

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo



Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si

Univerzitetni študij vodarstva in
komunalnega inženirstva

Kandidatka:

Veronika Savnik

Razvoj biofilma v membranskih bioreaktorjih

Diplomska naloga št.: 133

Mentor:
izr. prof. dr. Jože Panjan

Somentor:
dr. Darko Drev

STRAN ZA POPRAVKE

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana **VERONIK SAVNIK** izjavljam, da sem avtorica diplomske naloge z naslovom: »**RAZVOJ BIOFILMA V MEMBRANSKIH BIOREAKTORJIH**«.

Izjavljam, da se odpovedujem vsem materialnim pravicam iz dela za potrebe elektronske separatoteke FGG.

Ljubljana, _____ 2010

BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK: 628.35 (043.2)

Avtor: Veronika Savnik

Mentor: izr. prof. dr. Jože Panjan

Sometor: doc. dr. Darko Drev

Naslov: Razvoj biofilma v membranskih bioreaktorjih

Obseg in oprema: 69 str., 10 pregl., 37 sl., 24 en.

Ključne besede: biofilm, membranski bioreaktorji, membrane, aquifas

Izvleček

V membranskih bioreaktorjih je preprečevanje nastanka biofilma na membranah ter njegovo odstranjevanje ključnega pomena. Obstoj biofilma povzroča mašenje por na membranah, kar povzroči izrazito padanje učinkovitosti filtracije suspenzije in posledično tudi upad učinkovitosti celotnega bioreaktorja. Diplomsko delo obravnava vplive na razvoj biofilma v membranskih bioreaktorjih. Predstavlja sestavo in rast biofilma od začetne adhezije posameznih delcev, njihove parametre pritrjevanja ter vplive izbire materiala in površine membran pri njih. Zaradi različnosti v delovanju in posledično različnih vplivov na biofilm na membranah so predstavljene različne vrste membranskih bioreaktorjev, posebno reaktorjev z membranskim ločevanjem, ki so pri čiščenju odpadnih voda najbolj razširjeni. Delovanje in obstoj biofilma v membranskem bioreaktorju sta v poenostavljenem primeru simulirana kot del računalniškega modela Aquifas. Model je dimenzioniran kot bioreaktor z membranskim ločevanjem ter opisuje procese tako v biofilmu kot tudi v reaktorski mešanici, njihova primerjava pa nam omogoča oceno o stanju biofilma.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC: 628.35 (043.2)

Author: Veronika Savnik

Supervisor: prof. dr. Jože Panjan

Cosupervisor: assist. prof. dr. Darko Drev

Title: Biofilm development in membrane bioreactors

Notes: 69 p., 10 tab., 37 fig., 24 eq.

Key words: biofilm, membrane bioreactors, membranes, aquifas

Abstract

Prevention of biofilm development and its removal has crucial meaning in membrane reactor. Biofilm causes pore blocking on membranes, which causes a drop in efficiency of mixed liquor filtration and consequently deteriorates the efficiency of whole membrane bioreactor. This thesis deals with factors that affect biofilm development in membrane bioreactors. Structure and growth of biofilm are presented from its initial attachment of individual particles, their parameters of adhesion, hydrodynamic surroundings and the effect of the choice membrane material and surface brings. Because of the difference in operation and therefore difference in effects on biofilm, various membrane reactors are presented. Being the most commercially used in waste water treatment, bioreactors with solids separation is presented in more detail. Biofilm endurance and the biodegrading processes in it are simulated in a simplified model in a computer program Aquifas. Model is structured as solid separation membrane bioreactor and describes biodegradation processes as well in biofilm as in mixed liquor in bioreactor. From the comparison of both conclusions about biofilm are drawn.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju izr. prof. dr. Jožetu Panjanu ter somentorju doc. dr. Darku Drevu za pomoč pri izdelavi diplomske naloge.

Zahvaljujem se tudi Dipankar Senu, za pomoč pri razumevanju programa Aquifas.

Zahvala pa velja tudi mojim staršem, ki so me spremljali na dolgi poti šolanja, in ostalim, ki mi stojijo ob strani.

KAZALO VSEBINE

1. UVOD	1
2. BIOFILM	2
2.1 Splošno	2
2.2 Zunajcelični polimeri (EPS)	2
2.3 Razvoj biofilma	4
2.4 Rast biofilma	6
3. PARAMETRI PRITRJEVANJA	7
3.1 Splošno	7
3.2 Adhezivne sile	9
3.3 Termodinamični pristop	12
3.4 DLVO pristop	13
4. MEMBRANE	14
4.1 Splošno.....	14
4.2 Prepustnost membran	15
4.3 Material membran	16
4.4 Površina membran	19
5. MEMBRANSKI BIOREAKTORJI	23
5.1 Splošno.....	23
5.2 Bioreaktorji z membranskim ločevanjem	24
5.2.1 Splošno.....	24
5.2.2 Hidrodinamični pogoji	24
5.2.2.1 Preprečevanje nalaganja snovi na membrano.....	27
5.2.3 Delovni parametri in pretok permeata.....	28

5.2.3.1 Specifični volumski tok (V_p)	28
5.2.3.2 Padec pritiska preko membrane (ΔP_{TM}).....	29
5.2.3.3 Hidravlična permeabilnost (L_p)	29
5.2.3.4 Hidravlični upor	29
5.2.4 Biološki pogoji	29
5.2.5 Ozračevanje	32
5.2.6 Čiščenje membran	34
5.3 Primeri bioreaktorjev z membranskim ločevanjem	37
5.3.1 Splošno	37
5.3.2 Bioreaktor z membranskim ločevanjem prek ploščatih modulov.....	38
5.3.3 Bioreaktor z membranskim ločevanjem prek votlih vlaken.....	40
5.3.4 Bioreaktor z membranskim ločevanjem prek tubularnih membran	42
5.4 Drugi membranski reaktorji.....	45
5.4.1 Splošno	45
5.4.2 Aeracijski MBR (MABR).....	45
5.4.3 Ekstraktivni MBR	47
6. AQUIFAS.....	48
6.1 Splošno	48
6.2 Primer	49
6.2.1 Tip simulacije	49
6.2.2 Lastnosti vtoka	50
6.2.3 Konfiguracija reaktorja.....	53
6.2.4 Parametri reaktorja.....	53
6.2.5 Membrane	55
6.2.6 Opis kinetike biofilma.....	56
6.2.7 Rezultati modela	59

7.	ZAKLJUČEK.....	63
VIRI.....		65
PRILOGE.....		

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 2: Primerjava posnetkov nitrifikacijskih biofilmov, ki so rasli na različno modificiranih membranah. Posnetki biofilmov obarvanih s fluorescenčno barvo Syto 9 so narejeni s konfokalnim laserskim pretražnim mikroskopom (CLMS) (DTU, 2008)

Preglednica 3: Postopek čiščenja treh različnih membran najbolj uporabljenih proizvajalcev (Metcal&Eddy, 2004; Asano et al., 2007)

Preglednica 4: Povprečne vrednosti vtoka v reaktor

Preglednica 5: Parametri celic v bioreaktorju

Preglednica 6: Podatki o delovanju membran

Preglednica 7: Korekcijski faktorji za utilizacijsko hitrost pri aerobnih pogojih

Preglednica 8: Korekcijski faktorji za nitrifikacijsko stopnjo

Preglednica 9: Profili, izračunani pri povprečnih dnevnih pretočnih pogojih

Preglednica 10: Lastnosti biofilma v posameznih celicah reaktorja

KAZALO SLIK

Slika 1: Fotografija nitrifikacijskega biofilma

Slika 18: Shematski prikaz nastanka dinamične membrane

Slika 21: Shematski prikaz filtracije prek ploščatega sistema

Slika 23: Shematski prikaz filtracije skozi votlo vlakno

Slika 26: Shematski prikaz stanja v tubularnem MBR

Slika 28: Shematski prikaz stanja v aeracijskem MBR

Slika 31: Odsek tabele iz modela Aquifas, v kateri se določi tip simulacije

Slika 32: Odsek tabele, ki določa mejne vrednosti iztoka

Slika 33: Shema celotnega sistema čistilne naprave z označenimi odseki, v katere so vstavljeni podatki

Slika 34: Shematični prikaz celičnega reaktorja

Slika 35: Graf porabe KPK v biofilmu in MLVSS (kg/d)

Slika 36: Graf porabe NH₄H v biofilmu in MLVSS (kg/d)

Slika 37: Graf denitrifikacije v biofilmu in MLVSS

KAZALO PRILOG

Priloga A: Celotno poročilo modela iz programa Aquifas

Priloga B: Grafična primerjava rasti biofilma v sistemu MBR s sistemoma MMBR in IFAS

Okrajšave in simboli

Oznaka	Pomen	Enota
A	Hamakerjeva konstanta	[J]
A_M	Površina membrane	[m ²]
Aquifas BFD	Aquifas Biofilm Diffusion model - Difuzivni model biofilma	
Aquifas HW	Aquifas Headworks model – Model predčiščenja	
b	Koeficient endogenega razpada organizmov v tekočini	[1/s]
BPK	Biokemijska potreba po kisiku	[mg/l]
BPK_5	Biokemijska potreba po kisiku (v 5 dneh)	[mg/l]
BVF	Volumenska frakcija biofilma	
c_{cake}	Povprečna masna koncentracija delcev v kolaču	[g/l]
$C_{i,j}$	Koncentracija organizmov v tekočini [g/cm]	
CLMS	Confocal laser scanning microscope - Konfokalni laserski pretražni mikroskop	
ČN	Čistilna naprava	
D	Stopnja redčenja	[1/dan]
d	Razdalja	[m]
DO	Koncentracija raztopljenega kisika	[mg/l]
d_p	Premer delca	[m]
d_p^{cutoff}	Maksimalni premer delca, ki se lahko obdrži na membrani	[m]
\bar{d}_p^*	Povprečni premer delca	[m]
EPS	Extracelular polimeric substances – Zunajcelični polimeri	
F ^A	Adhezijska sila	[N]
F _B	Sila Brownovega gibanja	[N]
F _d	Vlečna sila toka	[N]
F _g	Neto sila gravitacije	[N]
F _i	Povezovalna ali odbojna sila med dvema delcema	[N]
F _t	Sila povratnega toka	[N]
F ^N	Normalna sila	[N]
F _p	Vlečna sila toka filtrata	[N]
F ^r	Sila trenja	[N]
F ^t	Tangencialna sila	[N]
F ^y	Seštevek sil, ki delujejo pravokotno na membrano	[N]
G ^{EL}	Odbojne elektrostatične sile	[N]
G ^{LW}	Privlačne Lifshitz-van der Waalsove sile	[N]
G ^{TOT}	Ravnovesje med silami	[N]
IFAS	Integrated Fixed-film Activated Sludge	
IWA ASM	International Water Association Activated Sludge Model	
	Model bioreaktorja z aktivnim blatom po mednarodni organizaciji IWA	
J	Tok permeata	[l/h/m ²]
K	Monodov koeficient saturacije	[g/cm]
K [*] _{cake}	Specifični upor kolača	[1/m ²]
k _d	Koeficient hitrosti odmiranja	[1/s]

$K_{dobfnit}$	Konstanta polovične saturacije za koncentracijo DO v reaktorski mešanici pri nitrifikaciji	[mg/l]
K_{doHbf}	Konstanta polovične saturacije za koncentracijo DO reaktorske mešanice za porabo KPK	[mg/l]
K_{doiHbf}	Konstanta polovične saturacije za inhibicijo denitrifikacije v biofilmu	[mg/l]
k_e	Koeficient smrtnosti	[1/dan]
k^{FA}	Koeficient adhezijske sile	[N/m]
k_{kozeny}	Kozenyjev parameter	
$K_{nbf2nit}$	Konstanta polovične saturacije za koncentracijo NH_4N v reaktorski mešanici pri nitrifikaciji	[mg/l]
$K_{nbfgnit}$	Konstanta polovične saturacije za NH_4N za rast nitritikatorjev v biofilmu	[mg/l]
KPK	Kemijska potreba po kisiku	[mg/l]
k_s	Parameter	
$K_{sbfgnit}$	Konstanta polovične saturacije, pridobljena iz testov opravljenih na biofilmu, zraslem v pretočnem reaktorju	[mg/l]
$K_{sHbf2aer}$	Konstanta polovične saturacije za koncentracijo KPK reaktorske mešanice za porabo KPK v aerobnih pogojih	[mg/l]
$K_{sHbf2anx}$	Konstanta polovične saturacije za koncentracijo KPK reaktorske mešanice za porabo KPK v anoksičnih pogojih	[mg/l]
$K_{sHbfgaer}$	Konstanta polovične saturacije za variacijo $q_{maerbfg}$ z COD_{bio}	[mg/l]
$K_{sHbfganx}$	Konstanta polovične saturacije za variacijo $q_{manxbfg}$ z COD_{bio}	[mg/l]
L_p	Hidraulična permeabilnost	[l/(m ² hMPa)]
MBR	Membranski bioreaktor	
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactor	
MLE	Modificiran Luzack-Ettinger proces	
MLSS	Sušina blata	[mg/l]
m_p	Masa delca	[g]
MWCO	Molecular Weight Cut-Off - ločevanje glede na relativno molekulsko maso	
$NitRate_{Max\ bf}$	Maksimalna nitrifikacijska stopnja v biofilmu	
OP	Organski fosfor	[mg/l]
ORL	Organska obremenitev	[mg/l]
PAC	Aktivni ogljik v prahu	
P_{bio}	Biološki fosfor	
PCTE	Track-etched polikarbonat	[mg/l]
PE	Polietilen	
PETE	Poliestrer	
p_F	Pritisak ustvarjen zaradi toka suspenzije	[Pa]
p_K	Pritisak ustvarjen zaradi koncentracije suspenzije	[Pa]
PKPK	Partikularna kemijska potreba po kisiku	[mg/l]
$PKPK_{nbio}$	Ne-biorazgradljiva partikularna kemijska potreba po kisiku	[mg/l]

PP	Polipropilen	
p_p	Pritisak na strani permeata	[Pa]
PP_{nbio}	Ne-biorazgradljiv partikularni fosfor	[mg/l]
PS	Polisulfon	
PTFE	Politetrafluoroeten	
$PTKN_{nbio}$	Skupen ne-biorazgradljiv partikularni <i>dušik</i> po Kjeldahlu	[mg/l]
PVDF	Polivinil difluorid	
PWP	Permeabilnost čiste vode	
$q_{actualHaerKPKbf}$	Maksimalna heterotrofna poraba KPK v aerobnih pogojih med rastjo in nastankom biofilma za posamezno aerobno celico	[kg/1000 m ² /d]
$q_{actualHanxKPKbf}$	Maksimalna heterotrofna poraba KPK med rastjo in nastankom biofilma v anoksičnih pogojih za posamezno celico	[kg/1000 m ² /d]
$q_{actualNitrbf}$	Nitrifikacijska stopnja v biofilmu za posamezno celico	[kg/1000 m ² /d]
$q_{mHaerKPKbfg}$	Maksimalna heterotrofna poraba KPK v biofilmu, ki nastane pri saturirani koncentraciji DO ter visoki koncentraciji TKPKbio	[kg/1000 m ² /d]
$q_{mHanxKPKbf}$	Heterotrofna poraba KPK v anoksičnih pogojih med rastjo in nastankom biofilma, računan glede na dejanske podatke iz biofilma	[kg/1000 m ² /d]
$q_{mNH4N-Nitrbf}$	Nitrifikacijska stopnja v biofilmu v odvisnosti od koncentracije NH ₄ N	[kg/1000 m ² /d]
$q_{mNitrbf}$	Maksimalna nitrifikacijska stopnja v biofilmu	[kg/1000 m ² /d]
Q_p	Volumski tok permeata	[l/h]
R_c	Upor kolača na membrani	[l/m]
R_f	Upor nepovratnih poškodb na membrani	[l/m]
R_m	Upor čiste membrane	[l/m]
r	Medsebojna razdalja med delcema	[μm]
r_s	Celična rast	[kg/m ³ /s]
R_t	Celotni upor membrane	[l/m]
S	Koncentracija substrata v bioreaktorju	[kg/m ³]
SAMV	Površina membrane na volumen tanka	[m ² /m ³]
S_e	Koncentracija substrata, ki izide iz bioreaktorja	[kg/m ³]
SKN	Skupen <i>dušik</i> po Kjeldahlu	[mg/l]
SKN_{nbio}	Ne-biorazgradljiv topen <i>dušik</i> po Kjeldahlu	[mg/l]
SMP	Topni mikrobnii produkti	
S_N	Koncentracija amonijskega <i>dušika</i> v reaktorski mešanici	[mg/l]
SOTE	Učinkovitost prenosa kisika pri standardnih pogojih	
SRT	Zadrževalni čas trdnih snovi	[h, dni]
SAMF	Površina membrane na površino tlorisja membranske celice	[m ² /m ²]
SSA	Specifična površina biofilma	[m ² /m ³]
t	Čas	[s]
TKN	Topen <i>dušik</i> po Kjeldahlu	[mg/l]
TKPK	Topna kemijska potreba po kisiku	[mg/l]
TBPK ₅	Topna biološka potreba po kisiku (v 5 dneh)	[mg/l]

$TKPK_{bio}$ ali S	Biorazgradljiva topna kemijska potreba po kisiku	[mg/l]
$TKPK_{kosmičen}$	Kosmičena in filtrirana topna kemijska potreba po kisiku	[mg/l]
$TKPK_{nbio}$	Ne-biorazgradljiva topna kemijska potreba po kisiku	[mg/l]
TP	Skupen fosfor	[mg/l]
TSP	Skupen topni fosfor	[mg/l]
TSP_{nbio}	Ne-biorazgradljiv skupen topni fosfor	[mg/l]
TSS	Total suspended solids - Skupna suspendirana snov	[mg/l]
VFA	Hlapne maščobne kisline	[mg/l]
VIB	Volumski indeks blata	[ml/g]
V_n	Volumen celice	[m ³]
v_p	Hitrost delca	[m/s]
V_p	Specifični volumski tok permeata	[l/(m ² *h)]
VSS	Volatile suspended solids - Suspendirana organska snov	[mg/l]
X	Koncentracija biomase	[kg/m ³]
Y	Koeficient rasti organizmov	
Y_H	Kemijska potreba po kisiku v posamezni celici	[mg/l]
Y_N	Prirastek določen glede na količino nitrifikacije v celici	[mg/l]
γ_{ml}	Prosta energija med mikroorganizmom in tekočino	[J]
γ_{sl}	Prosta energija med površino in tekočino	[J]
γ_{sm}	Prosta energija med površino in mikroorganizmom	[J]
ΔG_{adh}	Razlika prostih energij pri adheziji	[J]
ΔP_{TM}	Razlika v pritisku	[Pa]
ΔV_p	Razlika volumna permeata	[l]
Δt	Časovno obdobje	[h]
η	Viskoznost tekočine	
η_p	Viskoznost permeata	
Θ^*	Korekcijski faktor glede na temperaturo	
κ^*	Permeabilnost kolača	[m ²]
μ_{max}	Maksimalna specifična celična rast	[1/s]
μ^r	Koeficienta trenja	
μ^r_{max}	Maksimalni koeficient trenja	
$\rho_1 \rho_2$	Količina atomov na volumsko enoto v obravnavanem telesu	[m ⁻³]
ρ_p	Gostota delcev	[kg/m ³]
ρ_s	Gostota prirasle biomase	[kg/m ³]
τ^W	Strižna sila	[Pa]

1. UVOD

Mikroorganizmi se na površini s pomočjo polisaharidov povezujejo v kompleksne strukture imenovane biofilm. Zaradi strukture biofilma, ki omogoča boljšo povezavo ter zato tudi večjo odpornost na zunanje sile, le-ta pogosto predstavlja težave. Biofilm tako na primer povečuje možnost okužb na medicinski opremi ter v živilski industriji, ustvarja sloj bakterij na zobeh, njegova rast na ladijskem trupu pa ima celo vpliv na porabo goriva.

V membranskih bioreaktorjih je preprečevanje nastanka biofilma na membranah ter njegovo odstranjevanje ključnega pomena. Obstoj biofilma povzroča mašenje por na membranah, kar povzroči izrazito padanje učinkovitosti filtracije suspenzije in posledično tudi upad učinkovitosti celotnega bioreaktorja. Za uspešno preprečevanje nastanka in obstoja biofilma je potrebno razumevanje lastnosti tako samega biofilma kot tudi okolja, v katerem nastane.

V tej diplomski nalogi so opisani vplivi na razvoj biofilma v membranskih bioreaktorjih. Pregled se začne z opisom sestave biofilma ter osnovnih mehanizmov njegovega nastanka in rasti. Ker je pri nastajanju biofilma ključnega pomena začetna adhezija posameznih delcev, je naslednje poglavje posvečeno parametrom pritrjevanja delcev. Sledi pregled vrst membran, uporabljenih v membranskih bioreaktorjih, ter njihovi vplivi na pritrjevanje delcev na njih.

Sledijo prestavitev posameznih vrst membranskih bioreaktorjev. Bolj podrobno so opisani reaktorji z membranskim ločevanjem, ki so pri čiščenju odpadnih voda najbolj razširjeni. Med njimi so predstavljeni trije najbolj uporabljeni sistemi ter vplivi na razvoj biofilma v njih. Dodan je tudi kratek opis aeracijskega in ekstraktivnega membranskega bioreaktorja, ki sta bolj specifična in manj razširjena. Za razliko od ločevalnega MBR pa je v njima rast biofilma zaželena.

Na koncu sta delovanje in obstoj biofilma v membranskem bioreaktorju simulirana kot del računalniškega modela Aquifas. Uporabljen je poenostavljen primer s stacionarnimi pogoji, podatki, ki opisujejo vtok v reaktor, pa so standardni za odpadno vodo. Model je dimenzioniran kot bioreaktor z membranskim ločevanjem, izbran sistem pa imitira sistem s ploščatimi membranskimi moduli. Rezultati modela opisujejo procese tako v biofilmu kot tudi v reaktorski mešanici, njihova primerjava pa nam omogoča oceno o stanju biofilma.

2. BIOFILM

2.1 Splošno

Mikroorganizmi na površinah pogosto rastejo v združbi, povezani s polimeri, ki jih celice same izločajo. Takšno združbo imenujemo biofilm in za mikroorganizme prestavlja boljše pogoje za rast in preživetje. Struktura biofilma varuje organizme pred zunanjimi silami toka in vnosom strupenih snovi ter jim omogoča obstoj na položajih z večjo vsebnostjo ali dotokom hranilnih snovi. V biofilmu bakterije živijo v povezani skupnosti, ki omogoča medcelično komunikacijo in genetično izmenjavo. Mikroorganizmi se v naravi nahajajo tako v prirasli kot v planktonski obliki, njihova pritrditev na površino in povezava v biofilmsko skupnost pa je najbolj razširjena oblika rasti mikroorganizmov v naravi. Primer na membrano priraslega nitrifikacijskega biofilma prikazuje Slika 1.



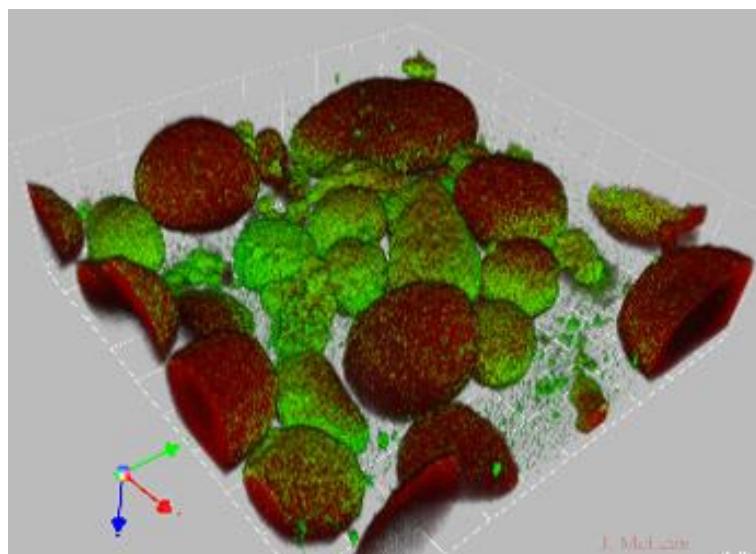
Slika 1: Fotografija nitrifikacijskega biofilma

2.2 Zunajcelični polimeri (EPS¹)

Zunajcelični polimeri so velik del biofilma, saj predstavljajo med 50 in 90 odstotkov celotnega organskega ogljika biofilma. Sestavlja jih predvsem polisaharidi, ki se povezujejo

¹ Extracellular Polymeric Substances

z različnimi makromolekulami, vsebujejo pa tudi veliko vode. Zunajcelični polimeri se razlikujejo glede na strukturo in sestavo, niso homogeni ter so odvisni od organizmov, ki jih proizvajajo. Zaradi velike količine spremenljivk, ki vplivajo na to povezovalno strukturo, lahko predvidevamo, da je EPS vedno unikatna struktura. Časovno se spreminja, s starostjo biofilma pa se njihova količina povečuje. Primer njihove razporeditve v biofilmu prikazuje Slika 2.



Slika 2: Rdeča barva predstavlja celični DNK, zelena pa predstavlja zunajcelične polisaharide (Spletna stran Pacific Northwest National laboratory, 2009)

Rast EPS je povečana tudi v pogojih, ki so za mikroorganizme »stresni«, zato na njegovo količino (pa tudi strukturo) vpliva prisotnost in koncentracija življenjsko pomembnih snovi v okoliškem mediju (nutrienti, kisik, ioni...). Tako na primer dodaten prosti ogljik ter pomanjkanje dušika, kalcija ali fosfatov pospešujejo njihova rast.

Raziskan je bil tudi vpliv spremjanja koncentracije vnosa polisaharidov, ki so glavni gradniki EPS, v membranski bioreaktor. Rezultati ne kažejo odnosa med količino vnosa polisaharidov in mašenjem membran (Sutherland, 2001; Donlan, 2002).

Po drugi strani so raziskave Drews et al. (2008) pokazale, da vpliv količine vnosa polisaharidov z daljšanjem zadrževalnega časa trdnih snovi pada. Tako se vpliv pokaže le pri kratkih zadrževalnih časih trdnih snovi ter v primeru mikrofiltracije, saj so mikrofiltracijske membrane zaradi večjih por bolj dovetne za prodiranje polisaharidov.

Prav tako imajo na količino izločenih EPS vpliv hidrodinamični pogoji. Jamal Khan in Visvanathan (2008) sta primerjala odzive mikroorganizmov iz okolij z različno intenzivnostjo mešanja. Mikroorganizmi, ki so rastli v reaktorju z večjim hitrostnim gradientom, so ob neugodnih razmerah (odvzem dovoda kisika in hranil) izkazovali nižjo stopnjo odmiranja in manjšo proizvodnjo zunajceličnih polimerov kot tisti iz okolja z manj intenzivnim mešanjem oziroma brez mešanja. To je verjetno posledica manjše mikrobne aktivnosti mikroorganizmov, ki se je pojavila zaradi večjih strižnih sil pri intenzivnejšem mešanju. Zaradi večje stopnje odmiranja celic v biofilmu iz okolja z manjšo intenzivnostjo mešanja pa se je povečala proizvodnja zunajceličnih polimerov v notranjosti biofilma, kar je biofilmu zmanjšalo propustnost.

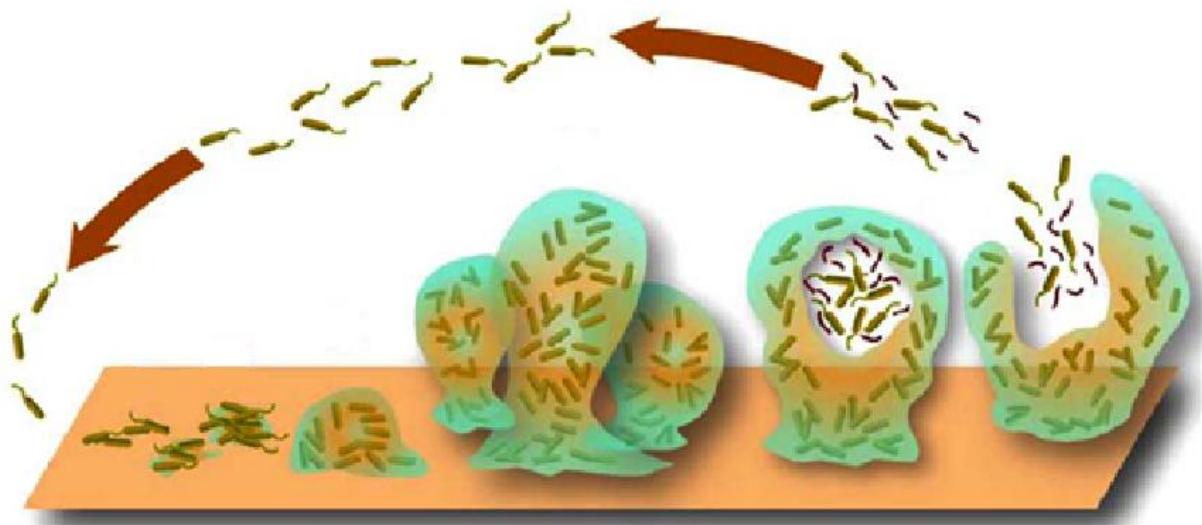
Zunajcelični polimeri opravljamjo povezovalno, do neke mere pa tudi varovalno vlogo, nimajo pa vpliva pri začetni pritrditvi mikroorganizmov na površino. V membranskih bioreaktorjih so zunajcelični polimeri ključnega pomena, saj njihova povečana količina izrazito vpliva na mašenje por v membranah. Vpliv na slabšo prepustnost membrane imajo EPS tudi zaradi njihove koncentracije in razporejenosti v biofilmu (Drews et al., 2008).

2.3 Razvoj biofilma

Mikroorganizmi se proti površini lahko premikajo zaradi počasnega naključnega difuznega transporta, zaradi konvekcije ali zaradi aktivnega premikanja samih celic. V začetni fazi so mikroorganizmi in koloidi odstranjeni iz površine zaradi prisotnosti vzporednega toka, medtem ko se topljive frakcije suspenzije nepovratno nalagajo na površino. V naslednji fazi se ob stiku mikroorganizma s površino najprej pojavi povratna pritrditev celic, kar pomeni, da se celice lahko še vedno odlepijo zaradi lastnega premikanja. Sledi ji nepovratna pritrditev, pri kateri mikrobi ne izkazujejo več lastnega gibanja in jih lahko odstrani le še močnejša sila.

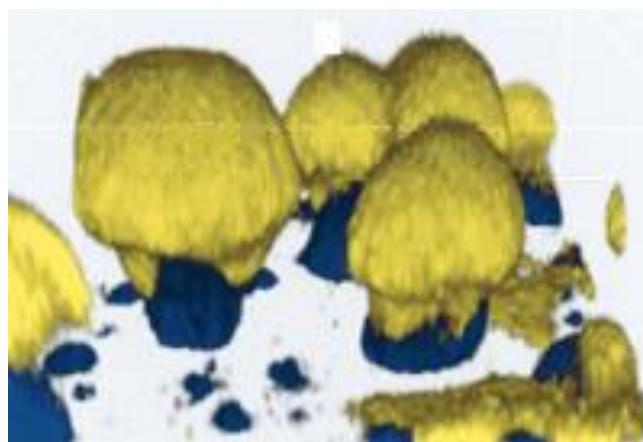
Organizmi se na površino trdno pritrdijo s posebnimi površinskimi strukturami celic, kot so fibrili ali polimeri. Z razmnoževanjem pritrjenih celic, oziroma pritrditvijo novih planktonskih celic, se razvijejo mikrokolonije, ki se nato povežejo med seboj in ustvarijo biofilm. Razvit biofilm se nato delno razkraja in sprošča mikrobne celice v okoliški medij.

Razvoj biofilma shematsko prikazuje Slika 3.



Slika 3: Shematski prikaz faz razvoja biofilma od začetne adhezije do delnega razkroja (Spletna stran Wong Research Group, 2009)

Struktura biofilma je heterogena in je sestavljena iz mnogih mikrokolonij. Visoko stopnjo organiziranosti in komunikacije kažejo posebne strukture, ki lahko nastanejo zaradi specifične razporeditve mikroorganizmov v mikrokolonijah, kot prikazuje Slika 4.



Slika 4: Primer organizacije organizmov v biofilmu; modro obarvane celice predstavljajo nemotilne rumene pa motilne celice *P. aeruginosa* (Kreft, 2009)

Velik vpliv na strukturo biofilmov imajo vrste mikroorganizmov, ki ga sestavljajo, pomembni pa so tudi zunanjji vplivi, kot je vsebnost hranilnih snovi v okolini. Na spremembo slednjega se biofilm hitro prilagaja z večanjem ali manjšanjem gostote. Podobne vplive ima tudi

hidrodinamika, vplive na strukturo pa ima tudi površina, na kateri raste biofilm (Bos et al., 1999; Madigan, Martinko, 2006).

Pri membranski filtraciji je zaradi pretoka tekočine skozi membrano ustvarjen tok, ki delce iz suspenzije usmerja proti membrani ter s tem pospešuje njihovo odlaganje na njej. Nastali sloj odloženih delcev imenujemo »kolač«, le-ta pa je sestavljen tako iz pritrjenega in rastočega biofilma kot tudi iz nanesenih delcev iz suspenzije. Zaradi težkega ločevanja med priraslo in odloženo biomaso jih bomo v bodoče obravnavali skupaj. Skupno obravnavanje je možno argumentirati tudi z dejstvom, da biofilm sestavlja poleg rastočih delcev tudi vsi delci ujeti v njegovo medcelično strukturo (Le-Clech et al., 2006).

2.4 Rast biofilma

V idealnih pogojih lahko celice takoj po pritrditvi rastejo z maksimalno hitrostjo, nato pa z debelitvijo biofilma rast omejuje hitrost difuzije substrata. Izračun celične rasti (r_s) v biofilmu po enačbi 1 je osnovan na Monodovi kinetiki ter je odvisen od maksimalne specifične rasti (μ_{max}), Monodovega koeficiente saturacije (K), koeficiente endogenega razpada (b), koncentracije organizmov v tekočini ($C_{l,i}$) ter gostote prirasle biomase (ρ_s).

$$r_s = \mu_{max} \frac{\rho_s C_{l,i}}{K + C_{l,i}} - b \rho_s \quad (1)$$

Utilizacijska hitrost hranil ($r_{l,i}$) pa je izračunana po enačbi 2,

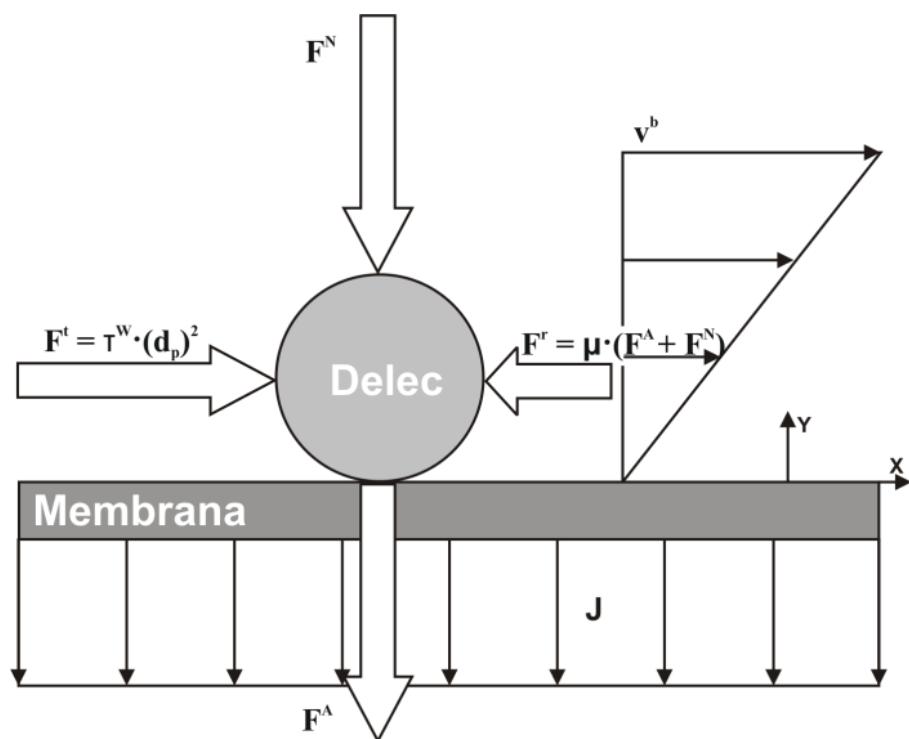
$$r_{l,i} = \frac{\mu_{max}}{Y} \frac{\rho_s C_{l,i}}{K + C_{l,i}} \quad (2)$$

kjer je Y koeficient rasti mikroorganizmov (Chen, Li, 1999).

3. PARAMETRI PRITRJEVANJA

3.1 Splošno

Delci, ki so med filtracijo zaustavljeni na membrani, se lahko na membrano pritrdijo ter pripomorejo k formaciji kolača ali pa se vrnejo nazaj v reaktorsko mešanico. To je odvisno od sil, ki delujejo na delec, ter njihovega ravnovesja. Sile prikazuje Slika 5.



Slika 5: Sile ki vplivajo na delec med filtracijo (Broeckmann, 2006)

V smeri x deluje na delec tangencialna sila F^t , ki je posledica strižne sile τ^W . Povzročajo jo hidrodinamični pogoji, hkrati pa je odvisna tudi od premera delca (d_p), na katerega deluje.

$$F^t = \tau^W \cdot d_p^2 \quad (3)$$

Tangencialna sila je uravnovežena s silo trenja F^r , ki je odvisna od neto sile F^y . Sila F^y deluje pravokotno na membrano ter delec potiska (ozioroma vleče) proti membrani. Sila trenja je odvisna tudi od koeficiente trenja μ^r ter njegove maksimalne vrednosti μ_{max}^r . Koeficient trenja ima velikost okoli 0,03, bolj natančna vrednost pa je določena eksperimentalno.

$$F^r = \mu^r \cdot F^y, \quad \mu^r \leq \mu_{max}^r \quad (4)$$

V smeri y pravokotno na membrano delujeta na delec normalna sila F^N , ki nastane zaradi toka skozi membrano, ter adhezijska sila F^A med delcem in membrano. Pogoji, pod katerimi se delec obdrži na membrani, so opisani z enačbo, iz katere je možno določiti tudi maksimalni premer delca d_p^{cutoff} , ki se lahko obdrži na membrani.

$$\tau^W \cdot d_p^2 - \mu_{max}^r \cdot (F^N + F^A) \leq 0 \quad (5)$$

Normalno silo F^N je možno izračunati s pomočjo parametra k_s , toka očiščene vode J , viskoznosti tekočine η , premera delca ter prepustnosti kolača κ^* .

$$F^N = k_s \cdot \eta \cdot d_p \cdot J \cdot \left(\frac{d_p^2}{\kappa^*} \right)^{0,4} \quad (6)$$

Permeabilnost kolača je modelirana s pomočjo Blake-Kozeny enačbe, iz katere je možno izračunati specifični upor kolača K_{cake}^* . V enačbi so uporabljeni prilagodljivi parameter k_{kozeny} , povprečni premer delca \bar{d}_p^* , povprečna masna koncentracija delcev v kolaču c_{cake} , ki je predvidoma konstanta, ter gostota delcev ρ_p .

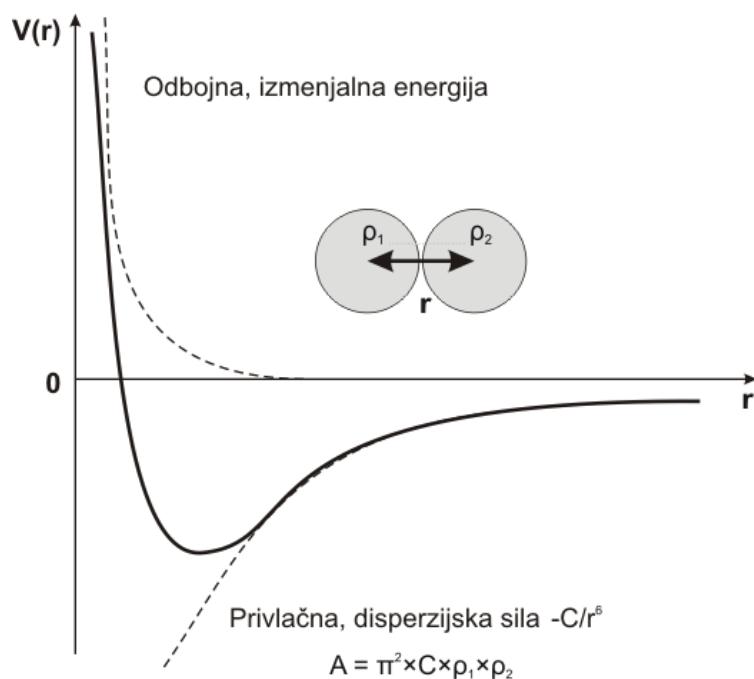
$$\frac{1}{\kappa^*} = K_{cake}^* = \frac{k_{Kozeny} \cdot 90}{(\bar{d}_p^*)^2} \cdot \frac{\left(\frac{c_{cake}}{\rho_p} \right)^2}{\left(1 - \frac{c_{cake}}{\rho_p} \right)^3} \quad (7)$$

Adhezivna sila je izračunana s pomočjo enačbe, ki povezuje velikost delca ter koeficient adhezijske sile k^{FA} , ki se nahaja v velikostnem redu 10^{-3}N/m , bolj natančno pa je določena eksperimentalno.

$$F^A = k^{FA} \cdot d_p \quad (8)$$

Za potrebe računanja je predvidena poenostavitev, da je adhezijska sila razlika med privlačno Van-der-Waals-ovo in odbojno elektrostatično silo, ki pa je pogosto lahko zanemarjena.

Van-der-Waals-ovo silo (Slika 6) je možno izračunati s pomočjo Hamakerjeve konstante (A), premera delca in medsebojne razdalje med delcema (r), vse te poenostavitev pa ne odražajo dejanskega stanja (Broeckmann, 2006).



Slika 6: Prikaz Van der Waalsovih sil med dvema delcema (Spletna stran New Jersey Institute of Technology, 2009)

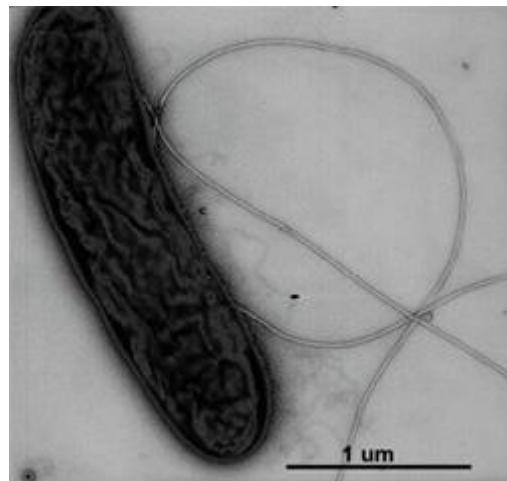
3.2 Adhezivne sile

Vse medsebojne sile med mikrobi in površino ter med mikrobi samimi izvirajo iz osnovnih povezovalnih sil, med katere sodijo van der Waalsove sile, elektrostatične sile ter reakcije med kislinami in bazami. Interakcije so lahko specifične in potekajo med točno določenimi vrstami organizmov in površinami, ali pa so nespecifične in povezujejo med seboj vse molekule celice in substrat. Za specifične interakcije je značilno, da potekajo na kratkih razdaljah, dolgih le do 5 nm, medtem ko nespecifične povezave delujejo na večji razdalji. Tako splošne molekulske interakcije lahko zbližajo dve površini, specifične sile značilne za kemijske pare pa s privlačno energijo, precej močnejšo od splošne privlačne energije med molekulami, ti dve površini združijo.

Lahko prepoznaven je vpliv električnega naboja površine. Ker ima večina mikroorganizmov negativen naboj, je lepljenje večine mikrobov na negativno nabito površino zmanjšano, na

pozitivno pa povečano. S pomočjo opazovanja lepljenja na negativno nabito elektrodo ter poznavanjem zeta potenciala mikroba pa je možna tudi ocena elektrostatične sile, potrebne za nasprotovanje adhezivni sili.

Pri analiziranju mikrobnega lepljenja glede na elektrostatične odnose, dva negativna zeta potenciala ne pomenita nujno odbojnega odnosa. Na mikroskopskem nivoju imajo lahko na površini posamezni odseki pozitiven naboj in se zato lahko povezujejo z negativno nabito površino. Splošno ima površina mikrobnih celic velik vpliv pri interakcijskih odnosih, saj je strukturno in kemijsko veliko bolj zapletena in neenotna od površine večine substratov. Tako se pojavijo težave že pri samem določanju razdalje med organizmi, saj celične membrane z izrastki velikosti tudi do $1 \mu\text{m}$ (Slika 7) postavlajo interakcijsko razdaljo pod vprašaj.



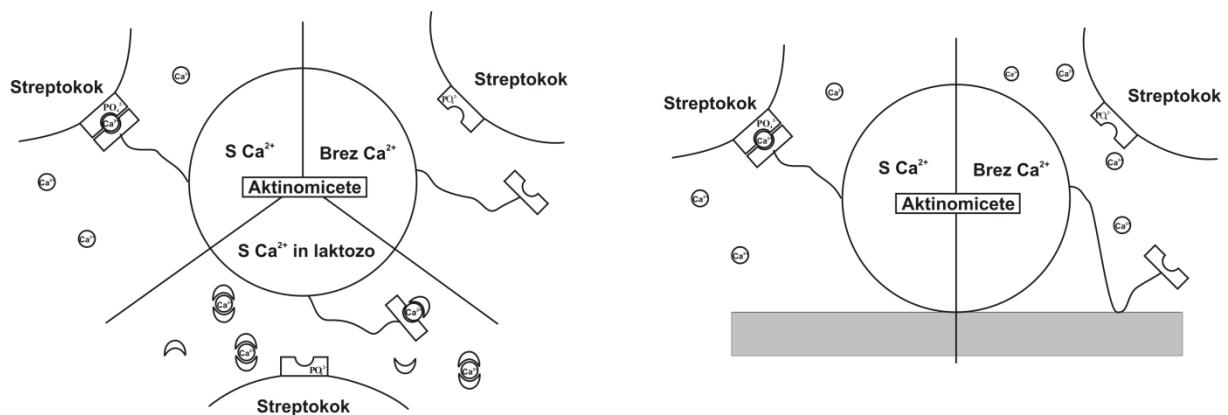
Slika 7: Mikroskopska slika bička in mitalk (Childers, 2002)

Mikrobne celice imajo lahko več vrst izrastkov, kot so fibrili, mitetalke in bički, ki vplivajo na mikrobeno adhezijo. Takšni izrastki niso upoštevani pri kontaktnih kotih ali zeta potencialih organizma, poznavanje fizikalno-kemičnih lastnosti njihovih konic pa je tudi omejeno. Znano je, da imajo negativno nabiti površinski izrastki zaradi njihove geometrične oblike (majhnega premera) manjši odpor pri približevanju k negativno nabiti površini kot mikrometer veliki mikroorganizmi. Poleg naboja se lahko konica izrastka razlikuje od ostalega organizma tudi glede na njeno hidrofobijo/hidrofilijo.

Ključnega pomena pri odnosih med površinama ima tudi ionska jakost. Tako obstaja kritična ionska moč, nad katero postane vpliv elektrostatičnega odboja zanemarljiv in zato povzroči

povečano lepljenje mikrobov. V nasprotju kadar je ionska moč šibka, splošno prevladujejo elektrostatične sile. Raziskave so pokazale, da se v močno ionski raztopini celični izrastki zrušijo, in tako postanejo manj primerni za vezavo na druge površine. Nasprotno se v šibko ionski raztopini izrastki podaljšajo, s čimer povečajo hidrodinamični radij organizma, kar povečuje možnosti za vezavo na druge površine. (Bos, 1999)

Del razvoja biofilma je tudi vezava mikroorganizmov med seboj. Koagregacija je proces, kjer se različni mikrobi vežejo na predhodno vezane mikroorganizme. Koagregacija je najbolj raziskana na področju ustnih bakterij (Stopar, 2005). Ker je večina mikroorganizmov negativno nabitih, je za koagregacijo potrebna sila, večja od odbojne elektrostatične. Tako, kadar je ne preprečuje močan elektrostatični odboj, povezava nastane zaradi privlačnih Lifshitz-van der Waalsovih in kislinsko-bazičnih privlačnih sil. Samo pomanjkanje elektrostatičnega odboja pa ne pomeni samodejne koagregacije. Možno je tudi povezovanje s pomočjo pozitivno nabitih kalcijevih ionov, ki razbijejo odbojno elektrostatično pregrado. Takšno povezavo prikazuje Slika 8. Membranski izrastki pri koagregaciji igrajo pomembno vlogo, saj lahko njihove konice vsebujejo molekule potrebne za povezovanje. Na konice izrastkov pa se lahko tudi vežejo kalcijevi ioni.



Slika 8: Razlike ob povezovanju prostih ali prilepljenih mikrobov ob in brez prisotnosti pozitivnih kalcijevih ionov, ki izničujejo obbojne elektrostatične sile, ter ob prisotnosti laktoze, ki se veže na kalcijeve ione (Bos, 1999)

Za namene natančnejšega opisa ter računanja povezovalnih fizikalno-kemičnih sil med površinami lahko uporabimo termodinamični in DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) pristop.

3.3 Termodinamični pristop

Termodinamični pristop temelji na termodinamičnem ravnovesju proste energije na površini. V enačbi je ravnovesje (ΔG_{adh}) izraženo kot prosta energija med površino in mikroorganizmom (γ_{sm}), od katere sta odšteeti prosti energiji med površino in tekočino (γ_{sl}) ter med mikroorganizmom in tekočino (γ_{ml}).² Določanje proste energije med dvema snovema je možno s pomočjo poznavanja kontaktnih kotov³, njena določitev pa ni mogoča brez spornih teorij⁴.

$$\Delta G_{adh} = \gamma_{sm} - \gamma_{sl} - \gamma_{ml} \quad (9)$$

Z računanjem proste energije lahko predvidimo ali bo reakcija mikroorganizma potekla. Kot vsi sistemi v naravi tudi ta teži k stanju minimalne proste energije, zato je mikrobna interakcija verjetnejša v primeru negativne proste energije ($\Delta G_{adh} < 0$).

Termodinamični pristop k opisovanju mikrobnega povezovanja je možen le v procesih, ki so v ravnovesnem stanju, kar pa pomeni, da gre za povratni proces. Pri povratni povezavi pa ni izključena možnost razvoja nepovratne povezave, ki je olajšana v mediju z visoko ionsko močjo ter pri mikroorganizmih s površinskimi izrastki. Moč povezave mikrobov se krepi s časom, saj se iz začetne povratne povezave z visoko desorbcijo v nekaj minutah razvije močnejša povezava z minimalno desorbcijo, ki kaže na nizko možnost reverzibilnosti. Dokazan je bil tudi vpliv večje proste energije substrata na zmanjšano desorbcijo mikrobov, točnost računskih rezultatov pa je žal močno odvisna od uporabe formule za izračun proste energije. Poleg tega težave pri termodinamičnem pristopu predstavljajo faktorji, ki predvidevajo inertno površino. Ta pa se bistveno razlikuje od površine mikroorganizma.

² Enačba je lahko prilagojena tudi potrebam računanja ravnovesja med dvema enakima ali različnima mikroorganizmoma.

³ Merjenje kontaktnega kota je možno tako na substratu kot na mikroorganizmih, z nanašanjem μl tekočine na površino.

⁴ Youngova enačba, delitev proste energije na nepolarno Lifshitz-van der Waalsovo in polarno kislinsko-bazno energijo.

3.4 DLVO pristop

Mikroben lepljenje lahko razlagamo tudi s klasičnim DLVO pristopom, ki interakcijo opisuje kot ravnovesje (G^{TOT}) med privlačnimi Lifshitz-van der Waalsovimi (G^{LW}) in odbojnimi elektrostatičnimi silami (G^{EL}).

$$G^{TOT}(d) = G^{LW}(d) + G^{EL}(d) \quad (10)$$

Enačba upošteva tudi upad sil zaradi razdalje (d), ki pa je odvisna od geometrije obeh teles. Zaradi vključitve elektrostatičnih sil je za uporabo pristopa DLVO poleg kontaktnih kotov potrebno tudi znanje zeta potencialov površin. Razširjena DLVO teorija, ki so jo razvili Van Os et al., upošteva poleg Lifshitz-van der Waalsove in elektrostatične še druge dve glavni ne-kovalentni sili: Lewisovo kislinsko-bazično in Brownovo gibanje. Vredno pa si je zapomniti, da sta v primeru mikrobov z izrastki tako termodinamična kot tudi DLVO metoda nenatančni ter uporabni le kot pomoč pri predvidevanju na podlagi eksperimentov (Bos et al., 1999).

4. MEMBRANE

4.1 Splošno

Membrana je lahko definirana kot »material skozi katerega določena snov prehaja lažje kot ostale in tako predstavlja osnovo separacijskega procesa« (Stephenson et al., 2000; str. 9). V membranskih bioreaktorjih predstavljajo membrane največje stroškovne in operacijske probleme, zato je njihova izbira ključnega pomena. Membrane morajo biti mehansko odporne, doseči zaželeno stopnjo selektivnosti ter dovoljevati zadostno prepustnost (permeabilnost). Membrane lahko glede na njihovo prečno strukturo delimo na simetrične, asimetrične in sestavljeni membrane (Slika 9). Presek por simetričnih membran se preko membrane ne spreminja, medtem ko je njihov presek pri asimetričnih neenakomeren. Sestavljeni membrani imajo najmanj dva sloja, ki sta po strukturi por različna. Pogosto ima zgornji sloj ločevalno, spodnji pa zaščitno funkcijo (Panjan, 2000).

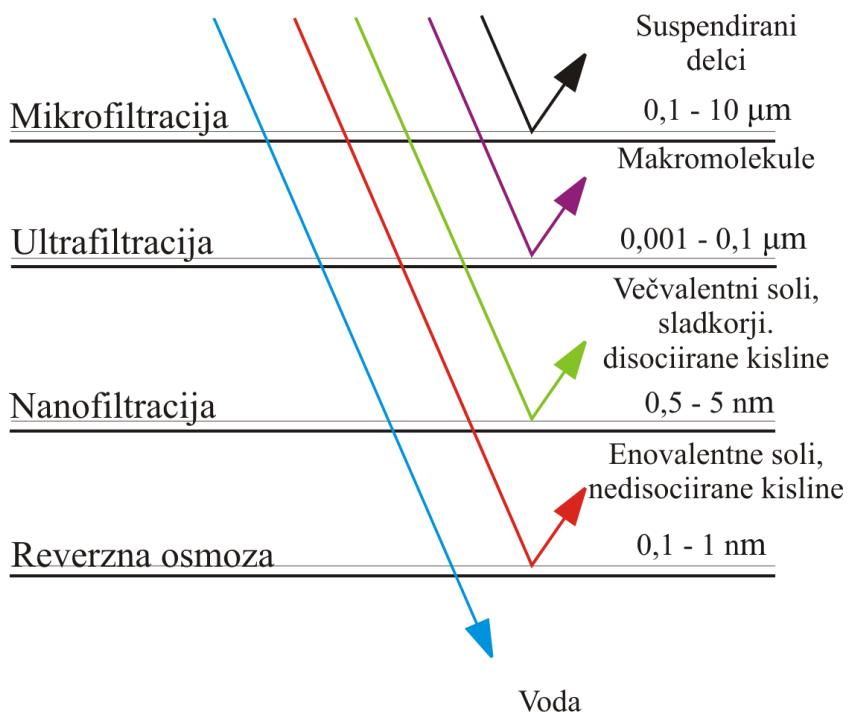


Slika 9: Shematični prikaz različnih prečnih struktur membrane (Panjan, 2000)

Manjšanje efektivnosti membrane se pojavlja zaradi nalaganja delcev na površini in v porah, kar je posledica interakcij med tekočino v reaktorju in površino membrane. Okvare se lahko pojavijo v obliki adsorpcije, mašenja por, nalaganja delcev ali formacije biofilmskega kolača na površini (Marselina et al., 2008). Vpliv velikosti por pri poškodbah membrane je tesno povezan s karakteristikami suspenzije in porazdelitvijo velikosti delcev v njej. Mašenje por membrane je pričakovano, kadar so delci manjši od velikosti por in je zato pri mikrofiltracijskih membranah bolj pogosto kot pri ultrafiltracijskih. Splošno veljajo za membrane z najmanj poškodbami gladke hidrofilne membrane z visoko poroznostjo in gosto razvrščenimi porami (Le-Clech et al., 2006).

4.2 Prepustnost membran

Membrane lahko delimo glede na stopnjo prepustnosti, ki jo dovoljujejo oziroma glede na membranski postopek, ki na njih poteka (Slika 10).



Slika 10: Shematski prikaz zadrževanja snovi pri posamezni vrsti filtracije (Spletna stran University of Illinois, 2003)

Tako lahko delimo membrane na:

- Mikrofiltracijske membrane - iz vode odstranjujejo suspendirane delce in imajo velikost por 0,1 – 10 µm.
- Ultrafiltracijske membrane - iz vode odstranjujejo koloidne in raztopljeni delci, njihova sposobnost ločevanja je definirana z relativno molekulsko maso⁵. Ultrafiltracijske membrane imajo velikost por 0,01 - 0,1 µm.
- Nanofiltracijske membrane - iz vode odstranjujejo večivalentne ione in so strukturno podobne membranam za reverzno osmozo, obojne pa niso primerne za uporabo v MBR.

⁵ MWCO = (ang.) Molecular Weight Cut-Off

- Membrane, uporabljane za reverzno osmozo - uporabljajo se za koncentriranje vseh suspendiranih in raztopljenih snovi, zadržujejo 90% ionov, organskih in anorganskih snovi, bakterije, viruse in težke kovine (Spletna stran podjetja Prismedical corporation, 2009).

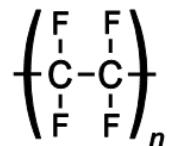
Prehod med mikrofiltracijo in ultrafiltracijo ni oster. Obe filtraciji delujeta na sistemu sita ter se razlikujeta le po velikosti por, prehodnost delcev preko njih pa ni odvisna le od njihove velikosti temveč tudi od njihove oblike. Pri čiščenju odpadnih voda z membransko filtracijo aktivnega blata ima lahko membranski filter maksimalno velikost por $0,4 \mu\text{m}$, kar je potrebno za zadrževanje bakterij (Panjan, 2000).

4.3 Material membran

Pomembna lastnost membran je material, iz katerega so narejene. V glavnem se materiali membran delijo na organske (polimere) ter anorganske (keramične, kovinske). Keramične membrane imajo odlično kemično, termalno in hidravlično odpornost, a zaradi višjih stroškov proizvodnje niso splošno uporabljane⁶.

V MBR se najbolj pogosto uporablja polimerne membrane, ki imajo lahko modificirano ali nemodificirano površino.

Politetrafluoroetilenom (PTFE) membrane so med bolj pogosto uporabljenimi membranami v membranskih bioreaktorjih. PTFE, splošno znan tudi kot teflon, je sintetičen in hidrofoben. Sestavljen je iz ogljika in fluora (Slika 11) in je zaradi močnih vezi med njima nereaktivен.



Slika 11: Molekulska shema Politetrafluoroetilenoma (Wikipedia, 2009)

⁶ Uporabljane so pri močno onesnaženi industrijski vodi in anaerobni razgradnji, za njihovo delovanje pa so potrebeni visoki pritiski in močna turbulanca.

PTFE membrane so kemično stabilne in primerne za uporabo v okolju, v katerem so prisotne agresivne organske snovi, kot so močne kisline ali baze. Zaradi boljše podpore so membrane ponavadi pritrjene na netkano polipropilensko strukturo, njihova standardna velikost por pa je 0,5 µm (Spletna stran podjetja Whatman, 2009).

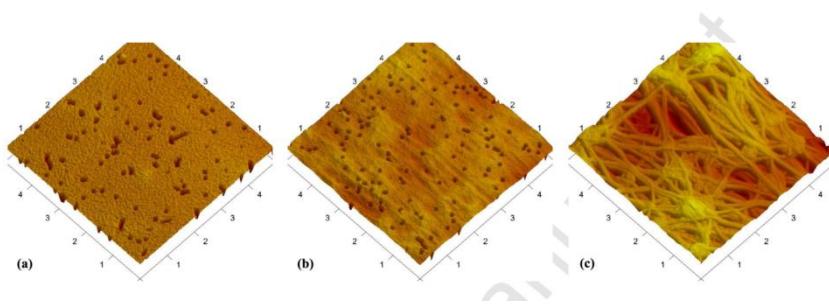
Lastnosti nekaterih materialov uporabljenih v MBR predstavlja Preglednica 1

Preglednica 1: Lastnosti nekaterih membranskih materialov (Stephenson et al., 2000)

Material	Prednosti	Pomanjkljivosti
Titanijev dioksid	Dobra termična, kemična in mehanska odpornost	Visoka cena, omejenost na uporabo v MF in UF procesih, krhkost
Cirkonijev dioksid	Dobra termična, kemična in mehanska odpornost	Visoka cena, omejenost na uporabo v MF in UF procesih, krhkost
Acetatna celuloza	Poceni, odporne na klor	Slaba termična, kemična in mehanska odpornost
Polisulfon	Sterilizacija s paro, odporen na pH	Slaba odpornost na ogljikovodike
Polipropilen	Kemična odpornost	Hidrofoben v primeru neobdelane površine
PTFE	Odlična organska odpornost in kemična stabilnost, možna sterilizacija	Zelo hidrofoben, visoka cena
Poliamid	Dobra termična, kemična in mehanska stabilnost	Občutljiv na klor

Raziskave na področju učinkovitosti membran, v odvisnosti od njihovega materiala in strukture, so izvedene predvsem v oblik primerjave delovanja med izbranimi membranami. Tako na primer med primerjanimi polietilensko (PE) in polivinil difluoridno (PVDF) membrano slednja kaže počasnejše poškodbe in manj nepovratnih poškodb. V primerjavi učinkovitosti med politetrafluoroetilenom (PTFE), track-etched polikarbonatom (PCTE) ter poliestrom (PETE), katerih posnetke z mikroskopom prikazuje Slika 12, sta PCTE in PTFE

odražala približno enak tok permeata, medtem ko se je pri PETE tok najhitreje zmanjšal. Hitrejši upad prepustnosti in nižja skupna količina organskega ogljika v permeatu pri PETE je bil verjetno odraz nastalega kolača, zaradi katerega je bila povečana selektivnost in lokalni razkroj organskih snovi. Glede na meritve, hidrofobnost ni imela bistvenega vpliva. Kljub enaki velikosti por vseh treh membran pa je pri testu s čisto vodo PETE kazala daleč najnižjo prepustnost. Najbolj verjeten razlog za najslabšo učinkovitost PETE membrane je začetni pretok, ki je bil višji od povprečnega predpisanega, kar je povzročilo tok, večji od kritičnega⁷ (Choi, Ng, 2008).



Slika 12: Posnetki z mikroskopom na atomsko silo velikosti $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ površin a) PETE, b) PCTE in c) PTFE membran (Choi et al., 2008)

Primerjane so bile tudi poliestrska in polikarbonatna track-etched membrani ter politetrafluoroetilenska membrana s tkano vlknasto mikrostrukturo. Vse membrane so imele približno enako velikost por, permeabilnost čiste vode (PWP) pa je bila najnižja za PETE in najvišja za PTFE membrano. Manjša osnovna permeabilnost povzroči hitrejše nabiranje snovi in s tem hitrejšo formacijo kolača na površini (koncentracijska polarizacija) ter je najverjetnejši vzrok za najhitrejši porast filtracijskega upora pri PETE membrani. PCTE membrana je izkazala srednjo učinkovitost, vzrok za to pa je možno pripisati njeni bolj grobi strukturi v primerjavi z PTFE membrano.

Iz primerjalnih poizkusov z membranami lahko predvidevamo, da je za upad učinkovitosti odgovornih nekaj glavnih razlogov. Prvi razlog se nahaja v velikosti por, ki se zamašijo v primerih, ko so delci v suspenziji manjši od njih. Drugi razlog je prepustnost membrane, za

⁷ Več v poglavju Preprečevanje nalaganja snovi na membrano

katero je dober indikator njena permeabilnost čiste vode (PWP). Nizka prepustnost lahko zaradi pritiska na membrano povzroči, da tok skozi pore naraste nad kritičnega, kar povzroči hitrejše nalaganje snovi ter mašenje por. Pomemben strukturni vpliv ima postavitev por, saj zamašene pore, ki enotno potekajo skozi celotno membrano, zamašijo celotni pretok. Tako je za pretok bolj učinkovita struktura s prepletom por (Choi et al., 2008).

4.4 Površina membran

Na nastanek in obstoj biofilma ima velik vpliv sama površina membrane. Hidrofobnost površine membrane igra pomembno vlogo pri njenih poškodbah, saj se s hidrofobno površino raztopljeni delci, koloidi in mikroorganizmi raje povezujejo. Zato je kot način preprečevanja poškodb možno modificiranje površine v bolj hidrofilno. Primer je modificiranje polipropilenskih votlih vlaken z NH_3 in CO_2 plazma postopki, kar membranam poveča hidrofilnost in s tem omogoča uspešnejšo filtracijo ter boljše rezultate po čiščenju membrane. Druga možnost modifikacije je s TiO_2 nanodelci, za katero je značilen počasnejši upad toka prek membrane kot pri nemodificiranih delcih, ter z železovim hidroksidom, ki v primerjavi z nemodificiranimi membranami izkazuje tako boljše delovanje kot tudi izboljšano kvaliteto efluenta. Kljub začetnemu vplivu pa ima ob daljšem filtracijskem času hidrofilnost membrane le manjšo vlogo, saj kemične značilnosti membrane igrajo sekundarno vlogo kemičnim značilnostim naloženega sloja na membrani (Le-Clech et al., 2006).

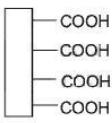
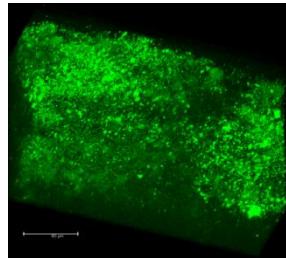
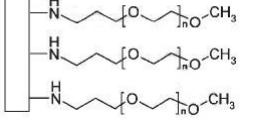
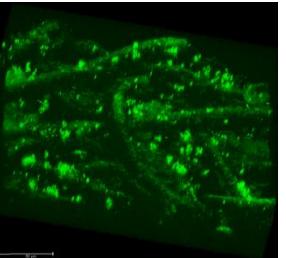
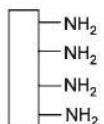
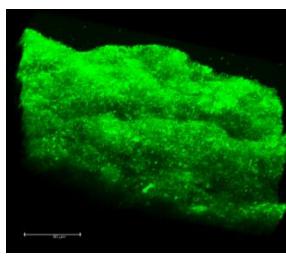
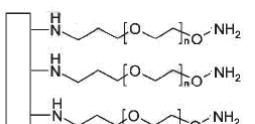
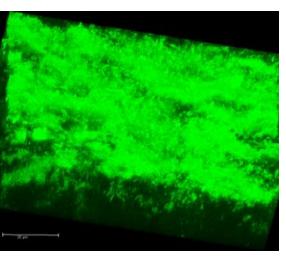
Fizikalno-kemijske lastnosti površine so lahko zamaskirane z nastankom kondicioniranega (conditioning) filma. Kljub spremembam kontaktnega kota in naboja površine zaradi maskiranja s kondicioniranim filmom pa se mikroorganizmi lahko odzivajo na osnovne lastnosti površine. Ta značilnost je opažena pri več-komponentnih filmih, v katerih lahko adsorpcija proteinov prenese vpliv za vezavo mikrobov z osnovne površine, s tem pa vzpostavi povezavo med biofilmom in površino. Kljub temu pa rezultati poizkusov kažejo, da je procent mikroorganizmov, ki se zaradi sile na stiku tekočine in zraka odlepijo od površine, praviloma večji pri površinah s kondicioniranim filmom kot na tistih brez. Tako lahko predvidevamo, da je vezava na površino s kondicioniranim filmom šibkejšega značaja kot vezava direktno na osnovno površino (Bos et al., 1999) .

Pomembna lastnost površine membrane je njen naboј. S pomočjo modifikacije je možno spremeniti naboј in tako vplivati na prijemanje mikroorganizmov na njo. PE membrana zaradi modifikacije z dietilamidnimi skupinami postane pozitivno nabita in v poskusih Hibiya et al. (1999) izkazuje precej večje prijemanje (in formiranje debelejšega biofilma) nitrifikacijskih bakterij v primerjavi z nemodificirano PE. Poleg pozitivnega naboja pa so razlog za intenzivnejše prijemanje lahko tudi mehke verige dietilamidnih skupin. V nasprotju s tem so Kingshott et al. (2003) testirali polietilen-glikol (PEG-CH₃) modifikacijo, ki dokazano preprečuje prijemanje gram-negativnih *Pseudomonas* sp. Raziskava dejstvo potrjuje, hkrati pa dokazuje pomembnost načina pritrjevanja PEG na površino, ki mora biti za uspešno preprečevanje pritrjevanja bakterij kovalentno. Predvideno je, da je kovalentno pritrjevanje potrebno zaradi uničevalne bio-razgradnje, ki jo nekatere oportunistične bakterije uporabljajo za kolonizacijo površine.

Primerjane so bile tudi PEG modifikacija s končno skupino NH₂ (PEG-NH₂), polietilenimin (PEI-NH₂) ter 1,2-(metilendioksi)benzen in malični anhidrid in 1,2-metilendioksi benzen (MAH/MDOB) modifikacije. Rezultati so pokazali večje prijemanje nitrifikacijskega filma na pozitivno nabiti modifikaciji s končno NH₂ skupino kakor na negativno nabito MAH/MDOB modifikacijo. Poleg tega je na pozitivno nabiti membrani nastali biofilm izkazoval tudi večjo gostoto ter boljši odpor na strižne sile. Večja gostota nitrifikacijskega filma je lepo opazna na posnetkih, narejenih s konfokalnim laserskim pretražnim mikroskopom (CLMS). Fluorescenčna barva Syto 9obarva RNK ali DNK tako v živih kot tudi mrtvih organizmih, kar posledično pomeni, da so fluorescenčno obarvani vsi živi (ter mrtvi) organizmi. V primeru biofilmov, zraslih na modifikacijah z končno NH₂ skupino, je tako fluorescenčna barva zaradi gostote biofilma bolj enotna kot pri MAH/MDOB modifikaciji.

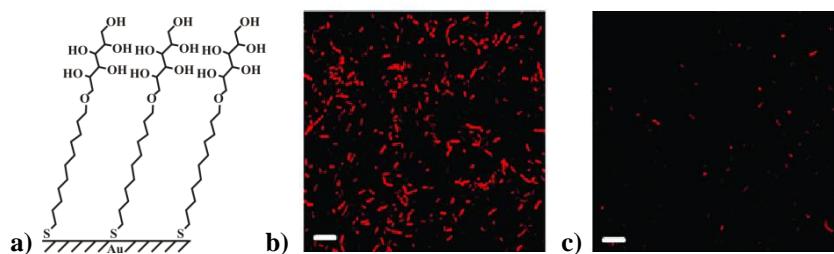
Preglednica 2 vsebuje tudi posnetke nemodificirane PEG, ki praviloma preprečuje rast mikroorganizmov in služi kot kontrolni primer (Previsani 2006).

Preglednica 2: Primerjava posnetkov nitrifikacijskih biofilmov, ki so rasli na različno modificiranih membranah. Posnetki biofilmov obarvanih s fluorescenčno barvo Syto 9 so narejeni s konfokalnim laserskim pretražnim mikroskopom (CLMS) (DTU, 2008)

Modifikacija	CLSM (Syto 9)	Modifikacija	CLSM (Syto 9)
 <i>MAH/MDOB</i>		 <i>PEG-CH₃</i>	
 <i>PEI</i>		 <i>PEG-NH₂</i>	

Obetavne rezultate predstavlja tudi bio-inertna površinska kemijska obdelava D-mannitol-terminiranega samo-sestavljenega enojnega sloja (SAM) na zlatem filmu, ki lahko zadržuje razvoj biofilma za minimalno 26 dni. Mehanizmi, ki preprečujejo prijemanje na površino, niso znani, predvidoma pa je za preprečevanje odgovorna struktura na stiku.

Shema sloja in mikroskopski posnetki njegovega vpliva povezuje Slika 13 (Hou et al., 2009)



Slika 13: a) Shematični prikaz D-mannitol-terminiranega samo-sestavljenega enojnega sloja, b) konfokalni posnetek rdeče obarvanega *E. coli* biofilma nastalega na goli zlati površini (24 ur po inokulaciji) c) in D-mannitol-terminirane samo-sestavljenega enojnega sloja (Hou et al., 2009)

Po raziskavah Bos et al. (1999) opazovanje same grobosti površine kaže, da večja grobost nima direktnega vpliva na pritrdirtev biofilma, saj se mikroorganizmi redkeje prilepijo na površino vdolbine. Glavni vzrok, da ima grobost površine večji vpliv na obstoj in ponovni pojav biofilma, pa leži v oteženemu čiščenja grobih površin. Tako kljub čiščenju v razpokah in praskah obstanejo bakterije, ki nato hitreje lahko ustvarijo nov biofilm. Nasprotno pa v pregledu raziskav na dentalnem področju Quirynen in Bollen (1995) ugotavljata ključni pomen grobosti površine na spodbujanje nastanka in rasti zognega plaka.

5. MEMBRANSKI BIOREAKTORJI

5.1 Splošno

Membranski bioreaktorji so čistilne naprave, ki povezujejo sistem biološkega reaktorja s poživljenim blatom z membransko filtracijo. Prve uporabe membranske filtracije kot nadomeščanja sekundarnega usedalnika so se pojavile že pred približno štiridesetimi leti, prehod v splošno uporabo pa se je pojavil s padcem cen filtracijskih membran.

Membranski bioreaktorji se razlikujejo glede na proces prehajanja prek membrane na tri osnovne skupine: separatorje tekočin od trdnih snovi, areacijske bioreaktorje⁸ ter na ekstraktivne (izločevalne) membranske bioreaktorje (Stephenson et al., 2000). Bioreaktorje ločimo glede na vrsto reakcije, ki poteka v njih, na aerobne ali anaerobne. Delijo pa se tudi glede na lokacijo membranske mikrofiltracije in sicer na notranje, kjer so membrane potopljene v suspenzijo bioreaktorja, in na zunanje, kjer filtracija poteka v posebnem zunanjem krožnem sistemu (Panjan, 2000).

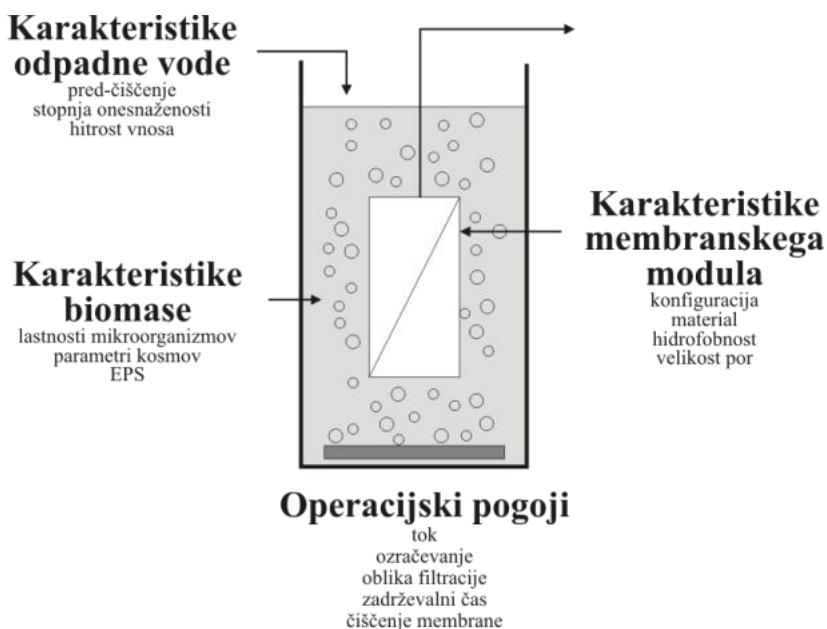
Glede na učinkovitost čiščenja vode je filtracija prek membrane primerljiva s kombinacijo sekundarnega usedalnika in mikrofiltracijo iztočne vode. Tako je ena izmed največjih prednosti uporabe membran manjšanje porabe prostora, potrebnega za celotno čistilno napravo, in s tem tudi manjšanje »človeškega odtisa« na okolje. Druge pomembne prednosti procesa čiščenja odpadne vode z membranami so možnost večje količinske obremenitve in s tem krašanje zadrževalnega časa tekočine ter daljši zadrževalni čas trdih snovi in s tem tudi manjšanje rasti biomase. Posledično je potreba po kisiku manjša (kar omogoča možnost hkratnega procesa nitrifikacije in denitrifikacije), dosežena pa je tudi visoka stopnja čiščenja bakterij, trdnih snovi in BPK, kar omogoča čiščenje tudi močno onesnaženih voda. Največje slabosti membranske filtracije pa se pojavljajo s samimi membranami. Tako največje ovire prestavlja potreba po čiščenju membran, poškodbe na njih ter posledična potreba po pogosti menjavi. (Metcalf&Eddy, 2004)

⁸ Pri areacijskih bioreaktorjih kisik prehaja skozi membrano do na nasprotni strani prirasle biomase

5.2 Bioreaktorji z membranskim ločevanjem

5.2.1 Splošno

Bioreaktorji z membranskim ločevanjem so najbolj uporabljeni membranski bioreaktorji. V njih poteka separacija odvečnih snovi medija bioreaktorja s filtracijo prek membrane, pri tem pa nastaja na membrani sloj snovi, ki filtracijo ovira. Nalaganje snovi in posledičen nastanek biofilma na membrani je določen z lastnostimi vtočne suspenzije in karakteristikami biomase, z lastnostmi membrane in vgradnega modula ter s hidrodinamičnimi pogoji (Slika 14). Zato je razumevanje posameznih faktorjev, ki nanj vplivajo, ključnega pomena. Nalaganje trdnih snovi na stiku tekočine in membrane pa poleg večjega upora povzroča tudi poškodbe na membrani.

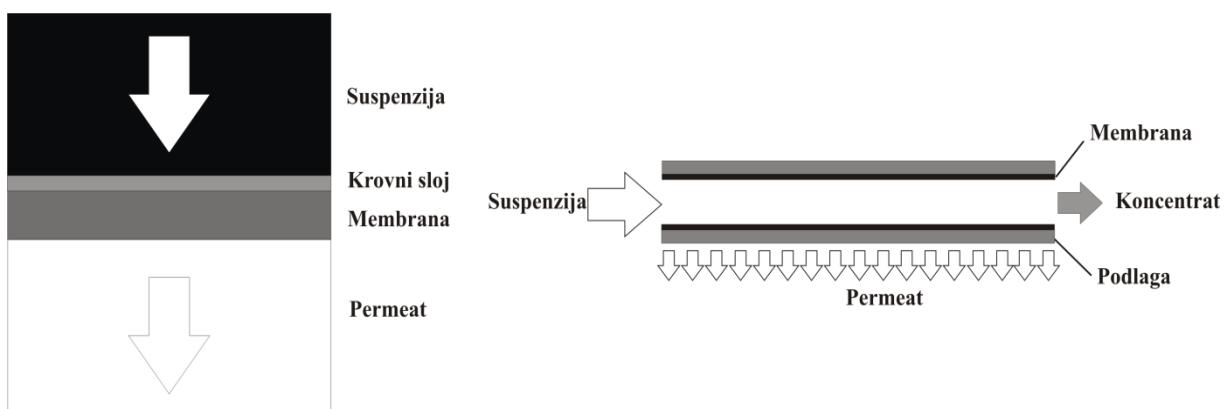


Slika 14: Faktorji, ki vplivajo na nastanek poškodb na membrani (Le-Clech et al., 2006)

5.2.2 Hidrodinamični pogoji

Glede na smer toka ločimo način filtracije na pravokotno ali statično (dead-end filtration) in vzporedno ali dinamično (crossflow filtration) (Slika 15). Pravokotna filtracija predvideva enosmerno filtracijo tekočine prek membrane, kar pomeni, da vse zadržane snovi prispevajo k debelini prekrivnega sloja. Sloj narašča sorazmerno s količino filtrirane suspenzije, kar

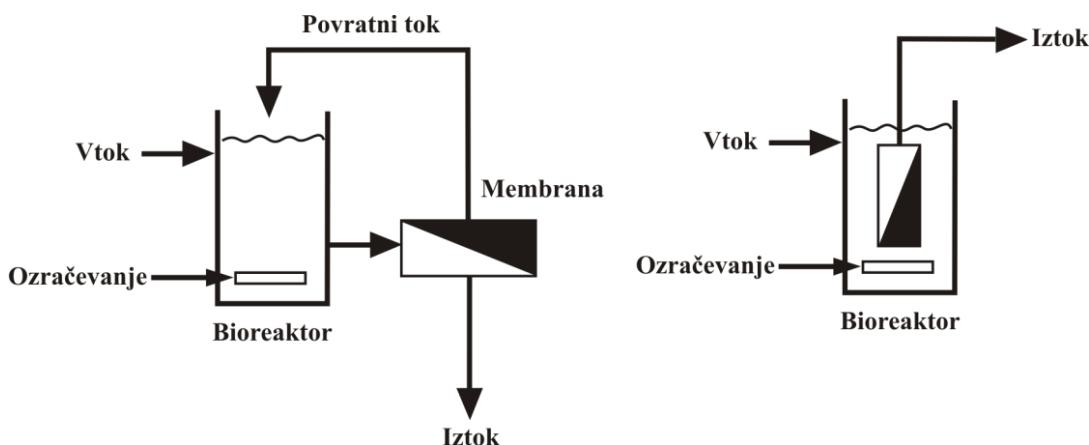
posledično vedno bolj omejuje tok filtrata. Tako je statična filtracija funkcionalna predvsem pri tekočinah z manjšo količino trdnih delcev, oziroma je v nasprotnem primeru za njeno delovanje potrebno pogosto spiranje membrane. Pri vzporedni filtraciji tok suspenzije ob membrani preprečuje večje nabiranje delcev, nefiltrirana koncentrirana suspenzija, imenovana tudi zadržani tok ali retentat, pa jih vrne oziroma zadrži v bioreaktoru⁹. Po določenem času postane debelina prekrivnega sloja na membrani konstantna, saj se ustvari ravnotežje med učinkom odlaganja in odnašanja. To stanje imenujemo stacionarna faza (Stephenson et al., 2000; Panjan, 2000).



Slika 15: Shematski prikaz pravokotne (levo) in vzporedne filtracije (desno) (Stephenson et al., 2000).

Filtracija prek membrane lahko poteka v samem reaktorju ali v posebni enoti izven reaktorja (Slika 16). Pri vzporedni filtraciji, ki navadno poteka v zunanji enoti, tok ob membrani in s tem tudi pritisk prek membrane ustvarja črpalka. Pri sistemih z membransko enoto, potopljeno v bioreaktor, ustvarja ta pritisk voda, ki pokriva membransko enoto in s tem ustvarja potreben pritisk za filtracijo, dopolnjuje pa ga lahko tudi ustvarjen podpritisk na »notranji« strani membrane. Preprečevanje poškodb membran je bolj zahtevno pri potopljenih modulih, saj je okolje v zunanjem filtracijskem elementu lažje nadzorovati in s tem ustvarjati ugodnejše razmere za filtracijo (Le-Clech et al., 2006).

⁹ Odvisno od tega ali filtracija poteka v reaktorju ali v zunanjem modulu – bioreaktorji z membranskim zadrževanjem.



Slika 16 : Shematski prikaz bioreaktorja s zunanjim (levo) in notranjim (desno) filtracijo (Stephenson et al., 2000).

Pretok skozi membrano je odvisen od pritiska tekočine na membrano, odpora in stanja membrane (poškodbe, zamašitev...) ter dodatnega odpora, ustvarjenega na membrani iz sloja netopnih snovi, ki ne preidejo skozi membrano. Za večino membranskih bioreaktorjev je gonalna sila konvekcijska sila (gradient pritiska). Zaradi gonalne sile se ob membrani molekule začnejo akumulirati in tvorijo sloj skoraj popolnoma stopeče vode. Tak sloj akumuliranih snovi omogoča le difuzijski in s tem mnogo počasnejši prehod tekočine. Pojav imenujemo koncentracijska polarizacija, preprečevati pa ga je možno s počasnejšim (podkritičnim) tokom ali s povečevanjem turbulentnosti. Zaradi vpliva na selektivnost in prepustnost ta želatinast sloj pri vzporedni filtraciji imenujemo dinamična membrana¹⁰, bolj splošno (velja za pravokotno in vzporedno filtracijo) pa je sloj imenovan filtrski kolač.

Glavno gonalno silo, ki jo ustvarjata pritisk dotoka in pritisk koncentrata, omejujejo povratne sile, ki se pojavijo na stiku med membrano in tekočino. Povratne sile odnašajo delce stran od membrane, s čimer ustvarjajo manjšo gostoto naloženega sloja, prisotne pa so predvsem pri pravokotni filtraciji. Glede na mehanizme masnega transporta obstaja maksimalni premer delca, ki se lahko usede na površino membrane. Z večanjem vzporednega toka se maksimalni delec zmanjšuje, kar omogoča usedanje manjšim delcem in posledično pomeni večji specifični upor. Primerjalno ima zato kolač, nastal pri vzporedni filtraciji, večji specifični upor kot kolač nastal pri pravokotni filtraciji. Upoštevati pa je potrebno tudi dejstvo, da je pri

¹⁰ Pri pravokotni filtraciji nastali sloj nima dinamičnega ravnotesja, ima večji odpor in se s časom povečuje.

filtraciji tekočin z mikrobnimi delci še bolj kot sama velikost pomembna oblika celice ter njene fizikalne karakteristike v povezavi z zunajcelično matrico. (Le-Clech et al., 2006)

Značilnosti mehanizmov transporta lahko razberemo pri neposrednem opazovanju vzporedne filtracije bentonita prek votlega vlakna. Med filtracijo je nad določeno oddaljenostjo od membrane (400 µm) opaziti večinsko premikanje delcev vzporedno z površino. Iz tega sloja se posamezni delci usedajo na površino ter ustvarijo začetno počasnejše premikajoč se in nato stoječ sloj. Nadaljevanje nalaganja delcev povzroči debeljenje stoječega sloja, kar za vzdrževanje stalnega toka permeata pomeni potrebo po večjem prek-membranskem pritisku (Marselina et al., 2008).

5.2.2.1 Preprečevanje nalaganja snovi na membrano

Naloženi sloj snovi je možno odstranjevati mehansko¹¹, še bolj energetsko in operacijsko primerno pa je že samo preprečevanje nalaganja snovi. Omejevanje nalaganja je pri dinamični filtraciji možno z manipulacijo vzdolžnega toka in sicer z vpeljevanjem turbulence. Za turbulentni tok je značilno, da hitrost in pritisk nista konstantna in sta podvržena nepravilnim nihanjem. Zanimivo pa je tudi dejstvo, da na del prekrivnega sloja, ki se nahaja v bližini površine (kjer nastane mejni sloj lanimarnega toka oziroma viskozni podsloj), turbulentne sile nimajo vpliva (Panjan, 2000). Vpeljevanje turbulence je možno predvsem v primerih filtracije zunaj reaktorja, kjer je upravljanje s prečnim tokom lažje nadzorovano. Ko so filtracijske membrane potopljene v sam bioreaktor pa je najbolj preprost ukrep upočasnjevanje toka pod »kritični tok«. Kritični tok je definiran kot tok, pri katerem se začnejo koloidni delci odlagati na membrano (Stephenson et al., 2000), oziroma je najmanjši tok, ki lahko ustvari nepovratno odložitev na membrano. Odvisen je od vzporednega toka ali turbulence, ustvarjene zaradi »vsiljenega« toka in (ali) mehurčkov, nanj pa vplivajo tudi specifični odnosi medtopljeni in membrano, ki so pogojeni z nabojem ali hidrofobnostjo, ter od velikosti delcev v suspenziji. Kritični tok je v membranskih bioreaktorjih predpisan od proizvajalca, zaradi številnih faktorjev, ki nanj vplivajo, pa je v posameznem bioreaktorju bolj točno določen eksperimentalno (Le-Clech et al., 2006).

¹¹ Glej poglavje Čiščenje membrane

Pri delovanju pod kritičnim tokom je akumulacija delcev lahko opazna kot formacija tankega biofilma ali kot sprememba barve membrane. Sprememba barve je povezana z adsorpcijo snovi kot so železove soli, sestava absorbiranega sloja ali nastalega biofilma na membrani pa je odraz sestave medija v bioreaktoru. Tanek sloj, ki nastane v pod-kritičnih pogojih, zaradi svoje poroznosti ne predstavlja velikega hidravličnega upora. Kljub temu pa se brez rednega čiščenja membrane nalaganje na membrani v določenem času poveča. Takrat se zaradi mašenja posameznih por membrane lokalni tok poveča, z njegovim dosegom kritičnega toka pa se tudi nalaganje delcev izrazito poveča (Lebegue et al., 2008). Nabiranje biomase na membrani je tako na začetku manj intenzivno, kar povzroča linearen upad pretoka skozi membrano, nato pa nalaganje preide v drugo fazo, v kateri pretok začne hitro upadati.

Eden od načinov mehanskega preprečevanja nabiranja biomase na membrani je tudi mešanje. Primerjava med reaktorjem z mešanjem in tistim brez kaže, da je čas manj intenzivnega linearnega nabiranja za večkrat daljši v reaktorju z mešanjem. To je možno pripisati začetnemu preprečevanju nalaganja zaradi strižnih sil, ki so posledica mešanja. Hkrati je pri reaktorjih z mešanjem možno opaziti večjo količino koloidnih in raztopljenih delcev, vendar pri njihovi količini sama hitrost mešanja ne igra bistvene vloge. Vpliv povečane količine koloidnih delcev vpliva na gostoto naloženega sloja ter s tem lahko povzroča njegov večji upor (Jamal Khan, Visvanathan, 2008).

5.2.3 Delovni parametri in pretok permeata

5.2.3.1 Specifični volumski tok (V_p)

S specifičnim volumskim tokom ponavadi opisujemo hidravlično kapaciteto membranskega sistema. Pri stacionarnih pogojih je določen kot razmerje med volumskim tokom permeata (Q_p) na površino membrane (A_M). Pri nestacionarnih razmerah pa povprečni volumski tok permeata izračunamo s pomočjo meritve volumna permeata (ΔV_p) v daljšem časovnem obdobju (Δt) (Panjan, 2000).

$$V_p = \frac{Q_p}{A_M} = \frac{1}{A_M} \cdot \frac{\Delta V_p}{\Delta t} \quad (11)$$

5.2.3.2 Padec pritiska preko membrane (ΔP_{TM})

Filtracija preko membrane poteka zaradi razlike med pritiskom na obeh straneh membrane.

To razliko lahko izračunamo tako, da od povprečnega pritiska, ki ga povzročata pritisk toka in koncentrata (p_F, p_K) na »zunanji« strani suspenzije, odštejemo pritisk na strani permeata (p_p). Leta mora biti za ustrezno delovanje med 0,5 in 2 bara (Panjan, 2000).

$$\Delta P_{TM} = \frac{p_F + p_K}{2} - p_p \quad (12)$$

5.2.3.3 Hidravlična permeabilnost (L_p)

S hidravlično permeabilnostjo lahko najbolje ovrednotimo prepustnost posamezne membrane.

Izračunamo jo kot volumski tok permeata (V_p) v razmerju z razliko pritiskov preko membrane. Pri računanju permeabilnosti je pomembno, da zaradi vpliva temperature na lastnosti membran upoštevamo najnižjo delovno temperaturo (Panjan, 2000).

$$L_p = \frac{V_p}{\Delta P_{TM}} \quad (13)$$

5.2.3.4 Hidravlični upor

Hidravlični upor je pogosto računan s pomočjo Darcy-jevega zakona, ki povezuje prekmembranski pritisk (ΔP_{TM}), tok permeata (J) ter viskoznost permeata (η_p), dobljena s pomočjo testa z destilirano vodo. Celotni upor membrane (R_t) je seštevek začetnega upora čiste membrane (R_m), upora kolača na membrani (R_c) ter upora nepovratnih poškodb na membrani (R_f). (Marselina et al., 2008)

$$J = \frac{\Delta P}{\eta_p(T) R_t} \quad , \quad (\eta_p(T) = \eta_{20^\circ C} \cdot e^{-0.0239(T-20)}) \quad R_t = R_m + R_c + R_f \quad (14)$$

5.2.4 Biološki pogoji

V najbolj razširjenih ločevalnih membranskih bioreaktorjih aerobni ali anaerobni procesi razgradnje potekajo s pomočjo razpršene biomase. Rast mikroorganizmov v njej je odvisna od temperature, pH in omejujočega hranila, ki je v večini odpadnih voda organski ogljik. Rast

mikroorganizmov v razpršeni biomasi je možno opisati s pomočjo Monodove kinetike¹², kjer koeficient rasti (Y) opisuje razmerje proizvedene biomase na količino hranil in je dober indikator količine odpadne biomase, ki je proizvedena v bioreaktorju. S pomočjo koeficiente rasti lahko izračunamo koncentracijo biomase (X).

$$X = YD \frac{(S - S_e)}{(D + k_e)} \quad (15)$$

V enačbi je uporabljena koncentracija substrata v bioreaktorju (S), koncentracija substrata, ki iz bioreaktorja izide (S_e), koeficient smrtnosti (k_e) in stopnja redčenja (D), ki je obratno sorazmerna zadrževalnemu času. Iz enačbe lahko vidimo, da z zadrževalnim časom lahko vplivamo na rast mikroorganizmov v reaktorju.

Organizmi v bioreaktorju uporabljajo substrat za rast ali za vzdrževanje. Pri nižji starosti aktivnega blata se substrat porablja predvsem za rast biomase in je zato razmerje med količino hranilnih snovi glede na količino nastale biomase visoko. V primerjavi s standardnimi bioreaktorji, pri katerih separacija tekočine in trdnih snovi poteka z usedanjem, lahko pri ločevalnih membranskih bioreaktorjih dosežemo višjo starost aktivnega blata brez daljšanja zadrževalnega časa tekočine, saj zaradi membranskega filtriranja ne pride do izpiranja biomase. Višja starost in koncentracija mikroorganizmov pa posledično pomenita nizko razmerje med količino hranil in količino proizvedene biomase. Proizvodnja biomase se tako zmanjšuje, kar pomeni, da je tudi količina odpadne mase manjša. V ločevalnem membranskem bioreaktorju lahko koncentracija suspenzije doseže tudi 50.000 mg/l¹³, pri takšni koncentraciji pa zaradi omejenega ozračevanja delovanje ni optimalno. Ugotovljeno je bilo, da je delovanje MBR najbolj cenovno ustrezno pri koncentraciji med 8 in 10 g/l. (Stephenson et al., 2000)

¹² Rast mikroorganizmov je končno omejena s količino substrata, temperatura pa ima vpliv na njeno hitrost.

¹³ Do 80.000 mg/l pri industrijskih vodah, nad 25.000 mg/l je ozračevanje oteženo.

Razlika se pojavi tudi pri velikosti kosmov, ki so v ločevalnih membranskih bioreaktorjih precej manjši¹⁴ (Stephenson et al., 2000). V poizkusih z različnimi hitrostmi mešanja v bioreaktorjih je opaziti, da nad določeno hitrostjo mešanja velikost povprečnega delca izrazito pade, po čemer lahko sklepamo, da imajo kosmi v bioreaktorju določeno odpornost na strižne sile, nad katero razpadejo (Jamal Khan, Visvanathan, 2008).

Stanje v bioreaktorju ima velik vpliv na stanje na filtracijski membrani. Pri opazovanju bioloških vplivov na strukturo kolača na membrani se kot spremenljivke uporablajo predvsem zadrževalni čas trdnih snovi (SRT), organska obremenitev (ORL), razmerje med količino hranila in mikroorganizmov (F/M) in koncentracija raztopljenega kisika (DO). Najbolj uporabljeni faktor je zadrževalni čas trdnih snovi (posledično vpliva tudi na razmerje F/M), ki je, kot že prej omenjeno, v MBR dolg. To pomeni visoko koncentracijo biomase, ki zmanjša proizvodnjo aktivnega blata in pomeni manjšo potrebno velikost reaktorja. Najbolj primerno F/M razmerje za MBR je pod 0,5 gKPK/gMLSS/dan, ki se ga doseže z daljšanjem STR. Povečano razmerje F/M pa je lahko tudi posledica spremenljivih pogojev v reaktorju (Le-Clech et al., 2006). V primerjavi permeabilnosti membrane pri SRT 10 ter 20 - 30 dni je opažena nižja permeabilnost pri nižjem zadrževalnem času. Večja viskoznost blata, ki se pojavi ob krajšem SRT, je posledica večje količine koloidnega materiala, topnih mikrobnih produktov ter kemične potrebe po raztopljenem kisiku. Kolač, ki je nastal na membrani pri 10 dnevnom SRT, je potreboval daljše ozračevanje za vzpostavitev začetne permeabilnosti, kar kaže na bolj »lepljivo« strukturo. Raziskave so pokazale, da se pri operacijah v daljšim SRT (20 - 60 dni) zniža koncentracija topnih mikrobnih produktov, kar zmanjša mašenje membran. Z daljšanjem SRT se, zaradi povečane količine inertnega blata, zniža tudi presnovno delovanje aktivnega blata, ki je posledica endogene respiracije. Pri nadaljnjem daljšanju SRT se tako permeabilnost zaradi večanja sušine blata (MLSS) zmanjša. Ta povzroča večanje mikrobnih kosmov, večja je tudi povprečna velikost koloidov. Pri daljšem zadrževalnem času trdnih snovi se pojavi tudi problem dovoljnjega ozračevanja, hkrati pa je tudi oteženo odstranjevanje biomase z membrane z zračnimi mehurčki. Kadar nitrifikacija ni pomembna

¹⁴ Povprečna velikost kosma pri bioreaktorju z usedalnikom je 20 µm, med tem ko je pri enakih pogojih v membranskem bioreaktorju povprečen kosem velik le 3,5 µm.

pa je možna efektivna operacija bioreaktorja z zelo kratkimi SRT (0,25 – 5 dni), slabe strani pa so predvsem slabo posedanje biomase ter večja proizvodnja EPS (Jamal Khan, Visvanathan, 2008).

Vpliv na upor na membrani povzroči tudi sprememba temperature v MBR. Večji upor pri nižanju temperature se pojavi zaradi večanja viskoznosti aktivnega blata, kar posledično zmanjša učinkovitost čiščenja površine z zračnimi mehurčki. Zaradi nižje temperature pride tudi do razkosmičenja – nastanka manjših kosmov - ter sproščanja EPS v reaktor. Pri nižji temperaturi se zmanjša Brownovo gibanje, kar posledično pomeni tudi počasnejše povratno gibanje delcev, prav tako pa se zmanjša bio-razgradnja KPK (posledično nastane višja koncentracija KPK v reaktorju) (Le-Clech et al., 2006).

Na stanje v bioreaktorju vplivajo dodani koagulantti, ki absorbirajo suspendirane delce, koloide in raztopljene organske snovi (Le-Clech et al., 2006). Dodajanje absorbentov izboljša odstranjevanje še posebej organskih polutantov iz biološkega okolja. Z dodajanjem aktivnega ogljika v prahu (PAC) v aktivno blato se nanj vežejo zunajcelični polimeri, kar pri optimalni koncentraciji 0,75 g/l PAC zmanjšuje mašenje membran (Jamal Khan, Visvanathan, 2008). Prav tako se je pri čiščenju vode iz destilarne pokazalo, da so koloidni delci, kljub temu da so predstavljeni le 5 % trdnih snovi, povzročili 80 % upora pri filtraciji. Rešitev je aglomeracija delcev, ki je možna s pomočjo dodajanja aktivnega ogljika v prahu. Poleg aktivnega ogljika je možno dodajati tudi soli, ki pa, kadar ne pospešujejo agregacije, lahko zmanjšujejo permeabilnost (Le-Clech et al., 2006).

5.2.5 Ozračevanje

Količina raztopljenega kisika v membranskem bioreaktorju je odvisna od količine ozračevanja. To pa ni potrebno le za dovajanje kisika potrebnega za organsko razgradnjo, temveč tudi preprečuje ustvarjanje odpadnega sloja na membrani. Pri potopljenih modulih tok zračnih mehurčkov ustvarja pretok ob membrani ter ohranja aktivno blato vmešano v suspenziji. Poleg tega se mehurčki v MBR pri modulih z votlimi vlakni uporabljajo tudi za razbijanje visoke gostote biomase in preprečevanje sprijemanja vlaken med seboj¹⁵. Mehurčki

¹⁵ Več v poglavju ozračevanje

povzročajo tudi nihanje votlih vlaken, kar preprečuje zastajanje biomase ob vlaknih. Ena glavnih prednosti mehurčkov je odstranjevanje biomase z membrane s strganjem, mehurčki, ki potujejo blizu membrane, pa krepijo tudi fenomen povratnega transporta. Tangencialna strižna sila, ki jo povzročajo, ko potujejo ob membrani, preprečuje večjim delcem usedanje. S tem je omogočeno usedanje le manjšim delcem, kar na membrani lahko povzroči resnejše poškodbe z mašenjem por (Le-Clech et al., 2006).

Količina kisika v reaktorju vpliva tudi na samo strukturo nastalega biofilma na membrani. Yun et al. (2006) so primerjali aerobno in anoksično delovanje MBR pri čiščenju vode onesnažene z barvili¹⁶. Med delovanjem obeh reaktorjev je pri anoksičnem delovanju prišlo do hitrejše rasti prek-membranskega pritiska. Testiranje celotnega upora membrane je pokazalo, da je za 80% upora na membrani odgovoren nastali kolač. Pri podrobnejšem opazovanju obeh struktur je videti, da je anaerobni biofilm kljub večji debelini veliko bolj porozen od anoksičnega, slednji pa je po površini razporejen bolj enakomerno. Primerjava moči priraslega biofilma na membrano v anaerobnih in anoksičnih pogojih je pokazala, da se pod enakimi stresnimi pogojimi (strižnimi silami) od biofilma iz anaerobnih pogojev odcepijo večji kosmi, pri biofilmu iz anoksičnega okolja pa majhni koloidni delci (erozija). Odcepitev večjih delcev lahko odraža adhezijo¹⁷, šibkejšo od kohezije¹⁸, medtem ko odnašanje koloidnih delcev odraža ravno obratno. Ta pojav je možno razložiti tudi iz strukturnega vidika, saj se v kompaktnem biofilmu največja sila pojavi na površju, v razvezani strukturi pa je največja sila ob membrani, kjer zaradi velikega upogibnega momenta nastanejo razpoke, ki omogočijo odnašanje večjih kosov. Količina EPS v anaerobnem biofilmu je večja, kar v splošnem pomeni manjšo poroznost. Dejstvo je mogoče razložiti z razporeditvijo EPS, ki je v anoksičnem biofilmu bolj enakomerna. Iz raziskave je tako razvidno, da ima struktura biofilma velik vpliv na permeabilnost membrane.

¹⁶ Razkroj barvil najbolj pogosto poteka pri nizki koncentraciji kisika.

¹⁷ Adhezija – pritrjevanje delcev na površino

¹⁸ Kohezija – pritrjevanje delcev med sabo

Podobno je pri opazovanju vpliva različne količine raztopljenega kisika na lastnosti biofilma. V primerjavi delovanja biofilma pri visoki koncentraciji raztopljenega kisika ($> 3\text{mg/l}$) ter delovanju pri nizki koncentraciji raztopljenega kisika ($< 0,2\text{mg/l}$), je slednje izkazovalo velik upad učinkovitosti. Tako je kljub tanjšemu sloju biofilma pri nizki koncentraciji kisika ta izkazoval enak upor kot debelejši biofilm pri visoki koncentraciji raztopljenega kisika, kar je verjetno posledica večje količine koloidnih delcev.

Količina raztopljenega kisika ima poleg vpliva na strukturo biofilma vpliv tudi na količino topnih mikrobnih produktov (SMP) ter na velikost kosmov. Manjši kosmi v okolju z manj kisika so predstavljeni kot možni vzrok za večanje odpornosti biofilma, nastalega na filtracijski membrani. Kot vzrok pa je predpostavljeno tudi manjšanje hidrofobnosti površine celice z nižanjem količine kisika, kar ima lahko posledično vpliv na manjšanje velikosti kosmov (Jamal Khan, Visvanathan, 2008).

Razlike v količini kisika se lahko pojavijo tudi v samem biofilmu, priraslem na membrano. Zaradi nižje koncentracije prisotnega kisika v vodi in zato nezadostnega prenosa v nižje dele debelejšega biofilma lahko ponekod biofilm preide v anaerobnega. Ta pojav pomeni visoko produkcijo EPS in posledično večji upor na membrani (Le-Clech et al., 2006).

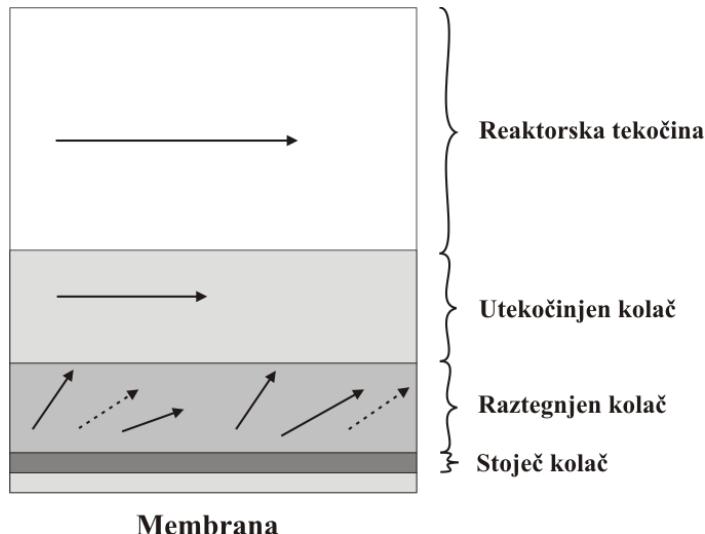
5.2.6 Čiščenje membran

Čiščenje membran je ključno za optimalno filtracijo in tako poteka tudi med delovanjem reaktorja. Med delovanjem je čiščenje možno s povratnim spiranjem, ko se delež permeata črpa v nasprotno smer z namenom odmaševanja por na membrani. Čiščenje je možno tudi s pomočjo zračnih mehurčkov, ki s pomočjo sile med tekočino in zrakom »praskajo« naloženo biomaso s površine. (Marselina e tal., 2008) Poleg čiščenja s povratnim spiranjem¹⁹ je med delovanjem reaktorja možno direktno spiranje, alternativa pa je ustavitev sistema ter sprememba v pH. (Le-Clech et al., 2006)

Opazovanje povratnega spiranja bentonita, naloženega na votlem vlaknu, je pokazalo začetno raztezanje naloženega sloja in šele nato odstranjevanje zaradi sile vzporednega toka. Delci

¹⁹ Pri polimernih membranah lahko tudi povratno spiranje z raztopino z visokim pH.

naloženega sloja se v tem primeru obnašajo različno, glede na to ali spadajo v mirujoč, raztegnjen ali utekočinjen del kolača, ki ga prikazuje Slika 17.



Slika 17: Shematski prikaz stoečega, raztegnjenega in utekočinjenega kolača, osnovan na hitrosti in smeri premikanja betonitnih delcev (Marselina et al., 2008)

Pri povratnem spiranju so ključni parametri pogostost ponavljanja, trajanje, razmerje med tema faktorjem ter intenzivnost. Tako se je manj pogosto in daljše povratno spiranje izkazalo za bolj učinkovitega kot krajše in bolj pogosto spiranje. Zaradi omejevanja porabe energije (in manjšanja količine povratno črpanega permeata) je potrebna optimizacija povratnega spiranja, kar je možno s pomočjo avtomatizacije, naravnane na vrednost prek-membranskega pritiska. Povratno črpanje je možno tudi z uporabo zraka, kar pa je kljub visoki učinkovitosti neprimerno zaradi pogostosti njegove potrebe ter možnosti poškodb ali trganja membrane. Alternativa povratnemu črpanju je sproščanje membrane oziroma začasna ustavitev črpanja prek nje. Med časom sproščene membrane se pojavi povratni transport, ki razprši povratno naložene delce stran od membrane zaradi koncentracijskega gradiента, vpliv pa je lahko še povečan z dodajanjem zračnih mehurčkov. Sproščanje membrane je zanimivo predvsem zato, ker zanj ni potrebna energija.

S časom povratno izpiranje (ali sproščanje membrane) zaradi nepovratnega nalaganja delcev ne dosega več želene stopnje delovanja membrane. V takih primerih je potrebno kemično čiščenje membrane, ki je možno kot kemično povratno črpanje (dnevna uporaba), vzdrževalno čiščenje z večjimi koncentracijami kemikalij (mesečna uporaba) ter intenzivno kemično

čiščenje (dvakrat letno). Intenzivno čiščenje je potrebno, ko filtracija praktično ni več možna zaradi povečanega prek-membranskega pritiska. Za kemično čiščenje se pogosto uporablja natrijev hipoklorid (NaOCl) za organske ter citrična kislina za neorganske snovi. Natrijev hipoklorid hidrolizira organske molekule ter s tem zrahlja dele na membrano pritrjenega biofilma. Alternativa kemičnemu čiščenju je sonifikacija, ki deluje na principu razbijanja nastalega kolača na manjše delčke. Sonifikacija pa ni uporabna pri vseh vrstah poškodb in lahko v primeru zamašenih por stanje še poslabša, primerna pa je v kombinaciji s povratnim spiranjem in kemičnim čiščenjem. Problem se pojavi tudi pri njeni uporabi oziroma vzpostavitevi sistema v večjem merilu (Le-Clech et al., 2006).

**Preglednica 3: Postopek čiščenja treh različnih membran najbolj uporabljenih proizvajalcev
(Metcal&Eddy, 2004; Asano et al., 2007)**

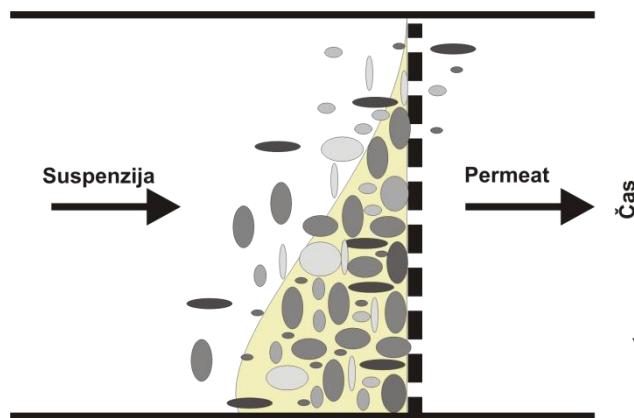
Proizvajalec membran	Vrsta membran	Sprotno čiščenje	Intenzivno čiščenje
GE Water & Process Technologies	Membranska vlakna Zeeweed	30 do 45 sekundno povratno spiranje vsakih 15 do 30 minut (cca 45 minut/dan) z rahlo klorirano raztopino (>5 mg/l)	Trikrat tedensko 45 minutno spiranje z natrijevim hipokloridom (cca. 100 mg/l NaOCl), nato 10 do 15 minutno spiranje s čistim iztokom
Kubota	Membranske plošče	1 do 2 minutno sproščanje membran vsakih 8 do 15 minut, oziroma 5 minutno sproščanje na 55 minut delovanja ter povečana količina zračnih mehurčkov 30 minut dnevno.	Povratno črpanje in situ ²⁰ na 6 do 12 mesecev z natrijevim hipokloridom (5 g/l NaOCl)
Norit	Tubularne ali cevaste membrane X-Flow	30 do 40 sekundno povratno spiranje na 15 do 30 minut delovanja	In situ povratno kemično spiranje (cca. 500 mg/l NaOCl) z 10 minutnim namakanjem v kemični raztopini

²⁰ Sistema za čiščenja ni potrebno razstaviti.

5.3 Primeri bioreaktorjev z membranskim ločevanjem

5.3.1 Splošno

Obstaja več vrst bioreaktorjev z membranskim ločevanjem. Zanimiv primer je reaktor, kjer z uporabo grobo porastih substratov ter puščanjem, da se na njih ustvari želatinast kolač, nastane membranski reaktor z lastno ustvarjeno dinamično membrano (Slika 18). Takšna membrana je dobro propustna in učinkovito odstranjuje odpadne snovi. Njena največja pomanjkljivost se izkaže v negotovosti nastale dinamične membrane, kar pomeni tudi negotovost kvalitete efluenta (Le-Clech et al., 2006).



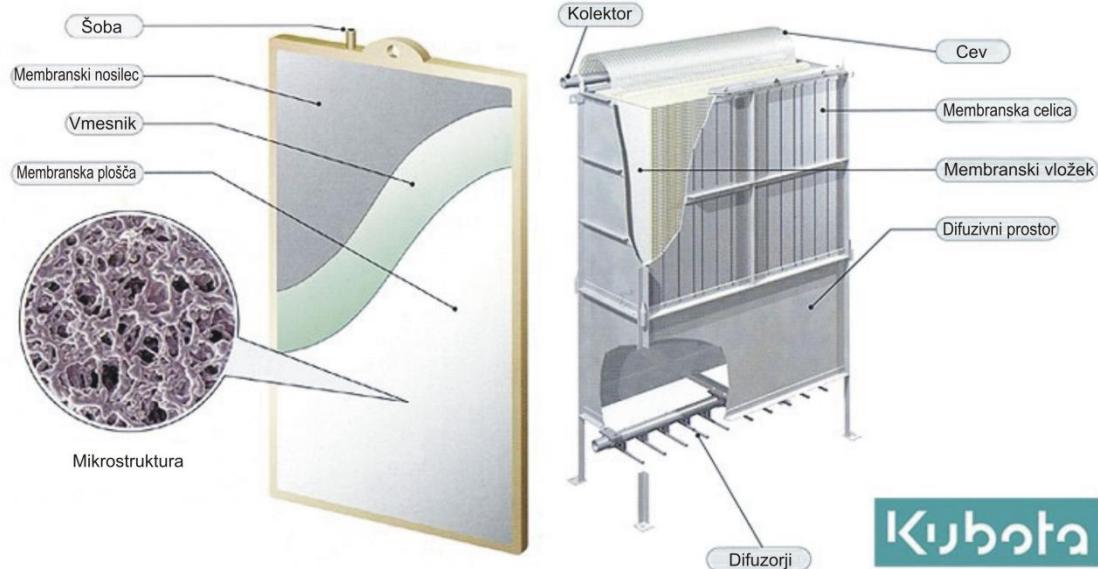
Slika 18: Shematski prikaz nastanka dinamične membrane

V naslednjem delu bodo podrobneje predstavljeni le trije najbolj uporabljeni sistemi ločevalnih membranskih bioreaktorjev, saj je zaradi njihove razširjene uporabe njihovo delovanje najbolj raziskano. Za lažjo predstavo bodo primeri ločevalnih MBR prikazani s sistemi njihovih pogosto uporabljenih proizvajalcev. V vseh treh sistemih poteka dinamična filtracija, med seboj pa se razlikujejo po karakteristikah procesa filtracije prek membrane, ki so pogojene predvsem z različnimi oblikami membran.

Po različni obliki membran pa jih tudi poimenujemo in delimo na:

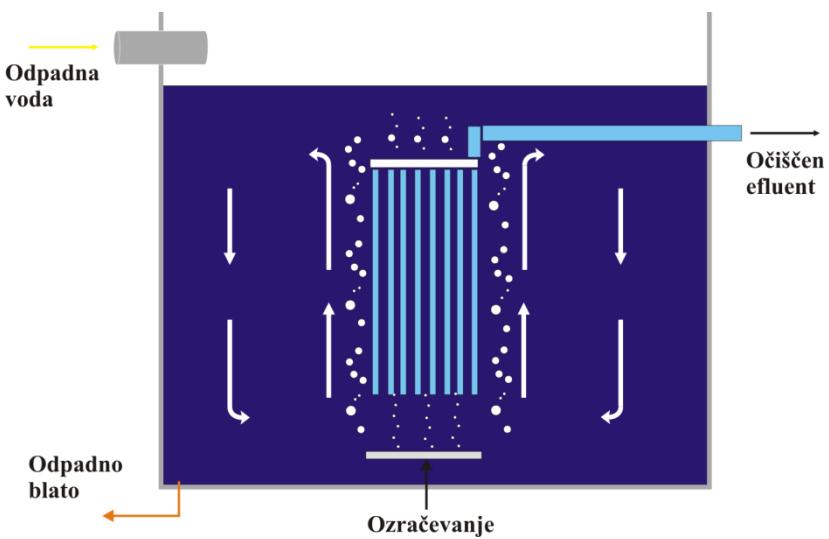
- Bioreaktor z membranskim ločevanjem prek ploščatih modulov,
- Bioreaktor z membranskim ločevanjem prek votlih vlaken (ali kapilarni modul) ter
- Bioreaktor z membranskim ločevanjem prek tubularnih membran (ali cevni modul)

5.3.2 Bioreaktor z membranskim ločevanjem prek ploščatih modulov



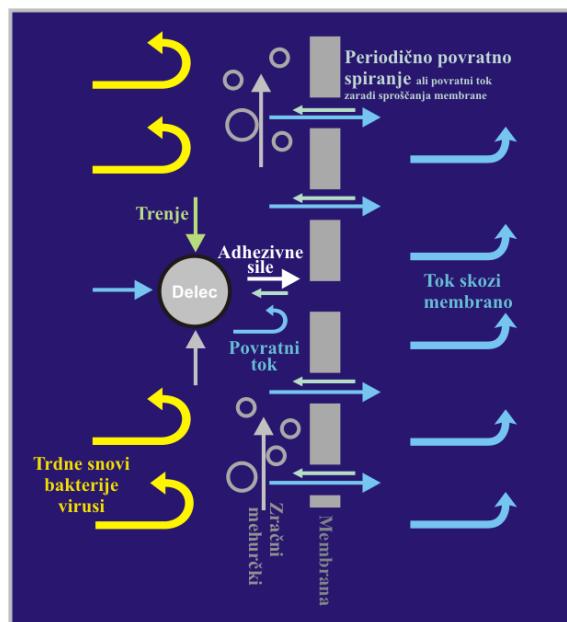
Slika 19: Prikaz Kubota membranskega modula in vgradnega sistema (Spletna stran podjetja Oasis Clearwater, 2009)

Slika 19 prikazuje membranski bioreaktor Kubota japonskega izdelovalca, ki je osnovan na sistemu ploščatih modulov, potopljenih v bioreaktor. Celota je sestavljena iz 150 ploščatih membranskih sistemov s predpisano kapaciteto $10 \text{ m}^3/\text{h}$. Posamezen ploščati sistem je sestavljen iz okvirja, na katerega sta pritrjeni dve $0,8 \text{ m}^2$ veliki membrani. Membrane so narejene iz poliolefina z netkano podlago ter z velikostjo por $0,4 \mu\text{m}$. Vsak sistem ima spodaj pritrjene šobe za zračne mehurčke, ki ustvarjajo pretok okoli $0,5 \text{ m/s}$ ob membranah. Kemično čiščenje ploščatih modulov je potrebno le dvakrat letno, kot sprotno čiščenje pa se uporablja sproščanje membrane in sicer za 5 minut vsakih 55 minut delovanja. Poleg tega je za 30 minut dnevno povečana tudi količina zračnih mehurčkov. V idealnih pogojih se gostota blata v bioreaktorju giblje med 10 in 15 g/l MLSS (sušine blata), delovanje pa je mogoče tudi do gostote 50 g/l MLSS (Stephenson, 2000). Ploščati moduli so od 20 do 25 odstotkov dražji od modulov z votlimi vlakni, hitrost poškodbe membran in operativni stroški pa so praviloma nižji (Le-Clech et al., 2006).



Slika 20: Shematski prikaz ploščatega sistema (Morgan, 2005)

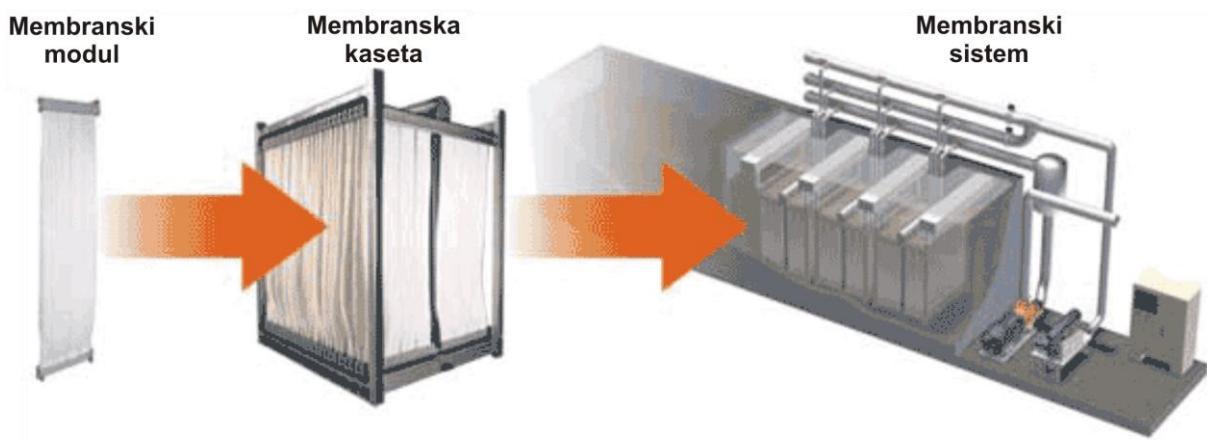
V membranskem bioreaktorju vzporedni tok, ki je ustvarjen zaradi toka zračnih mehurčkov, delno preprečuje usedanje delcem na membrano (Slika 20). Poleg toka pa ustvarjajo mehurčki tudi silo, ki je večja od pritrjevalne sile biomase. Ta sila preprečuje nastanek biofilma na membrani oziroma že ustvarjen biofilm odstranjuje. Sile, ki delujejo na biomaso, pritrjeno na ploščati modul, prikazuje Slika 21. Uporaba mehurčkov za odstranjevanje prirasle biomase je pri ploščatih modulih zaradi velike učinkovitosti primarni sistem čiščenja.



Slika 21: Shematski prikaz filtracije prek ploščatega sistema

To je zaradi majhne in enakomerne razdalje med membranskimi ploščami, zaradi česar so zračni mehurčki bolj sistematično usmerjeni po podlagi. Pomembna elementa preprečevanja nalaganja delcev na membrano pa sta tudi vzdrževanje toka pod kritičnim in izbira membrane. Poliolefinska membrana ima zelo nizko površinsko energijo, kar preprečuje adhezijo na njeno površino. Odstranjevanje biomase pa je urejeno tudi s sproščanjem membrane, ki je za membrano manj obremenjujoče kot povratno spiranje. Ob sprostitvi membrane se čisti permeat vrača nazaj v bioreaktor in s tem odstranjuje nabran kolač.

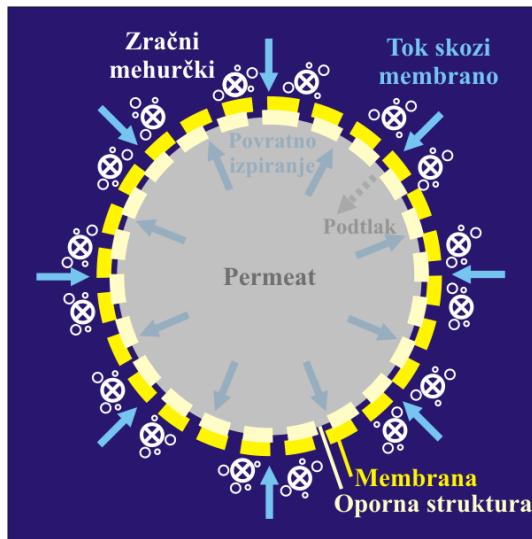
5.3.3 Bioreaktor z membranskim ločevanjem prek votlih vlaken



Slika 22: Prikaz modula in vgradnega sistema ZeeWeed membran (Spletna stran podjetja GE Water & Process Technologies, 2009)

Mikrofiltracijske membrane ZeeWeed ameriškega proizvajalca GE Water & Process Technologies (Slika 22) so svetovno najbolj uporabljana votla vlakna. Membrane ZeeWeed imajo velikost por $0,1 \mu\text{m}$, so narejene iz kakovostnega PVDF in so odporne na klor. Vlakna imajo zunanji premer $1,9 \text{ mm}$ in so pritrjena na vertikalne podpore z ekstrakcijo permeata na obeh straneh. Filracija odpadne vode poteka v smeri proti notranjosti vlaken, mešanje in ozračevanje pa je zagotovljeno s šobami, ki so pritrjene na spodnji vertikalni nosilec. Filracija poteka pod pritiskom preko membrane med 10 in 50 kPa in doseže pretok med 40 in $70 \text{ l/(m}^2\text{-h)}$. Pritisak preko membrane ustvarjata tako zunanji hidravlični pritisk kot tudi podtlak, ki je znotraj votlih vlaken ustvarjen s centrifugalno črpalko, pri njenostavnejših sistemih pa kot edino gonilno silo lahko uporablja zgolj podtlak. Periodično povratno črpanje permeata preprečuje sprotno mašenje membran, ko pa povratno spiranje ni dovolj, je

potrebno kemično čiščenje. Veliko vlogo pri preprečevanju poškodb na membrani ima nizek in enakomeren pritisk prek njene celotne dolžine. ZeeWeed membrane se lahko uporablja v potopnem sistemu ali pa so del posebne filtracijske enote (Spletna stran podjetja KAMPS, 2009; Stephenson, 2000). Strukturo votlega vlakna ter sile toka skozi membrano, podtlaka ter zračnih mekurčkov prikazuje Slika 23.



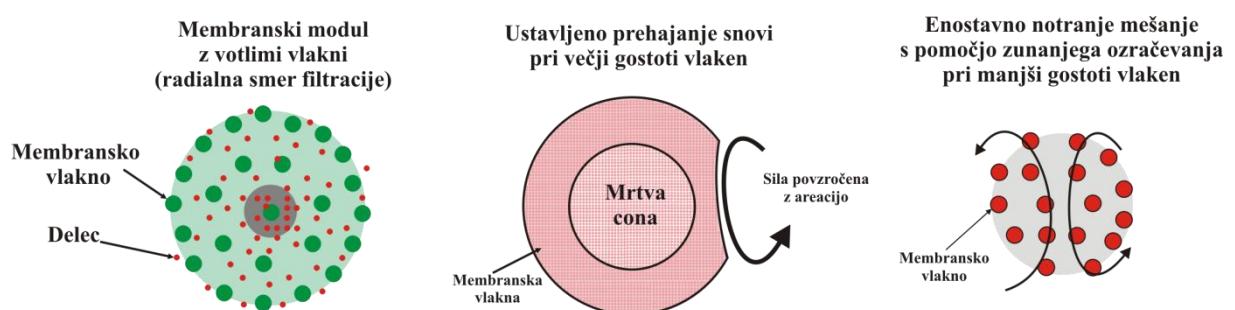
Slika 23: Shematski prikaz filtracije skozi votlo vlakno

Moduli z votlimi vlakni so splošno cenejši za izdelavo, dovoljujejo visoko membransko gostoto in s tem tudi veliko filtracijsko površino ter so odporni na pogosto povratno izpiranje (Le-Clech et al., 2006). Filtracija lahko poteka v smeri navzven iz votlih vlaken ali v smeri proti notranjosti vlaken. Filtracija iz vlaken navzven pa se zaradi velike verjetnosti zamašitve in potrebe po pogostem čiščenju pri odpadnih vodah praviloma ne uporablja.

Pri preprečevanju poškodb membrane votlih vlaken je ključno opazovanje celotnega modula. Votla vlakna so v modulih postavljena gosto skupaj. Med njihovim delovanjem se na površini votlih vlaken nabere aktivno blato, ki vlakna zaradi njihove bližine poveže v skupke ter s tem spremeni lokalne značilnosti reaktorske mešanice (viskoznost, koncentracijo, količino kisika, pH). To lahko pomeni hitrejše mašenje por, nepovratno zgoščevanje in zaustavljanja pretoka skozi module ter celo anaerobno fermentacijo. Takšno zgoščevanje zmanjšuje učinek odstranjevanja biomase d površine z mehurčki in povečuje prek-membranski pritisk (TPM). S pritiskom se tudi tok poveča do (in prek) kritičnega. V tem primeru se nalaganje delcev še poveča, kar povzroči dodatno potrebo po rasti TPM in posledično potrebo po kemičnem

čiščenju. Za preprečevanje takšnih razmer je potrebno povečano ozračevanje, kar ni le neekonomično, temveč vpliva tudi na hitrost rasti biomase, razmerje F/M in spremembe v mikrobnih združbi (Jamal Khan, Visvanathan, 2008; Lebegue et al., 2008).

Alternativa povečanemu ozračevanju je omogočanje kroženja medija in zraka skozi snop votlih vlaken, kar je odvisno predvsem od načina postavitve v modulu. Pri veliki gostoti votlih vlaken, z zunanjim ozračevanjem, deluje notranjost snopa kot mrtvo območje, medtem ko ga ozračevanje v notranjost snopa omogoča. Nasprotno je pri koncentrirani suspenziji in pri snopu z majhnim premerom, manjšo gostoto votlih vlaken in zunanjim ozračevanjem, kroženje zadostno, kar zmanjšuje nepovratne poškodbe na membranah. Veliko vlogo pri preprečevanju poškodb igra tudi razvrstitev šob in vlaken ter velikost mehurčkov. Radialno razvrščanje vlaken povzroča povečevanje koncentracije suspenzije z bližanjem središča modula in hkrati močnejše odlaganje na notranjih vlaknih. To povzroči velik lokalni hidravlični upor in nižji tok skozi membrano (Lebegue et al., 2008). Slika 24 prikazuje različne razporeditve delcev glede na razporeditev votlih vlaken v modulu.

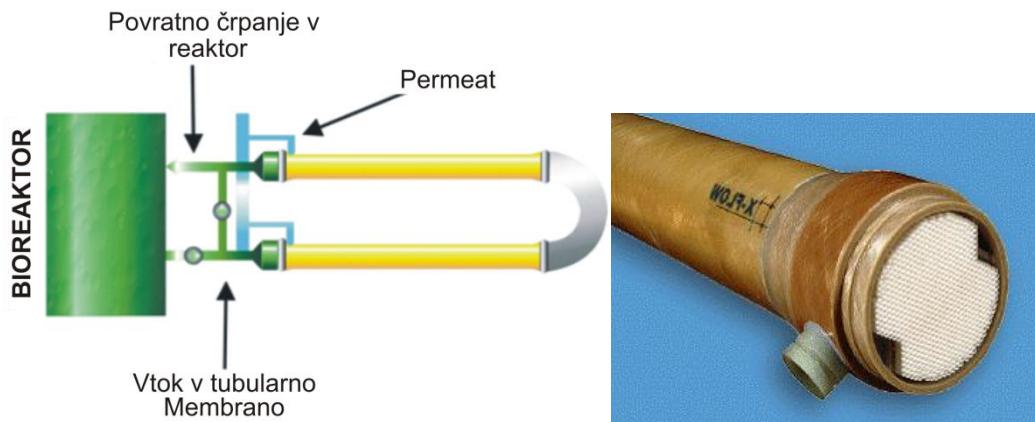


Slika 24 : Prikaz razporeditve delcev pri radialni filtraciji ter razlika v cirkulaciji tekočine pri različnih gostotah pakiranja votlih vlaken (Lebegue et al., 2008)

5.3.4 Bioreaktor z membranskim ločevanjem prek tubularnih membran

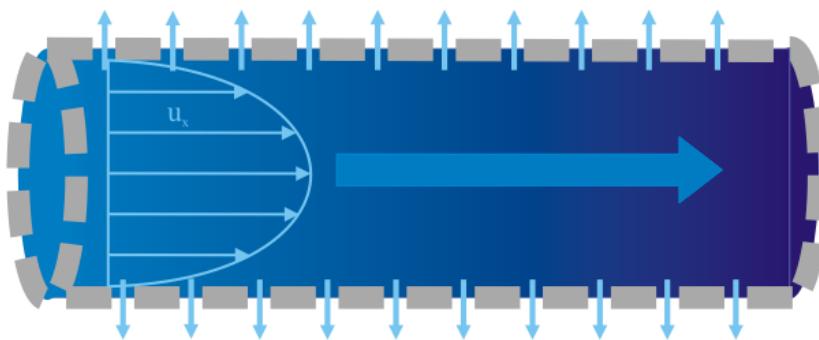
Membrane X-Flow (Slika 25) se uporabljajo pri toku vzporednem filtraciji v membranskem reaktorju nizozemskega proizvajalca Norit. Membranski reaktor Norit Crossflow ima filtracijo prek membrane ločeno od bioreaktorja v posebnih cevnih modulih, iz katerih se zgoščen medij nato vrne nazaj v ozračen reaktor. Membrane X-Flow so cevaste osem milimetrske ultrafiltracijske membrane, ki omogočajo delovanje bioreaktorja z gostoto do 25

g/l sušine blata. Ultrafiltracijske membrane so vgrajne v kovinsko cev, ki deluje kot podpora struktura.



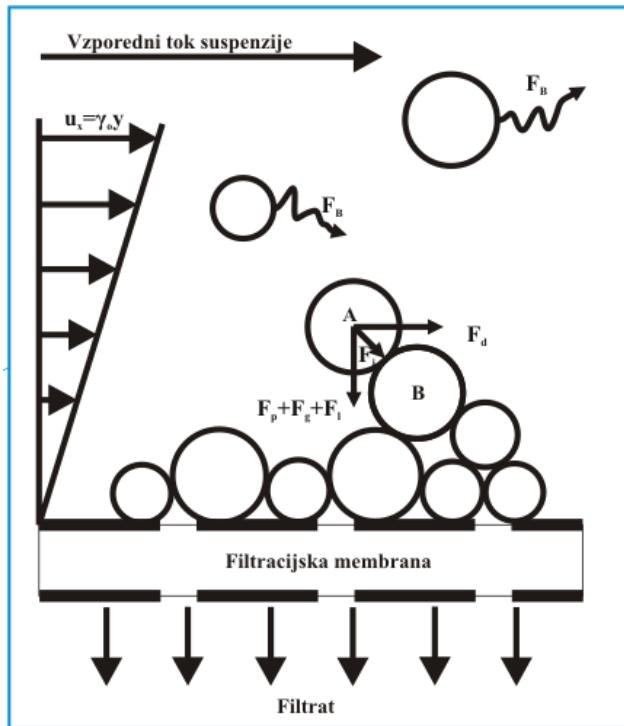
Slika 25: Shematski prikaz sistema vzporedne filtracije Norit (levo) ter slika odptre cevi s tubularnimi membranami (desno) (Uradni spletni strani podjetij PenWell in Norit)

Prednost tubularnega reaktorja je ločitev membran iz bioreaktorja, saj tako ozračevanje bioreaktorja ni ovirano. Prav tako je prednost postavitve membranskega modula izven bioreaktorja ta, da za kemično čiščenje membran ni potrebnega razstavljanja sistema (Clean-in-place). Za sprotno čiščenje je uporabljano povratno spiranje, veliko vlogo pri preprečevanju nabiranja biomase na membrani pa ima vzporedni tok. V filtracijskem modulu se nalaganje delcev ob membrani preprečuje s prilagajanjem vzporednega toka, sam tok pa ima tudi »strgalni« vpliv. Hitrost toka je ponavadi med 60 in 180 l/(m²·h), poraba energije pa je primerljiva s porabo za ustvarjanje mehurčkov, ki se pri nekaterih potopljenih sistemih uporabljajo za odstranjevanje biomase z membran (Spletna stran podjetja Norit, 2009; Hopwood, Robinson, 2001).



Slika 26: Shematski prikaz stanja v tubularnem MBR

V tubularnem membranskem bioreaktorju (Slika 26) na delce vzdolžno deluje vlečna sila toka F_d , ki je določena z lokalnim tokovnim poljem.



Slika 27:Shematski prikaz sil, ki delujejo na delec v tubularnem MBR (Hwang, Wang, 2001)

Vertikalno na delec deluje vlečna sila toka filtrata F_p , neto sila gravitacije F_g ter sila povratnega toka F_l . Na delec deluje tudi povezovalna ali odbojna sila F_i , ki je prisotna med dvema delcema, v naključno smer pa na delec deluje sila Brownovega gibanja F_B . Po drugem Newtonovem zakonu tako za nestisljiv delec velja enačba,

$$m_p \frac{d\vec{v}_p}{dt} = \vec{F}_d + \vec{F}_g + \vec{F}_l + \vec{F}_i \quad (16)$$

kjer je m_p masa delca, v_p njegova hitrost, t pa čas. S pomočjo simulacij se pokaže, da imajo pri manjši vzdolžni sili toka delci večje priložnosti usedanja in posledično ustvarjajo bolj kompakten kolač (Hwang, Wang, 2001). Sile, ki delujejo na delec tubularnem MBR, prikazuje Slika 27.

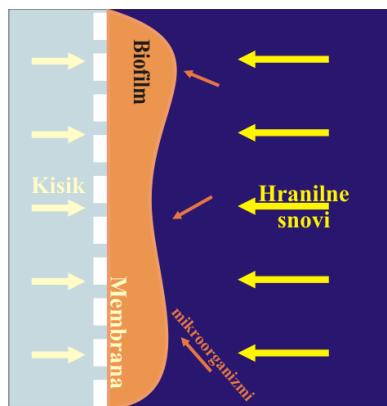
5.4 Drugi membranski reaktorji

5.4.1 Splošno

Poleg membranskega bioreaktorja z vlogo ločevanja trdnih snovi od tekočine med membranske bioreaktorje spadata tudi aeracijski in ekstraktivni membranski bioreaktor. Pri obeh reaktorjih je uporaba pogosto vezana na biofilm, ki ustvarja koncentracijski gradient snovi, prehajajoče prek membrane. Obe vrsti bioreaktorjev se uporablja v specifičnih pogojih in sta zato manj razširjeni kot ločevalni MBR. Zaradi svoje specifičnosti in manjše razširjenosti sta reaktorja slabše raziskana, kar posledično pomeni slabše poznavanje delovanja ter manj dostopnih informacij.

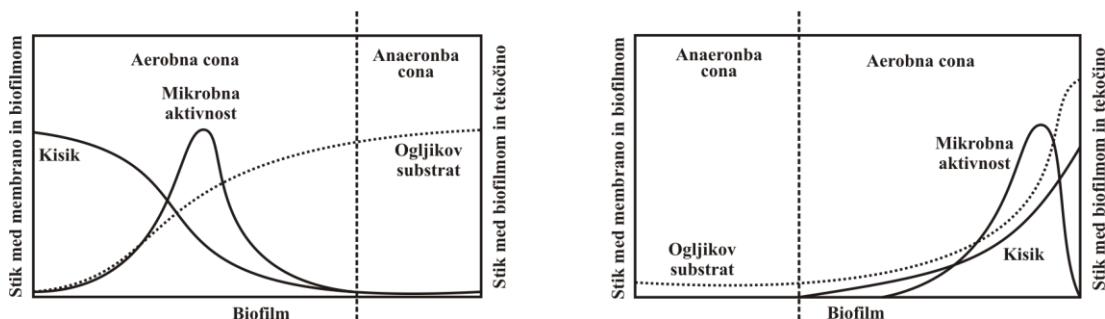
5.4.2 Aeracijski MBR (MABR)

Pri odpadnih vodah z veliko potrebo po kisiku je ozračevanje z atmosferskim zrakom pogosto nezadostno. Efektivnost ozračevanja se lahko poveča z uporabo čistega kisika, ki pa za boljše raztpljanje zahteva mešanje, kar pri reaktorjih s priraslo biomaso ni mogoče. Posebnost aeracijskih membranskih biofilmskih reaktorjev je uporaba polprepustne membrane za oskrbovanje na njej prirasle biomase s čistim kisikom. Uporabljane so goste hidrofobne silikonske membrane, ki dobro prepuščajo kisik ter so odporne na kemične in mehanske poškodbe. Pri mikropornih membranah se kisik neprestano nahaja v porah in prehaja z difuzijo. Kisik se dovaja pod pritiskom, kar pomeni dober vnos kisika v biofilm in omogoča delovanje veliki koncentraciji bakterij v njem. Pritisk mora biti vzdrževan pod mejo ustvarjanja mehurčkov, saj bi ti poškodovali biofilm, formiran na membrani. Pri MABR so lahko uporabljeni tako ploščati, cevni kot tudi sistem z votlimi vlakni, pri slednjih pa se prednost pokaže predvsem v specifični površini za rast biofilma ($5108 \text{ m}^2/\text{m}^3$), ki presega površino standardnih bioreaktorjev s pritrjeno biomaso. Primer sil, ki delujejo na biofilm v MABR, je prikazuje Slika 28.



Slika 28: Shematski prikaz stanja v aeracijskem MBR

V nasprotju z ločevalnimi membranskimi bioreaktorji je v MABR biofilm del postopka čiščenja in se njegove rasti zato ne preprečuje. Njegovo adhezijo je, poleg z ustvarjanjem idealnih mikrobioloških pogojev, možno spodbujati tudi z izbiro membrane. Prednost imajo predvsem pozitivno nabite in hidrofobne membrane, ki privlačijo splošno negativno nabite mikroorganizme. V biofilm aeracijskega membranskega reaktorja prehaja kisik iz nasprotne smeri kot hranilne snovi (Slika 29). Posledično je membranska aktivnost največja na sredini biofilma, njegova rast pa je zaradi difuzije obeh elementov omejena.



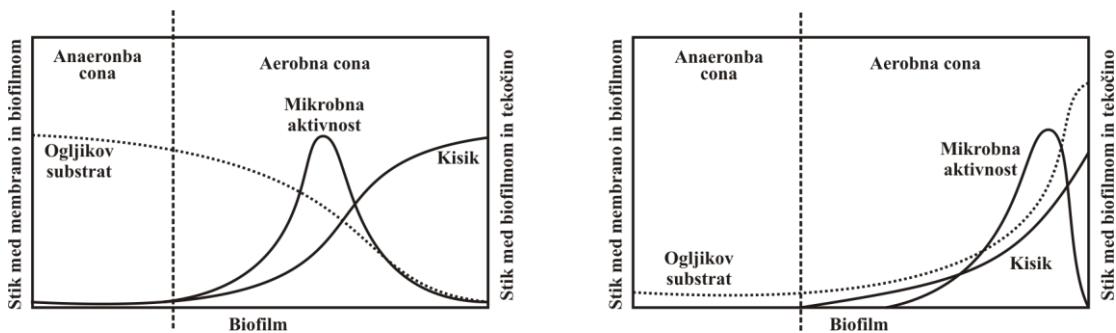
Slika 29: Primerjava shematskih prikazov količine kisika, ogljikovih substratov ter mikrobne aktivnosti v prerezu biofilma, zraslega v aeracijskega MBR (levo) in v standardnem reaktorju s priraso biomaso (desno) (Stephenson et al., 2000)

Prednost aeracijskega reaktorja je predvsem v zmožnosti razgradnje večjih količin ogljikovega substrata kot pri standardnem biofilmskem reaktorju ter v večji energijski učinkovitosti pri dovajaju kisika (ni izgub v ozračje). Velika slabost MABR pa je pomanjkanje separacije očiščene vode od polutantov in organskega materiala, saj se vsi

nahajajo na isti strani membrane. Pomanjkljivost MABR je tudi zapletenost procesa ter njegova slaba raziskanost, potencialna grožja pa je tudi njena eksplozivnost.

5.4.3 Ekstraktivni MBR

V odpadnih vodah z veliko koncentracijo neorganskih snovi, kot so kisline, baze ali soli, je rast in delovanje mikroorganizmov omejeno. V ekstraktivnem MBR organske snovi preko goste silikonske membrane prehajajo iz toksične industrijske odpadne vode. Organske snovi prehajajo skozi membrano zaradi gradienta. Ta je ustvarjen zaradi razgradnje organskih snovi v bioreaktorju, k gradientu pa pripomore tudi biofilm, ki z razgradnjo organskih snovi manjša njihovo količino in posledično ustvarja gradient koncentracije tik ob membrani.



Slika 30: Primerjava shematskih prikazov količine kisika, ogljikovih substratov ter mikrobine aktivnosti v prerezu biofilma, zraslega v aeracijskega MBR (levo) in v standardnem reaktorju s prirasel biomaso (Stephenson et al., 2000)

V primeru ekstraktivnega MBR z biofilmom vanj skozi membrano na katero je pritrjen, prehaja ogljikov substrat. Kisik je dovajan iz medija na notranji strani membrane. Kisik je preferenčno raztopljen v mediju, saj lahko mehurčki poškodujejo prirasel biofilm, hkrati pa se lahko pojavlja tudi problem nezadostnega ozračevanja. Membranska aktivnost je največja v srednjem delu biofilma (Slika 30). Adhezijo biofilma se tako kot pri MABR lahko spodbuja z izbiro pozitivno nabite hidrofobne membrane. Prav tako bioreaktor izkazuje enake pomanjkljivosti kot MABR, saj nima separacije med polutanti in očiščeno tekočino ter je prav tako zapleten in neraziskan proces (Stephenson et al., 2000).

6. AQUIFAS

6.1 Splošno

Model Aquifas je računalniški model, ki se uporablja za dimenzioniranje čistilnih naprav.

Model je sestavljen iz večih delov. Aquifas 3 predstavlja osrednji model in se ukvarja z biološkim delom čistilne naprave. Ta je lahko oblikovan za delovanje bioreaktorjev z aktivnim blatom, membranskih bioreaktorjev, sistema IFAS (Integrated Fixed-film Activated Sludge) in sistema MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor). V njem je konfiguriran reaktor, ki ima lahko do dvanajst zaporednih celic. Model lahko deluje tako v stacionarnih kot tudi dinamičnih pogojih, kjer je možna dnevna simulacija z urnim časovnim intervalom ali do 2,5 letna simulacija z dnevnim časovnim intervalom. Osrednji model se lahko povezuje z modeloma Aquifas HW in Aquifas BFD. Prvi omogoča modelu dimenzioniranje predčiščenja, medtem ko je Aquifas BFD difuzivni model biofilma ter lahko nadomesti semi-empirični model, uporabljen v osrednjem modelu.

Model Aquifas je narejen v programu Microsoft Excel. Polja, v katera se vpisuje podatke, so barvno označena. Zelena polja pomenijo podatke, ki jih je potrebno vpisati in so značilni za vsako posamezno čistilno napravo. Podatki v zelenoobarvanih poljih so tako podatki, ki jh je potrebno pridobiti iz izmerjenih vrednosti na obravnavani čistilni napravi. Rumena polja so polja, v katerih je nastavljena standardna vrednost in jo spremojamo le v primeru, da imamo drug podatek. Modro obarvani ali osenčeni podatki pa predstavljajo povratne podatke modela. Model je razdeljen na več delovnih listov glede na tipe podatkov, ki jih je treba vpisati oziroma jih model izračuna.

Večina izvorne kode modela je »odprtrega« tipa, kar omogoča uporabnikom dodajanje funkcij, sodelovanje z ustvarjalci, izmenjavo znanja o bioloških procesih ter prilagajanje modela svojim lastnim potrebam. Zaradi svoje »odprtosti« se model hitro razvija in omogoča vedno več možnih variacij sistema čistilne naprave.

6.2 Primer

V nadaljevanju bom opisala poenostavljen primer, v katerem je uporabljen le osrednji del modela Aquifas. Podatki, ki sem jih vstavila v program, so prikazani po poglavjih, kot so le-ti razdeljeni po delovnih listih. V nadaljevanju so torej predstavljeni tip simulacije, lastnosti vtoka, konfiguracija reaktorja ter njegovi parametri, parametri membran, kinetika biofilma ter rezultati, ki so podani tako v tabelarični kakor tudi v grafični obliki. Prikazani pa so le vneseni in povratni podatki, ki imajo neposreden vpliv na biofilm v obravnavanem membranskem bioreaktorju. Celotno poročilo o delovanju predstavljenega membranskega bioreaktorja je podano v Prilogi A.

6.2.1 Tip simulacije

Na delovnem listu tipa simulacije sem izbrala stacionarne pogoje, vplivi na biofilm pa so izračunani s pomočjo semi-empiričnih enačb. Enačbe so osnovane regresivno na podlagi podatkov, izmerjenih na delajočih reaktorjih, poleg tega pa so upoštevani tudi izračuni, narejeni v difuzivnem modelu (BFD). Izbrana oblika procesa je MLE (modificiran Luzack-Ettinger proces), kjer celotna mešanica aktivnega blata poteka preko anoksičnih in aerobnih tankov do membranske celice. Slika 31 prikazuje odsek tabele modela Aquifas, v katerega so bili vnešeni predhodni podatki.

Simulacija	Izberi stacionarne ali dinamične pogoje	Stacionarni pogoji
Enote		Metrično
Metoda računanja tok prek biofilma	Semi- Empirična ali Biofilmska Difuzija	Semi-Empirična
Samo za dolgoročne podtake, ki morajo biti vstavljeni pred zagonom te obcije		
Uporaba dolgoročne simulacije?	Prizeto = IZKLOPLJENO	IZKLOPLJENO
Uporaba Aquifas Predčiščenja (Headworks)?	Prizeto = IZKLOPLJENO	IZKLOPLJENO

Slika 31: Odsek tabele iz modela Aquifas, v kateri se določi tip simulacije

Pri ocenjevanju količine sušine blata (MLSS) je uporabljena metoda IWA ASM (International Water Association Activated Sludge Model). Po tej metodi je proizvodnja blata izračunana na

podlagi koeficienta prirasta biomase v vsaki celici reaktorja.

$$Y_n = Y_H + Y_N - k_d X V_n \quad (17)$$

Ta je sestavljen iz prirastka biomase, določenega na podlagi kemijske potrebe po kisiku v posamezni celici (Y_H), prirastka, določenega glede na količino nitrifikacije v celici (Y_N), ter z odštetim produktom koeficienta hitrosti odmiranja (k_d), koncentracijo biomase (X) in volumna celice (V_n).

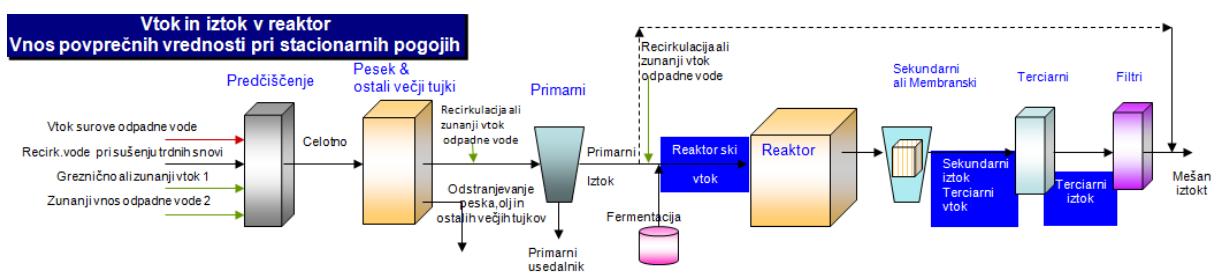
Med vhodnimi podatki so določene tudi mejne vrednosti snovi v iztoku, s katerimi je določena potrebna stopnja čiščenja odpadne vode ter dimenzioniranje čistilne naprave. Vrednosti predstavlja Slika 32.

Račuski Pragovi		
TKPKbio	mg/L	
NH4N	mg/L	Se lahko spusti na 0.01 mg/L za sisteme brez biofilma, za sisteme z biofilmom je priporočeno 0.1 mg/L
NO3N	mg/L	0,01
OP	mg/L	Se lahko spusti na 0.02 mg/L za biološko odstranjevanje P, drugače priporočeno 0.1 mg/L
 Prag Toka skozi Biofilm, če je uporabljen		
TKPKbio	mg/L	2
NH4N	mg/L	0,25
NO3N	mg/L	1

Slika 32: Odsek tabele, ki določa mejne vrednosti iztoka

6.2.2 Lastnosti vtoka

Na delovnem listu lastnosti vtoka se na vrhu strani nahaja shema celotnega sistema čistilne naprave. Na shemi so zaradi boljše preglednosti z modro obarvani predeli, za katera se vstavlja podatke na tem delovnem listu (Slika 33).



Slika 33: Shema celotnega sistema čistilne naprave z označenimi odseki, v katere so vstavljeni podatki

Podane lastnosti vtoka in iztoka biološkega dela čistilne naprave morajo biti merjene na vtoku obravnavane čistilne naprave ali pa (ob pomanjkanju merjenih) morajo biti izračunane iz

ostalih vrednosti snovi v odpadni vodi. V primeru uporabe in povezave osnovnega modela z modelom predčiščenja (Aquifas HW) so te vrednosti vzete iz modela predčiščenja. Pri stacionarnih pogojih morajo biti vrednosti blizu povprečnim vrednostim za 24 ur ter prav tako povprečju, merjenem za daljše obdobje. Vrednosti, ki sem jih uporabila v tem primeru, so standardne vrednosti za odpadno vodo (Preglednica 4).

Preglednica 4: Povprečne vrednosti vtoka v reaktor

Vtok v reaktor (povprečne vrednosti)		enota	količina
Pretok		m3/d	20.000
TSS	Skupna suspendirana snov	mg/l	130
VSS	Suspendirana organska snov	mg/l	115
Inertni delci	Izračunano kot TSS-VSS (oz $0,25 \cdot (\text{TSS}-\text{VSS})$ za dolge zadrževalne čase trdnih snovi)	mg/l	15
TBPK ₅	Topljiv BPK ₅ (kadar ni podatka BPK ₅ - $0,5 \cdot \text{VVS}$)	mg/l	125
BPK ₅	Biološka potreba po kisiku	mg/l	175
VFA kot TKPK	Hlapne maščobne kislina ($0,1 \cdot (\text{TKPK}-\text{TKPK}_{\text{nbio}})$)	mg/l	25
TKPK _{kosmičen}	Kosmičen in filtriran (kadar ni podatka $0,66 \cdot \text{KPK}$)	mg/l	150
TKPK	Filtriran (vključuje TKPK _{nbio}), (kadar ni podatka KPK-TSS)	mg/l	200
KPK	(kadar ni podatka $2 \cdot \text{BPK}_5$)	mg/l	300
TKPK _{nbio}	Ne-biorazgradljiv TKPK < TKPK ki pride v ČN	mg/l	10
PKPK _{nbio}	Ne-biorazgradljiv partikularni KPK (kadar ni podatka $2 \cdot \text{SKPK}_{\text{nbio}}$)	mg/l	20
NH ₄ N	Uporabljena naj bo merjena vrednost	mg/l	20
SKN	Kadar ni podatka $1,2 \cdot \text{NH}_4\text{N}$	mg/l	25
TKN	Skupen dušik po Kjeldahlu, kadar ni podatka SKN+ $0,1 \cdot \text{VSS}$	mg/l	35
NO ₂ N	Kadar ni podatka je lahko neindustrijske vode = 0	mg/l	0
NO ₃ N	Za neindustrijske vode med 0 in 1mg/l	mg/l	0
SKN _{nbio}	Ne-biorazgradljiv SKN (kadar ni podatka NH ₄ N-SKN)	mg/L	0,5
PTKN _{nbio}	Ne-biorazgradljiv partikularni TKN ($0,5 \cdot \text{SKN}_{\text{bio}}$)	mg/l	0,25
OP	Uporabljena naj bo merjena vrednost	mg/l	2
TSP	Kadar ni podatka $1,2 \cdot \text{OP}$	mg/l	3
DO	Kadar ni podatka TSP+ $0,01 \cdot \text{VSS}$	mg/l	4
TSP _{nbio}	Ne-biorazgradljiv celotni topni P (TSP-OP, ob predpostavki da je ves OP biorazgradljiv; kadar ni podatka $0,01 \cdot \text{OP}$)	mg/l	0,02
PP _{nbio}	Ne-biorazgradljiv partikularni P	mg/l	0,02
Alkalnost	Podatek naj bo merjen	mg/l	140
PK	Potreba po O ₂ naj bo merjen (za odpadne vode med 0 in 0,5mg/l)	mg/l	1
Ca – toplj.	Topljiv kalcij	mg/l	50
Mg – toplj.	Topljiv magnezij	mg/l	50
Frakcija vmešanega partikularnega KPK (PKPK)		frakcija	0,8

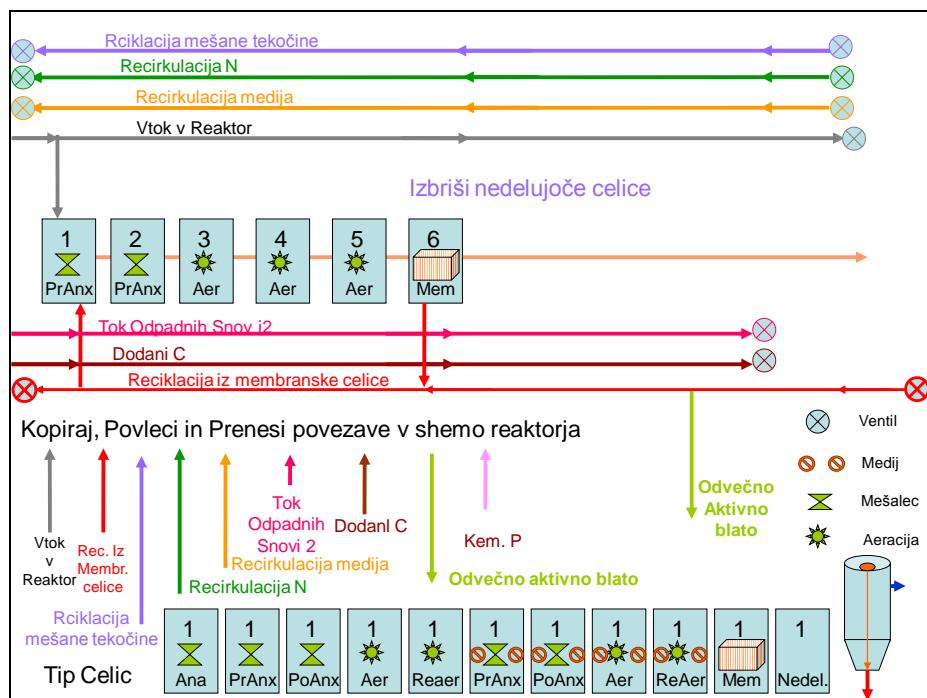
Najbolj splošen opis polutantov je glede na njihovo porabo kisika pri razgradnji (kemijski ali biološki). Poleg tega pa vrednosti v preglednici 4 opisujejo polutante tudi glede na njihove druge lastnosti, kot so zmožnost suspendiranja, topnost, hlapnost, ipd. Posebno merjene in opisane vrednosti pa sta vrednosti dušika in fosforja ter njunih pojavnih oblik. Vzrok temu je njuna velika prisotnost v odpadni vodi, zaradi česar se posledično pojavi potreba po specifičnih postopkih odstranjevanja. Za rast in delovanje organizmov, ki opravljajo biološko razgradnjo v čistilni napravi, pa so ključnega pomena tudi podatki o alkalnosti odpadne vode ter njeni vsebnosti raztopljenega kisika ter drugih mineralov.

V modelu Aquifas so dodani tudi varnostni računi, ki opozarjajo na razmerja med snovmi v vtoku vode. Ti izračuni opozarjajo, da v primeru razmerja KPK/TKN nižjega od 20 ter razmerja KPK/TP, manjšega od 100, vodi primanjkuje potrebnih nutrientov. V primeru da je razmerje KPK/(TKN+NOxN) manjše od 5, pa to pomeni, da vtok nima zadostne količine KPK za denitrifikacijo.

Med drugim so med lastnostmi vtoka vstavljenе vrednosti iztoka iz reaktorja (ali usedalnika). Podana mora biti koncentracija skupne suspendirane snovi in skupne organske snovi. Priporočeno je, da so vrednosti osnovane na izkušnjah iz podobnih čistilnih naprav. Poleg tega je potrebno določiti tudi vrednost praga alkalnosti, saj ima lahko proces, ki poteka pod njim, visok volumski indeks blata (VIB) in ne zadostuje zahtevam. Praviloma se pH vzdržuje nad 6,5. Med lastnostmi vtoka je določena tudi stopnja inhibicije maksimalne rasti in poraba substrata za različne oblike organizmov.

6.2.3 Konfiguracija reaktorja

Obravnavani sistem vsebuje dve pred-anoksični celici, tri aerobne in eno membransko celico. Vtok odpadne vode in re-cirkulacije potekata v prvo pred-anoksično celico in iztekata iz membranske celice, odstranjevanje dodatnega blata pa poteka iz sistema re-cirkulacije. Razmerje med re-cirkulacijo iz membranske celice in vtokom odpadne vode v reaktor je štirikratno. Kemikalije, ki pomagajo pri obarjanju fosforja ter regulirajo alkalnost, so dodane v peto oziroma zadnjo aerobno celico. Celotno konfiguracijo shematsko prikazuje Slika 34.



Slika 34: Shematični prikaz celic reaktorja

6.2.4 Parametri reaktorja

V biološki del reaktorja doteka $20.000 \text{ m}^3/\text{dan}$ odpadne vode, srednji zadrževalni čas reaktorske mešanice je 20 dni, njena temperatura pa 12°C . Največ celotnega volumna reaktorja zavzema membranska celica, ki ima prav tako največjo koncentracijo kisika in je edina, v kateri se nahaja biofilm. Celice niso pokrite, ozračevanje pa je difuzivno in ima v membranski celici poleg ozračevalne tudi funkcijo odstranjevanja biofilma.

Parametri posameznih celic so natanjčneje predstavljeni v Preglednica 5

Preglednica 5: Parametri celic v bioreaktorju

Številka celice			1	2	3	4	5	6
Opis celice			1. Pred Anoksična	2. Pred Anoksična	Aerobna 1	Aerobna 2	Aerobna 3	Membranska celica
Volumen & parametri								
Celotni volumen	m ³	10.000						
% Volumna	OK	100,00%	8,00%	8,00%	18,00%	18,00%	18,00%	30,00%
Volumen celice	m ³		500,00	500,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
DO (tipična ali merjena)	mg/l		0,3	0,05	1	1	1	8
Spodnja meja DO natančnosti inštrumenta, mg/l	0,1		Standardna vrednost = 0,1 mg/L					
Način ozračevanja			Difuzivno					
Globina celice v tanku	m	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Višina difuzorja nad tlemi	m	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
SOTE ²¹ pri globini 3,65 m in 20 °C (frakcija)		0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Poškodbe in obraba difuzorja		0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Alfa	f(MLSS)	0,40	0,40	0,45	0,50	0,55	0,55	
Beta	0,975							
Ali je celica pokrita?		NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Specifična površina biofilma (SSA)	m ² /m ³	0	0	0	0	0	0	14
Maksimalna specifična površina biofilma pri 100% polnjenju	m ² /m ³	x	x	x	x	x	x	20
Biofilmska frakcija volumna pri 100% polnjenju		x	x	x	x	x	x	0,2

Na delovnem listu s parametri reaktorja podamo tudi podatke o dodanih kemikalijah. V tem primeru je dodan železov klorit ($FeCl_3$) v molarnem razmerju $Fe/P = 1$, potrebna količina pa je določena z dovoljeno koncentracijo celotnega fosforja v iztoku. Za regulacijo pH se v

²¹ Učinkovitost prenosa kisika pri standardnih pogojih

reaktor dodaja kalcijev hidroksid (Ca(OH)_2), metanola pa zaradi zadostne količine KPK ni potrebno dodajati. V modelu je možno spremiščanje tako lastnosti, kot izbiro kemikalij.

6.2.5 Membrane

V membranski celici poteka odstranjevanje biofilma (ozioroma čiščenje membrane) s pomočjo zračnih mehurčkov, ki so v celico priskrbljeni prek difuzorjev. Količina potrebnega zraka je lahko določena po dveh metodah, oba podatka pa je potrebno pridobiti od proizvajalca membran. Določeni so tudi najmanjši dovoljeni deleži pretoka zraka ozioroma odstranjevanja biofilma z zračnimi mehurčki v različnih vremenskih pogojih.

V obravnavani membranski celici je šest membranskih enot, od katerih jih sočasno deluje pet. V membranskih enotah je površina membrane določena v razmerju s prostornino membranskega tanka. Določena specifična površina v tem primeru je nekaj večja od specifične površine, značilne za ploščate membrane. V model so podani tudi pretoki prek membrane ob različnih vremenskih pogojih ter najvišji dimenzioniran pretok prek membrane, ki je 2,25 krat večji od povprečnega pretoka. Poraba električne energije, ki jo permeatna črpalka porabi za črpanje kubičnega metra toka preko membrane, je določena v nižji in višji vrednosti. Bolj točno je ta vrednost lahko določena po podatkih proizvajalca. Vse predhodnje opisane podatke vsebuje Preglednica 6.

Preglednica 6: Podatki o delovanju membran

Prag odstranjevanja biofilma na membrani z zračnimi mehurčki (pretok zraka)			
Metoda 1: Prag odstranjevanja biofilma na membrani z zračnimi mehurčki	Podatek je potrebno pridobiti od proizvajalca	mm/s	16
Metoda 2: Prag odstranjevanja biofilma na membrani z zračnimi mehurčki	Podatek je potrebno pridobiti od proizvajalca	$\text{m}^3 \text{ zraka}/\text{m}^2 \text{ površine membrane}/\text{min}$	0,0075
Dovoljeno manjšanje količine odstranjevanja biofilma z zračnimi mehurčki med viškom deževja			50%
Prag potrebnega odstranjevanja biofilma na membrani z zračnimi mehurčki v višku deževja		$\text{m}^3 \text{ zraka}/\text{m}^2 \text{ površine membrane}/\text{dan}$	5,4
Minimalno odstranjevanje biofilma z zračnimi mehurčki v različnih časovnih obdobjih			
Minimalno odstranjevanje z zračnimi mehurčki ob normalnem vremenu		Delež	0,25
Minimalno odstranjevanje z zračnimi mehurčki ob deževnem vremenu		Delež	0,25

Pretok prek membrano			
Povprečen		l/(m ² h)	20
Najvišji dnevni pretok		l/(m ² h)	30
Najvišji pretok v deževnem obdobju		l/(m ² h)	40
Dimenzioniran najvišji pretok v deževnem obdobju glede na povprečen pretok v ČN			2,25
Površina membrane			
Površina membrane/volumen tanka (SAMV ²²)	m ² membrane / m ³ volumen tanka	20,00	
Višina membranske celice	m	3,66	
Površina membrane na m ² tlorisa membranske celice (SAMF ²³) (SAMF = SAMV * višina)	m ² membrane / m ² tlorisa tanka membranske celice	366	
Črpalka za permeat			
Zahteva po energiji za permeatno črpalko (nižja ocena)	KWh/m ³	0,05	
Zahteva po energiji za permeatno črpalko (višja ocena)	KWh/m ³	0,20	

6.2.6 Opis kinetike biofilma

V modelu je podana kinetika za vse biološke procese, ki potekajo v reaktorju, pri različnih količinah kisika v vodi ter za različne vrste organizmov (avtotrofe, heterotrofe, nitrifikacijske organizme...). V tem primeru bo obravnavana le kinetika, ki se nanaša na biofilm in sicer za semi-empirični model.

Maksimalna heterotrofna poraba KPK med rastjo in nastankom biofilma v aerobnih pogojih za posamezno celico ($q_{mHaer}KPK_{bf}$) je osnovana na rasti biofilma (b_{fg}) in njegovih značilnostih. V enačbi je količina topnega biorazgradljivega KPK v aerobnih celicah pri stacionarnih pogojih (S ali $TKPK_{bio}$) določena eksperimentalno. Prav tako sta maksimalna utilizacijska hitrost pri aerobnih pogojih ($q_{mHaer}b_{fg}$), ki je določena na $21 \text{ kg}/(1000 \text{ m}^2 \text{ biofilma})/\text{dan}$, in konstanta polovične saturacije ($K_{sHbfgaer}$), ki je enaka $19,3 \text{ mg/l}$ $TKPK_{bio}$, določena eksperimentalno z opravljanjem testov porabe KPK v biofilmu, odstranjenem iz celic stalno pretočnega sistema, ki je deloval pri različnih srednjih zadrževalnih časih blata.

²² Surface area of membrane (m²) per m³ of tank volume

²³ Surface area of membrane (m²) per m² of membrane cell footprint

$$q_{mHaerKPKbf} = q_{mHaerKPKbfg} * \frac{S}{K_{sHbfgaer} + S} \quad (18)$$

Za vsako aerobno celico posebaj je s pomočjo količine raztopljenega kisika v reaktorju (DO) izračunana maksimalna heterotrofna poraba KPK med rastjo in nastankom biofilma v aerobnih pogojih ($q_{actualHaerKPKbf}$).

$$q_{actualHaerKPKbf} = q_{mHaerKPKbf} * \frac{DO}{K_{doHbf} + DO} * \frac{S}{K_{sHbf2aer} + S} \quad (19)$$

Izračunana je tudi maksimalna poraba KPK v biofilmu za anoksične pogoje (enačba) ter dejanska poraba za vsako posamezno anoksično celico.

$$q_{mHanxKPKbf} = q_{mHanxbfg} * \frac{S}{K_{sHbfganx} + S} \quad (20)$$

$$q_{actualHanxKPKbf} = q_{mHanxKPKbf} * \frac{K_{doiHbf}}{K_{doiHbf} + DO} * \frac{TKPK_{bio}}{K_{sHbf2anx} + TKPK_{bio}} * \frac{NO_3N}{KNO_3N_{bf} + NO_3N} \quad (21)$$

Za računanje točne vrednosti utilizacijske hitrosti so določeni tudi korekcijski faktorji. Tako je vrednost zmanjšana za predhodno določen odstotek inhibicije, glede na temperaturo delovanja reaktorja pa je določen tudi korekcijski faktor Θ . Korekcijske faktorje za aerobne pogoje vsebuje Preglednica 7.

Preglednica 7: Korekcijski faktorji za utilizacijsko hitrost pri aerobnih pogojih

Korekcijski faktorji	Opis	Enote	Vrednost	Standardna vrednost
Odstotek inhibicije iz prejšnjih preglednic	$q_{mHaerbfg} = \text{standardna vrednost} * (1 - \text{delež inhibicije})$	%	0	
$q_{mHaerbfg}$ pred inhibicijo	Maksimalna poraba KPK v biofilmu pri aerobnih pogojih	kg/1000m ² /d	22,9	22,9
$q_{mHaerbfg}$ po inhibiciji	Maksimalna poraba KPK v biofilmu v aerobnih pogojih	kg/1000m ² /d	22,9	
T za $q_{mHaerbfg}$	Temperatura, pri kateri je $q_{mHaerbfg}$ določen	°C	12	12
$\Theta q_{mHaerbfg}$	Standardna vrednost enaka Θq_{mHaer} za suspendirane snovi	faktor	1,03	1,03

Poraba KPK zaradi rasti in nastanka nitrifikatorjev v biofilmu ($q_{actualNitrbf}$) je izračunana po enačbi 19, ki pa velja za primere, kadar je KPK_{bio} večji od 10 mg/l. Nad to koncentracijo so nitrifikatorji namreč inhibirani zaradi koncentracije biorazgradljivega KPK in na njih koncentracija NH_4N nima več vpliva. V enačbi je maksimalna nitrifikacijska stopnja ($q_{mNitrbfg}$)

enaka $1,8 \text{ kg}/1000 \text{ m}^2$ biofilma/dan, konstanta polovične saturacije za nitrifikacijsko rast ($K_{sbfgnit}$) pa je $9,4 \text{ mg/l}$ TKPK_{bio} .

$$q_{mNitrbf} = q_{mNitrfg} * \frac{K_{sbfgnit}}{K_{sbfgnit} + S - \text{TKPK}_1} \quad (22)$$

Pri koncentraciji TKPK_{bio} manjši od 10 mg/l le ta ne inhibira razvoja nitrifikatorjev v biofilmu. Tako v tem primeru nitrifikacijska stopnja ($q_{mNH4N-Nitrbf}$) raste linearno z NH_4N , dokler biofilm to omogoča. V enačbi je stopnja redčenja (D) enaka $0,47 \text{ kg-L}/\text{mg m}^2$ biofilma/dan, S_N pa prikazuje koncentracijo amonijskega dušika v reaktorski mešanici izraženega v mg/l .

$$q_{mNH4H-Nitrbf} = (D)S_N = q_{mNitrfg} * \frac{\text{NH}_4\text{N}}{\text{NH}_4\text{N} + K_{nbfgnit}} \quad (23)$$

Dejanska nitrifikacijska poraba NH_4N za posamezno enoto je izračunana z enačbo 24.

$$q_{actualNitrbf} = q_{mNitrbf} * \frac{\text{NH}_4\text{N}}{K_{nbf2nit} + \text{NH}_4\text{N}} * \frac{\text{DO}}{K_{DObfNitr} + \text{DO}} \quad (24)$$

Korekcijske faktorje za aerobne pogoje vsebuje Preglednica 8.

Preglednica 8: Korekcijski faktorji za nitrifikacijsko stopnja

Korekcijski faktorji	Opis	Enote	Vrednost	Standardna vrednost
Odstotek inhibicije iz prejšnjih preglednic	$q_{mNitrbf} = \text{standardna vrednost} * (1 - \text{delež inhibicije})$		0%	
$q_{mNitrfg}$ pred inhibicijo	Maksimalna nitrifikacijska stopnja na dan pred inhibicijo	$\text{kg}/1000 \text{ m}^2/\text{d}$	2,00	2,0
$q_{mNitrfg}$ po inhibiciji	Maksimalna nitrifikacijska stopnja na dan po inhibiciji	$\text{kg}/1000 \text{ m}^2/\text{d}$	2,00	
T za $\text{NitRate}_{\text{Maxbf}}$	Temperatura, pri kateri je višja vrednost $\text{NitRate}_{\text{Maxbf}}$ definirana	$^{\circ}\text{C}$	12	12
Θ za $\text{NitRate}_{\text{Maxbf}}$		faktor	1,05	1,05
$K_{sbfgnit}$	K_{sn} iz testov, opravljenih na biofilmu zraslem v pretočnem reaktorju	mg/l	9,4	9,4
TKPK_1	TKPK_1 iz testov	mg/l	10	10
$K_{nbfgnit}$	Konstanta polovične saturacije za NH_4N za rast nitrifikatorjev v biofilmu	mg/l	2,09	2,1

6.2.7 Rezultati modela

V rezultatih modela sem izračunane podatke za model podala tako v preglednicah (Preglednica 9, Preglednica 10) kot tudi v grafikonih. Vrednosti, podane za vsako posebno celico, so srednje vrednosti, saj so tudi vhodni podatki srednje vrednosti za stacionarne pogoje. V prvi preglednici so podane koncentracije snovi za posamezno celico. Opazen je padec koncentracije KPK_{bio} v vsaki naslednji celici, padec v koncentraciji pa je opazen tudi v primeru organskega dušika (razdeljenega nadaljnje na partikularni organski dušik in amonijski dušik) in fosforja. Količina nitratov se zaradi denitrifikacije v anoksičnih celicah zmanjša, v aerobnih pa se zaradi nitrifikacije poveča. Alkalnost v celicah naraste med denitrifikacijo in procesom deaminiranja, pade pa med aminiranjem, nitrifikacijo in kemičnim odstranjevanjem fosforja.

Preglednica 9: Profili, izračunani pri povprečnih dnevnih pretočnih pogojih

		1. Pred Anoksična	2. Pred Anoksična	Aerobna 1	Aerobna 2	Aerobna 3	Membr. Celica
Volumen celice	m^3	800	800	1800	1800	1800	3000
KPK_{bio} (neasimiliran)	mg/l	39,4	30,8	8,0	2,9	2,0	1,3
Partikularni KPK_{bio}	mg/l	12,0	5,9	0,5	0,0	0,0	0,0
TKPK _{bio}	mg/l	27,3	24,9	7,5	2,9	2,0	1,3
Ne-asimiliran TKN _{bio}	mg/l	6,1	5,7	3,2	1,7	0,8	0,2
Partikularni TKN _{bio} + topni organski N _{bio}	mg/l	1,5	0,9	0,1	0,0	0,0	0,0
NH ₄ N	mg/l	4,7	4,8	3,1	1,7	0,8	0,2
NO ₃ N	mg/l	0,8	0,1	1,2	2,3	3,1	4,0
OP	mg/l	3,06	3,11	3,09	3,10	0,94	1,0000
Celotni topni P _{bio}	mg/l	3,20	3,20	3,10	3,10	0,94	1,00
Celotni P _{bio} (neasimiliran)	mg/l	3,26	3,21	3,10	3,10	0,94	1,00
Alkalnost	mg/l	90	93	83	74	66	60
DO	mg/l	0,15	0,10	1,00	1,00	1,00	8,00
Kisik potreben za vzdrževanje izbrane koncentracije	kg/d	0	0	3144	1445	1011	2175

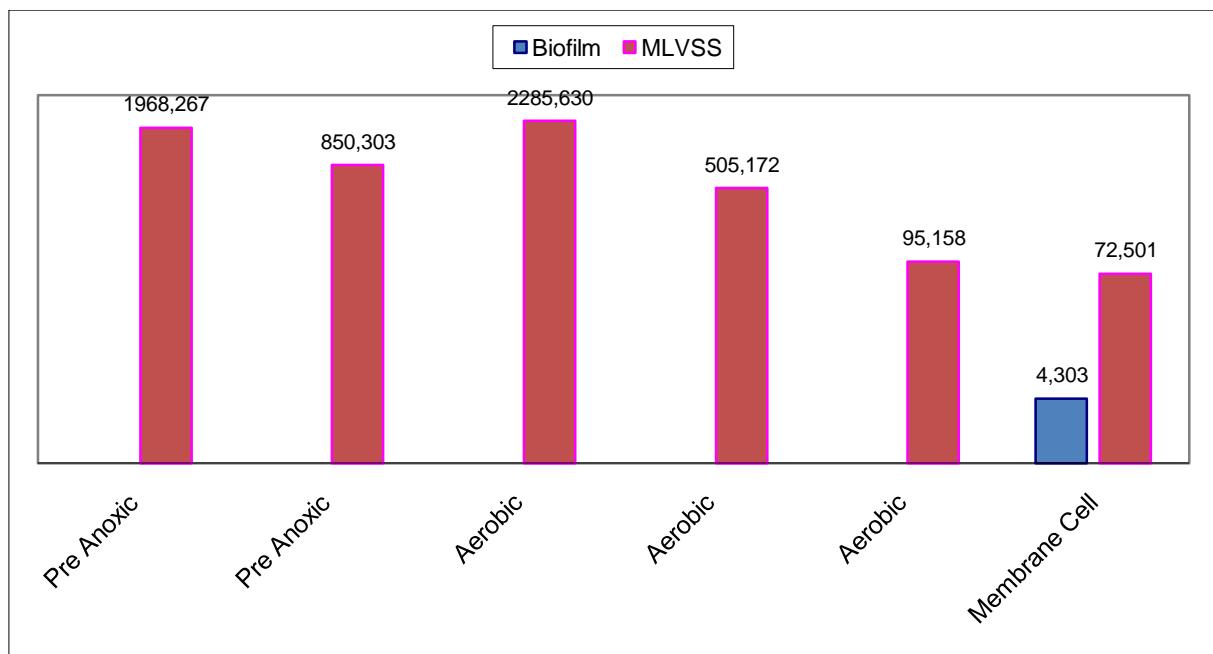
V sledeči Preglednici 10 so podani rezultati za biofilm. Iz podatkov, ki sem jih predhodno podala na delovnem listu »membrane«, je izračunana površina biofilma in poraba snovi v njem. Ker se biofilm nahaja le v membranski celici, so vrednosti za ostale celice ničelne. Poraba nitratnega dušika je v biofilmu negativna, saj je njegova koncentracija v vtoku v

biofilm nižja kot koncentracija v iztoku. To je posledica nitrifikacijskega procesa, ki je v ozračenem okolju precej večji od denitrifikacije.

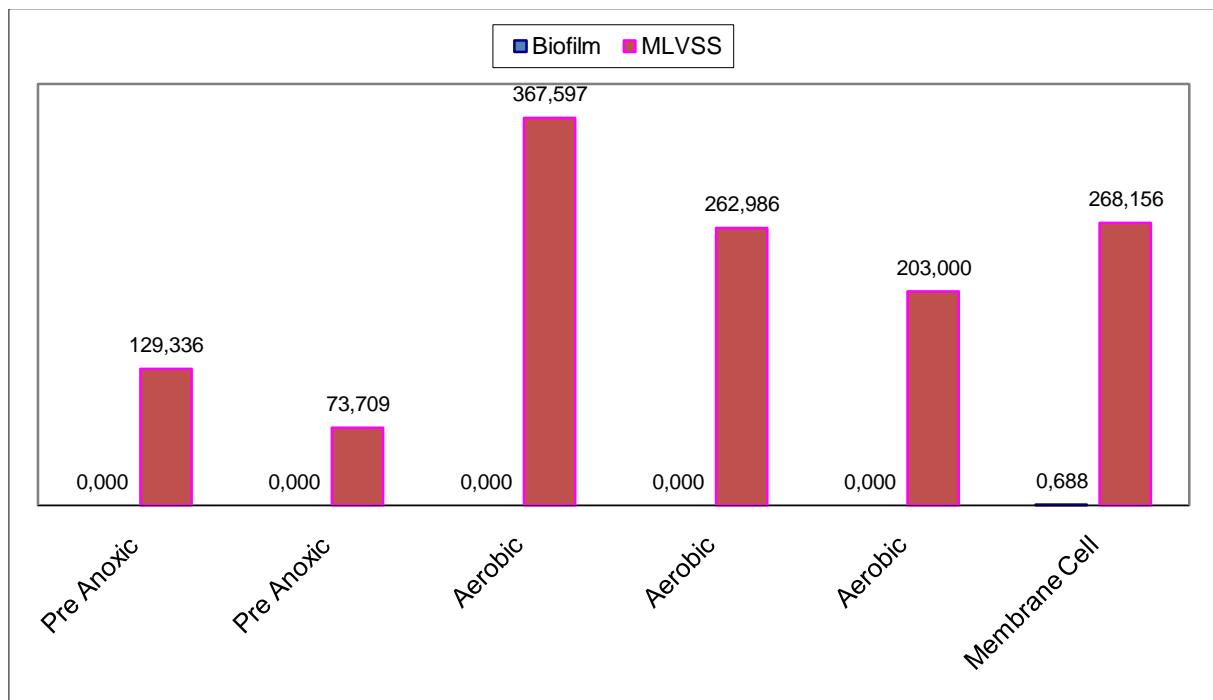
Preglednica 10: Lastnosti biofilma v posameznih celicah reaktorja

		1. Pred Anoksična	2. Pred Anoksična	Aerobna 1	Aerobna 2	Aerobna 2	Membr. Celica
Volumenska frakcija biofilma (BVF)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
Površina biofilma	m ²	0	0	0	0	0	42000
Poraba KPK v biofilmu	kg/d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,303
Poraba NH ₄ N v biofilmu	kg/d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,688
Nitrifikacija v biofilmu	kg/d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,617
Poraba NO ₃ N v biofilmu	kg/d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,569
Denitrifikacija v biofilmu	kg/d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,048
Prirast biomase v biofilmu	kg/d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,712
Prirast nitrifikatorjev v biofilmu	kg/d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050

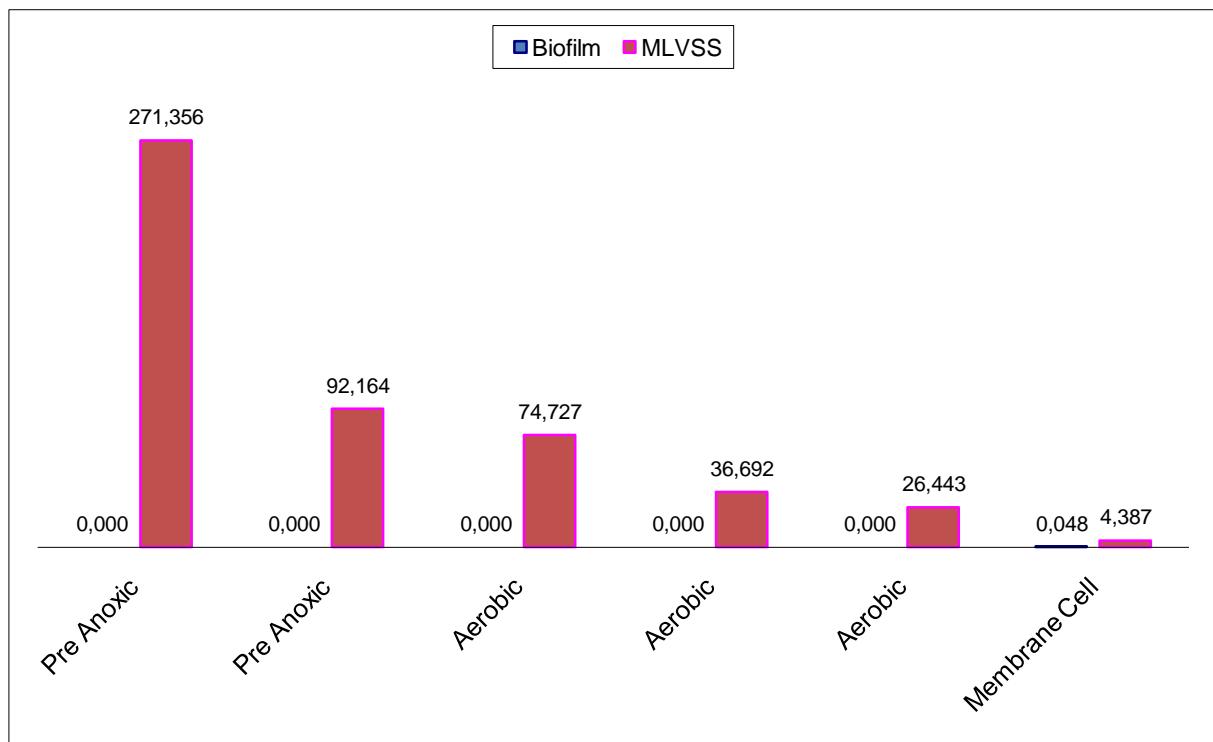
Med rezultati so podane tudi koncentracije porabe snovi in prirasta biomase za organsko sušino blata posebej. V naslednjih treh grafih (Slika 35, Slika 36 in Slika 37) je podana primerjava med porabo KPK, NH₄N in denitrifikacijo v MLVSS ter v biofilmu za vsako celico.



Slika 35: Graf porabe KPK v biofilmu in MLVSS (kg/d)



Slika 36: Graf porabe NH_4H v biofilmu in MLVSS (kg/d)



Slika 37: Graf denitrifikacije v biofilmu in MLVSS

Ker se nahaja biofilm le v zadnji oziroma membranski celici, podatek aktivnosti v biofilmu le v njej ni ničeln. Iz grafov je razvidno, da so procesi v biofilmu v nasprotju s procesi v organski sušini blata minimalni. Iz rezultatov lahko torej sklepamo, da je odstranjevanje biomase z mehurčki, ki znaša 11,22 mm/s oziroma približno 30 odstotkov manj od dimenzioniranih 16 mm/s, efektivno. Poleg tega je v biofilmu tudi zelo nizka stopnja denitrifikacije, iz česar lahko sklepamo, da je njegova debelina premajhna za razvoj anoksične cone (Sen, 2009).

7. ZAKLJUČEK

Biofilm, ki nastane na površini membrane v membranskih bioreaktorjih, je kompleksna biološka struktura. Na njegovo formacijo vplivajo tako karakteristike odpadne vode kot tudi karakteristike membranskega modula in biomase ter operacijski pogoji membranskega bioreaktorja.

V pregledu vplivov na razvoj biofilma ugotovimo, da so pri preprečevanju nastanka biofilma ključni operacijski pogoji reaktorja. Predvsem je potrebno, da tok skozi membrano ne preseže kritičnega toka. Pomembno vlogo ima tudi ozračevanje, ki vpliva na strukturo biofilma, hkrati pa zračni mehurčki odstranjujejo biomaso z membranske površine. Ne gre pa zanemariti tudi vpliva samih membran, ki igrajo vlogo predvsem pri začetni adheziji mikroorganizmov. Velikega pomena je čiščenje membran, kjer pri sprotinem čiščenju prevladujeta povratno spiranje ter sproščanje membrane. Ko pa naloženega sloja ni mogoče odstraniti le s povratnim spiranjem, je potrebno intenzivno čiščenje. To je izvedeno kot dolgotrajene kemično spiranje ali namakanje.

Ukrepi za preprečevanje razvoja biofilma so odvisni od izbire membranskega bioreaktorja. Medtem ko je v membranskih bioreaktorjih z ločevalno vlogo biofilm nezaželen, je v ekstraktivnih in aeracijskih membranskih bioreaktorjih pomemben člen njunega delovanja.

Opazovanje delovanja membranskih bioreaktorjev je možno tudi s pomočjo računalniških modelov. Ker je membranska tehnologija v razvoju, je obravnavanje biofilma v modelih membranskih reaktorjev še vedno redkost. V modelu Aquifas lahko opazujemo delovanje biofilma v membranski celici. S primerjanjem postopkov v biofilmu in razpršeni biomasi v reaktorju, lahko sklepamo o njunem delovanju. Tako iz primerjave porabe KPK, ki je v biofilmu več kot desetkrat manjša kakor v razpršeni biomasi, ter porabe NH_4H , ki je v biofilmu v primerjavi s porabo v razpršeni biomasi 0,2 odstotna, lahko sklepamo, da je količina mikroorganizmov v biofilmu precej manjša kakor v razpršeni biomasi. Prav tako pa tudi minimalna denitrifikacijska stopnja kaže, da je debelina biofilma premajha za razvoj anoksične cone, v kateri le ta poteka.

Vplivi na razvoj biofilma se raziskujejo predvsem z izvajanjem poizkusov, ti pa so si po rezultatih pogosto nasprotujoči. Zaradi velike količine dejavnikov, ki vplivajo na formacijo biofilma, ter pomanjkljivega poznavanja njihovih vplivov, je popolno preprečevanje njegovega nastanka na membranah za zdaj še nemogoče. Razvoj na področju membranske tehnologije pa v današnjem času hitro napreduje. Tako lahko, z boljšim poznavanjem mehanizmov razvoja biofilma v membranskih bioreaktorjih ter nadaljnimi upadom cene membran, membranski bioreaktorji postanejo najbolj učinkovita in razširjena oblika čistilne naprave. Razvoj pri proizvodnji membran ter njihovo boljše razumevanje pa bi pomenilo veliko prednosti tako za uporabo v različnih strokah kakor tudi v vsakdanjem življenju.

VIRI

Asano, T., Burton, F., Leverenz, H.. 2007. Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications. New York, McGraw-Hill Professional: 356 str.

Bos, R., Van Der Mei, H. C., Busscher, H. J.. 1999. Physico-chemistry of initial microbial adhesive interactions – its mechanisms and methods for study. FEMS Microbiology Reviews 23. New Jersey, Wiley-Blackwell Publishing: str. 179 - 230

Brentwood Industries. 2009. http://www.brentwoodindustries.com/water/ifas_main.html (15. 5. 2009)

Broeckmann, A., Busch, J., Wintgens, T., Marquardt, W.. 2006. Modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment. Desalination 189. Amsterdam, Elsevier: str. 97 - 109

Chen, B., Li, Y.. 1999. Numerical modeling of biofilm growth at the pore scale. V: Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research. St. Louis, Regal Riverfront Hotel, Missouri. 24. – 27. maj, 1999: str. 215 - 226

Childers, S., Ciufo, S., Lovley, D., Dalke, K.. 2002. Geobacter metallireducens accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis. Nature 416. London, Nature Publishing Group: str. 767 - 769

Choi, J., Ng, H. Y.. 2008. Effect of membrane type and material on performance of a submerged membrane bioreactor. Chemosfere 71. Amsterdam, Elsevier: str. 853 - 859

Choi, J. H., Park, S. K., Ng, H. Y.. 2008. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor using track-etched, phase inverted porous membranes. Separation and Purification Technology 65. Amsterdam, Elsevier : str. 184 - 192

CID čistilne naprave d.o.o.. 2009. http://cid-cn.si/index.php?option=com_content&view=article&id=11&Itemid=37 (15.12.2009)

Donlan, R. M.. 2002. Biofilms: Microbial Life on Surfaces: Biofilm Structure. Emerging Infectious Diseases 8. Atlanta, Centers for Disease Control and Prevention: str. 881 - 890

Drews, A., Vocks, M., Bracklow, U., Iveren, V., Kraume, M.. 2008. Does fouling in MBRs depend on SMP?. Desalination 231. Amsterdam, Elsevier: str. 141 – 149

GE Water & Process Technologies. 2009. ZeeWeed 500 Ultrafiltration membrane.

http://www.gewater.com/products/equipment/mf_uf_mbr/zeeweed_500.jsp (15.5.2009)

Hibiya, K., Tsuneda, S., Hirata, A.. 2000. Formation and characteristics of nitrifying biofilm on a membrane modified with positively-charged polymer chains. Colloids and surfaces B: Biointerfaces 18. Amsterdam, Elsevier: str. 105 - 112

Hopwood, A., Robinson, T.. 2001. Tubular sidestream (Cross Flow) MBR applications for industrial effluents.V: MBR3 Conference. Cranfield, Cranfield University. 16. Maj, 2001: 6 str.

Hou, S., Burton, E. A., Wu, R. L., Luk, Y. Y., Ren, D.. 2009. Prolonged control of patterned biofilm formation by bio-inert surface chemistry. Chemical Communications 10. Cambridge, RSC Publishing: str. 1207 - 1209

Hwang, K. J., Wang, Y. S.. 2001. Numerical Simulation of Particle Deposition in Cross-Flow Microfiltration of Binary Particles. Tamkang Journal of Science and Engineering 4, št. 2. Taiwan, Tamkang University Press: str. 119 - 125

Jamal Khan, S., Visvanathan, C.. 2008. Influence of mechanical mixing intensity on a biofilm structure and permeability in membrane bioreactor. Desalination 231. Amsterdam, Elsevier: str. 253 - 267

KAMPS. 2009. Membrane filtration. <http://www.kamps.be/English/efiltrationzenon.html> (15.5.2009)

Kingshott, P., Wei, J., Bage-Ravn, D., Gadegaard, N., Gram, L.. 2003. Covalent Attachment of Poly(ethylene glycol) to Surfaces, Critical for Reducing Bacterial Adhesion. Langmuir 19. Brisbane, Queensland University of Technology: str. 6912 - 6921

Kreft, J. U.. 2009. School of Biosciences. Birmingham, University of Birmingham.

http://www.biosciences.bham.ac.uk/About/staff_profiles_Research.htm?ID=205. (10.2.2010)

- Lebegue, J., Heran, M., Grasmick, A.. 2008. Membrane bioreactor: Distribution of critical flux throughout an imersed HF bundle. Desalination 231. Amsterdam, Elsevier: str. 245-252
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G.. 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. Journal of Membrane Science 284. Amsterdam, Elsevier: str. 17 – 53
- Madigan, M. T., Martinko, J. M.. 2006. Brock Biology of Microorganisms 11th Edition. New Jersy, Pearson Prentice Hall, 1088 str.
- Marselina, Y., Le-Clech, P., Stuetz, R., Chen, V.. 2008. Detailed characterisation of fouling deposition and removal on a hollow fibre membrane by direct observation technique. Desalination 231. Amsterdam, Elsevier: str. 3 - 11
- Metcalf&Eddy. 2004. Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, Fourth Edition. New York, McGraw Hill, 1848 str.
- Morgan, R.. 2005. Submerged Membrane. Bioreactors using the Kubota Membrane. www.sawea.org/Workshops/Presentation2005/MainSession/Nov29/Kubota%20MBR%20Tech.pdf (15.4.2009)
- New Jersey Institute of Technology. 2009. Van der Waals Potential Energy. http://web.njit.edu/all_topics/Prog_Lang_Docs/html/autodock/AD3.a.0UserGuide.html (15.12.2009)
- Norit. 2009. MBR Glasgow. <http://www.mbr-glasgow.com/technology/process/>, <http://www.mbr-glasgow.com/technology/crossflow%20mbr/>, www.tundrasolutions.ca/files/Norit_Crossflow%20MBR.pdf (15.5.2009)
- Oasis Clearwater. 2009. Environmental systems. www.oasiclearwater.co.nz/kubota2.html (15.5 2009)
- Pacific Northwest National laboratory. 2009. Microbial biofilms. www.sysbio.org/sysbio/biofilms.stm (15. 5. 2009)
- Panjan, J.. 2000. Osnove čiščenja odpadnih voda : študijsko gradivo. Ljubljana, FGG, Inštitut za zdravstveno hidrotehniko: 152 str.

Parsek, M.R., Fuqua, C.. 2004. Emerging Themes and Challenges in Studies of Surface-Associated Microbial Life. *Journal of Bacteriology* 186. Washington D.C., American Society For Microbiology: str. 4427 - 4440

PenWell. 2009. Water World

http://www.pennnet.com/Articles/Article_Display.cfm?ARTICLE_ID=271058&p=41&pc=EN
(15.8.2009)

Petrač, L.. 2004. Modeliranje membranskih procesov pri čiščenju odpadnih voda. Seminarska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Študij vodarstva in komunalnega inženirstva: 65 str.

Petrač, L.. 2005. Membranski bioreaktorji in njihova primerjava z SBR in plug-flow reaktorji. Diplomska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Študij vodarstva in komunalnega inženirstva: 97 str.

Previsani, J.. 2006. Measurement and Enhancement of Shear Resistance of Membrane grown Nitrifying Biofilms. Seminar. Lynby, Technical University of Denmark, 56 str.

Prismedical coorporation. 2009. About membranes.

<http://www.prismedical.com/para/membrane.html> (15.6.2009)

Quirynen, M., Bollen, C.M.. 1995. The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. A review of the literature. *Journal of Clinical Periodontology* 22. New Jersey, Wiley-Blackwell Publishing: str. 1 - 14

Sen, D.. 2009. Aquifas (Version 0409). User Manual, Parts I to IV

<http://www.aquifas.com/downloadPage.php> (15. 8. 2009)

Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B., Brindle, K.. 2000. Membrane Bioreactors for Wastewater treatment. Cornwall, IWA Publishing: 179 str.

Stoodley, P., Dodds, I., Boyle, J.D., Lappin-Scott, H.M.. 2006. Influence of hydrodynamics and nutrients on biofilm structure. *Journal of applied microbiology: Symposium Supplement* 85. New Jersey, Wiley-Blackwell Publishing: str. 19 – 28

Stopar, D.. 2005. Biofilmi. <http://web.bf.uni-lj.si/zt/mikro/homepage/biofilmi.pdf> (15.5.2009)

Sutherland, I. W.. 2001. Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework.
<http://mic.sgmjournals.org/cgi/content/full/147/1/3?view=long&pmid=11160795#R44>
(15.5.2009)

University of Illinois. 2003. Membrane Technology.
<https://netfiles.uiuc.edu/mcheryan/www/mem-tech.htm> (15.5.2009)

Whatman. 2009. Teflon (PTFE) Membranes.
<http://www.whatman.com/PRODTeflonPTFEMembranes.aspx> (15.12.2009)

Wikipedia. 2009. Polytetrafluoroethylene.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene> (15.12.2009)

Wong Research Group. 2009. University of Illinois, Bacterial Biofilms.
<http://prometheus.mse.uiuc.edu/glossary/biofilms/> (15.5.2009)

Yun, M., Yeon, K., Park, J., Lee, C., Chun, J., Lim, D. J.. 2006. Characterisation of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment.
Water research 40. Amsterdam, Elsevier: str. 45 - 52

Župec, T.. 2003. Fizikalno kemijski postopki čiščenja odpadnih voda. Seminarska naloga.
Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Študij vodarstva in komunalnega inženirstva: 81 str.

PRILOGE

Priloga A: Celotno poročilo modela iz programa Aquifas

Priloga B: Grafična primerjava rasti biofilma v sistemu MBR s sistemoma

Priloga A: Celotno poročilo modela iz programa Aquifas

Summary of Design

The model was run for MBR plant. A brief description of type of plant flow rate, temperature of design or average temperature of operation, range of temperatures, hydraulic retention time, etc. are shown below.

Plant		MBR
Flow	m ³ /d	20000
Temp	C	12,00
Reactor Volume (including membrane tank if applicable)	m ³	10000
Media	Million m ²	0,0420

Instruction: When the model was run in steady state, this provides the results for steady state operation. If the model was run in a dynamic simulation mode, this provides the results for dynamic simulation.

Effluent Quality		Flow Weighted Average
TSS	mg/L	Clar 5,0 Filter 1,00
VSS	mg/L	4,0 0,80
SBOD5	mg/L	0,9 0,9
BOD5	mg/L	2,9 1,26
SCODbio	mg/L	1,3 1,3
SCOD	mg/L	11,3 11,3
COD	mg/L	17,0 12,43
NH4N	mg/L	0,2 0,2
SKN	mg/L	0,7 0,7
TKN	mg/L	1,1 0,77
NOxN	mg/L	4,0 4,0
TN	mg/L	5,1 4,82
OP	mg/L	1,00 1,00
TSP	mg/L	1,02 1,02
TP	mg/L	1,08 1,03

The mixed liquor MCRT, MLSS and fraction volatile were as follows:

Mixed Liquor		
MLSS MCRT	d	20,00
MLVSS	mg/L	2481
MLSS	mg/L	3752
Fraction Volatile		0,66

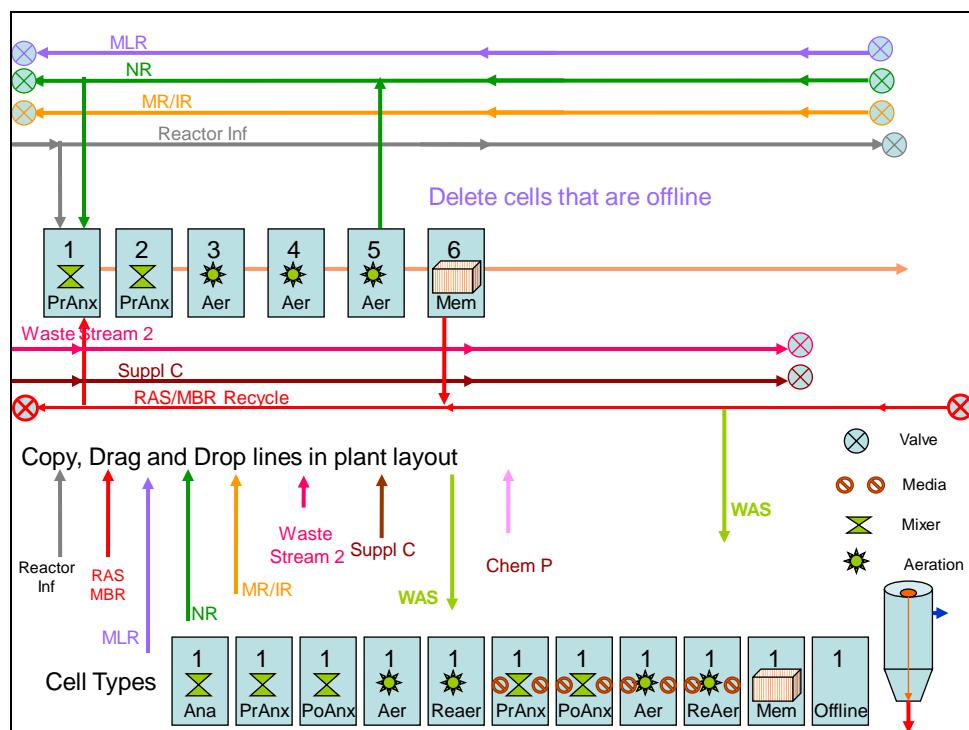
The recycle rates were as follows:

Recycles		
Mixed Liquor Recycle	0	
Nitrate Recycle	0	
RAS or MBR recycle	4	

The energy requirements and sludge production were as follows:

Energy and Sludge Parameters				
WAS	kg/d	1402	3085	lbs/d
AOTR at average flow	kg/d	6769	14891	lbs/d
Aeration Power (including scour) - if diffused air is used For surface aerator, see below	KW	386	518	HP
Methanol to post anoxic	mg/L COD	0		

Reactor Layout



Reactor Influent Data

For a secondary treatment system, the reactor influent is the primary effluent. Also, it includes additional waste streams such as septage, etc. It is the feed to the biological reactor.

TSS		mg/L	130
VSS	$X_S * i_{TSSXS}$	mg/L	115
Inerts	$X_I * i_{TSSXI}$	mg/L	15
SBOD5		mg/L	125
BOD5		mg/L	175
VFA as SCOD	Volatile Fatty Acids - S_A	mg/L	25
SCODflocculated	Flocculated and filtered: $S_A + S_F + S_I$	mg/L	150
SCOD	Filtered - analytically soluble	mg/L	200
COD	Total COD: $S_A + S_F + S_I + X_I + X_S$	mg/L	300
SCODnbio	Non biodegradable SCOD, S_I	mg/L	10
PCODnbio	Non biodegradable Particulate COD, X_I	mg/L	20
NH4N	S_{NH4}	mg/L	20
SKN	$S_{TKN} = S_{NH4} + S_F * i_{NSF} + S_I * i_{NSI}$	mg/L	25
TKN	$X_{TKN} + S_{TKN}$	mg/L	35
NO2N	S_{NO2}	mg/L	0
NO3N	S_{NO3}	mg/L	0
SKNnbio	Non biodegradable SKN: $S_F * i_{NSF} + S_I * i_{NSI}$	mg/L	0,5
PTKNnbio	Non biodegradable Particulate TKN: $X_I * i_{NXI}$	mg/L	0,25
OP	S_{PO4}	mg/L	2
TSP	$S_{TP} = S_{PO4} + S_F * i_{PSF} + S_I * i_{PSI}$	mg/L	3
TP	$X_{TP} + S_{TP}$	mg/L	4
TSPnbio	Non biodegradable Total Soluble P: $S_F * i_{PSF}$	mg/L	0,02
PPnbio	Non biodegradable Particulate P: $X_I * i_{PXi}$	mg/L	0,02
Alkalinity	mg/L as $CaCO_3$	mg/L	140
DO		mg/L	1

Reactor Influent, Recycle and Other Flows, Chemical Feed

Table 3: Flows

	Ratio	m3/d	MGD
Reactor Influent	1	20000	5,2835
RAS / MBRrecycle	4	80000	21,1338
MLR	0	0	0,0000
NR	0	0	0,0000
Media Rec/Internal Recycle	0	0	0,0000
Waste Stream 2	0	0	0,0000
Suppl Carbon	0	0	0,0000
WAS	0,0150	299	0,0791
NPW from plant effluent/PW addition	0,0000	0	0,0000

Table 4: Chemical Feed

	as mg/L of Influent	kg/d	Chemical	Dose (L/d)
P Precipitated	2,194	43,882		
Chemical Feed for P ppt			FeCl3	2230,536
Supplemental Alkalinity	15,879	317,572	Ca(OH)2	1002,680
Suppl COD post anx	0,000	0,000	Methanol	0,0

Details of Conditions in Various Cells along a Multi-Cell Reactor

Profiles along the length of the Reactor (Average Flow or Steady State)

The profiles presented in the Table below show the conditions in each cell along the length of the reactor:
Operating mode for each cell - anaerobic, pre-anoxic, aerobic, post anoxic, reaeration or offline;

Cell volumes;

Changes in biodegradable form of substrates (biodegradable forms of COD, N forms, P forms), DO, alkalinity, oxygen requirements;

For IFAS and MBBR systems

Media characteristics and surface area for IFAS and MBBR systems;

Relative amounts of uptake of COD, NH4N and NOxN by the MLVSS and biofilm
SCOD, SKN, MLVSS and MLSS profiles.

Cell Number of Reactor		1	2	3	4	5	6
Condition		Pre Anoxic	Pre Anoxic	Aerobic	Aerobic	Aerobic	Memb. Cell
Volume of Cell	m ³	800	800	1800	1800	1800	3000
Table 1: Profiles under Average Daily Flow Conditions							
CODbio	unassimilated	mg/L	39,4	30,8	8,0	2,9	2,0
Particulate							1,3
CODbio	unassimilated	mg/L	12,0	5,9	0,5	0,0	0,0
SCODbio		mg/L	27,3	24,9	7,5	2,9	2,0
UnoxNbio (unassimilated TKNbio)		mg/L	6,1	5,7	3,2	1,7	0,8
Particulate TKNbio + SorgNbio		mg/L	1,5	0,9	0,1	0,0	0,0
NH4N		mg/L	4,7	4,8	3,1	1,7	0,8
NO2N		mg/L					0,2
NO3N		mg/L	0,8	0,1	1,2	2,3	3,1
OP		mg/L	3,06	3,11	3,09	3,10	0,94
Total Soluble P bio		mg/L	3,20	3,20	3,10	3,10	0,94
Total P bio (unassimilated)		mg/L	3,26	3,21	3,10	3,10	0,94
Alkalinity		mg/L	90	93	83	74	66
DO		mg/L	0,15	0,10	1,00	1,00	1,00
Oxygen required to maintain set point	kg/d		0	0	3144	1445	1011
							2175
Max Specific Surface Area of Media Selected at 100% Fill							
		500	500	500	500	500	20
Biofilm Volume Fraction (BVF) at 100% Fill							
		0,20	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Specific Surface Area of Biofilm, as installed							
	m ² /m ³	0	0	0	0	0	14
Volume of Reactor	m ³	800	800	1800	1800	1800	3000
Media Fill		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70
Biofilm Volume Fraction (BVF)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
Surface Area of Biofilm	m ²	0	0	0	0	0	42000
COD Uptake by Biofilm	kg/d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,303
NH4N Uptake by Biofilm	kg/d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,688

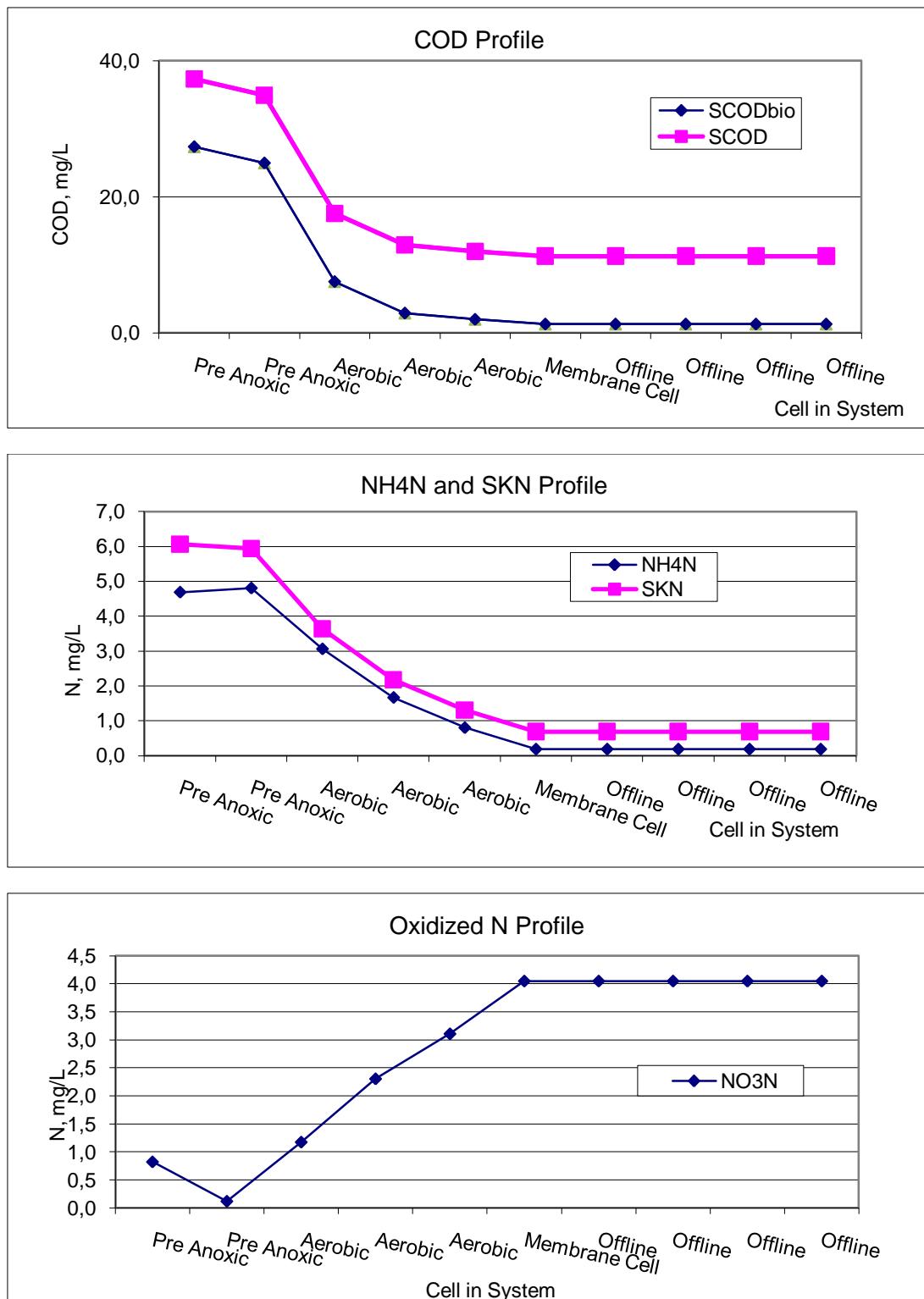
Air flow, average load	s m3/m in	0	0	79,489936	32,891579	20,924333	126,26473
Air flow, minimum hour, if running dyn simul	s m3/m in	0	0	83,011531	34,348755	21,851331	131,85856
Air flow, diurnal peak h (if running dyn simulation)	s m3/m in	0	0	83,011531	34,348755	21,851331	131,85856
Air flow, diurnal peak, peak d (if running dynamic simul)	s m3/m in	0	0	91,46595	37,847049	24,076809	119,19327

If surface aerators are used, then include the following portion of the Table 8, Sheet Results Rel 3 & 4.

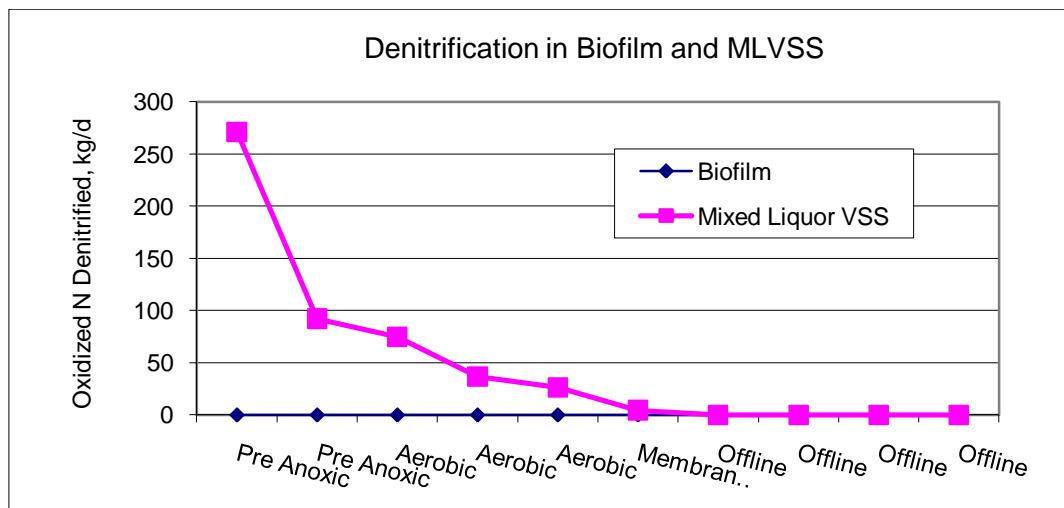
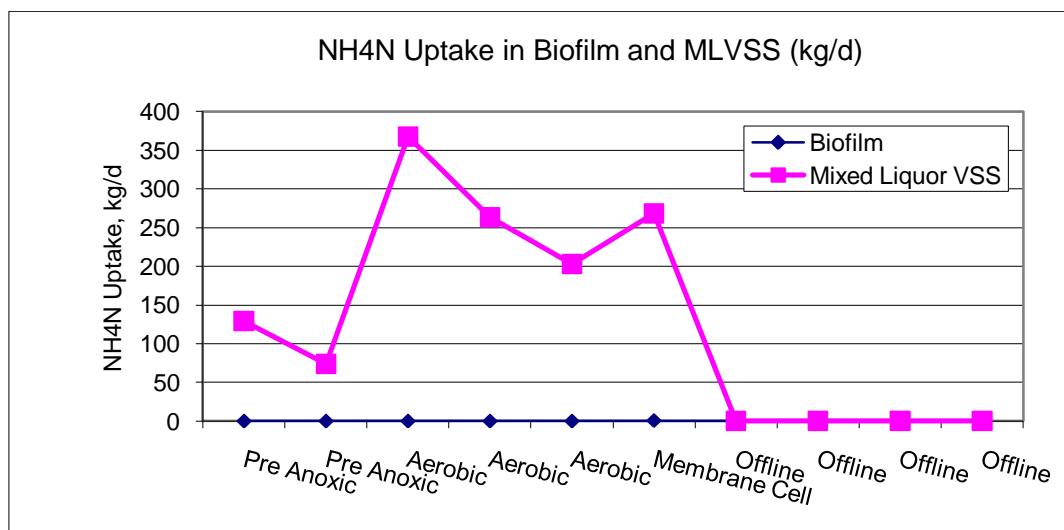
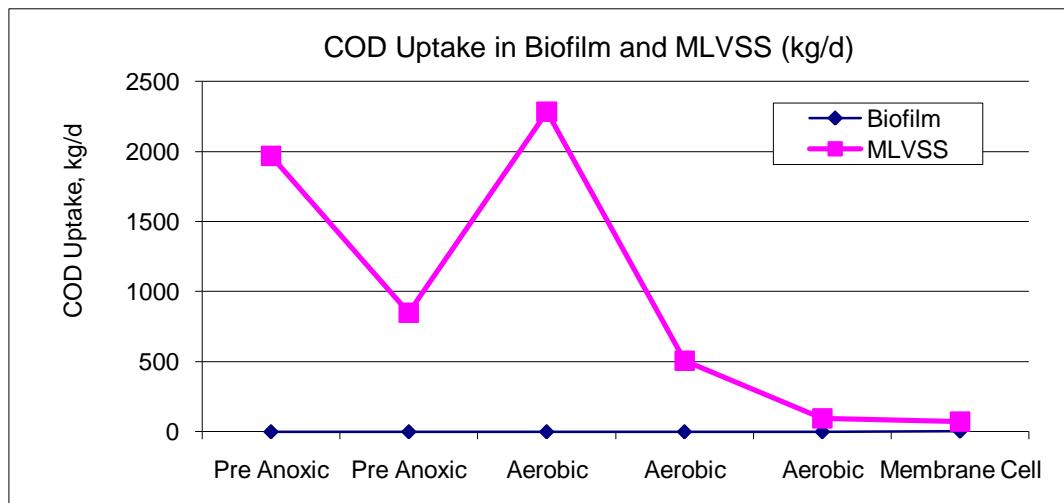
Surface Aeration System if applied (from Table 11, Sheet DO & Aeration)							
SOTR at 20 C	3,3	lb O2/HP-h					
OTR at T Celsius		lb O2/HP-h	1,75	1,78	1,85	2,06	2,26
Surface Aerator Power, max		HP	0,00	0,00	135,63	56,12	35,70
Surface Aerator Power, avg		HP	0,00	0,00	129,88	53,74	34,19
Surface Aerator Power, min		HP	0,00	0,00	135,63	56,12	35,70
SOTR at 20 C(varies from 0.9 to 2.5), Table 6b	2	kg O2/KW-h					
OTR at T Celsius		kg O2/KW-h	1,07	1,08	1,13	1,25	1,38
Surface Aerator Power, max		KW	0,00	0,00	101,18	41,87	26,63
Surface Aerator Power, avg		KW	0,00	0,00	96,89	40,09	25,50
Surface Aerator Power, min		KW	0,00	0,00	101,18	41,87	26,63

Graphs (Average Flow or Steady State)

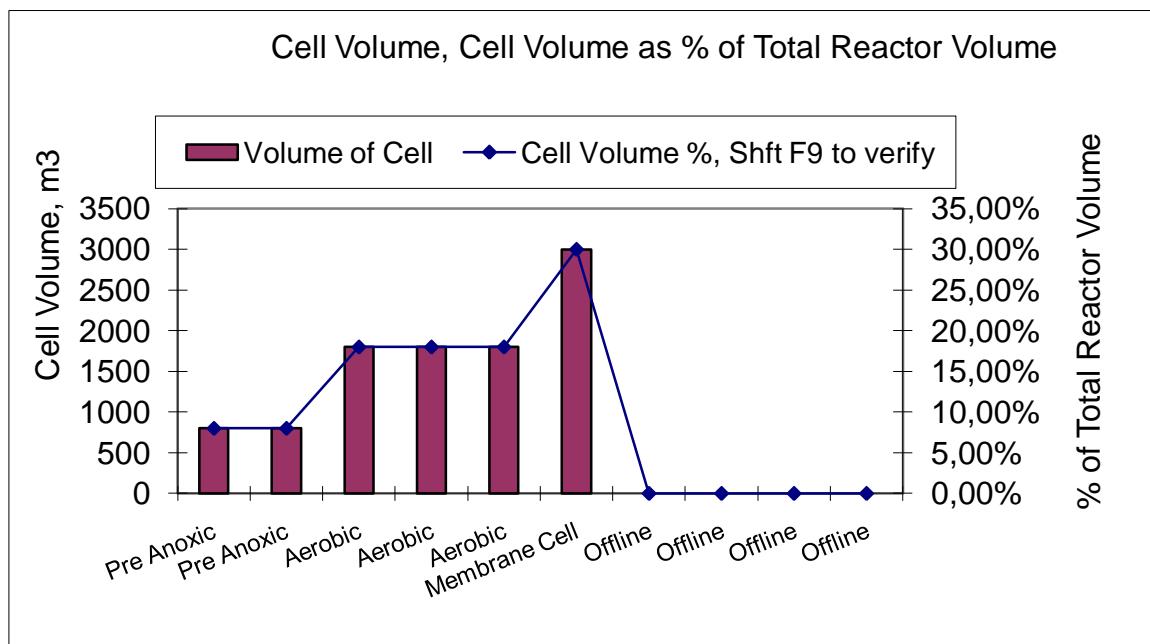
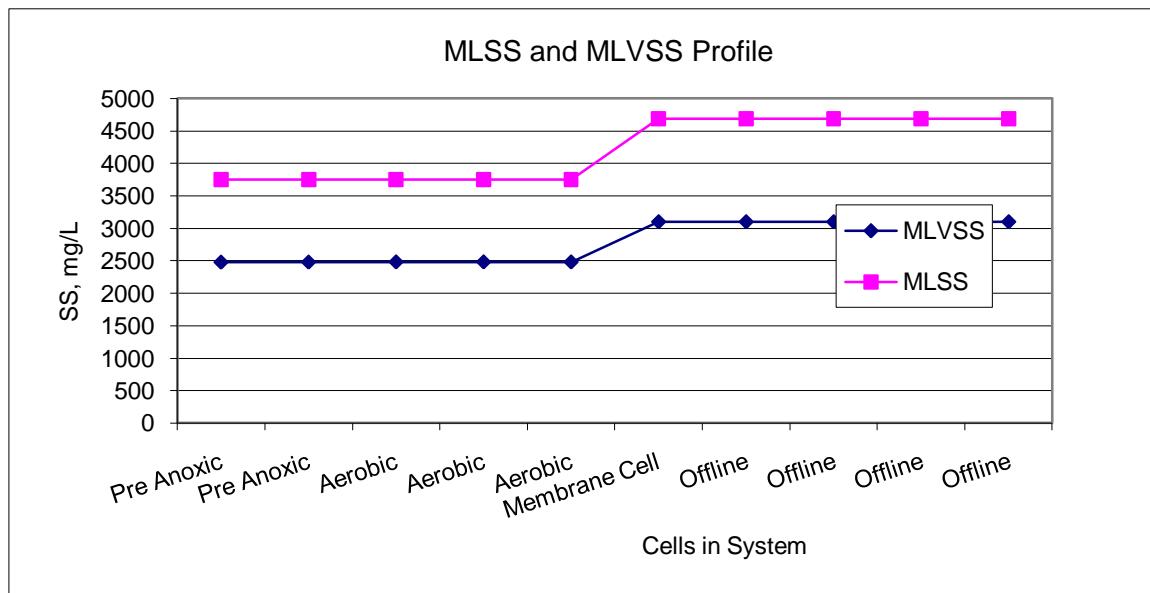
There are graphs which show the COD, NH₄N and NO_xN profiles.



The amounts of uptake of COD, NH₄N and NOxN in the MLVSS in each cell are shown in three graphs. For cells in IFAS and MBBR systems that have media, the amount of uptake in the biofilm is also shown.

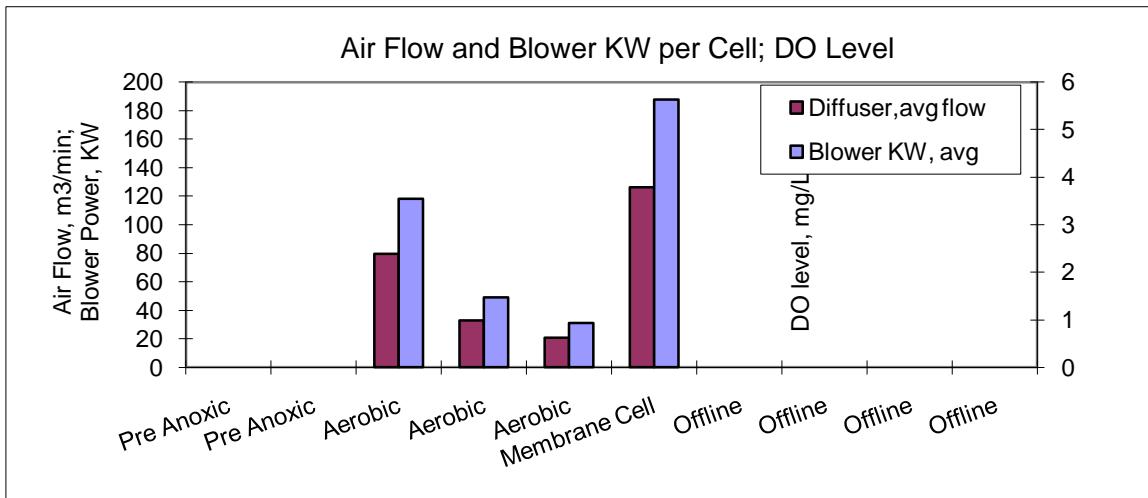


The following graphs show the MLSS profile, the tank volume and media profile, and the aeration and DO profiles.

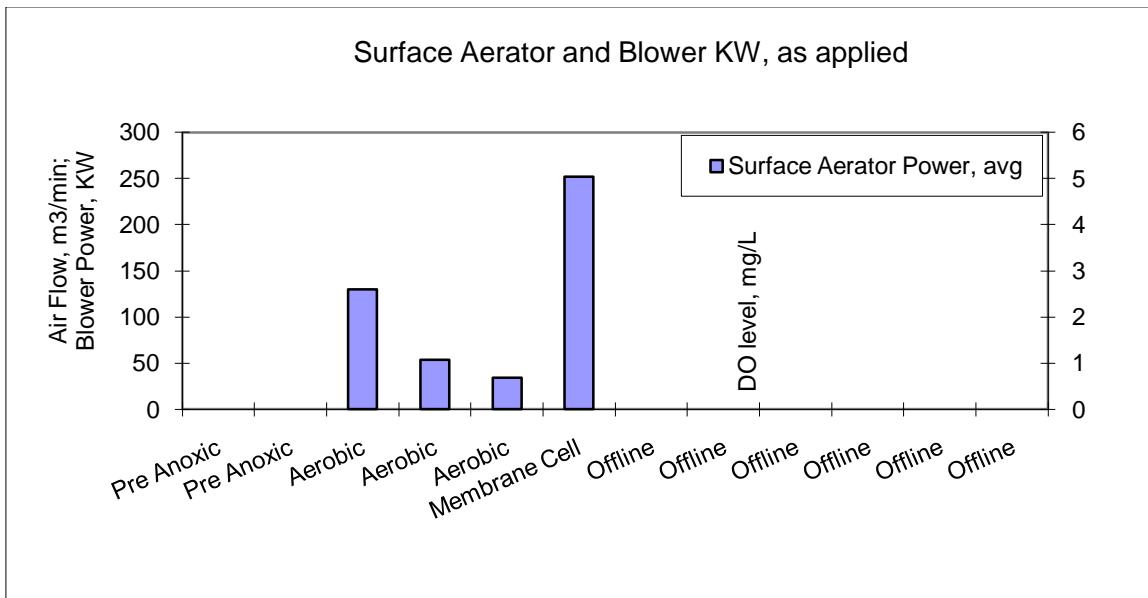


Air Flow and Aeration System

If blowers are used, include the figure on blowers.



If Surface Aerators are used, include the figure on surface aerators.



Membrane Cell Simulation for MBR

Air Scour

One can use one of two methods to measure air scour. The first threshold is based on a bubble rise velocity.

	Air Scour, mm/sec	Actual mm/sec	Actual m3/m2 membr cell footprint/d
Threshold during on time, mm/sec	16	11,22	969,71
Air Scour On Time Fraction	0,25		
Air Scour, on and off time averaged, mm/sec	4	2,81	242,43
Air Scour, % above threshold	-29,85%		

The second threshold is based on a threshold air flow in m3/m2 of membrane surface/min.

<i>Alternate Air Scour, m3 air flow/m2 membrane surface/min</i>	<i>Actual m3/m2 membrane surface/min</i>
	from manufacturer
Air Scour threshold during on time	0,0075
Air Scour On Time Fraction	0,25
Air Scour time averaged	0,001875
Air Scour, % above threshold	34,7%

Membrane Tank Design Parameters

Membrane Air Scour Air Flow Rate, Threshold		
Method 1: Air Scour Air Flow rate threshold	mm/sec m ³ air/m ² membrane surface/min	16
Method 2: Air Scour Air Flow rate, threshold		0,0075
Allowable reduction in air scour rate during peak wet weather		50%
Wet weather air scour flow rate, threshold	m ³ air/m ² membrane surface/day	5,4
Minimum Air Scour On Time Fraction		
Minimum Air Scour On Time Fraction, Normal Weather	Fraction	0,25
Minimum Air Scour On Time Fraction, Wet Weather	Fraction	0,25
Time averaged Air Scour Air Flow		
Normal operation	m ³ of Air Flow/ m ² membrane/d	2,7
Wet weather	m ³ of Air Flow/ m ² membrane/d	1,35
MBR Trains in Service		
Number of MBR Trains		6,00
Number of MBR Trains in Service		5,00
Membrane Flux Rate		
Membrane Flux Rate(enter as lmh, 1 lmh = 0.59 gfd)	gfd = gal/ft ² /d; lmh = l/m ² /h	
average	lmh	20
diurnal peak	lmh	30
wet weather peak	lmh	40
Design Wet weather peak flow / average flow at plant		2,25
Membrane Surface Area		
SAMF = Surface Area of membranes / per unit of membrane cell footprint		
SAMV = Surface Area of membranes / per unit of membrane cell volume		
SAMF = SAMV * Depth		
Specify Surface Area of membranes (m ²) per m ³ of tank volume - SAMV		
	m ² membrane / m ³ tank volume	20,00
Membrane Cell Depth, m		4,00
Surface Area of membranes per m ² of membrane cell footprint - SAMF		
m ² membrane / m ² tank membrane cell footprint		80
Permeate Pump		
Permeate Pump Energy Requirement (low end of estimate)	KWH/m ³	0,05
Permeate Pump Energy Requirement (high end of estimate)	KWH/m ³	0,20

Analysis of Membrane Cell Footprint and Surface Area

FOOTPRINT	Footprint required	625,00	m2	Membrane	50000	m2
	Footprint provided	750,00	m2	Surface Area		

Blower Air Scour

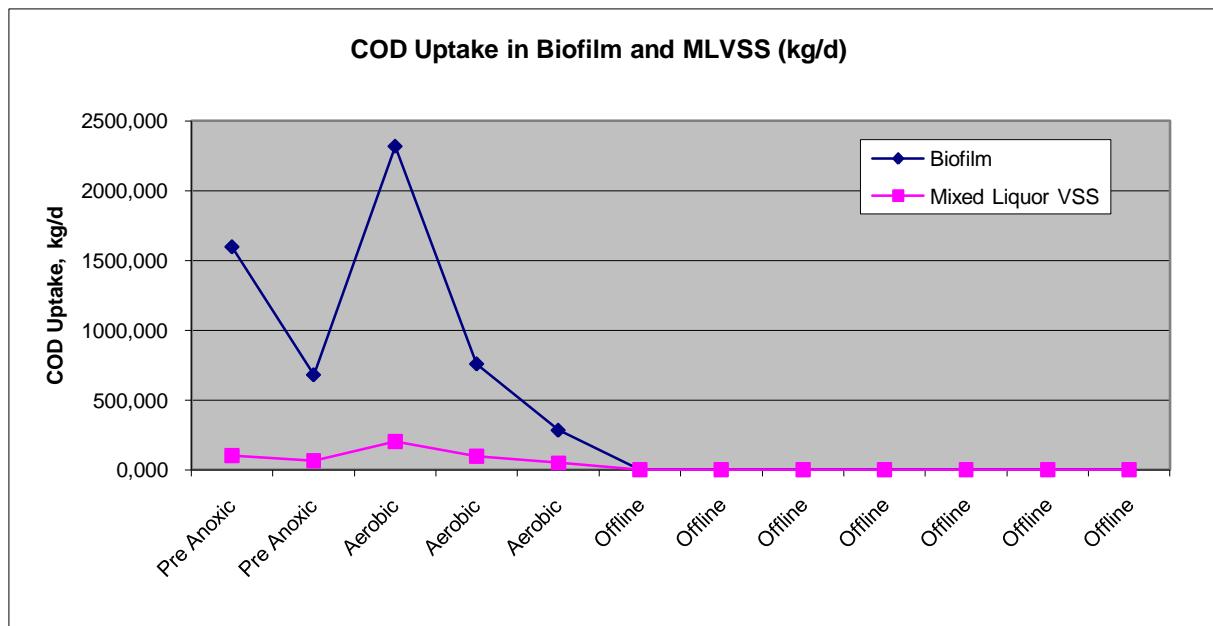
Blower Power	386	KW, Aeration + Air Scour
Blower Power	188	KW, Air Scour

Priloga B: Grafična primerjava rasti biofilma v sistemu MBR s sistemoma MMBR in IFAS

Kot primerjavo potekov procesov v biofilmu v membranskem reaktorju, so predstavljeni poteki procesov v MBBR sistemu ter v sistemu IFAS. Oba reaktorja imata v modelu Aquifas enako količino in strukturo vtoka odpadne vode, ter enak skupni volumen reaktorja.

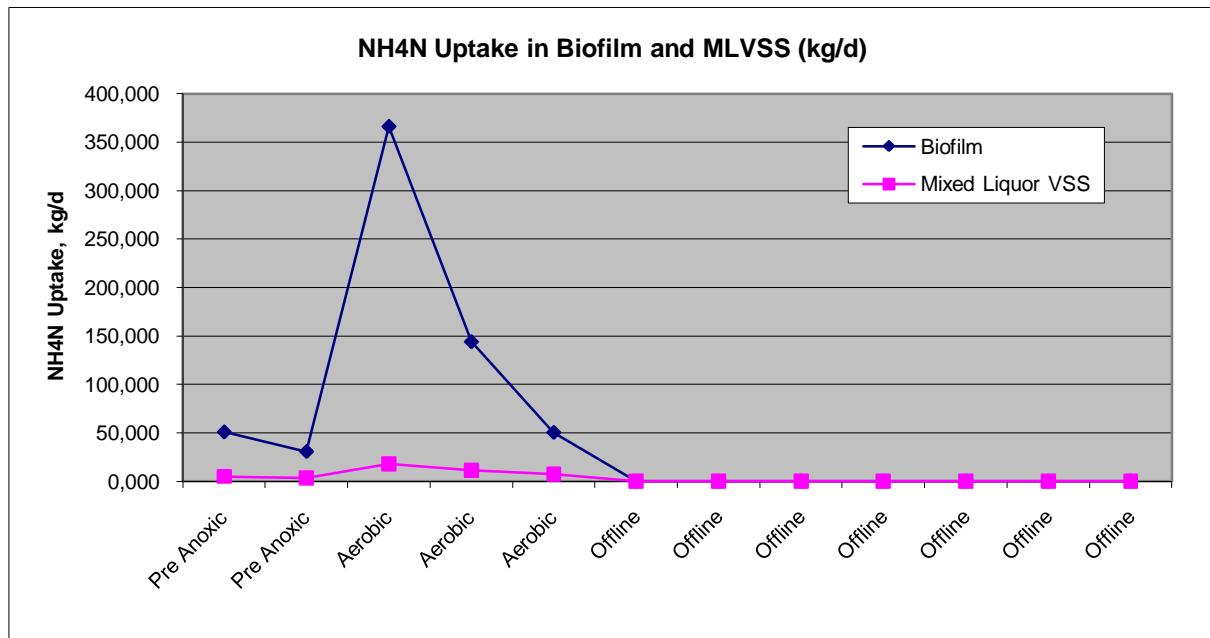
MBBR

V sistemu MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) so mikroorganizmi v obliki biofilma priraščeni na polietilenske nosilce, ki se lahko gibljejo po reaktorju. Reaktor v modelu Aquifas je sestavljen iz dveh anoksičnih ter treh aerobnih celic. V sistemu MBBR poteka tudi recirkulacija dušika in sicer iz zadnje aerobne v prvo anoksično celico, v zadnjo aerobno celico pa so dodane tudi kemikalije pa precipitacijo fosforja. V naslednjih grafih so primerjane poraba KPK²⁴ (Slika 38), amonija (Slika 39) ter denitrifikacija v biofilmu in v sušini blata (Slika 40). Slika 41 pa prikazuje volumen posamezne celice reaktorja ter specifično površino biofilma, ki je v njej.

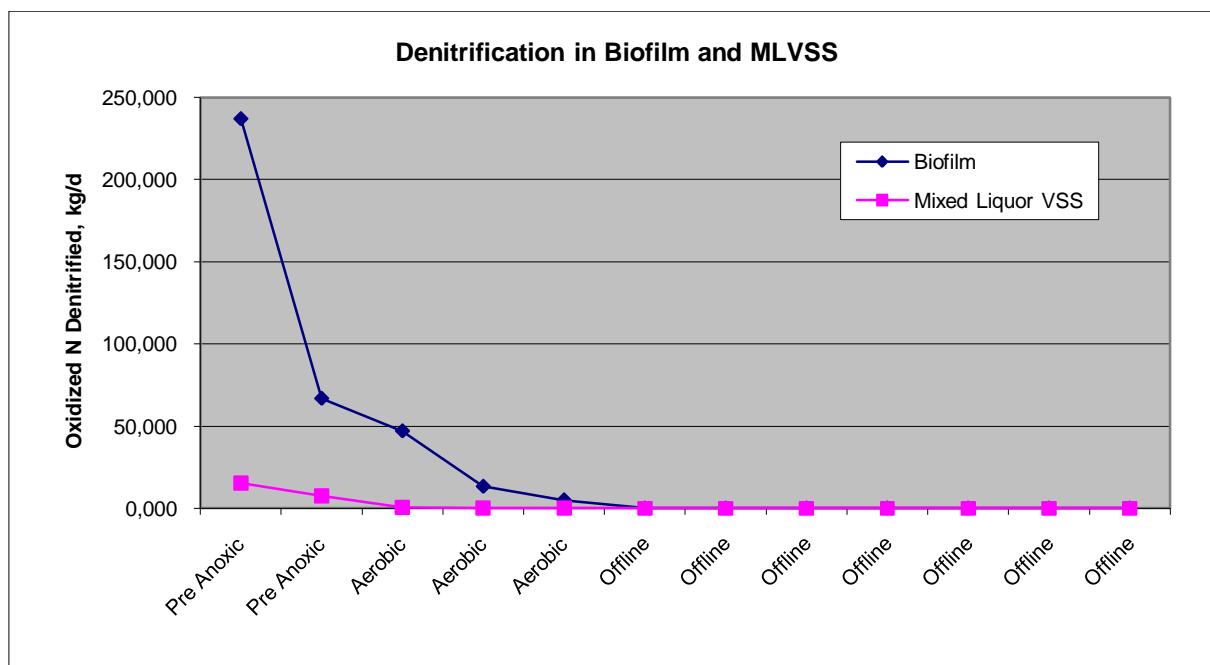


²⁴ Oziroma COD (Chemical Oxygen Demand)

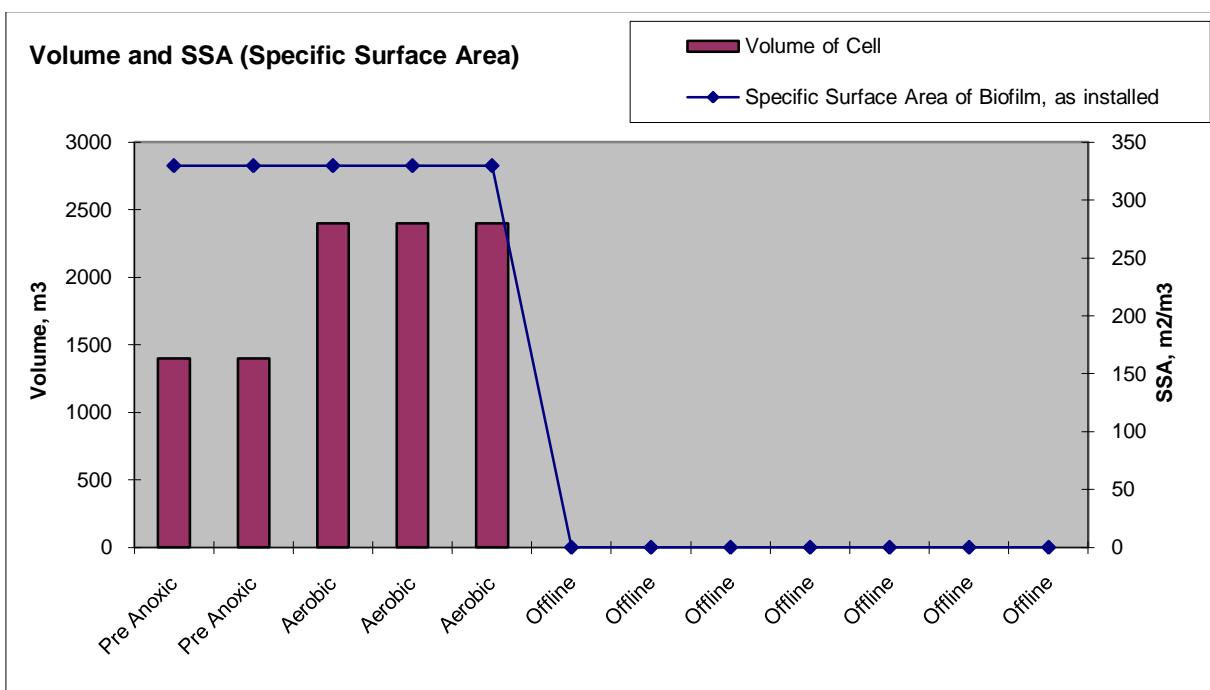
Slika 38 – Primerjava porabe KPK v biofilmu in sušini blata



Slika 39 – Primerjava porabe amonija v biofilmu in sušini blata



Slika 40 – Primerjava denitrifikacije v biofilmu ter v sušini blata

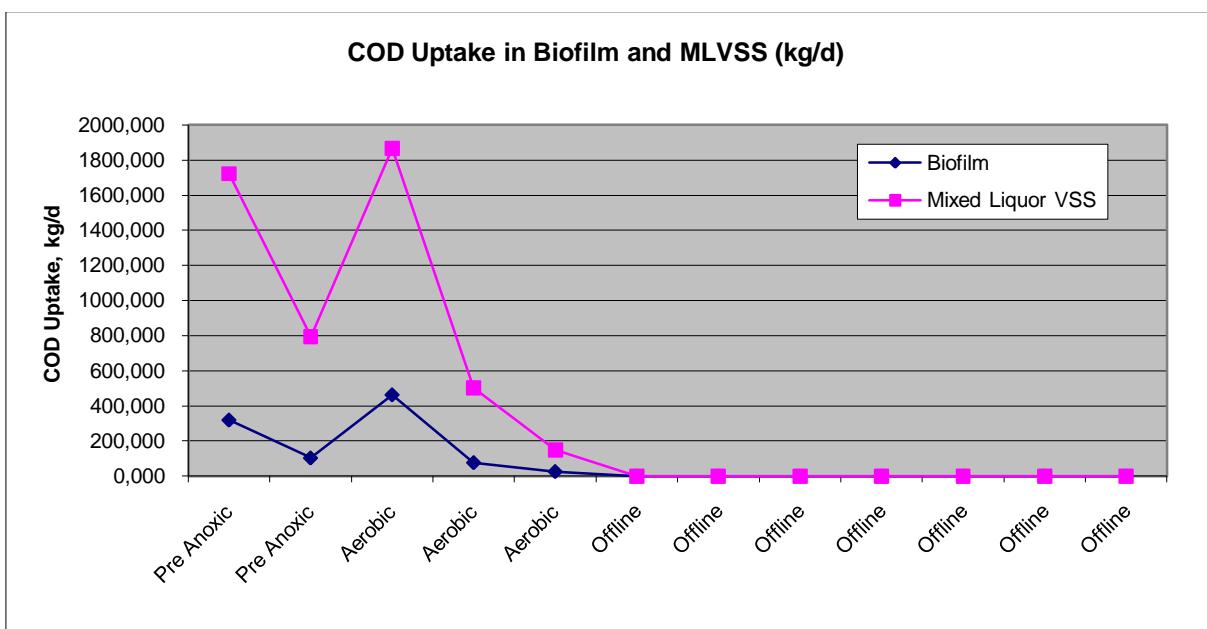


Slika 41 – Primerjava med volumnom posamezne celice in specifično površino biofilma v celice

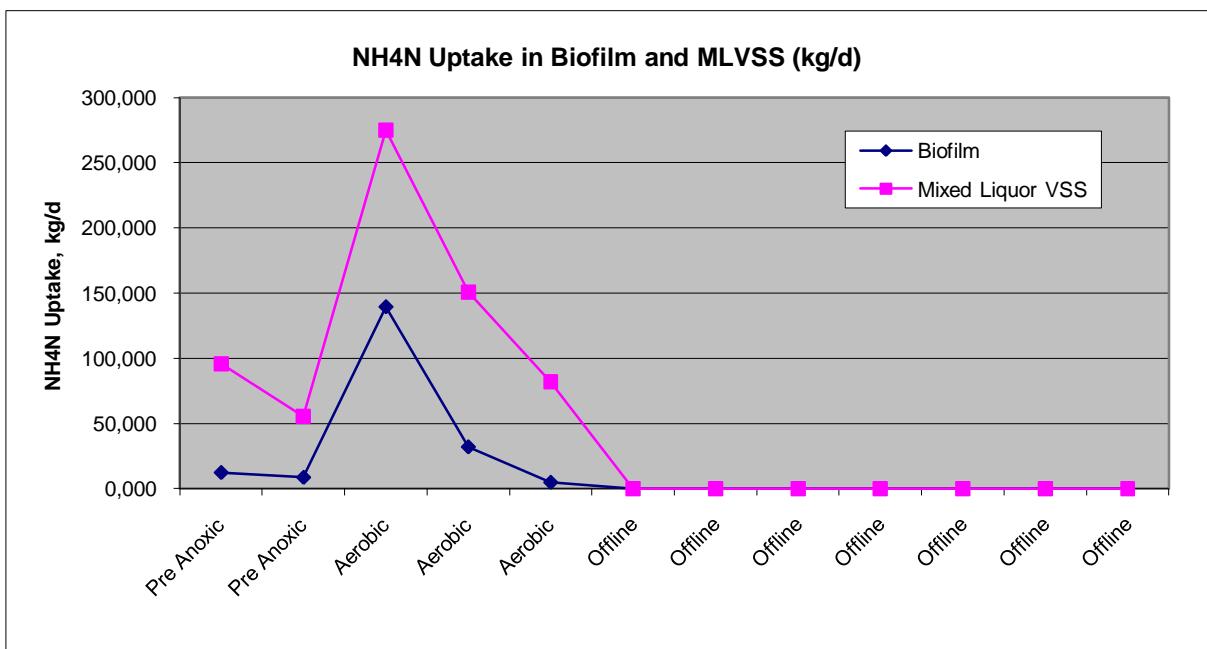
IFAS

Sistem IFAS (Integrated Fixed Film Activated Sludge) poleg razpršenega aktivnega blata omogoča dodatno količino bakterij v obliki pritrjenega biofilma, kar omogoča čiščenje višje obremenjene odpadne vode. Biofilm je lahko pritrjen na prilagodljivo blago ali strukturirane PVC nosilce. V modelu Aquifas je reaktor prav tako sestavljen iz dveh anoksičnih ter treh aerobnih celic ter v njem poteka recirkulacija dušika iz zadnje aerobne v prvo anoksično celico. Prav tako so v zadnjo aerobno celico dodane kemikalije pa precipitacijo fosforja. Enako kot pri MBBR grafi predstavljajo primerjavo porabe KPK²⁵ (Slika 42), amonija (Slika 43) ter denitrifikacija (Slika 44) v biofilmu in v sušini blata. Slika 45 pa prikazuje volumen posamezne celice reaktorja ter specifično površino biofilma, ki je v njej.

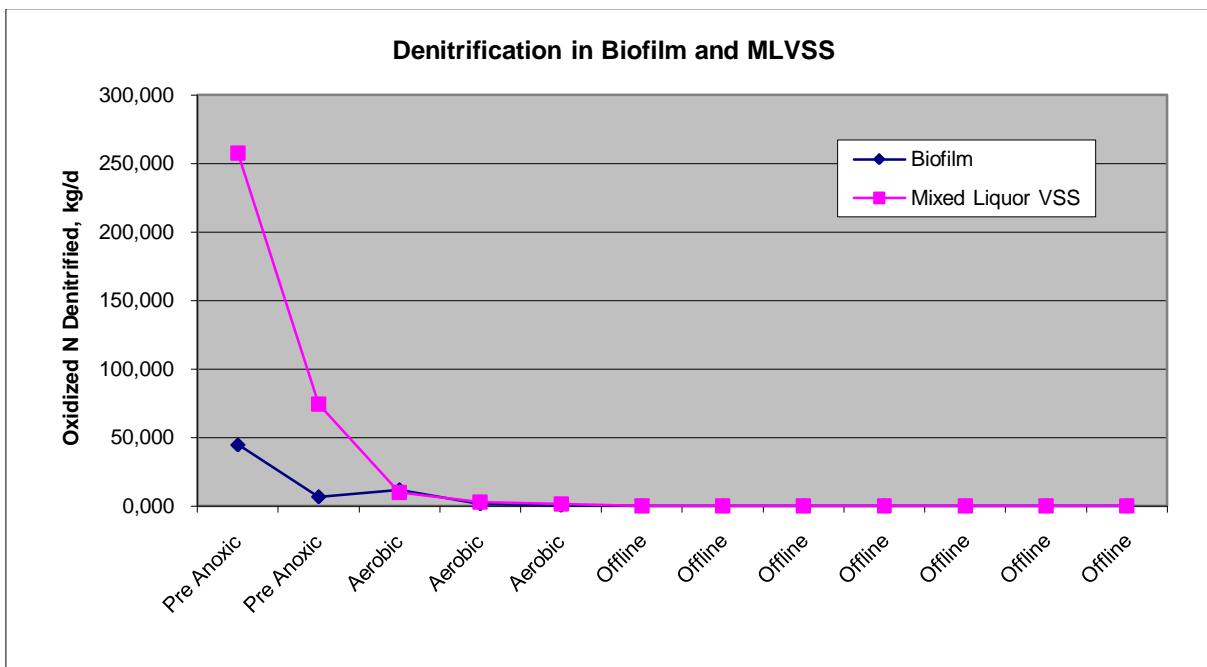
²⁵ Oziroma COD (Chemical Oxygen Demand)



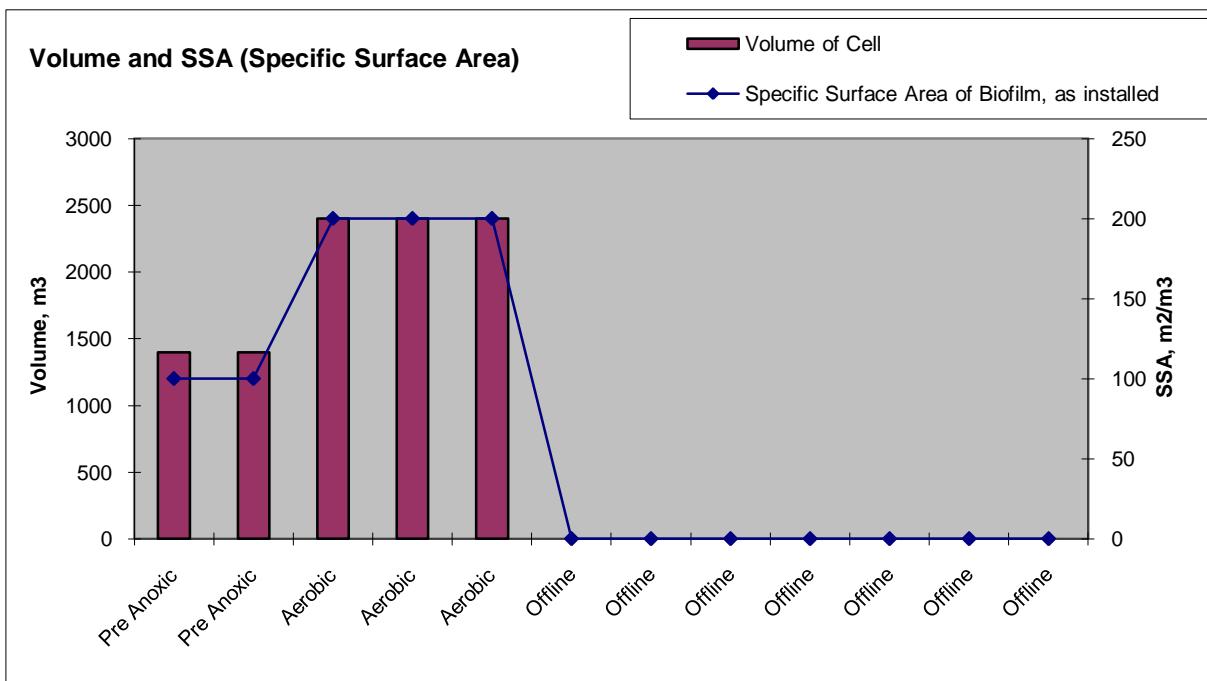
Slika 42 - Primerjava porabe KPK v biofilmu in sušini blata



Slika 43 - Primerjava porabe amonija v biofilmu in sušini blata



Slika 44 - Primerjava denitrifikacije v biofilmu ter v sušini blata



Slika 45 - Primerjava med volumnom posamezne celice in specifično površino biofilma v celice

(Sen, 2009; Brentwood Industries, 2009; CID čistilne naprave d.o.o., 2009)