

# Membranski bioreaktor za čiščenje nitratov iz podtalnice

**Matjaž Ravnjak<sup>1,2,3</sup>**

**Janez Vrtovšek<sup>3</sup>, Albin Pintar<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>RCE d.o.o., Razvojni Center Energija Velenje

<sup>2</sup>HTZ Velenje I.P., Velenje

<sup>3</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, Ljubljana

Emisije v vode in možnosti za zmanjševanje onesnaževanja voda | GZS Ljubljana, 19.6.2013



**HTZ**

Harmonija tehnologije in znanja.



**R C E**

Razvojni center energija d.o.o.  
razvojno raziskovalni center



Kemijski inštitut  
Ljubljana  
Slovenija

## HTZ Velenje, I.P., d.o.o.

- ❑ Največje invalidsko podjetje v državi
- ❑ Različna področja delovanja:
  - Rudarski program
  - Trženje rudarskih tehnologij (ERP)
  - Moderna delovna/zaščitna oblačila (Modeo)
  - Grafična dejavnost (Studio HTZ)
  - Sončne elektrarne (Sonelex)
  - Elektro-strojna oprema in inštalacije (E100)
  - Aquavallis - Filtracijski sistemi za pripravo pitne vode  
(filtracijski sistemi za gospodinjstva, vodni bari)
- ❑ Sodelovanje:
  - Kemijski inštitut
  - Komunalno podjetje Velenje
  - ZZV Celje
  - Razvojni center Energija (2011)



## RCE – Razvojni center energija d.o.o.

- Cilj - udejanjanje inovativnih idej, jih bogatiti z znanjem in izkušnjami ter razviti nove izdelke, storitve in energetske tehnologije za prodor podjetij na domači in predvsem tuji trg.
- Obdobje 2011 – 2014
- 15 družbenikov
- 17 razvojno raziskovalnih projektov na področju energetike in ekologije.
- Področja RR bodo usmerjena predvsem na izboljšanje izkoriščenosti obstoječih tehnologij, obnovljivih in alternativnih virov energije, učinkoviti rabi energije, učinkovito zmanjševanje emisij toplogrednih plinov in drugih onesnaževanj, projektiranje sodobnih energetskih sistemov, reševanje tehnoloških in okoljskih problemov povezanih z energetiko in inovativnih rešitev.
- Vrednost celotne operacije: 23 mio EUR.

## Namen raziskav

### LABORATORIJSKI ČISTILNA NAPRAVA



Kemijski inštitut  
Ljubljana  
Slovenija

- Preučiti možnost uporabe MBR za denitrifikacijo podtalnice.
- Uporaba dvostopenjske tehnologije membranskih bioreaktorjev s pritrjenimi mikroorganizmi (uporaba nosilnih materialov).
- Preučiti vpliv obratovalnih parametrov MBR in različnih nosilnih elementov na hitrost in učinkovitost denitrifikacije.
- Uporaba MBR za namene čiščenja odpadnih produktov iz procesa IEX.

### PILOTNA ČISTILNA NAPRAVA



Kemijski inštitut  
Ljubljana  
Slovenija

- Uporabiti znanje iz laboratorija za postavitev pilotne čistilne naprave, ki združuje IEX, MBR in UF.
- Tehnologija odstranjevanja nitratnih ionov iz podtalnice preko čiščenja odpadnih produktov iz IEX.



# Onesnaženost podtalnice

## Onesnaženost podtalnice z nitrati

- ❑ Točkovni viri
  - industrijske in komunalne odplake
- ❑ Difuzni viri, padavine in fiksacija iz atmosfere
  - Posledica intenzivnega gnojenja kmetijskih površin
  - Spiranje NOx iz ozračja (izpušni plini)

Izguba do 4 % vodnih virov letno (organsko-kemijsko onesnaženje, 0.5 %)

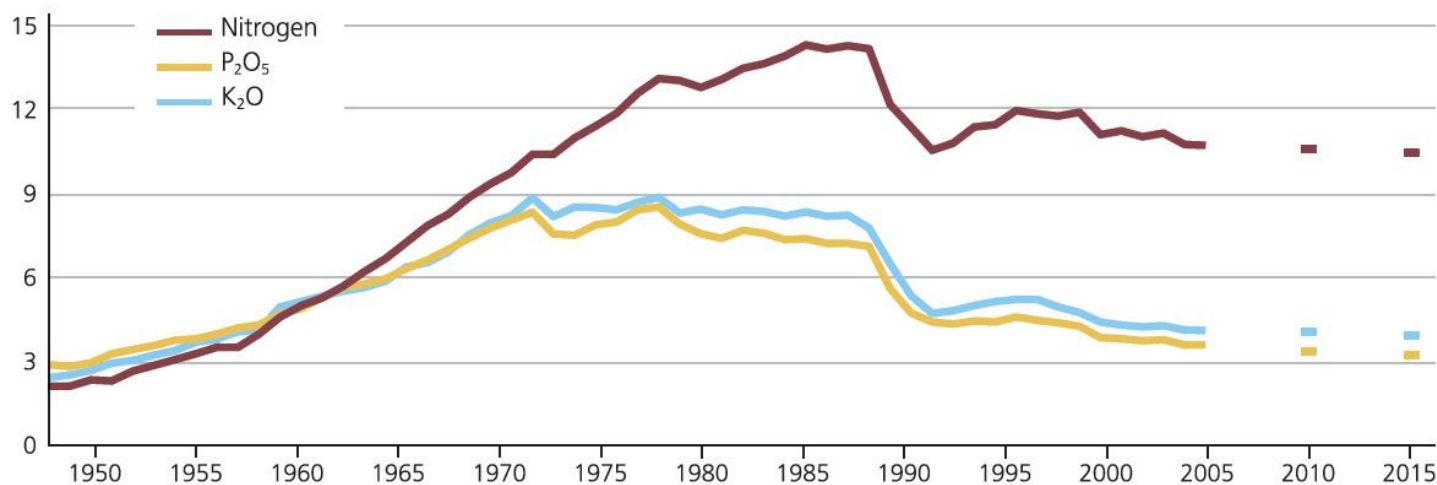
## Oblike dušika v vodnih ekosistemih

- Organski dušik (proteini, aminokisljine, sečnina, metilamini ...)
- Amonij
- Nitrit
- Nitrat

### Strupenost $\text{NO}_3^-$ in $\text{NO}_2^-$

- Redukcija nitrata v nitrit
- Pojav methemoglobinemije;  
moten prenos kisika po telesu ("blue-baby sindrom")
- Redukcija nitrata v nitrozamin v želodcu (želodčni rak)

# Poraba umetnih gnojil



## Povišane koncentracije NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

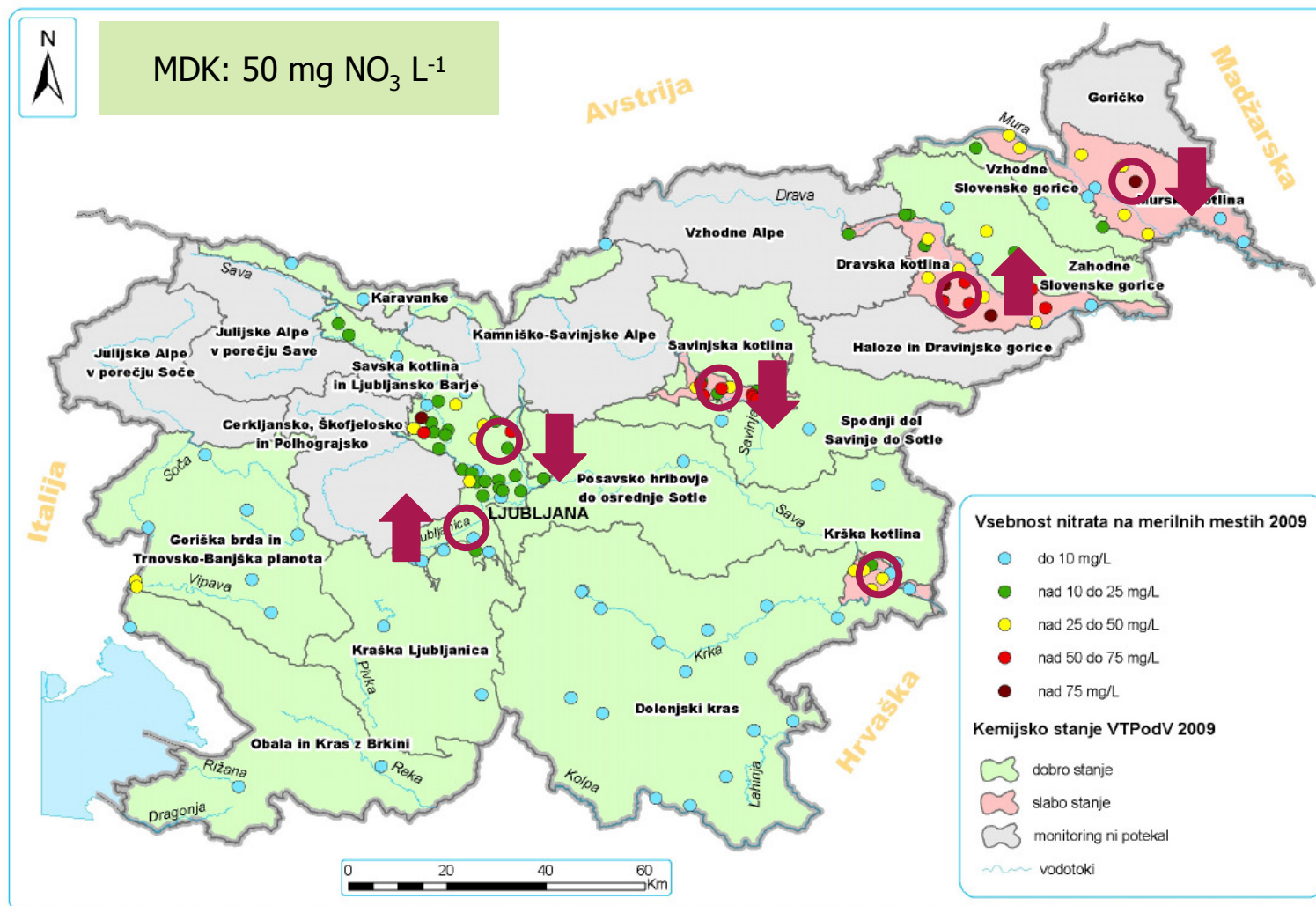
- Prekomerna uporaba gnojil v kmetijstvu
  - Kmetijstvo prispeva 50 % celotnega dušika
  - Dušik ključno hranilo za rast rastlin
- Spiranje nitratov relativno enostaven in hiter proces
  - Dobra topnost v vodi

## Poraba mineralnih gnojil

~ 1950 povečevanje porabe

~ 1990 zmanjševanje porabe kljub povečani proizvodnji hrane

# Vsebnost nitrata v podzemni vodi (2009)



# Odstranjevanje nitratov

## ☐ Abiotične oblike denitrifikacije

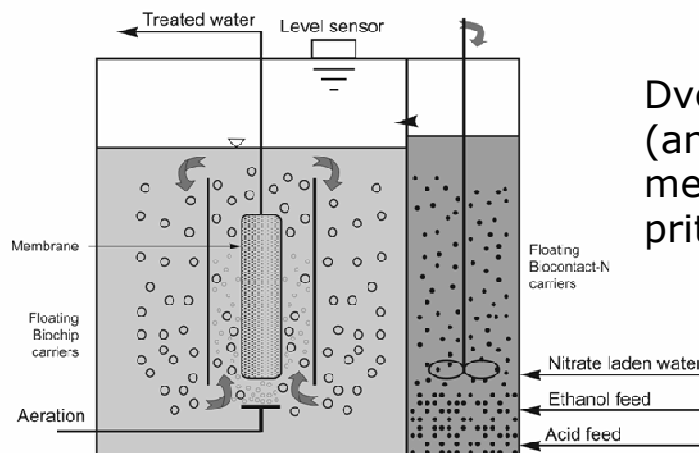
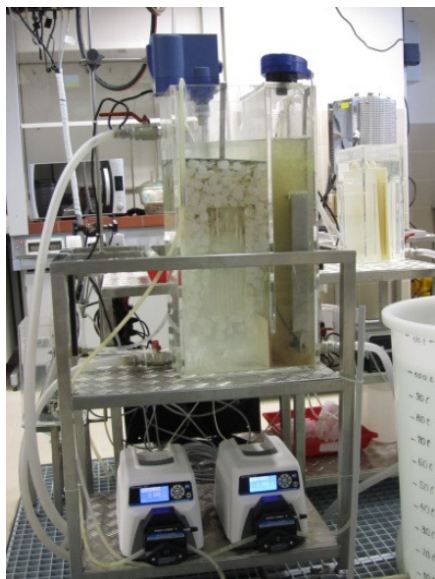
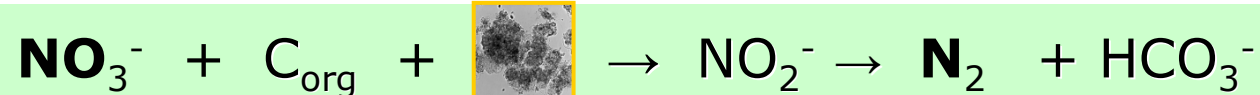
- Reverzna osmoza (RO)
- Ionska izmenjava (IE)
- Elektrodializa (ED)
- Katalitska redukcija

## ☐ Biološka denitrifikacija

- Poteka s pomočjo denitrifikacijskih bakterij
- Učinkovita glede na učinek odstranjevanja
- Ekonomsko ugodna
- Okoljevarstveno najbolj primeren način za odstranjevanje nitratov
- Možnost uporabe membranskih bioreaktorjev



# Biološka denitrifikacija

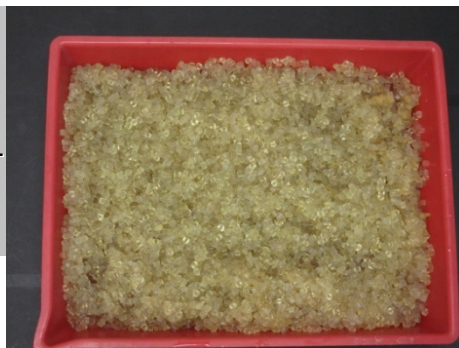
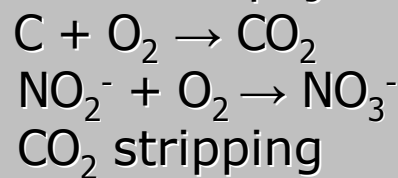


Dvostopenjski  
(anoksični/aerobni)  
membranski bioreaktor s  
pritrjeno biomaso (BMBR)

## Anoksična stopnja

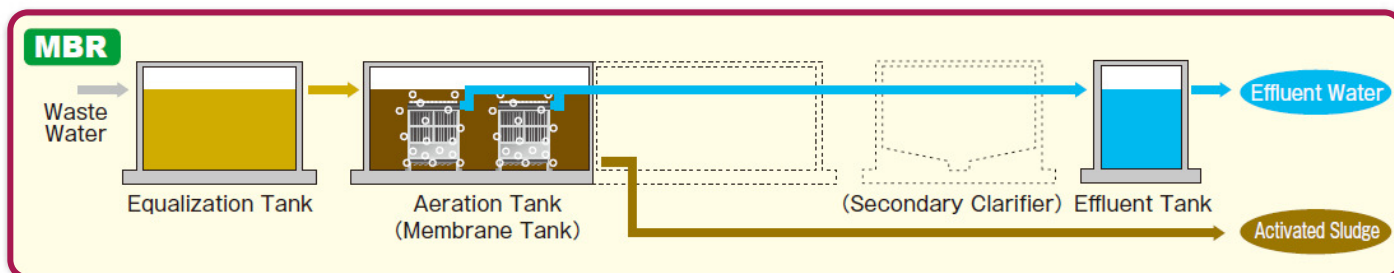
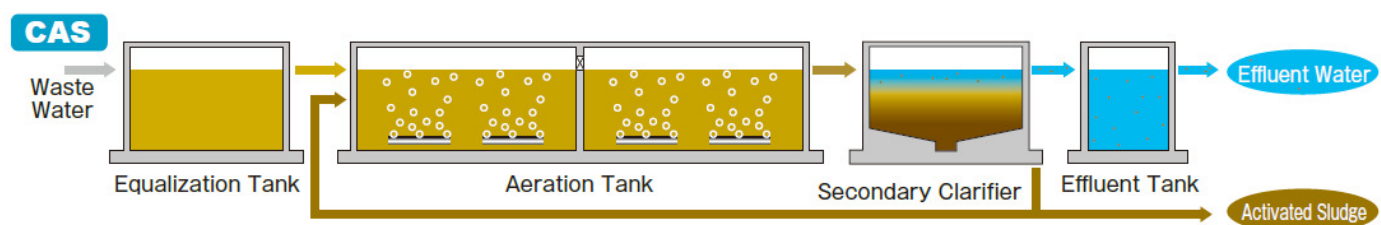


## Aerobna stopnja



# Membranski bioreaktorji

- ❑ Združujejo biološko obdelavo vode z membransko filtracijo v en sam proces.
- ❑ Naraščanje aplikacij v industrijskem merilu (čiščenje odpadnih vod).
- ❑ Tehnologija MBR najhitreje rastoča smer na področju tehnologij za čiščenje odpadnih in pitnih vod.
- ❑ Manj aplikacij na področju pitne vode.
- ❑ Pospešen razvoj membranskih materialov in modulov
  - Razmah membranske tehnologije
  - Vse večje zaupanje v tehnologijo
  - Cenejše membrane in moduli



# Membranski bioreaktorji

## PREDNOSTI

- Delovanje pri visokih koncentracijah suspendiranih delcev:
  - Zmanjševanje velikosti reaktorjev
  - Doseganje večjih kapacitet, možne večje obremenitve
  - Doseganje boljše učinkovitosti čiščenja
- Zadrževalni časi biomase so visoki, prirast biomase je nizek,
- Mikrobiološko kvalitetnejša voda na iztoku,
- Velikost mikrobnih flokul ni pomembna,
- Neodvisna kontrola zadrževalnih časov,
- V sistemu (skoraj) ne prihaja do akumulacije - proces poteka kontinuirno, pod stacionarnimi pogoji brez potrebnih regeneracijskih ciklov
- Ni potreben vnos kemijskih dodatkov (koagulant in flokulanti),
- Prihranek na račun prostora in gradbenih del.

# Membranski bioreaktorji

## SLABOSTI

- Večja poraba energije (vpihovanje zraka),
- Kompleksnejše obratovanje,
- Separacija na membrani zahteva dodatne operacijske protokole, povezane s čiščenjem membran (fouling, clogging),
- Večji stroški začetne investicije,
- Podvrženost penjenju (zaradi večje potrebe po prezračevanju),
- Večja občutljivost na šoke,
- Visoke koncentracije biomase v neposrednem stiku z membrano,



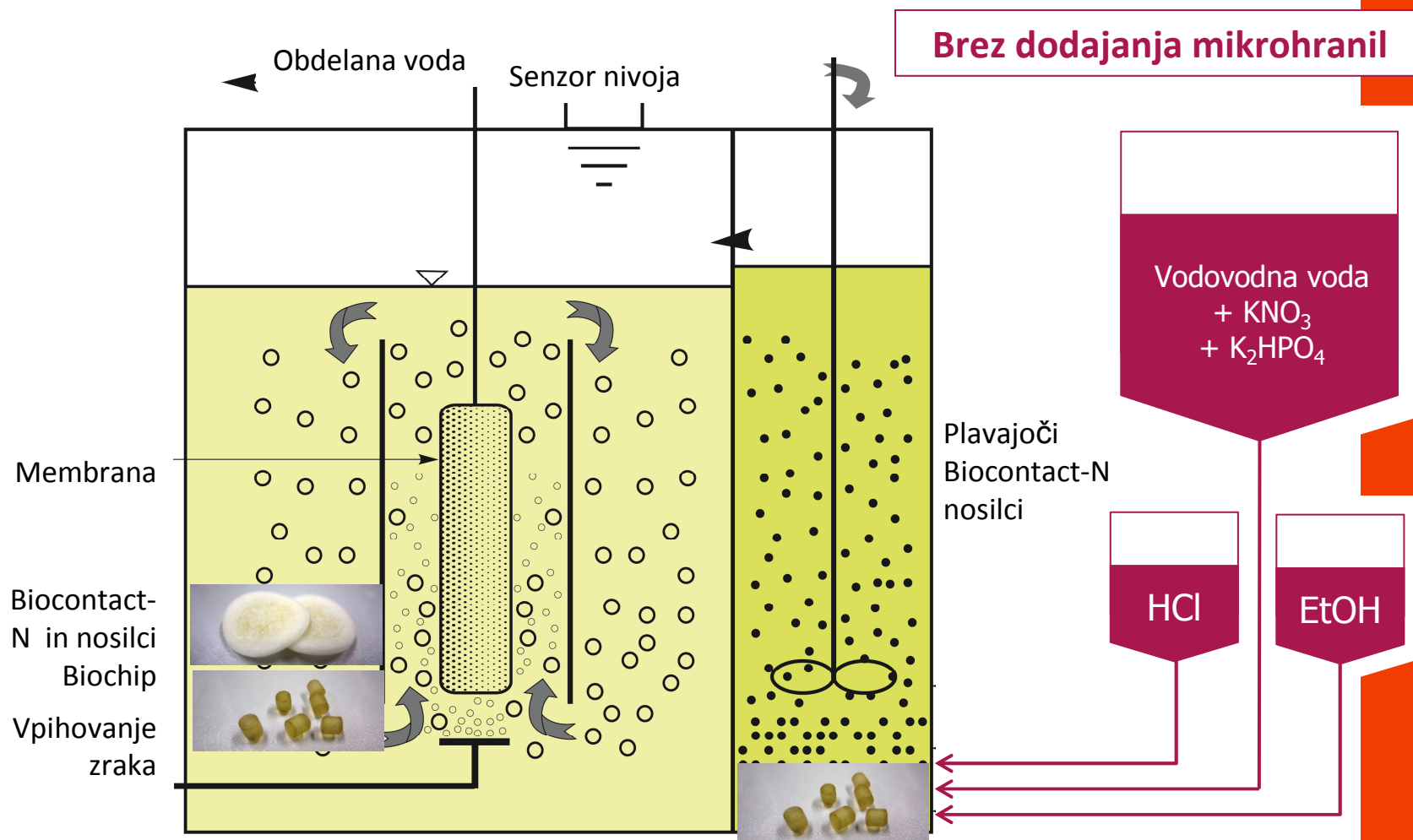
Višje koncentracije EPS (SMP, Soluble Microbial Products)



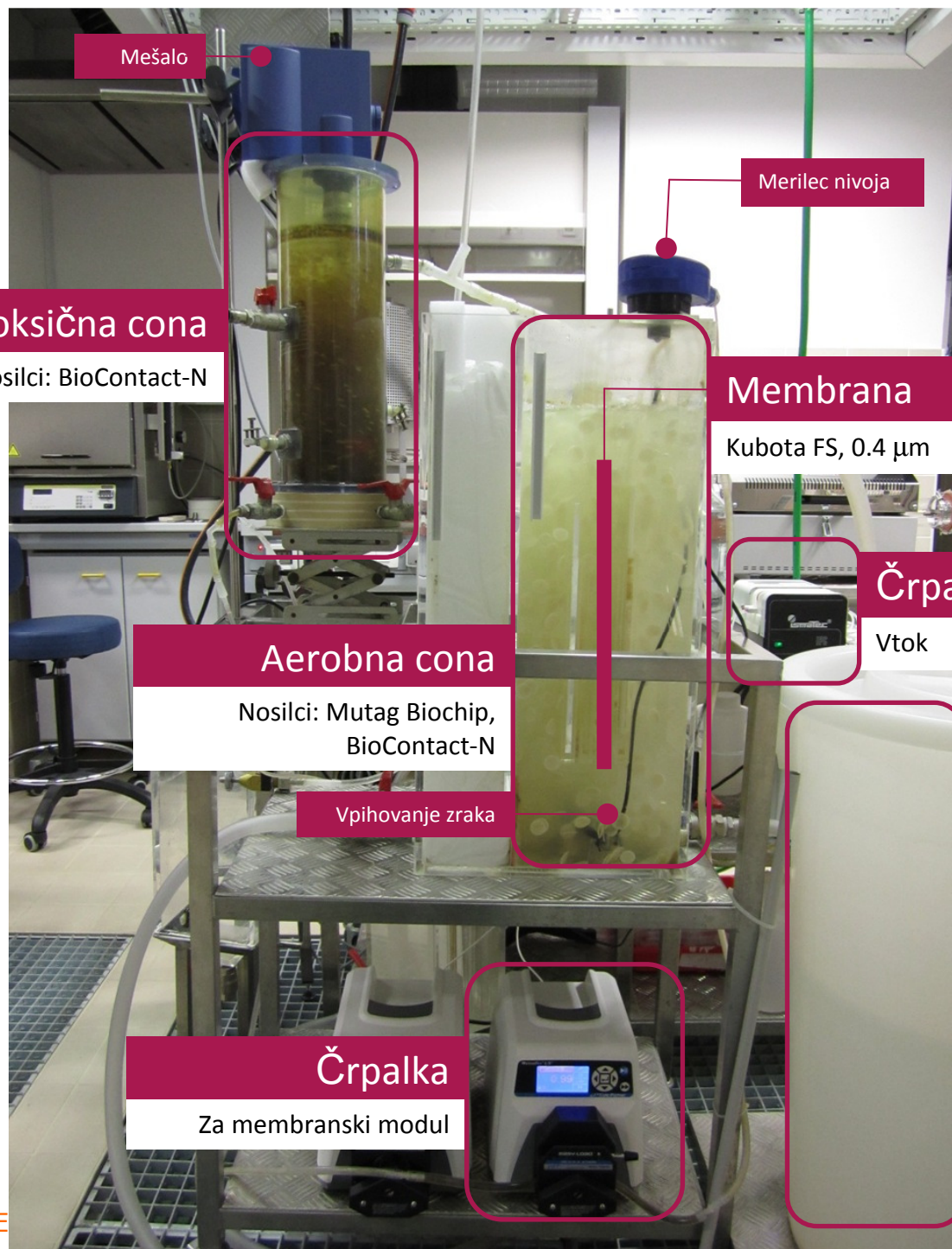
**Hibridni MBR z nosilci biomase**

Nižje konc. dispergirane biomase  $\Rightarrow$  Manj "foulinga"

# Shema MBR







Mešalo

Anoksična cona

Nosilci: BioContact-N

Merilec nivoja

Membrana

Kubota FS, 0.4 μm

Črpalka

Vtok

Aerobna cona

Nosilci: Mutag Biochip,  
BioContact-N

Vpihovanje zraka

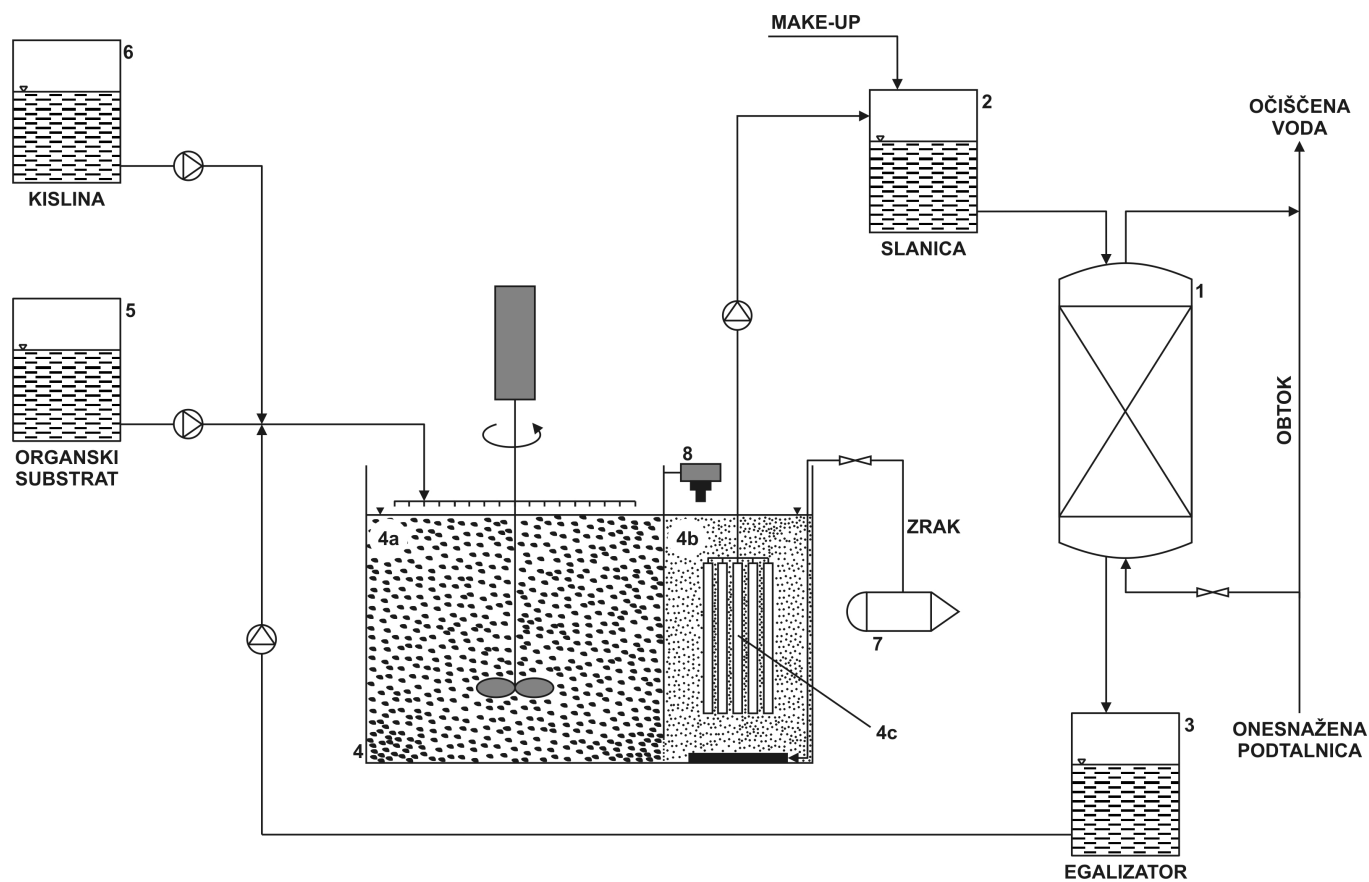
Rezervoar

Vtok

Črpalka

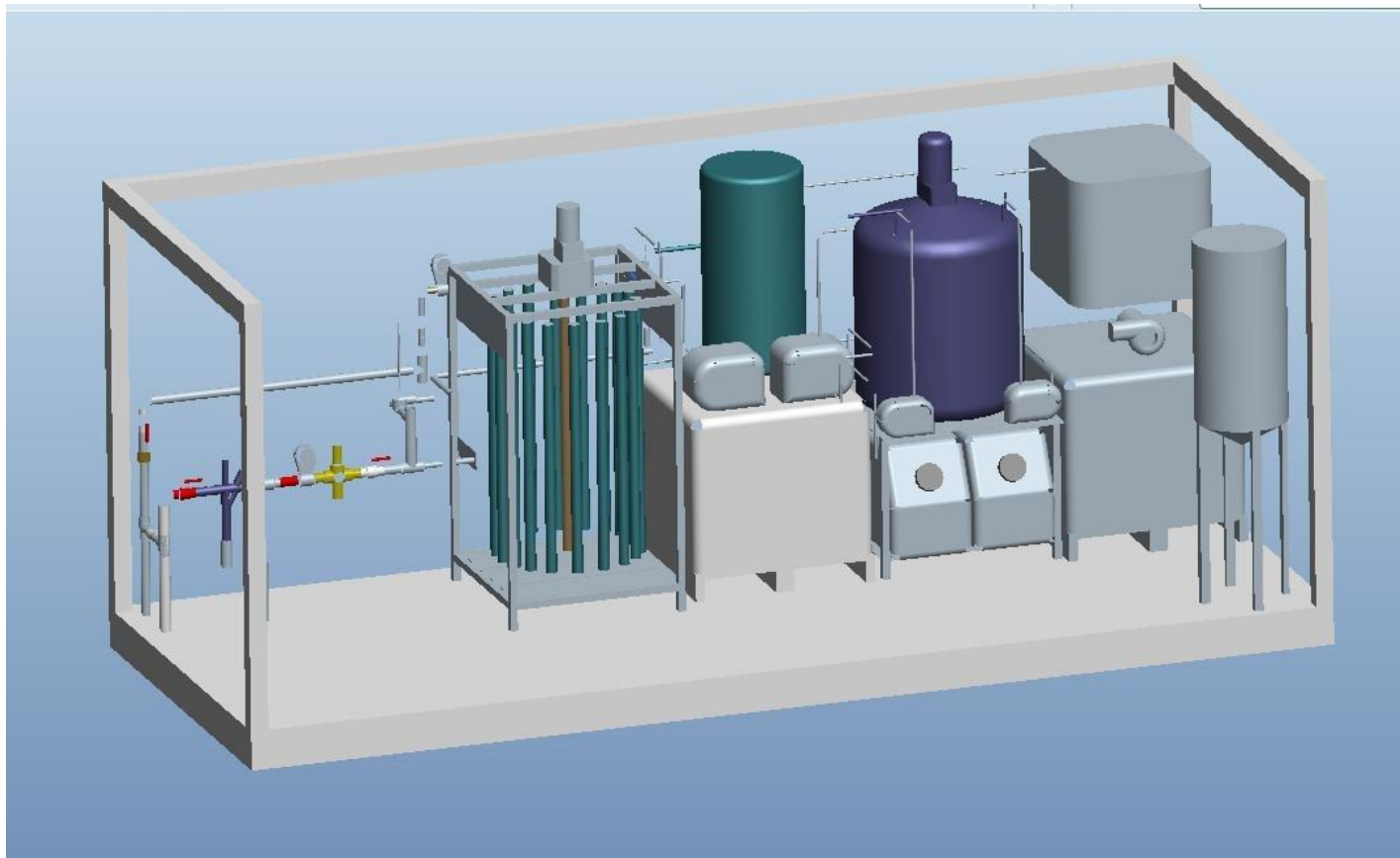
Za membranski modul

## Predlagana procesna shema pilotne naprave



Shematski prikaz integriranega procesa za odstranjevanje nitratnih ionov iz onesnažene podtalnice. Proces sestoji iz podprocesov ionske izmenjave (1) in biološke denitrifikacije, ki jo vodimo v dvostopenjskem membranskem bioreaktorju (4).

## Predlagana procesna shema



3D prikaz integriranega procesa za odstranjevanje nitratnih ionov iz onesnažene podtalnice. Proces sestoji iz podprocesov ionske izmenjave (1) in biološke denitrifikacije, ki jo vodimo v dvostopenjskem membranskem bioreaktorju (4).

# Materiali in metode

## MBR

$$V_{\text{tot}} = 35 \text{ L}$$

$$V_{\text{anox}} : V_{\text{aeor}} = 1:6$$

$$t_{z_{\text{anox}}} = 4 \text{ h}$$

### Anoksična cona

#### Vstopna voda

- $\text{NO}_3^-$ : 100 mg L<sup>-1</sup> (KNO<sub>3</sub>)
- C (etanol), C/N = 1.75
- P (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- HCl

#### Koncentracija biomase

- Na nosilcih: 10 – 20 g L<sup>-1</sup>

#### Nosilec biomase:

45 % polnitev

**DO:** < 0,3 mg L<sup>-1</sup>

**Mešalo:** 200 RPM

### Aerobna cona

#### Vpihovanje zraka

$$Q = 400 \text{ L h}^{-1}$$

#### Površina membrane

$$0,23 \text{ m}^2$$

#### Fluks permeata

$$Q = 4,35 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

#### Nosilec biomase

45 % polnitev

**DO:** 4,5 – 6,5 mg L<sup>-1</sup>

### Meritve

#### ▪ SC1000

On-line meritve NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pH, DO, ORP  
(Hach-Lange)

#### ▪ IC DX-120

(Dyonex)

#### ▪ TOC Torch

(Teledyne Tekmar)

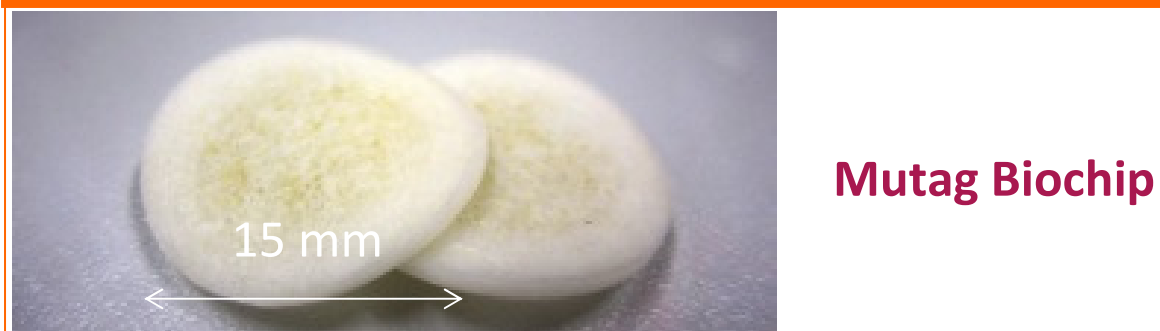
#### ▪ Titrator T50

(Mettler Toledo)

#### ▪ ATP HyLite

(Merck)

## Uporabljeni nosilci



**Kaldnes K1**

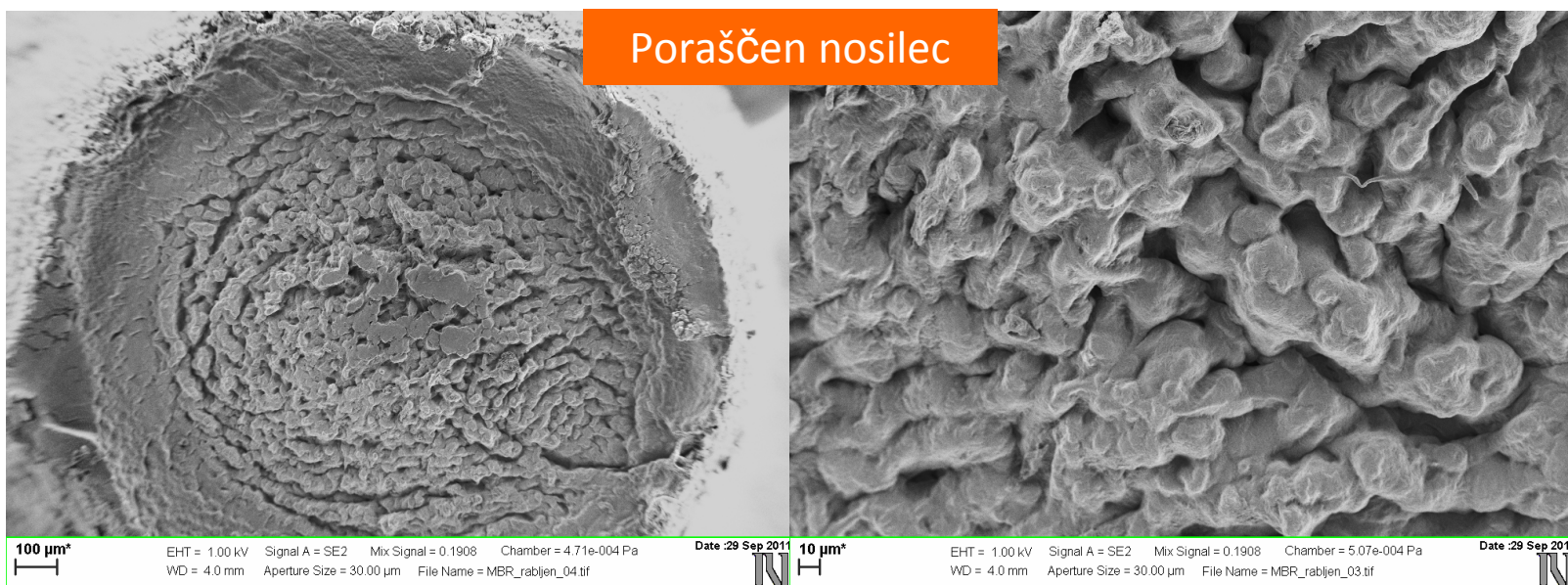


# Prerez nosilca BioContact-N

Svež nosilec

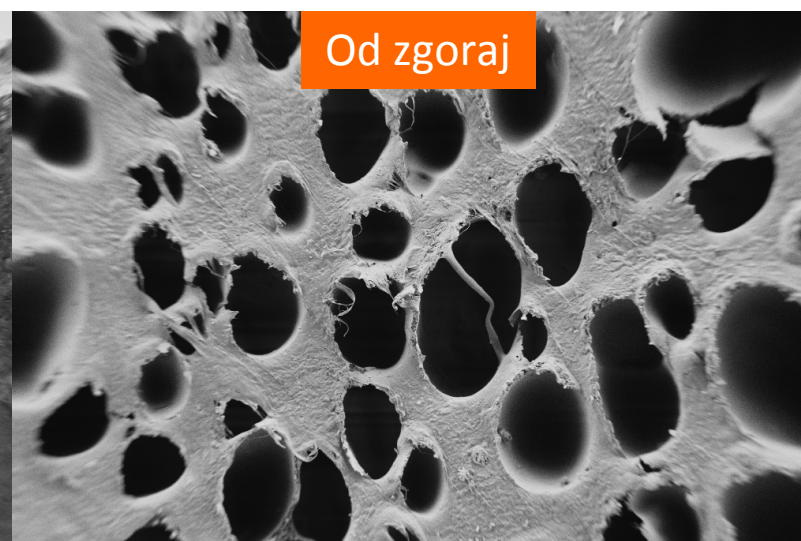
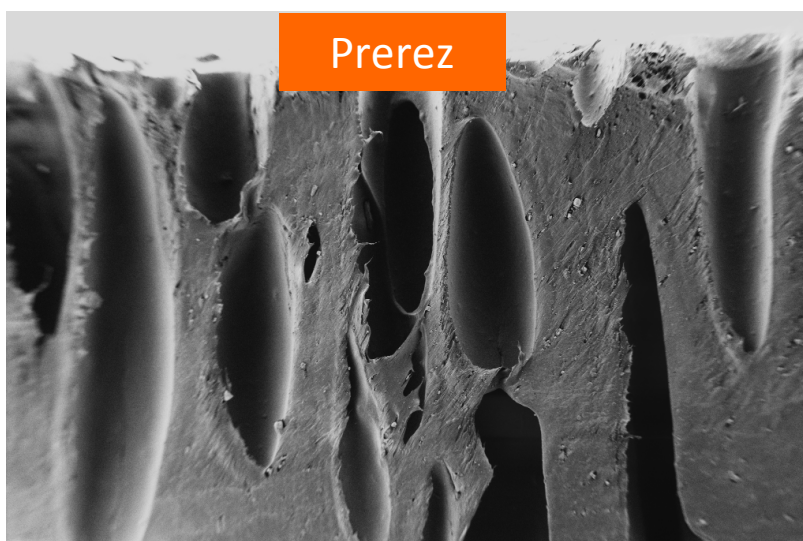
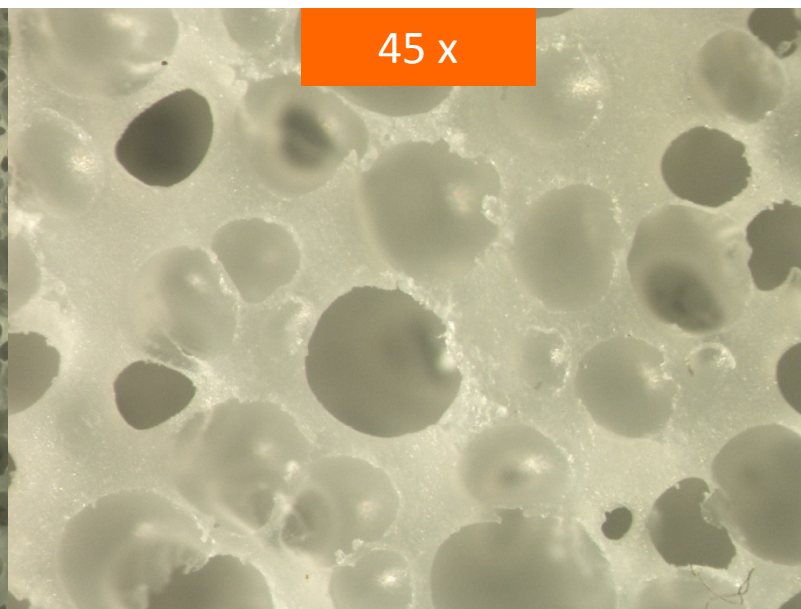
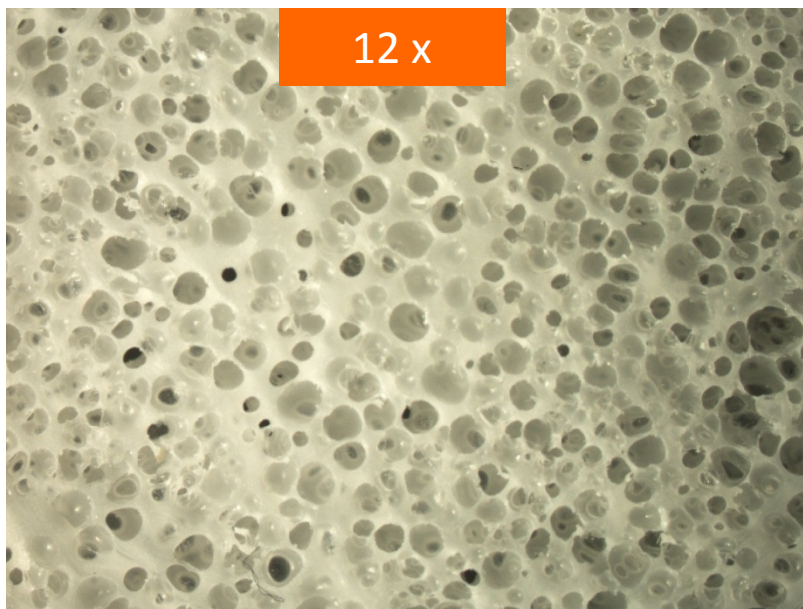


Poraščen nosilec





# Prerez nosilca Biochip

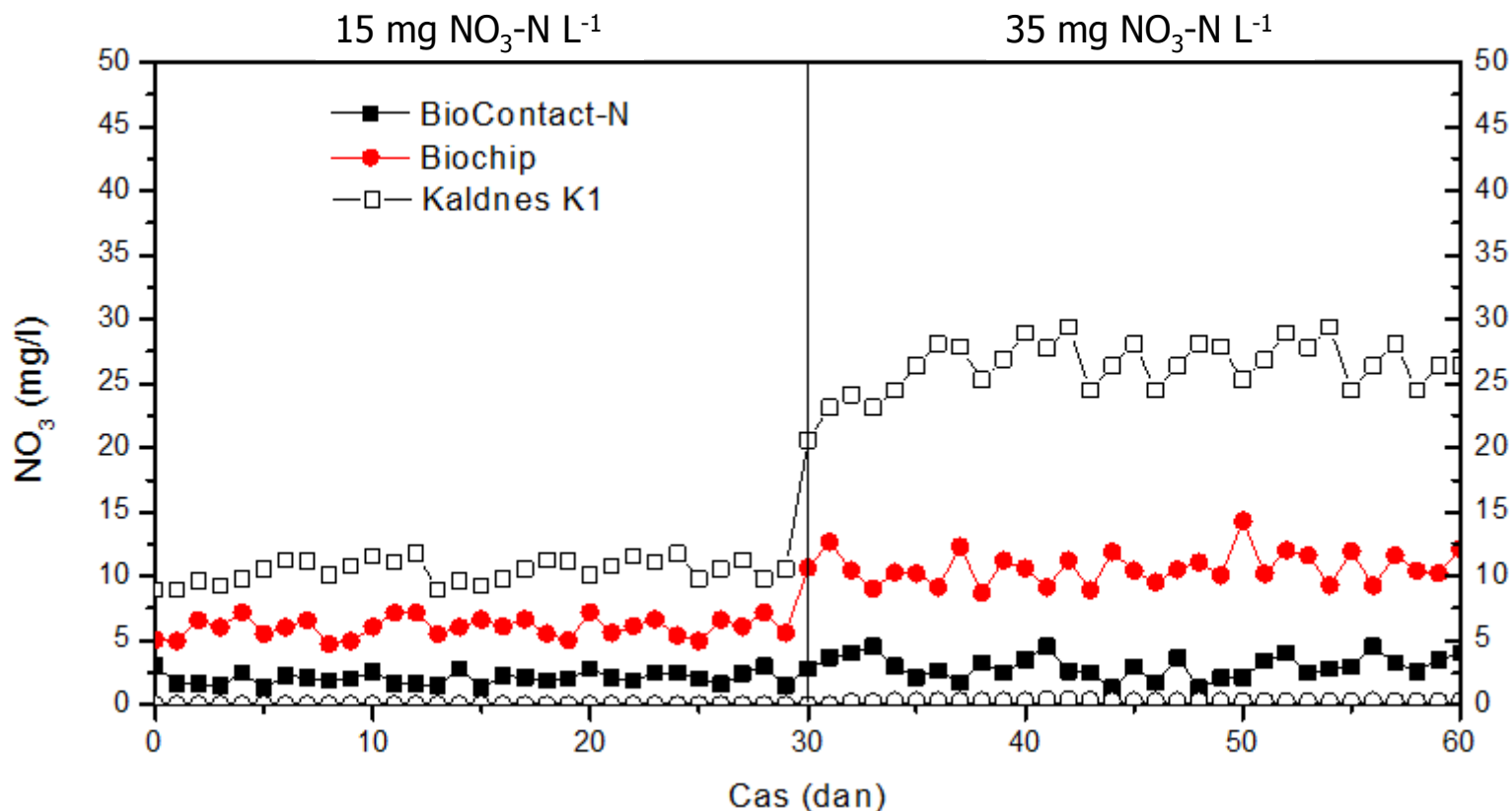


100  $\mu\text{m}^*$  EHT = 1.00 kV Signal A = SE2 Mix Signal = 0.1908 Chamber = 1.43e-003 Pa Date :11 Aug 2011  
WD = 6.1 mm Aperture Size = 30.00  $\mu\text{m}$  File Name = PE\_cips\_prerez\_01.tif

100  $\mu\text{m}^*$  EHT = 1.00 kV Signal A = SE2 Mix Signal = 0.1908 Chamber = 5.07e-004 Pa Date :11 Aug 2011  
WD = 5.5 mm Aperture Size = 30.00  $\mu\text{m}$  File Name = PE\_cips\_toris\_04.tif

## REZULTATI

### Odstranjevanje NO<sub>3</sub>

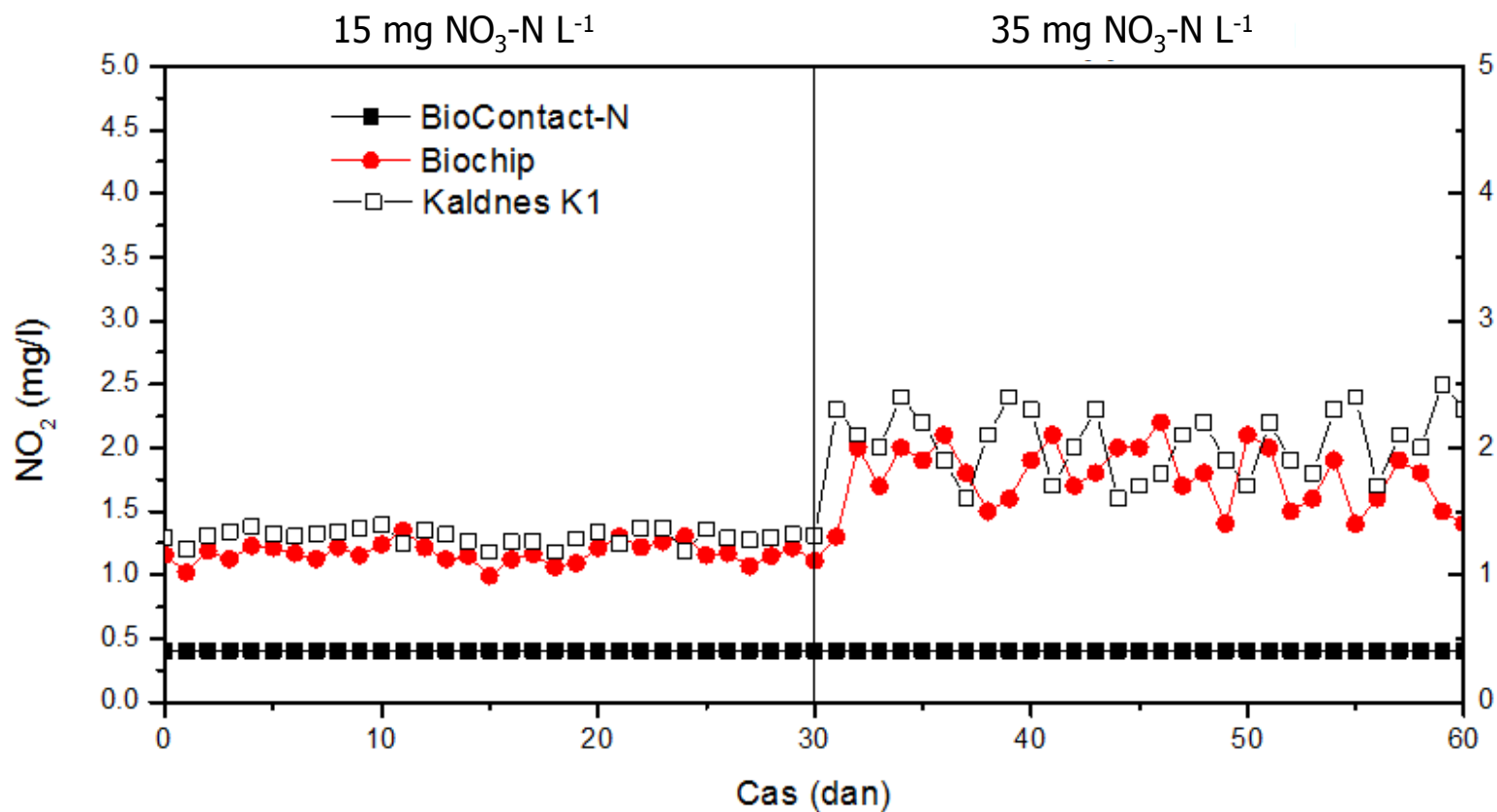


HRT = 6 h | C:N = 3 | Polnitev: 45 % | Ocenjena količina biomase: 1.5 – 2 g/L

Spremljanje ORP, pH, DO, TOC, NH<sub>4</sub>, T, alkaliteta, ATP ...

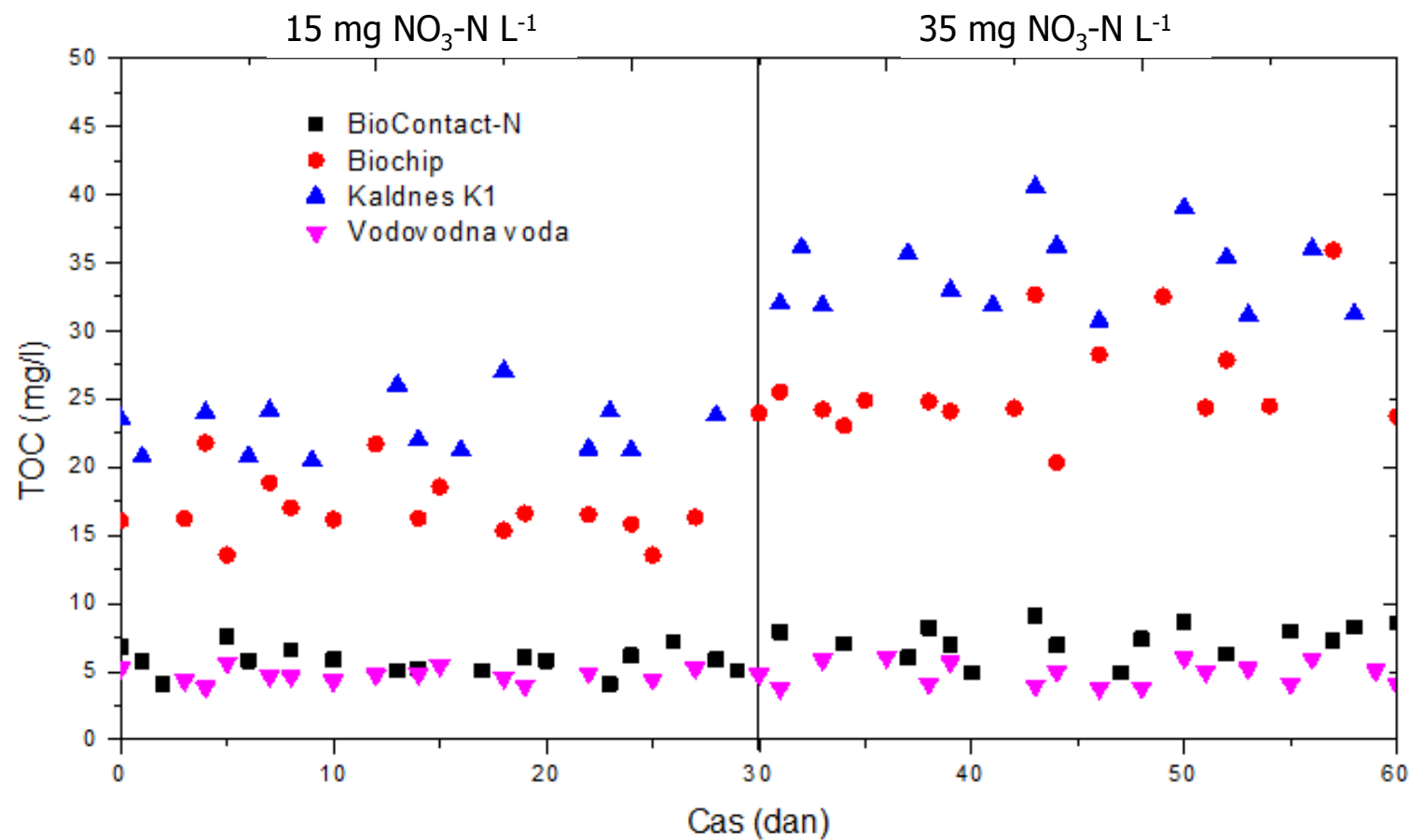
# REZULTATI

## Odstranjevanje NO<sub>2</sub>



## REZULTATI

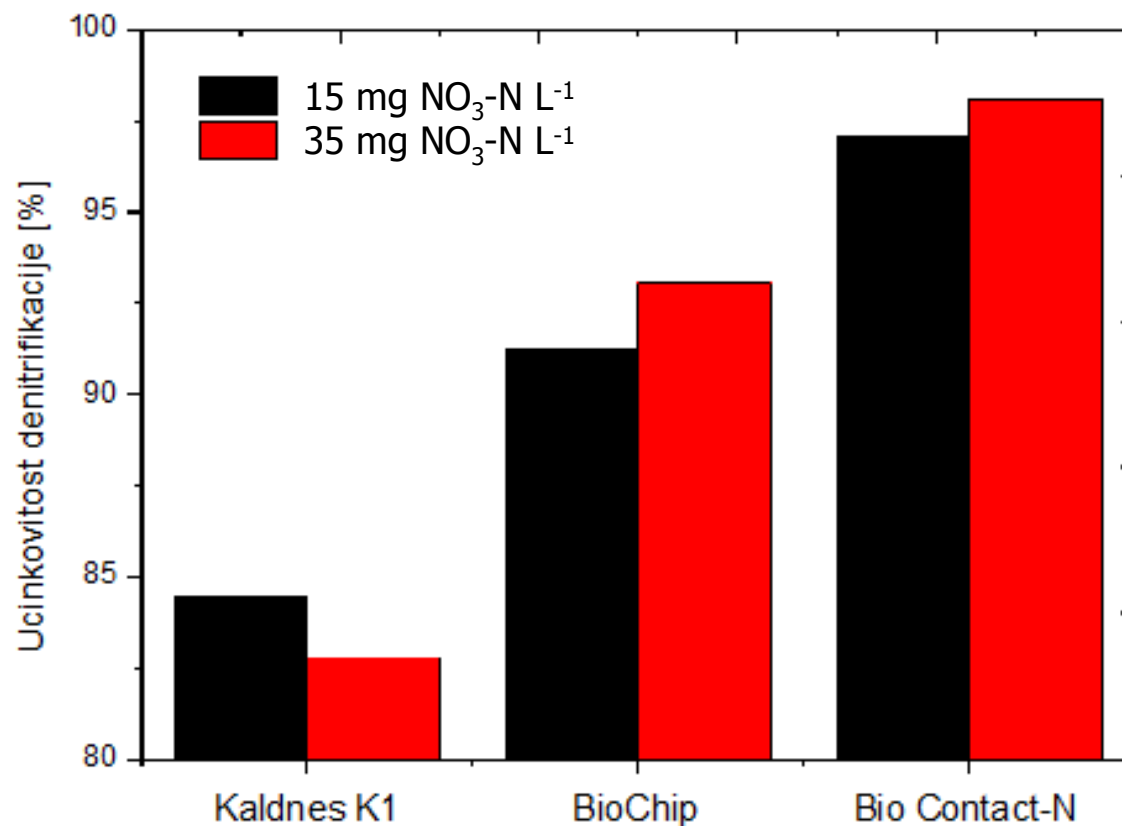
### Učinek odstranjevanja TOC v aerobni fazi





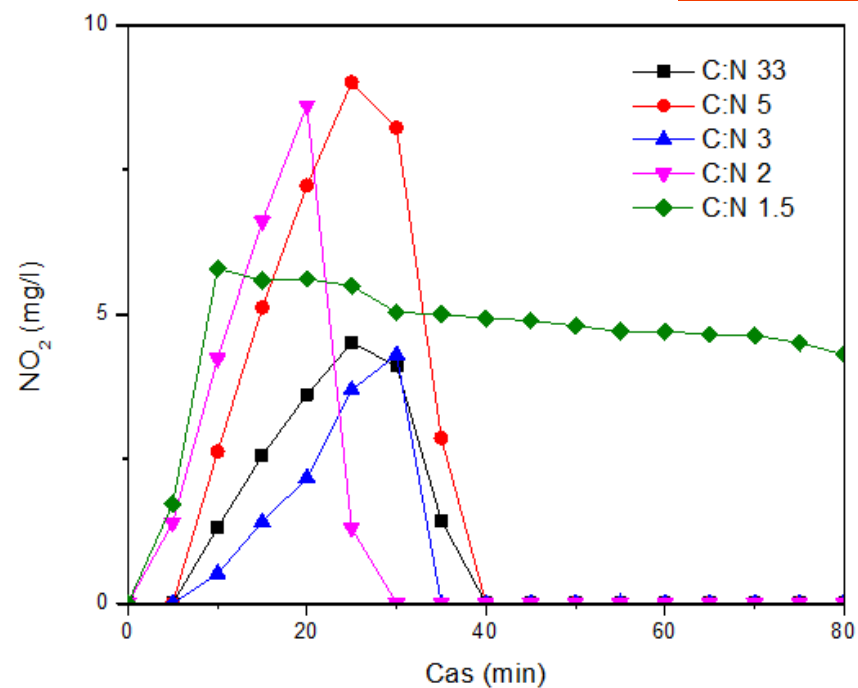
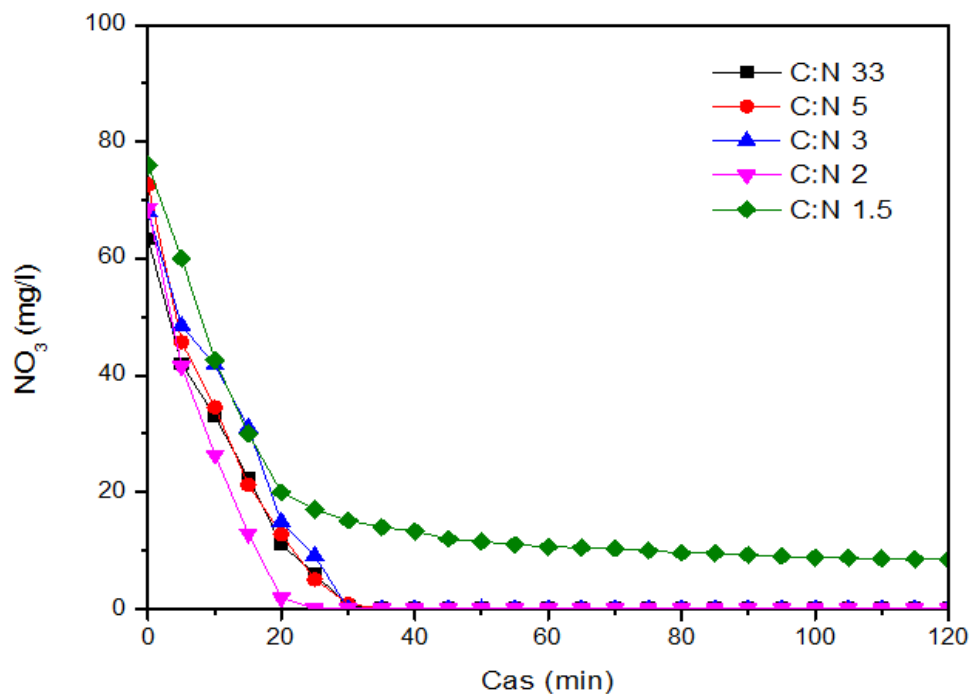
## REZULTATI

### Učinkovitost denitrifikacije ob uporabi različnih nosilnih materialov



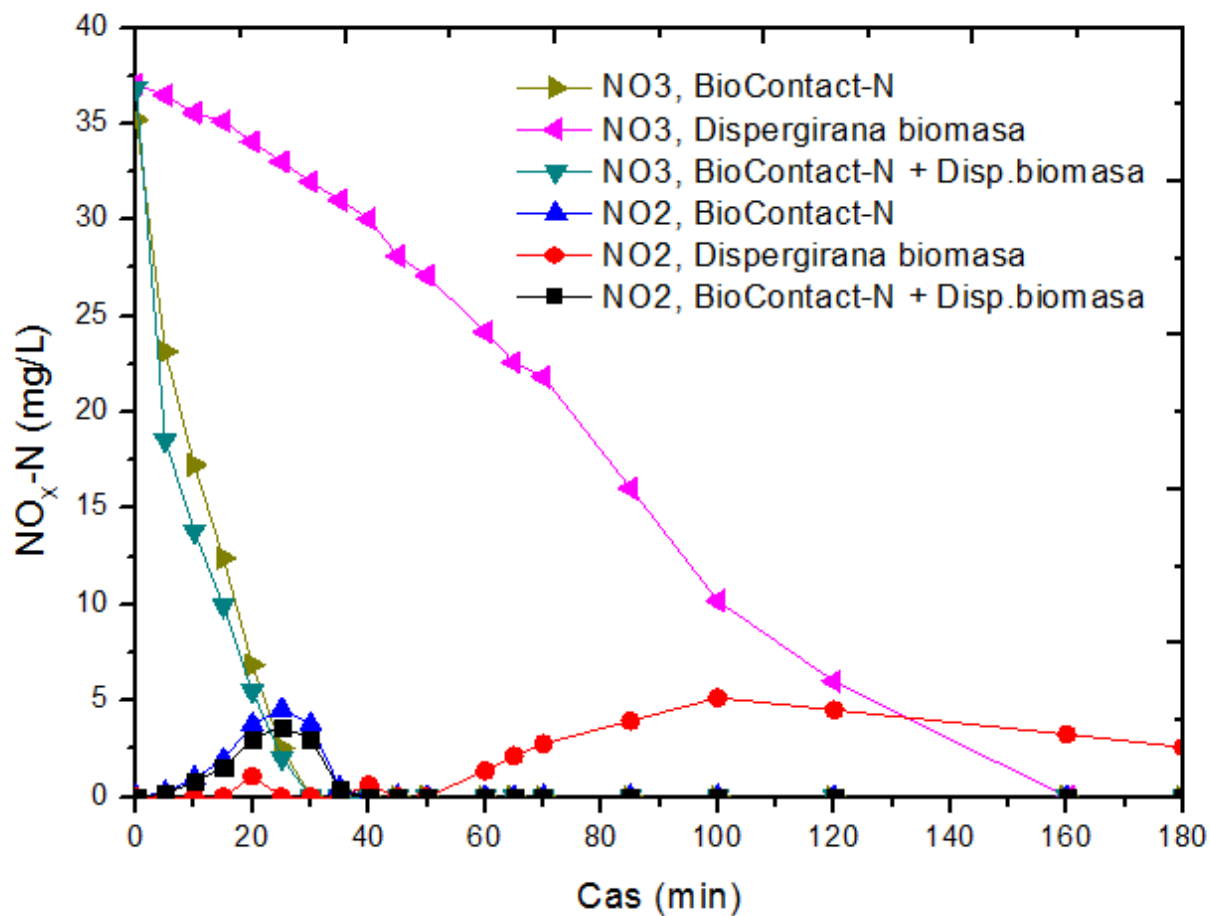
# REZULTATI

## Določitev ustreznega C:N razmerja



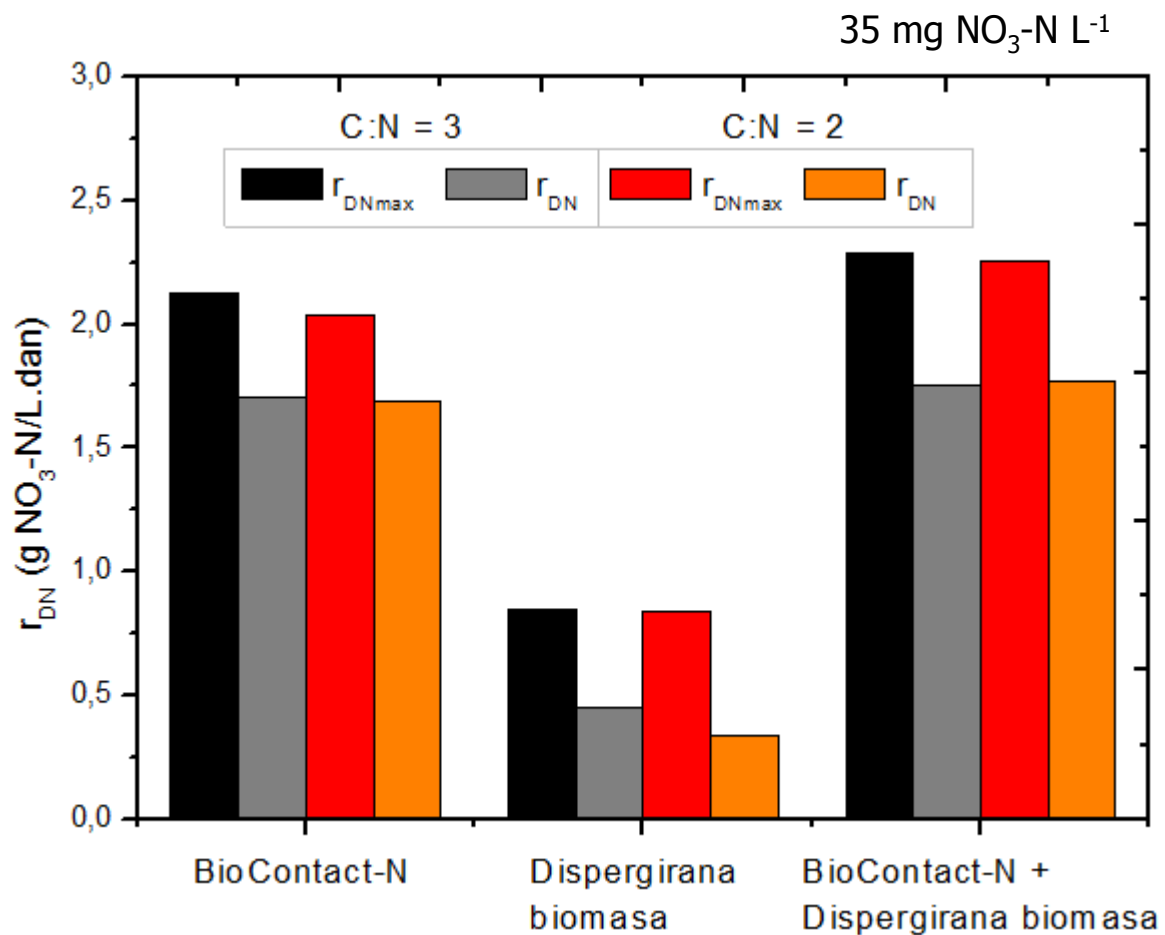
## REZULTATI

### Vpliv dispergirane biomase na hitrost denitrifikacije



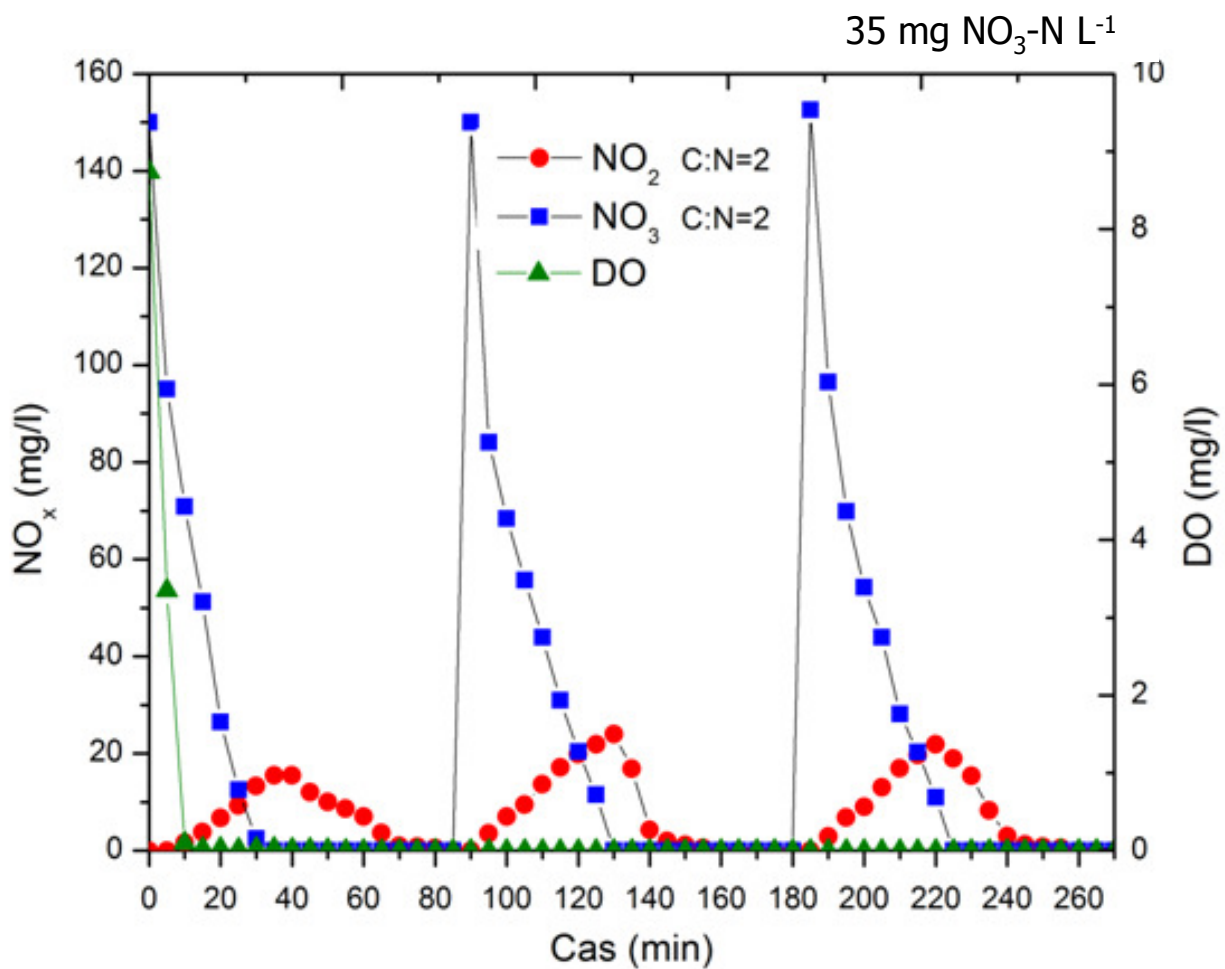
## REZULTATI

### Vpliv dispergirane biomase na hitrost denitrifikacije



# REZULTATI

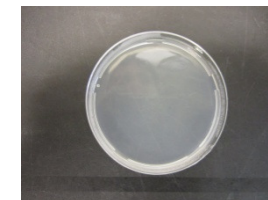
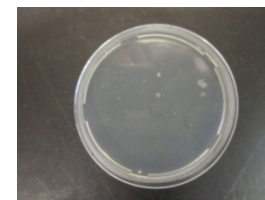
## Šaržno obratovanje reaktorskega sistema





# REZULTATI

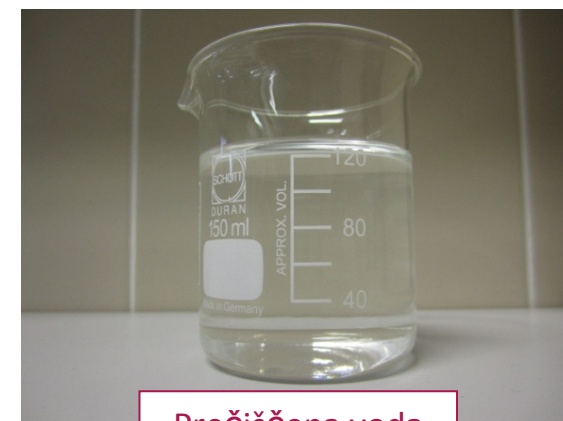
## Mikrobiološka kvaliteta vode



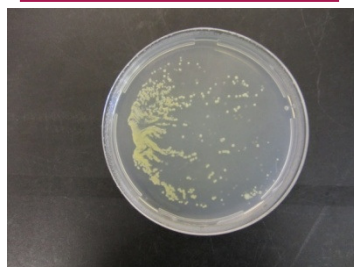
Anoksična cona



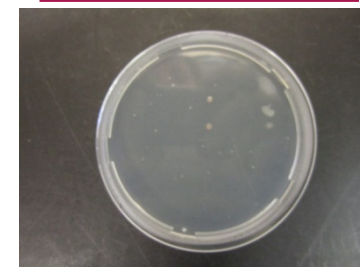
Aerobna cona



Prečiščena voda



$10^{-1}$  >200



$10^0$  29

## REZULTATI

- Z ustreznimi nosilnimi materiali je mogoče pri optimalnih obratovalnih pogojih zagotoviti učinkovito odstranjevanje nitratnega iona (>99 %) v širokem koncentracijskem področju (50 – 1500 mg/L NO<sub>3</sub>).
- Vrednosti NO<sub>2</sub><sup>-</sup> na iztoku na meji detekcije.
- Amonij v sistemu ne nastaja, na iztoku pod mejo detekcije.
- Kvaliteta izhodne vode primerljiva s kvaliteto vstopne vode.
- Voda na izstopu mikrobiološko ustrezna, pH vrednost primerna.
- Ustrezno znižane vrednosti TOC v aerobni coni.
- Dolgotrajno stabilno delovanje.

## ... v nadaljevanju

- Nadaljevanje raziskav usmerjeno v denitrifikacijo odpadne vode iz procesa ionske izmenjave pitne vode (visoke koncentracije  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ).
- Dobljeni laboratorijski rezultati primerni za nadaljevanje projekta v okviru RCE in izgradnje pilotne čistilne naprave.
  - Postavitev čistilne naprave na lokaciji v Šmartnem ob Paki (vodni vir s povišano vrednostjo  $\text{NO}_3$ ).
  - Trenutno poteka izgradnja pilotne naprave – jeseni predvidena postavitev na lokaciji.



# Hvala za pozornost

*"Membranski bioreaktor za čiščenje nitratov iz podtalnice"*

Emisije v vode in možnosti za zmanjševanje onesnaževanja voda | GZS Ljubljana, 19.6.2013



**HTZ**

Harmonija tehnologije in znanja.



**R C E**

Razvojni center energija d.o.o.  
razvojno raziskovalni center



Kemijski inštitut  
Ljubljana  
Slovenija