

**Michał Bodzek,
Zuzanna Dębkowska**

Instytut Inżynierii i Technologii Wody,
Ścieków i Odpadów
Politechnika Śląska
Gliwice

Biomembranowe oczyszczanie ścieków zawierających związki organiczne

1. Wprowadzenie

Wprowadzenie urządzenia membranowego jako integralnej części niektórych procesów biotechnologicznych pozwala na zapewnienie ciągłości pracy układów reakcyjnych oraz przyczynia się do zwiększenia wydajności procesu. Moduły ultrafiltracyjne lub mikrofiltracyjne łączy się głównie z fermentorami (1,2,3,4) lub reaktorami enzymatycznymi (2,5,6,7,8), w których procesy biochemiczne katalizowane są przez enzymy lub mikroorganizmy.

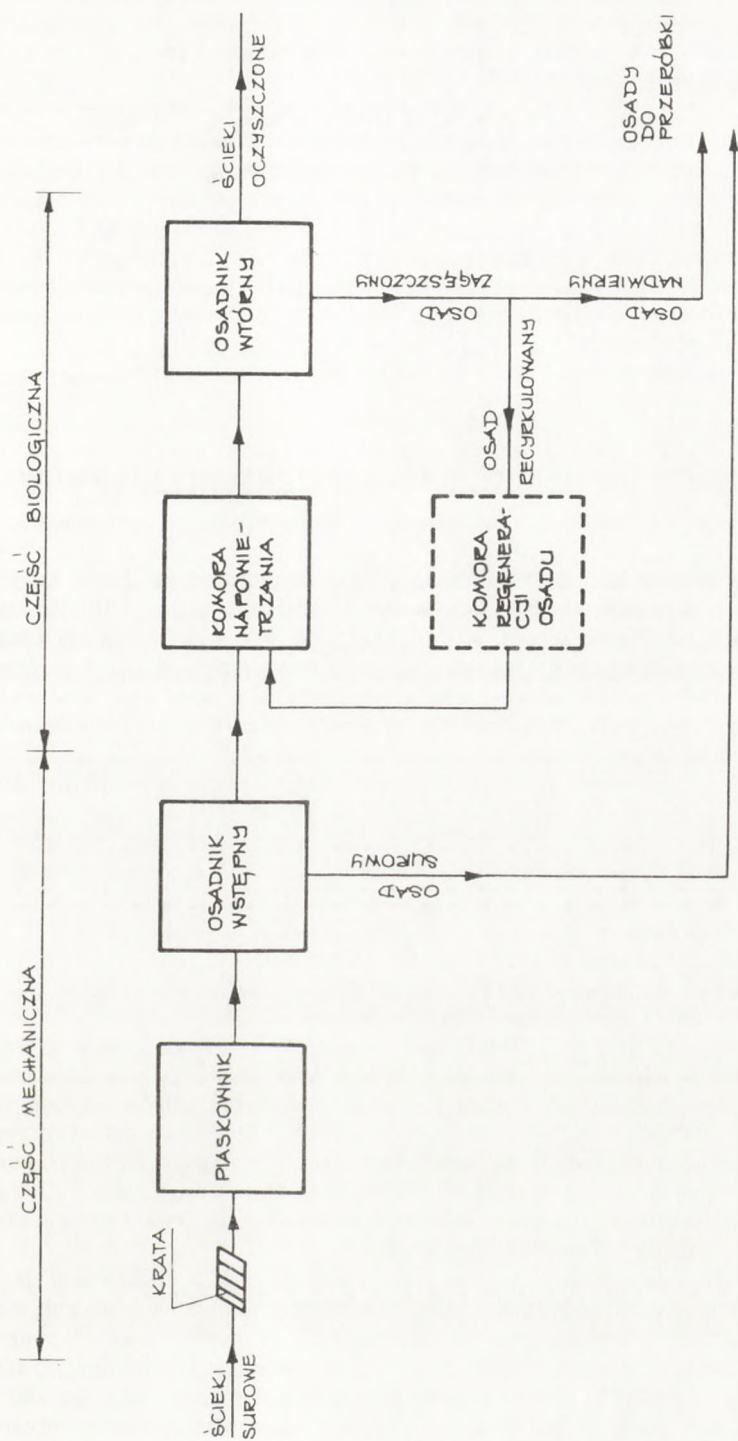
Jednym z przykładów takiego wykorzystania procesów membranowych jest włączenie ultrafiltracji do oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Proces kojarzący pracę układu biologicznego z ultrafiltracją nazwano procesem biomembranowym. Koncepcja tego rodzaju rozwiązania w wersji oczyszczalni o wydajności kilkunastu m^3/d jest wynikiem poszukiwań zwartych systemów oczyszczania ścieków zawierających związki organiczne. Umożliwia ono oczyszczanie u źródeł powstawania ścieków z odzyskiem jak największej ilości wody zdatnej do ponownego wykorzystania (9,10).

2. Kierunki rozwoju biologicznego oczyszczania ścieków

Większość oczyszczalni biologicznych składa się z części mechanicznej i biologicznej oraz ściśle z nimi związanego układu do przeróbki osadów (rys. 1). W części mechanicznej zostają usunięte ciała pływające i wleczone, części ziarniste, zawiesiny łatwo opadające oraz nie zemułgowane oleje i tłuszcze. W części biologicznej zachodzi natomiast proces oczyszczania ścieków w komorze napowietrzania za pomocą mikroorganizmów, a w osadniku wtórnym oddzielenie biomasy od oczyszczonych ścieków. Oprócz tego w niektórych oczyszczalniach, o krótkich czasach zatrzymania, stosowane są komory regeneracji osadu, dzięki czemu następuje rozkład zanieczyszczeń zaadsorbowanych na otocze śluzowej.

O otrzymanych efektach oczyszczania biologicznego decydują głównie aktywność osadu czynnego i prawidłowa praca osadnika wtórnego. Aktywność osadu czynnego uwarunkowana jest wieloma parametrami, których przestrzeganie umożliwia odpowiednie usunięcie zanieczyszczeń ze ścieków (11,12,13). Praca osadnika wtórnego uzależniona jest od właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego, który powinien charakteryzować się strukturą kłaczkową i odpowiednim uwodnieniem (11). Osad spęczniały o nadmiernym uwodnieniu źle ulega sedymentacji i dlatego obniża efektywność oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego.

Mimo znacznego obniżenia BZT i zawartości zawiesin, w ściekach po biologicznym oczyszczeniu pozostają nadal trudno rozkładalne zanieczyszczenia pierwotne, drobne zawiesiny, a ponadto obecne są metabolity mikroorganizmów biorących udział w procesie oczyszczania jak również, w mniejszych ilościach, bakterie i wirusy (11). Ze względu na malejące ilości wody i konieczność jej ponownego wykorzystania oraz ochronę zbiorników wodnych istnieje potrzeba dalszego udoskonalenia biologicznych procesów oczyszczania ścieków. W nowoczesnych metodach oczyszczania ścieków dąży się do usunięcia niewielkich ilości pozostałych zanieczyszczeń oraz substancji biogennych powodujących eutrofizację zbiorników.



Rys. 1. Konwencjonalny układ biologicznego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego.

Związki fosforu uznawane są za czynnik limitujący proces eutrofizacji (11,16). Usuwane są one najczęściej przy zastosowaniu procesów chemicznych (11). Stosowane są także metody biologiczne, w których fosfor usuwany jest ze ścieków równocześnie ze związkami azotowymi, np. w stawach biologicznych (17).

W celu usunięcia azotu stosuje się najczęściej biologiczny proces nityfikacji – denityfikacji (14,15). W procesie tym najpierw następuje utlenienie związków azotu do azotanów w warunkach tlenowych, a następnie redukcja azotanów do wolnego azotu w warunkach beztlenowych.

Oprócz procesów mających na celu usuwanie azotu i fosforu stosowane są procesy zmierzające do obniżenia stężeń pozostałych zanieczyszczeń podwyższających BZT, ChZT i barwę ścieków oczyszczonych. Stosuje się najczęściej kombinację różnych procesów (18). Niektóre z nich mogą poprzedzać fazę usuwania substancji biogennej, inne wzajemnie się przeplatają, pozostałe stanowią końcowy etap doczyszczania ścieków. Do podstawowych procesów doczyszczania można zaliczyć chemiczną obróbkę ścieków, klarowanie i filtrację (11).

Wszystkie zabiegi mające na celu polepszenie jakości oczyszczonych ścieków noszą nazwę III stopnia oczyszczania.

3. Zastosowanie ultrafiltracji w technologii wody i ścieków

Spośród procesów membranowych ultrafiltracja znalazła najszersze zastosowanie w przemyśle i różnych dziedzinach techniki. Jest stosowana na skalę przemysłową jako nowoczesny sposób oczyszczania ścieków i uzdatniania wody (19), ponadto do zatężania, oczyszczania i rozdzielania roztworów w przemyśлах: spożywczym i farmaceutycznym (1,10), do klarowania i oczyszczania roztworów biologicznych (1,3,10,20,21), do otrzymywania „wody ultraczystej” (10) oraz w diagnostyce medycznej i leczeniu sztuczną nerką (1,22). W tab. 1 przedstawiono zbiorczo różne dziedziny zastosowania ultrafiltracji w technologii wody i ścieków oraz innych działach techniki, a na rys. 2 przykładowo schemat urządzenia do oczyszczania ścieków emulsyjnych z obróbki metali skrawaniem z zastosowaniem ultrafiltracji.

Osiągane efekty oczyszczania ścieków metodą ultrafiltracji zależą w znacznym stopniu od rodzaju zastosowanej membrany (jej właściwości transportowo-separacyjnych i porowatości), parametrów procesowych ultrafiltracji oraz składu jakościowego i ilościowego ścieków. Ogólnie można stwierdzić, że w wyniku zastosowania ultrafiltracji zatrzymane zostają substancje koloidalne i rozpuszczone wielkocząsteczkowe, natomiast związki małowcząsteczkowe przechodzą przez membranę razem z wodą.

Podczas ultrafiltracji ścieków otrzymuje się dwa strumienie:

- permeat czyli strumień przechodzący przez membranę, oraz
- retentat czyli strumień zatrzymywany przez membranę.

Ponieważ membrana zatrzymuje związki wielkocząsteczkowe ich stężenie w retencie jest znacznie wyższe niż w ściekach. W wielu przypadkach (zatężanie enzymów, ultrafiltracja wód popłucznych z malowania elektroforetycznego metali, odzysk składników wartościowych ze ścieków) (1,23) retentat jest właściwym produktem procesu i jest następnie wykorzystywany. Jednakże często (np. oczyszczanie ścieków emulsyjnych czy komunalnych (9,24)) retentat zawierający zatężone zanieczyszczenia stanowi niepożądany strumień ultrafiltracji. Otrzymujemy wówczas ścieki o mniejszej objętości, ale znacznie bardziej stężone. Dalsze ich unieszkodliwienie stanowi często poważny problem techniczny.

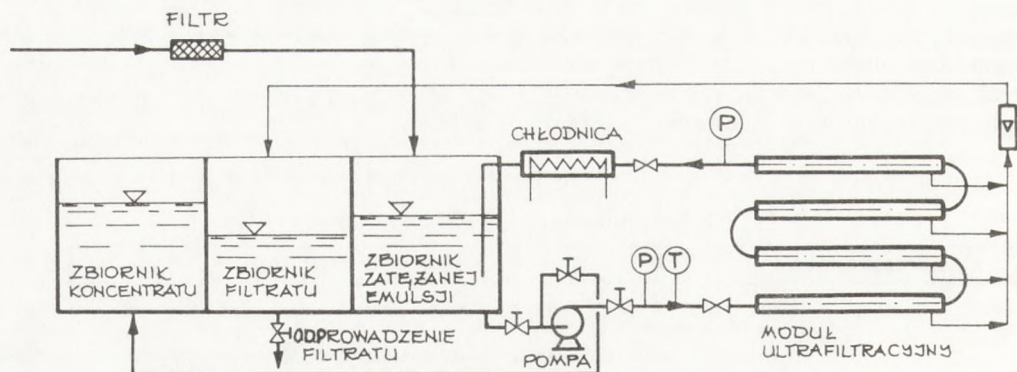
Ważnym problemem technicznym procesu ultrafiltracji jest zjawisko polaryzacji stężeniowej. Powoduje ono tworzenie w bezpośrednim sąsiedztwie membrany warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie ścieków (25). W wyniku tego, rozpuszczalność w warstwie granicznej często zostaje przekroczona i przy powierzchni membrany powstaje warstwa polaryzacyjna posiadająca strukturę gęsto upakowanych makrocząsteczek zatrzymywanych przez membranę. Warstwa polaryzacyjna często zmienia właściwości membrany, obni-

żając nie tylko szybkość procesu, ale i przepuszczalność związków małowcząsteczkowych. Dlatego aby zapewnić właściwą pracę modułów ultrafiltracyjnych membrany muszą być okresowo myte lub wymieniane, a także należy stosować inne zabiegi zmniejszające ujemne skutki polaryzacji stężeniowej (wysokie prędkości ścieków nad powierzchnią membrany, korekta właściwości fizykochemicznych ścieków, modyfikacja membrany).

Tabela 1

Przemysłowe zastosowanie ultrafiltracji

Obszar zastosowania	Konkretne zastosowanie
Przygotowanie wody komunalnej i przemysłowej	<ol style="list-style-type: none"> 1. Produkcja wody ultraczystej dla potrzeb przemysłu elektronicznego i energetyki. 2. Sterylizacja wody dla potrzeb przemysłu farmaceutycznego i medycyny (usuwanie wirusów, bakterii, itp.) 3. Usuwanie krzemionki koloidalnej ze zdeminalizowanych wód zasilających wysokopięźne energetyczne kotły parowe. 4. Uzdatnianie wody ze skażonych źródeł naturalnych (usuwanie mikroorganizmów, koloidalnych tlenków metali, krzemionki, substancji powodujących mętność i barwę). 5. Wstępne przygotowanie wody do odsalania metodami odwróconej osmozy, elektrodializy lub destylacji.
Oczyszczanie ścieków	<ol style="list-style-type: none"> 1. Oczyszczanie ścieków emulsyjnych: <ul style="list-style-type: none"> - emulsje olejowe z procesów obróbki metali, - ścieki zawierające farby emulsyjne, - odpadowe emulsje lateksowe. 2. Frakcjonowanie ługów powarzelnych z przemysłu celulozowego (frakcjonowanie na lignosulfoniany i cukry). 3. Odzysk śladowych ilości metali ze ścieków przemysłu celulozowego i hydrometalurgicznego. 4. Ścieki z przetwórstwa spożywczego: <ul style="list-style-type: none"> - przerób serwatki (frakcjonowanie), - odzysk białka ze ścieków. 5. Wprowadzenie ultrafiltracji do biologicznego oczyszczania ścieków (biomembranowe oczyszczanie ścieków).
Separacja masy w procesach przemysłowych	<ol style="list-style-type: none"> 1. Elektroforetyczne powlekanie metali farbami emulsyjnymi. 2. Ultrafiltracja emulsji lateksowych. 3. Odwadnianie mleka, białka jaja kurzego. 4. Zateżenie soków owocowych i warzywnych, ekstraktów kawy, herbaty i in. 5. Sterylna filtracja, klarowanie i oczyszczanie wina, piwa, octu i in. napojów. 6. Frakcjonowanie, zateżenie i oczyszczanie roztworów biologicznych (enzymy, kwasy nukleinowe, hormony, specyficzne białka). 7. Usuwanie substancji pirogennych, wirusów, bakterii, itp. z roztworów farmaceutycznych. 8. Odzyskiwanie, zateżenie i oczyszczanie produktów fermentacyjnych: <ul style="list-style-type: none"> - usuwanie stałych produktów fermentacji, - klarowanie cieczy pofermentacyjnych, - zateżenie i oczyszczanie białek, szczególnie enzymatycznych.



Rys. 2. Schemat urządzenia do oczyszczania ścieków emulsyjnych metodą ultrafiltracji.

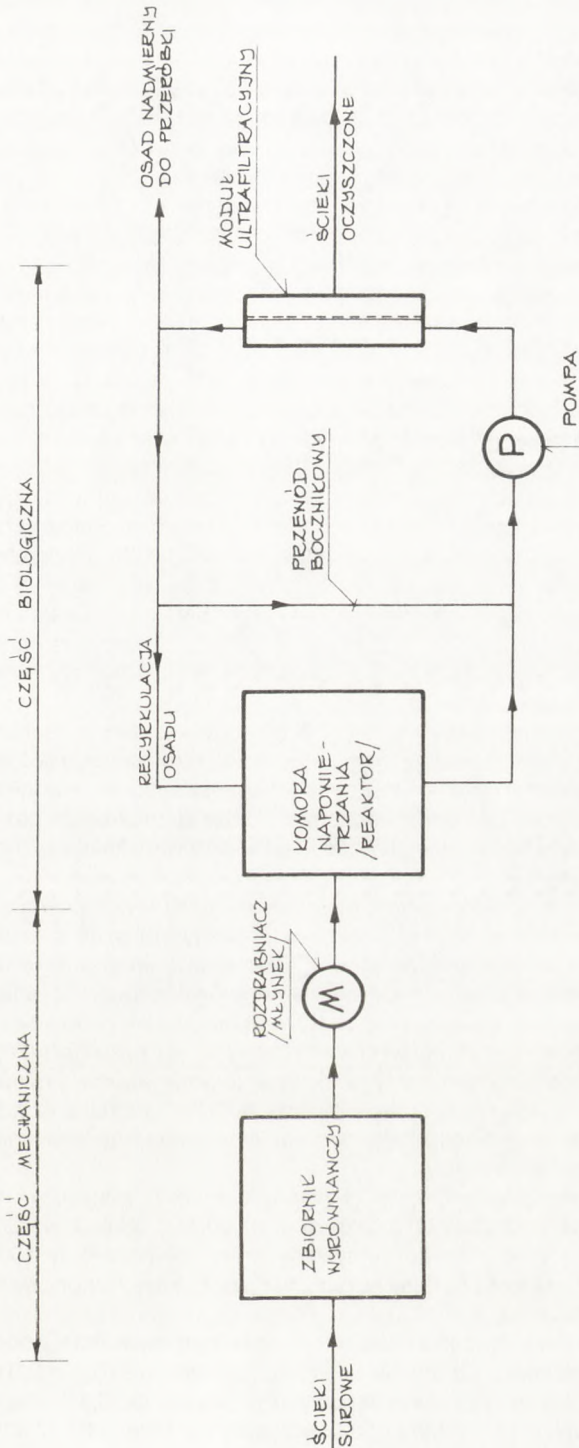
Rozważając możliwości wykorzystania ultrafiltracji do oczyszczania ścieków zawierających zanieczyszczenia organiczne, można stwierdzić, że całkowicie zostaną zatrzymane zawiesiny i komórki bakteryjne oraz inne wielkocząsteczkowe substancje rozpuszczone. Stopień usunięcia pozostałych substancji będzie uzależniony od właściwości separacyjnych zastosowanej membrany. Małocząsteczkowe substancje organiczne będą jednak przechodziły przez membranę i zanieczyszczały permeat.

4. Biomembranowe oczyszczanie ścieków

W układach biomembranowych reaktor biologiczny jest zblokowany z modułem ultrafiltracyjnym w taki sposób, że strumień zawartości komory napowietrzania przechodzi w całości przez układ membranowy. Mieszanina ścieków z osadem czynnym ulega w tym procesie zatężeniu, gdyż na zewnątrz odprowadzany jest filtrat całkowicie pozbawiony zawiesin. Retentat ultrafiltracyjny powraca do komory napowietrzania, a jego część może cyrkulować w obiegu z pominięciem reaktora biologicznego (10,26,27). Na rys. 3 przedstawiono schemat biomembranowego układu do oczyszczania ścieków z wykorzystaniem osadu czynnego.

Pierwsze biomembranowe układy osadu czynnego powstały w latach siedemdziesiątych (9,23,27,28,29). Zasada oczyszczania biologicznego jest w tym przypadku taka sama, jak w oczyszczalniach konwencjonalnych, ale o jakości odpływu decydują w dużym stopniu właściwości membrany. Zastosowanie urządzeń ultrafiltracyjnych do oddzielania biomasy od oczyszczonych ścieków pozwala na znaczne zwiększenie stężenia osadu czynnego w komorze napowietrzania, gdyż membrana zatrzymuje skutecznie osad nawet przy jego dziesięciokrotnie wyższym stężeniu niż to jest dopuszczalne dla osadników wtórnych (29). W odróżnieniu od osadników wtórnych membrana zatrzymuje również skutecznie osad spęczniały. W układach biomembranowych nie jest konieczne stosowanie osadników wstępnych, ponieważ nie zachodzi obawa przeciążania osadu. Ze względu na jego wyższe stężenie stosuje się młynki w celu rozdrobnienia dużych zawiesin do takich rozmiarów, że nie przeszkadzają one w prawidłowej eksploatacji układu (26,29).

W konwencjonalnych oczyszczalniach pracujących metodą osadu czynnego o przepływie grawitacyjnym, ilość odprowadzanych ścieków w jednostce czasu jest równa ilości ścieków doprowadzanych. W oczyszczalniach biomembranowych natomiast prędkość odpływu ścieków oczyszczonych jest stała i zależy od transportowych właściwości membrany. Niezbędne jest zatem stosowanie zbiorników wyrównujących wahania ilości doprowadzanych ścieków.



Rys. 3. Schemat biomembranowej oczyszczalni ścieków pracującej metodą osadu czynnego.

Komora napowietrzania w układach biomembranowych spełnia identyczne funkcje jak w układach konwencjonalnych, natomiast urządzenie ultrafiltracyjne odpowiada funkcjonalnie osadnikowi wtórnemu.

W celu utrzymania właściwego stężenia biomasy osad po przejściu nad powierzchnią membrany jest zawracany do komory napowietrzania. Jednak ze względów energetycznych część strumienia retentatu wraca do reaktora, a druga część przez przewód bocznikujący cyrkuluje nad powierzchnią membrany z pominięciem komory napowietrzania (26).

Prawidłowa praca układów biomembranowych związana jest z odpowiednim doбором zarówno parametrów osadu czynnego jak i parametrów procesowych ultrafiltracji.

Zawartość osadu czynnego w komorze napowietrzania może osiągnąć wartości aż do 100 kg/m^3 (29). Jest ono ograniczone głównie wzrostem jego lepkości (27) oraz spadkiem zdolności do odwadniania (29). Zazwyczaj stosuje się stężenie osadu rzędu $10\text{--}30 \text{ kg/m}^3$, maksymalnie 50 kg/m^3 (23). Obciążenie komór napowietrzania ładunkiem zanieczyszczeń może być w układach biomembranowych wyższe niż w układach konwencjonalnych, ponieważ duże stężenie biomasy zapewnia utrzymanie właściwego obciążenia osadu. Obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń waha się w granicach $0,03\text{--}0,3 \text{ kg BZT}_5/\text{kgsm}\cdot\text{d}$, (s.m. – sucha masa) zwykle wynosi $0,1 \text{ kg BZT}_5/\text{kgsm}\cdot\text{d}$ (26,29). Osad czynny pracuje więc jako osad niskoobciążony i w związku z tym zachodzi pełna mineralizacja zanieczyszczeń oraz proces nityfikacji.

Czas zatrzymania i napowietrzania ścieków z osadem czynnym w układach biomembranowych nie jest jednakowy tak jak w układach konwencjonalnych (23,28). Hydrauliczny czas zatrzymania jest równy, podobnie jak w układach klasycznych, czasowi przepływu ścieków przez układ i może wahać się w dość szerokich granicach – w przedziale od kilkunastu minut do kilkadziesiąt godzin (29). Ponieważ membrana zatrzymuje zanieczyszczenia zawarte w ściekach, czas napowietrzania ścieków (zanieczyszczeń) z osadem czynnym ulega znacznemu wydłużeniu, teoretycznie do nieskończoności.

Wiek osadu w układach biomembranowych jest długi podobnie jak dla osadów niskoobciążonych. Przyrosty osadu są małe i powstają małe ilości osadu nadmiernego (23,26). Osad nadmierny ma gęstość zbliżoną do gęstości osadu po zagęszczeniu w osadnikach wtórnych (uwodnienie $92\text{--}99\%$) (26) i może być odprowadzany z układu bezpośrednio bez dodatkowych zabiegów. Dla celów praktycznych częstotliwość jego odprowadzania raz na kwartał jest zupełnie wystarczająca (23,29).

Stosowane w układach biomembranowych, membrany ultrafiltracyjne powinny być odporne chemicznie na składniki zawarte w ściekach oraz nie powinny zmieniać swoich właściwości transportowo-separacyjnych w dłuższych okresach (30). Najkorzystniejszym rodzajem modułu membranowego stosowanym w układach do biomembranowego oczyszczania ścieków, są moduły rurowe (32), chociaż nie wyklucza się stosowania modułów płytowo-ramowych (31). Stosuje się membrany wykonane z polimerów niecelulozowych, jak polisulfon (33), poliakrylonitryl (34) i poliolefiny (35). Istotną sprawą jest wyeliminowanie powinowactwa membrany i osadu czynnego (9,27). Średnica porów membrany powinna być tak dobrana aby była znacznie większa od wielkości cząsteczek przechodzących przez membranę oraz znacznie mniejsza od wielkości cząsteczek zatrzymywanych (29).

Cut-off stosowanych membran waha się zwykle w granicach pomiędzy 1000 a 20 000 (31,36), ale może też wynosić 200–400 (29) lub nawet 100 000 (37). W tych warunkach zawiesiny i koloidy oraz bakterie i wirusy są zatrzymywane przez membranę w 100%, a obecne w ściekach sole mineralne zawierające jony azotanowe, azotynowe, amonowe i fosforanowe przechodzą do permeatu (26,38,39).

Ciśnienie transmembranowe procesu ultrafiltracji może być wywołane podciśnieniem po stronie permeatu lub nadciśnieniem po stronie retentatu. Podciśnienie równe $0,014 \text{ MPa}$ stosowano w doświadczalnych układach biomembranowych w Japonii (9,26,37). Zazwyczaj jednak stosuje się nadciśnienie równe $0,14\text{--}0,7 \text{ MPa}$ (29), najczęściej $0,2 \text{ MPa}$ (9,27,37,40).

Zalecane jest stosowanie wysokich prędkości liniowych mieszanki ścieków i osadu czynnego nad powierzchnią membrany w granicach 0,5–3 m/s (9,27,37), zalecana wg danych literaturowych wielkość wynosi 1,5–1,8 m/s (9,26,31,37). Wyższe prędkości liniowe zmniejszają ujemne skutki zjawiska polaryzacji stężeniowej, wpływają jednak na zwiększenie kosztów związanych z pompowaniem ścieków z odpadem czynnym (1,28).

Ważnym zagadnieniem związanym z zastosowaniem ultrafiltracji w metodzie oczyszczania ścieków osadem czynnym jest zjawisko polaryzacji stężeniowej. Dane literaturowe na ten temat są bardzo zróżnicowane. Według jednych źródeł tworzy się na powierzchni membrany warstwa polaryzacyjna i niezbędne jest ich czyszczenie (1,19,28,30,37), wg innych nie występuje spadek strumienia permeatu w czasie i w związku z tym nie ma potrzeby czyszczenia membran przez dłuższy okres (9,29). Wydaje się jednak, że jest to uzależnione od rodzaju stosowanej membrany (41). Na przykład membrany typu HFH 251 i HFP 276 firmy Abcor oraz E11 firmy Hoechst AG nie wymagały czyszczenia przez okres 6 miesięcy (41), natomiast membrany Microdyn firmy Enka ulegały zatykaniu przy eksploatacji w takich samych warunkach (41).

W celu usunięcia zanieczyszczeń z powierzchni membrany mogą być przemywane okresowo lub w sposób ciągły (19,30,37,42). Obecnie dąży się do stosowania takich metod regeneracji membran, które umożliwiają zmniejszenie warstwy polaryzacyjnej bez przerywania pracy układu. Najbardziej znaną metodą jest dodawanie węgla aktywnego do osadu czynnego w układzie (9,23,28,37). Cząsteczki węgla adsorbują składniki hydrofobowe (głównie oleje i tłuszcze oraz białka), dzięki czemu nie osiadają one na membranie. Oprócz tego cząsteczki węgla ułatwiają i przyspieszają rozwój biomasy. Węgiel aktywny można regenerować w układzie na drodze biochemicznej przez mikroorganizmy. Inną metodą jest dodawanie pływających cząsteczek o dużym rozdrobnieniu z kauczuku, gumy, ceramiki, żywic fotoutwardzalnych o twardości zbliżonej do twardości membrany (43). Również banieczki gazu (powietrza) mogą zmniejszać warstwę polaryzacyjną (14). W Japonii stosuje się ponadto koagulację osadu czynnego za pomocą soli żelaza i glinu lub koagulantów polimerowych przed ultrafiltracją (32,36,40,45,46,47,48). Adsorpcja zanieczyszczeń na skoagulowanych kłaczkach osadu czynnego powoduje zmniejszenie ujemnych skutków zjawiska polaryzacji stężeniowej. Również podwyższenie temperatury i prędkości liniowej nad membraną powoduje zmniejszenie polaryzacji (27,30,41,42). Likwidacja skutków polaryzacji stężeniowej sprzyja także duże stężenia osadu czynnego w układzie. Znaczne ilości biomasy powodują adsorpcję składników ze ścieków przyczyniających się do zatykania membran, czasami nieodwracalnie (23,27).

Efektywność oczyszczania ścieków w układach biomembranowych zależy od pracy osadu czynnego i charakterystyki membrany ultrafiltracyjnej. Osad czynny adsorbuje i utlenia zanieczyszczenia, natomiast membrana zatrzymuje biomasę i nie zaadsorbowane związki wielkocząsteczkowe. Dodatkowo, pewien wpływ na jakość permeatu wywiera warstwa polaryzacyjna utworzona z osadu czynnego. Stwierdzono, że usuwa ona zanieczyszczenia (spadek BZT i ChZT) oraz część soli biogennych (49).

Objętościowy strumień permeatu dla stosowanych membran waha się w granicach 0,7 - $8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ (9,26,27,36,37). Istotne jest by powierzchnia membran i strumień permeatu zostały tak dobrane, żeby cała ilość ścieków doprowadzanych mogła być odprowadzana z układu.

Ze względu na niezmiennie właściwości transportowo-separacyjne membrany jakość otrzymanego permeatu jest praktycznie stała i nie zależy od wahań zanieczyszczeń w ściekach (26). Dla wszystkich układów biomembranowych stwierdzono całkowite usunięcie zawiesin, bakterii i większych wirusów oraz znaczne obniżenie ChZT i BZT (odpowiednio 95% i 90%) (19,23,27,28,29). Na jakość permeatu w układzie biomembranowym nie wpływa zjawisko puchnięcia osadu, ponieważ membrana zatrzymuje go skutecznie (26). Membrana ultrafiltracyjna nie zatrzymuje jednak soli powstających w wyniku nityfikacji oraz fosforanów, które powinny zostać usunięte ze względu na eutrofizację zbiorników wodnych. Dlatego też ultrafiltrację coraz częściej łączy się z metodą osadu czynnego, pracującego w układzie nityfikacji-denityfikacji

(15,34,36,46,47,50,51,52). Fosforany usuwane są za pomocą strącania (32,34,42,46,47,52) lub adsorpcją na złożach aktywnych (32,48,50,51). Do usuwania soli może być również zastosowana odwrócona osmoza (38,39,53).

5. Zastosowanie układów biomembranowych

Wprowadzenie układów biomembranowych miało na celu znalezienie takich metod oczyszczania ścieków, które łączyłyby zalety konwencjonalnych oczyszczalni biologicznych i oczyszczalni wykorzystujących procesy membranowe i równocześnie nie posiadały ich wad.

Procesy membranowe, szczególnie ultrafiltracja, mogą być łączone zarówno z procesem fermentacji beztlenowej, jak i z tlenowymi procesami usuwania zanieczyszczeń. Układy biomembranowe, w których wykorzystuje się beztlenowe procesy fermentacyjne stosowane są obecnie do oczyszczania ścieków bytowych (1,54), z przemysłu spożywczego (4,55) i innych, zawierających związki organiczne (1,56,57). W przypadku tlenowych oczyszczalni ścieków układy biomembranowe łączone są z różnymi systemami pracującymi w oparciu o osady czynny.

Biomembranowe instalacje osadu czynnego cechuje duża zwartość, wysoki stopień automatyzacji i prostota obsługi. Mogą być instalowane w pojedynczych budynkach, bezpośrednio u źródeł powstawania ścieków.

Ze względu na swoje wady i zalety, rekomendowane są dla małych jednostek (fabryki, hotele, sanatoria) oraz wszędzie tam, gdzie stawiane są wysokie wymagania jakościowe oczyszczonych ścieków (schroniska wysokogórskie) lub gdzie osadniki nie spełniają swoich funkcji (stanki dalekomorskie) (23).

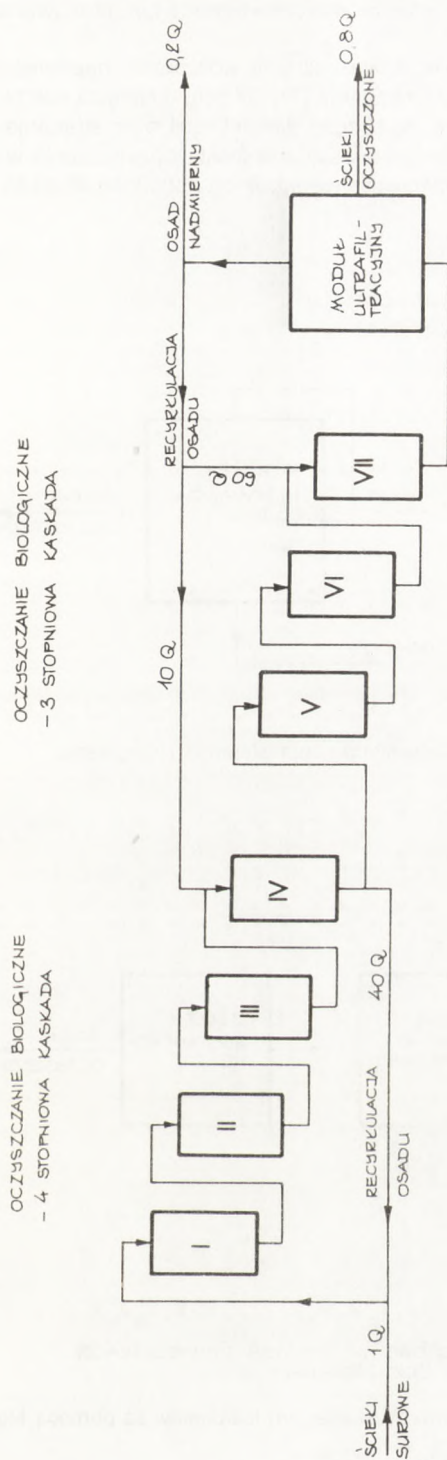
Tabela 2

Efekty oczyszczania ścieków w układach biomembranowych

Stosowany układ biomembranowy	Stężenie osadu (mg/dm ³)	Stężenie zanieczyszczeń w ściekach (mg/dm ³) surowych oczyszczonych				
		zawiesiny	BZT	ChZT	N _{ogólny}	PO ₄
1. Kaskadowy układ biomembranowy – rys. 4.	12500	$\frac{12500}{0}$	$\frac{10200}{7}$	$\frac{7800}{8}$	$\frac{4200}{15}$	**
2. Układ ze strącaniem fosforanów Mg(OH) ₂ i koagulacją – rys.5.	14000	$\frac{14000}{0}$	$\frac{9800}{1-3}$	$\frac{4600}{86}$	$\frac{3400}{10-12}$	$\frac{960}{0,5-2,6}$
3. Układ ze strącaniem fosforanów Mg(OH) ₂ i adsorpcją na złożu – rys. 6.	14000	$\frac{14000}{0}$	$\frac{9800}{0-2}$	$\frac{4600}{5-8}$	$\frac{3400}{<5}$	$\frac{960}{0,1-0,15}$
4. Układ z koagulacją i kolumną adsorpcyjną – rys. 7.	18000	$\frac{10100}{0}$	**	$\frac{8800}{7,6}$	$\frac{3500*}{1,3*}$	$\frac{300}{0,9}$
5. Układ ze strącaniem fosforanów CaCl ₂ – rys. 8.	12000	$\frac{12000}{0}$	**	$\frac{9500}{2-4}$	$\frac{3340}{15}$	$\frac{920}{3,0-4,3}$
6. Układ ze strącaniem i adsorpcją fosforanów – rys. 9.	**	$\frac{13500}{0}$	$\frac{4600}{380}$	$\frac{9600}{5}$	$\frac{3400}{18}$	$\frac{940}{8}$
7. Układ ze strącaniem i adsorpcją fosforanów oraz koagulacją – rys. 10.	**	$\frac{13500}{0}$	$\frac{4600}{70-83}$	$\frac{9600}{3-5}$	$\frac{3400}{10-13}$	$\frac{940}{0,1-0,15}$

* azot jako azot amonowy

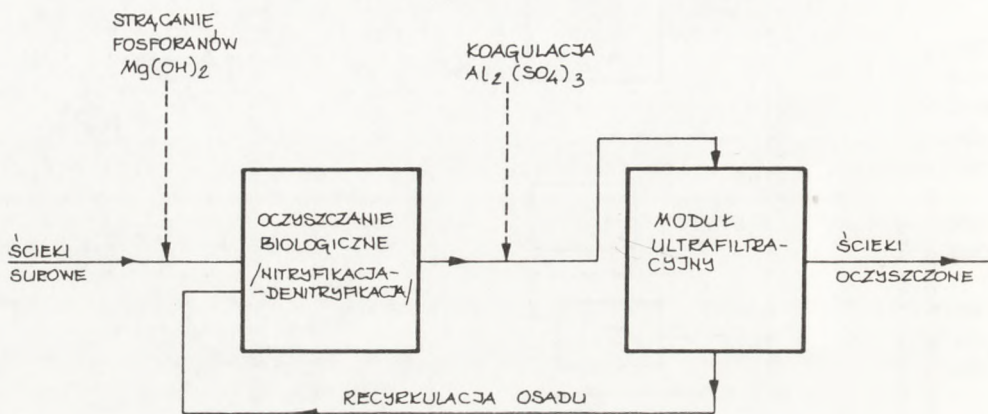
** brak danych



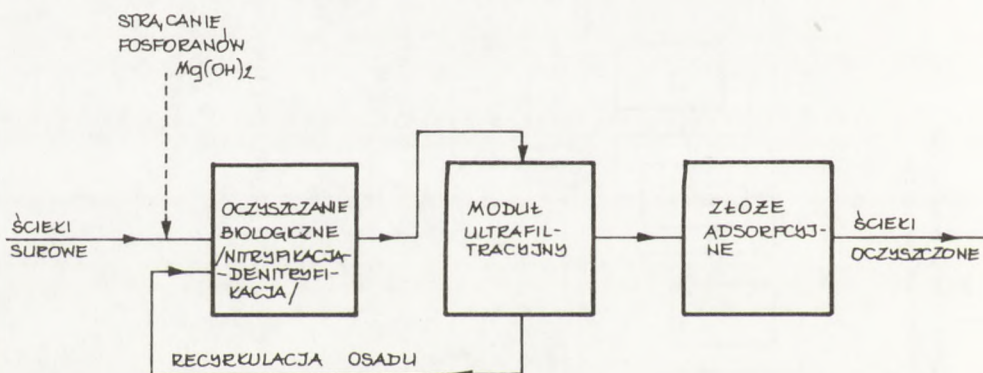
Rys. 4. Kaskadowy biomembranowy układ oczyszczania ścieków (Q-nateżenie przepływu, I-IV kolejne stopnie systemu kaskadowego, membrana z poliakrylonitrylu - cut-off 15 000-20 000).

Ze względu na wysoką jakość odpływu, układy biomembranowe mogą być stosowane jako III stopień oczyszczania ścieków (19,56).

Jednostki ultrafiltracyjne mogą być łączone z klasycznymi komorami napowietrzania, z układem kaskadowym (33) (rys. 4) oraz złożami fluidalnymi (31). W celu usunięcia soli biogenych w układach biomembranowych wprowadza się proces denitryfikacji oraz strącanie bądź adsorpcję fosforanów (rys. 5–10). W tab. 2 zestawiono osiągnięte efekty oczyszczania w układach biomembranowych, których schematy przedstawiają rysunki 4–10 (32,33, 46,48,50,51,52).



Rys. 5. Układ biomembranowego oczyszczania ścieków ze strącaniem fosforanów i koagulacją.



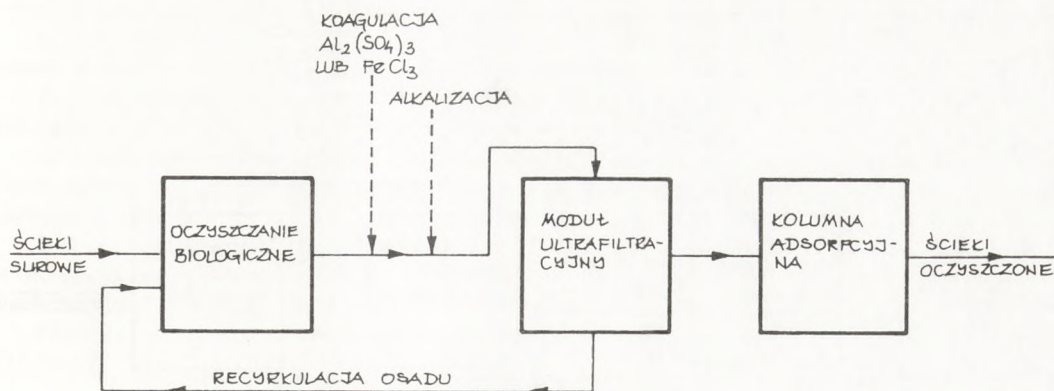
UWAGI:

WYPEŁNIENIE ZŁOŻA: $ZrO_2 \cdot nH_2O$

REGENERACJA ZŁOŻA: 15% NaOH

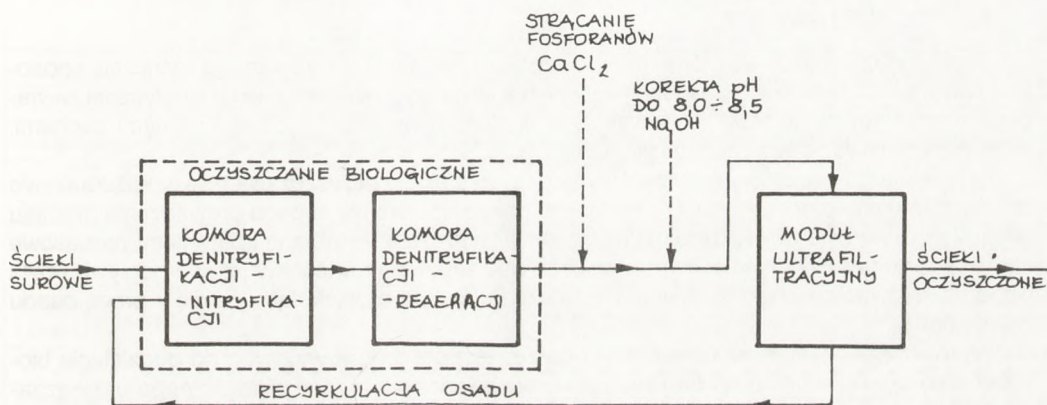
ŚCIEKI Z REGENERACJI ZŁOŻA WPROWADZONO DO KOMORY DENITRYFIKACJI BEZ UJEMNEGO WPLYWU NA SPRAWNOŚĆ OCZYSZCZANIA.

Rys. 6. Układ biomembranowego oczyszczania ścieków ze strącaniem fosforanów za pomocą $Mg(OH)_2$ i adsorpcją na złożu z uwodnionego tlenku cyrkonu.

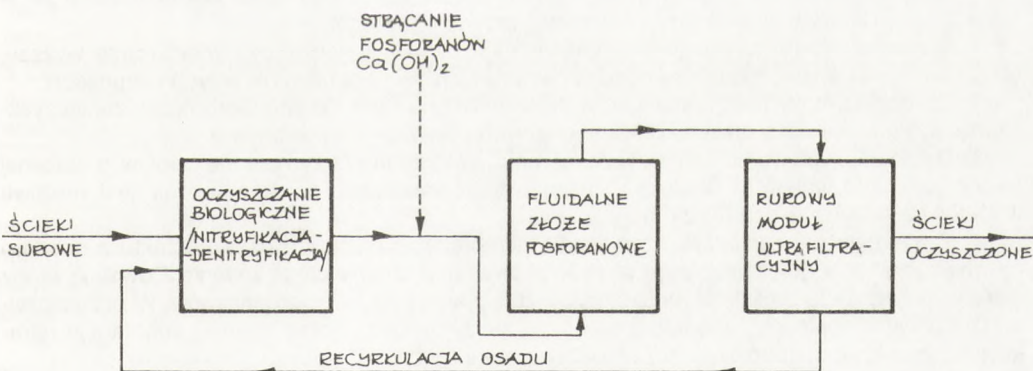
**UWAGI:**

WYPEŁNIENIE KOLUMNY ADSORPCYJNEJ: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$

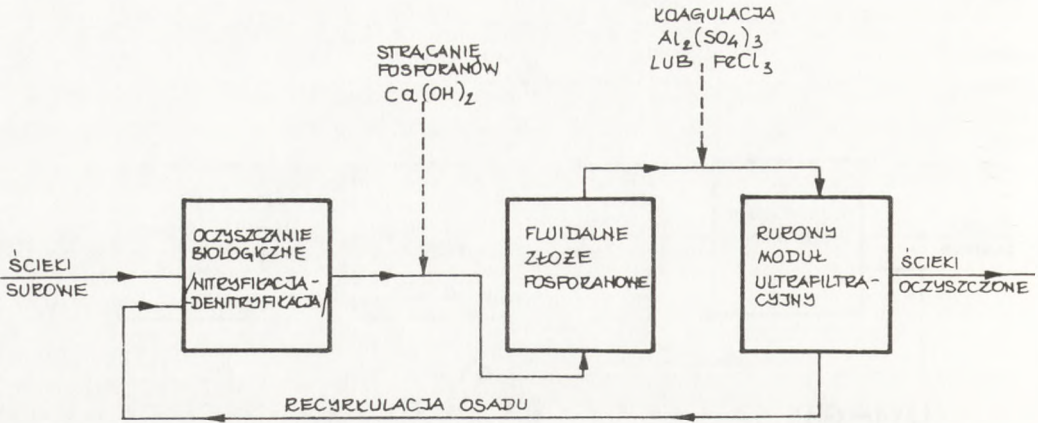
Rys. 7. Układ biotransmembranowego oczyszczania ścieków z koagulacją i adsorpcją na zeolitach.



Rys. 8. Układ biotransmembranowego oczyszczania ścieków ze strącaniem fosforanów za pomocą $CaCl_2$.



Rys. 9. Układ biotransmembranowego oczyszczania ścieków ze strącaniem i adsorpcją fosforanów.



Rys. 10. Układ biomembranowego oczyszczania ścieków ze strącaniem i adsorpcją fosforanów oraz koagulacją.

6. Podsumowanie

Poszczególne układy do biomembranowego oczyszczania ścieków mogą różnić się sposobami recykulacji biomasy, sposobami natleniania, wykorzystywaniem energii kinetycznej zawracanej mieszanki do intensyfikacji mieszania, wytwarzaniem różnicy ciśnień i innymi cechami, ale istota ich działania jest zawsze taka sama.

Stosownie do charakteru ścieków i wymaganych efektów oczyszczania należy każdorazowo dobrać parametry pracy układu. Dla osadu czynnego dobiera się sposób prowadzenia procesu tak aby możliwe było biologiczne usunięcie zanieczyszczeń. Membranę i parametry procesowe ultrafiltracji dobieramy natomiast w ten sposób aby zapewniała właściwą jakość odpływu i była odporna zarówno na składniki zawarte w ściekach jak i na czynniki łączące się z pracą osadu czynnego.

Wprowadzenie jednostek ultrafiltracyjnych zamiast osadników wtórnych do oddzielenia biomasy od oczyszczonych ścieków stworzyło nowy jakościowo proces biologicznego oczyszczania ścieków.

Układy biomembranowe posiadają wiele nowych właściwości odróżniających je zdecydowanie od stosowanych metod klasycznych, pomimo że biologia procesu jest taka sama jak w metodzie osadu czynnego. Należy tu wymienić przede wszystkim:

1. Stężenie osadu czynnego w komorze napowietrzania może być wielokrotnie wyższe, gdyż membrana w odróżnieniu od osadników wtórnych działa skutecznie w tych warunkach.
2. Oprócz biomasy membrana zatrzymuje również niektóre nie zaadsorbowane zanieczyszczenia, które w oczyszczalniach konwencjonalnych pojawiają się w odpływie.
3. Dzięki zatrzymywaniu zanieczyszczeń przez membranę otrzymuje się odpływ o stabilnej jakości, pomimo wahań w składzie i stężeniu doprowadzanych ścieków, co nie jest możliwe w metodzie klasycznej osadu czynnego.
4. Zatrzymywanie zanieczyszczeń przez membranę wydłuża ich czas kontaktu z osadem czynnym, podczas gdy czas zatrzymania ścieków w układzie nie ulega zmianie. Powstają wtedy warunki do rozkładu związków refrakcyjnych, dzięki adaptacji mikroorganizmów. W oczyszczalniach konwencjonalnych czas kontaktu i czas zatrzymania są sobie równe i substancje refrakcyjne nie ulegają metabolizacji, przechodząc do odpływu.
5. Zatrzymanie całej biomasy przez membranę umożliwia rozwój wolno rozmnażających się bakterii, które w układach klasycznych ulegają wymywaniu.

6. Przeróbka osadów w układach biomembranowych jest prostsza, ponieważ nie powstają osady wstępne, a otrzymane ilości osadu nadmiernego są niewielkie.

7. Dzięki dużemu stężeniu biomasy i zastąpieniu osadników wtórnych ultrafiltracją, stosowanie osadników wstępnych w układach biomembranowych stało się zbędne.

8. Dzięki małym wymiarom poszczególnych elementów i małej ich ilości układy biomembranowe są bardzo zwarte. Istnieje również możliwość znacznej automatyzacji tych układów, a tym samym uproszczenia obsługi.

9. Oczyszczane ścieki z układów biomembranowych są całkowicie pozbawione zawiesiny, a redukcja ChZT przekracza na ogół 99%, co nie zawsze osiąga się w oczyszczalniach pracujących metodą osadu czynnego.

Przykładowe zestawienie efektów oczyszczania dla obu układów zawarte jest w tab. 3 (11,46,50).

Tabela 3

Orientacyjna efektywność oczyszczania ścieków w układach konwencjonalnych i biomembranowych

Sposób oczyszczania	Efektywność usuwania zanieczyszczeń (%)				
	zawiesiny	BZT ₅	ChZT	PO ₄	N
1	2	3	4	5	6
konwencjonalne oczyszczalnie dwu- i trzystopniowe					
1. Oczyszczanie mechaniczno-biologiczne.	90	90	60	30	20
2. Oczyszczanie mechaniczno-biologiczne z równoczesnym usuwaniem fosforu.	80-90	60-90	40	80	10
3. Oczyszczanie mechaniczno-biologiczne i chemiczne.	96	96	60	90	20
4. Oczyszczanie mechaniczno-biologiczne i chemiczne z denitryfikacją.	96	96	70	90	80
układy biomembranowe					
1. Oczyszczanie biologiczne (nityfikacja-denitryfikacja) ze strącaniem fosforanów.	100,	99,96	90,9	99,6	95,6
2. Oczyszczanie biologiczne (nityfikacja-denitryfikacja) ze strącaniem fosforanów oraz koagulacją.	100	99,97	98,1	99,6	99,7
3. Oczyszczanie biologiczne (nityfikacja-denitryfikacja) ze strącaniem fosforanów oraz adsorpcja na złożu aktywnym.	100	99,98	99,8	>99,8	>99,9

Omówiona metoda została opatentowana już w 1969 r., a pomimo to na świecie istnieje bardzo niewiele oczyszczalni biomembranowych. Pracujące oczyszczalnie łączą proces ultrafiltracji przeważnie z procesami anaerobowymi i wykorzystywane są do oczyszczania ścieków o wysokich stężeniach zanieczyszczeń. Prowadzone są również badania laboratoryjne nad wykorzystaniem i usprawnieniem systemów biomembranowych.

W naszym kraju nie prowadzono dotychczas badań ani laboratoryjnych, ani na skalę półtechniczną. Brak jest również oczyszczalni pracujących w oparciu o instalacje biomembranowe. Z tych powodów oraz ze względu na brak producentów tego typu instalacji, podanie analizy kosztów w warunkach krajowych jest niemożliwe.

W naszym Instytucie przeprowadzono wstępne badania (na skalę laboratoryjną) nad oczyszczaniem ścieków w układzie biomembranowym. Były to pierwsze w Polsce badania dotyczące tego procesu. Otrzymane wyniki potwierdzają uzyskane dane literaturowe co do efektów oczyszczania. Stwierdzono równocześnie, że mamy w tym przypadku do czynienia z nowym jakościowo procesem oczyszczania biologicznego. Wyniki przeprowadzonych prac będą celem dalszych publikacji przygotowywanych do druku.

Według naszego stanowiska układy biomembranowe ze względu na ich zalety będą mogły znaleźć zastosowanie do oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych bezpośrednio u źródeł ich powstawania. Zastosowanie tych systemów do oczyszczania, np. ścieków komunalnych wydaje się mało prawdopodobne ze względu na bardzo wysokie koszty pompowania.

Literatura

1. Cheryan M., (1986), Ultrafiltration Handbook, Technomic Publ. Co., Lancaster.
2. Drioli E., (1984), Estrado da L'italina Agricola, 121, 71.
3. Michaels A. S., Matson S., (1985), Desalination, 53, 231.
4. O'Sullivan T. J., Epstein A. C., Korchin S. R., Beaton N. C., (1984), Chem. Eng. Prog., 80, 1, 84.
5. Flinn J. E., (1970), Membrane Science and Technology, Plenum Press, New York.
6. Noworyta A., (1988), Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej, 46, 245.
7. Rucka M., Zuk J. S., Winnicki T., (1987), Postępy Biochemii, 33, 93.
8. Winnicki T., Mika A., (1986), Membrane Phenomena and Processes, Lectures of First International School on „Artificial Membranes” in Poland, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
9. Bodzek M., Kominek O., (1983), Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 57, 248.
10. Jonsson A., Tragrdh G., (1990), Desalination, 77, 135.
11. Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Płoszański M., (1983), Oczyszczanie ścieków. Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne, Arkady, Warszawa.
12. Heidrich Z., Tabernacki J., Sikorski M., (1984), Wiejskie oczyszczalnie ścieków, Arkady, Warszawa.
13. Zdybiewska M., (1968), Postępy Mikrobiologii, 7, 161.
14. Boudon F., Faivre M., Paillard H., (1988), La Technique Moderne, 80, 11–12, 46.
15. Suwa Y., Yamagisiki T., Urushigawa Y., Hirai M., (1976), Desalination, 18, 15.
16. Stangerberg M., (1972), Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 46, 243.
17. Kufel I., Brynda C., (1990), Materiały Ogólnopolskiego Sympozjum „Biotechnologia środowiskowa”, Rudy Raciborskie, 43.
18. Madsen R. F., (1987), Desalination, 67, 381.
19. Bodzek M., Kominek O., Zieliński J., (1981), Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej, Wodociągi i Kanalizacja, 13, 7.
20. Michaels A. S., (1980), Desalination, 35, 329.
21. Tragardh G., (June 2–4, 1988), Use of membrane technology in biotechnology, Paper presented at Summer School on Engineering Aspects of Membrane Processes, Denmark.
22. Winnicki T., Mika A., (June 6–12, 1988), Advances in membrane phenomena and processes. Lecture Text–Book of the ESMST Summer School held in Gdańsk–Sobieszewo, Wrocław Technical University Press, Wrocław 1989.
23. Porter M. C., (1973), AIChE Symp. Ser., 129, 100.
24. Bodzek M., Kominek O., (1979), Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 53, 113.
25. Bodzek M., (1985), Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Ser. Inżynieria Środowiska, 27, Gliwice.
26. Arika M., Kobayahi H., Kihara H., (1977), Desalination, 23, 77.
27. Bodzek M., Kominek O., (1982), Raport z pracy NB–33/RI–2/79 wykonanej na zlecenie Wojewódzkiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Katowicach, Gliwice.
28. Lacey R. E., Loeb S., (1972), Industrial Processing with Membranes, Wiley Interscience, New York.
29. Patent USA: 3472785, (1969).
30. Sachs S. B., Zisner E., (1977), Desalination, 20, 203.
31. Patent japoński: 160198, (1987).

32. Patent japoński: 256197, (1988).
33. Patent japoński: 266104, (1987).
34. Patent japoński: 197197, (1988).
35. Patent japoński: 221893, (1988).
36. Patent japoński: 242397, (1988).
37. Bodzek M., Bohdziewicz J., Membrany w biotechnologii, Monografie Biochemiczne (w druku).
38. Channabasappa K. C., (1976), Desalination, 18, 15.
39. Olsen O. J., Haagensen U. H., (1983), Desalination, 47, 257.
40. Patent japoński: 214398, (1988).
41. Krauth K., Staab K. F., (1988), Desalination, 68, 179, York 1970.
42. Haris L. R., Schatzberg P., Bhattacharyya D., Jackson D. F., (1978), Water and Sewage Works, 128, 8, 62.
43. Patent japoński: 214177, (1988).
44. Patent japoński: 128177, (1987).
45. Patent japoński: 185493, (1988).
46. Patent japoński: 200899, (1988).
47. Patent japoński: 221900, (1988).
48. Patent japoński: 264191, (1988).
49. Bagniuk V., Kowalenko A. I., (1988), *Chimija i Technologie Wody*, 8, 4, 73.
50. Patent japoński: 221898, (1988).
51. Patent japoński: 256180, (1988).
52. Patent japoński: 302996, (1988).
53. Ihone G., Ogasawara H., Yanagi C., Murayama Y., (1981), Desalination, 39, 423.
54. Tanaka Y., (1987), *Yosui to Haisui*, 29, 940.
55. Patent japoński: 104609, (1988).
56. Kayawake E., Tohya S., Rukudai M., Shimizu Y., Honda S., Tanaka R., Eguchi K., (1988), *Hakko kogaku Kaishi*, 66, 453.
57. Patent RFN: 3709174, (1988).

Biomembrane organic wastewater treatment

Summary

According to the data to be found in literature, the characteristic of the integrated systems of ultrafiltration and biological method of organic wastewater treatment has been presented (biomembrane systems). In biomembrane systems the biological reactor is blocked with an ultrafiltration module, which replaces the secondary settling tank and the flow stream from the aeration tank is entirely directed through the membrane system. The ultrafiltration can be integrated with anaerobic fermentation process as well as with aerobic treatment process based on activated sludge.

Introduction of ultrafiltration to the biological method of wastewater treatment has begun a new process having many different properties than the classical biological wastewater treatment processes:

- the possibility of using higher activated sludge concentration in aeration tank,
- the constant quality of the effluent in spite of the fluctuation of wastewater composition and concentration,
- the longer contact time of the impurities with activated sludge which makes possible the removal of refractive substances,
- the complete removal of suspension and the removal of COD in above 99%.

In the modern biomembrane systems the nitrification-denitrification process as well as the precipitation and adsorption of the fosphates have been included.

Adres dla korespondencji:

Michał Bodzek, Instytut Inżynierii i Technologii Wody, Ścieków i Odpadów, Politechnika Śląska, ul. Kuczewskiego 2, 44-101 Gliwice.