θα γίνει χρήση ενεργού ιλύος από εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, μπορεί να γίνει μια πρώτη εκτίμηση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών όταν χρησιμοποιείται το συγκεκριμένο προσομοιωμένο αστικό απόβλητο.

Η τεχνολογία MBR αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων προσφέροντας πολλά οφέλη όπως μικρή απαίτηση χώρου, υψηλή ποιότητα εκροής κ.τ.λ. Ωστόσο, το σημαντικότερο πρόβλημα που αφορά τη λειτουργία τέτοιων συστημάτων είναι η έμφραξη των μεμβρανών που οδηγεί στη μείωση της διαπερατότητας και της απόδοσής τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους επεξεργασίας εξαιτίας της αύξησης της δαπανώμενης ενέργειας και της απαίτησης καθαρισμού και της αντικατάστασης των μεμβρανών. Λόγω του μεγάλου πλήθους περιπτώσεων στις οποίες μπορεί να εφαρμοστεί μελλοντικά η τεχνολογία MBR, γίνεται σαφές ότι η ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας για τον περιορισμό του σημαντικότερου προβλήματος της λειτουργίας της (fouling) αποκτά ιδιαίτερο νόημα. Με την υλοποίηση της παρούσας εργασίας αναμένεται η ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας για τον έλεγχο της έμφραξης των μεμβρανών στα συστήματα MBR που θα έχει ως αποτέλεσμα την ακόμη πιο αποτελεσματική, ολοκληρωμένη και βιώσιμη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Ευχαριστίες

Το έργο υλοποιείται με το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα & Επιχειρηματικότητα» και Περιφερειών σε μετάβαση, ΕΣΠΑ 2007-2013 με τη δράση Εθνικής Εμβέλειας «ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ 2011» και συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Έργο 11ΣΥΝ_8_1084: Νέες διεργασίες για την αντιμετώπιση της ρύπανσης σε βιοαντιδραστήρες μεμβρανών.



Ε. Π. Ανταγωνιστικότητα και Επιχειρηματικότητα (ΕΠΑΝ II), ΠΕΠ Μακεδονίας – Θράκης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Brindle K. and Stephenson T. (1996) 'The Application of Membrane Biological Reactors for the Treatment of Wastewaters', *Biotechnology and Bioengineering*, 49: 601.
2. Cicek N., Franco J., P., Suidan M., T., Urbain V. (1998) 'Using a Membrane Bioreactor to Reclaim Wastewater', *Journal of American Water Works Association*, 76: 356.
3. Stephenson T., Judd S., Jefferson B., Brindle K. (2000) 'Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment', (IWA Publishing), London, 2000, pp 1-2.
4. Trussell R. S., Adham S., Gagliardo P., Merlo, R., Trussell R. R. (2000) WERF: Application of MBR Technology for Wastewater Treatment, *Proceedings of the 73rd Annual Water Environment Federation Conference*, Anaheim, CA, Oct. 14-18.
5. Van Dijk L., Roncken G., C., G., 1997, Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment: The State of the Art and New Developments, *Water Science and Technology*, 35: 53.

6. Τσιλογεώργης Ι., 2008, *Κλασματοποίηση Διαλυτής Οργανικής Ύλης στα Διασταλάγματα ΧΥΤΑ - Βιολογικές Μέθοδοι Επεξεργασίας*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
7. Radjenovic J., Matosic M., Mijatovic I., Petrovic M., Barcelo D. (2008) 'Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology', (Springer-Verlag Berlin Heidelberg), Berlin, 2008, pp 41-42.
8. OECD/OCDE (2001) '303 A: Activated Sludge Units', OECD guideline for the testing of chemicals, Technical Report.
9. Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. (2003) 'Wastewater Engineering, Treatment and Reuse', (Metcalf & Eddy, Inc.), Wakefield, 2003, pp. 1065-1066.
10. Ben Aim R. (2004), 'Optimising MBR operation: The future of small-scale plants', MBR Workshop, Sapporo, Japan, 2004.
11. Gkotsis P., Peleka E., Zouboulis A., Mitrakas M., Zamboulis D. (2013) 'Wastewater Treatment in Membrane Bioreactors; Development of an Integrated Methodology for Fouling Control', Proceedings of the 4th International Conference SWAT (A. Zouboulis, A. Kugolos, P. Samaras editors), Volos, Greece, 2013.