

## EPURAREA APELOR UZATE UTILIZÂND TEHNOLOGII MEMBRANARE

Iuliana ROGOVEANU (RADOSAVLEVICI), Dan Niculae ROBESCU

*Universitatea Politehnica București*

**Abstract: Wastewater sludge treatment using membrane technologies.** As a result of the continued increase in energy and water consumption (due to the exponential growth of the global population), a need to reuse wastewater emerged in areas such as the industry, agriculture, sewage etc. This generated the need for new technologies or improvement of the old ones to treat wastewater to certain standards. Thus, membrane technologies were developed and are being used at an increasing scale worldwide due to their high performance. The tubular membrane technology applied to a membrane bioreactor and tertiary treatment configurations for filtration are the solution to wastewater treatment at the levels necessary for its reuse in different areas of the industry or as drinking water; it demonstrates a series of benefits in wastewater treatment for reuse in comparison to conventional treatment procedures such as sand filtering or active sludge treatment and the treatment plant occupies a smaller space.

**Key words:** wastewater, treatment, recycling, separation membranes, membrane technologies.

### Introducere

Potrivit unui raport al ONU (The New York Times, 26 iulie 2005), mai mult de un miliard de oameni nu au acces la apă potabilă, apa poluată contribuie la moartea a 15 milioane de copii în fiecare an. UNESCO estimează că până în anul 2050, între două și șapte miliarde de oameni se vor confrunta cu lipsa apei. Mai mult, se estimează că disponibilul de apă potabilă pentru fiecare persoană va scădea în următoarele două decenii. De exemplu, conform unui recent studiu al Băncii Mondiale, trei din cinci acvifere în India se vor găsi în stare critică până în anul 2025 și, până în 2050, cererea va depăși toate disponibilitățile consumabile (Bloomberg News, 28 octombrie 2005). În orice stat în curs de dezvoltare se cunosc problemele legate de penuria de apă și energie, în special în zonele urbane, chiar și în țările lumii care nu se găsesc în regiunile afectate de secetă.

Având în vedere că tehnologiile de purificare a apei tind să devină mai eficiente și, în general, rentabile, este inevitabil ca recuperarea și reutilizarea efluentului să fie mult mai răspândită în viitor. Procesele de membrană joacă un rol esențial în recuperare și vom arăta mai multe scheme de reutilizare în industrie. Aplicarea lor în toate sectoarele industriale a crescut exponențial în ultimii douăzeci de ani și nu există semne ca această creștere să se atenueze.

Reutilizarea apelor uzate conservă furnizarea de apă dulce și aceasta prezintă clar avantaje în ceea ce privește protecția mediului. Mai pragmatic, re folosirea apelor uzate poate fi reglementată direct prin legislație, care poate constrânge deversarea apei poluate. Pentru reciclarea apei menajere, (reciclarea apei pentru consum de altă natură decât cel de uz casnic), cum ar fi în sistemele de irigare, percepția publică a problemei e poate mai mare decât barierele tehnice impuse. Regenerarea este procesul de recuperare și de tratare a apei pentru a o face disponibilă pentru reutilizare; reciclarea este o operație de recuperare și reutilizare (fie că este sau nu supusă unui tratament). Există o serie de scheme de reciclare a apelor uzate menajere și municipale, de la gospodăria cu o singură familie, până la clădiri mari, precum cele municipale, cele mai multe referindu-se la regenerarea apelor uzate industriale pentru irigații. În mod similar, există un număr de sisteme de regenerare a apelor uzate municipale prin care efluentul tratat este reutilizat pentru răcire, ce solicită apă de proces de o puritate mai mică. Este deja stabilit că, în practică, pentru procese industriale specifice, deși alte resurse sunt recuperate în plus față de apă (cum ar fi celuloza solidă în fabricarea hârtiei și pigmentii pentru vopsea în pictura electroforetică), cele mai multe procese industriale implică o serie de operațiuni individuale care dau naștere apelor uzate într-o gamă largă de compoziție.

Aceste fluxuri individuale de reziduuri sunt, în general, combinate pentru a da apelor uzate o compoziție variată, variația rezultantă în timp fiind imensă, reprezentând o semnificativă provocare pentru orice proces de tratament care-și propune să furnizeze apă de înaltă puritate. În al doilea rând, este bine cunoscut că procesele convenționale de epurare a apelor uzate au capacitatea

de a trata aceste ape industriale, atenuând, totuși, șocurile care apar în calitatea efluentului obținut datorită variațiilor care apar în calitatea și debitul influentului. Cu alte cuvinte, tratamentul apelor uzate municipale prin tehnologiile existente este adesea capabil să facă față tratării reziduurilor industriale, la un cost care este considerat rezonabil. Un furnizor de apă municipală este în măsură să ofere mare parte a apei de alimentare de calitate suficient de consistentă pentru a fi fiabilă în procese industriale. O reducere a consumului de apă în rețea și efluentul deversat au un impact negativ asupra veniturilor furnizorului de apă și canalizare, a companiei operatoare, care sunt adesea una și aceeași companie. Având în vedere aceste implicații, este prudent să se ia în considerare utilizarea apei industriale și deversarea de ape uzate ca un întreg.

### **Apa industrială**

Reprezintă aproximativ un sfert din consumul total de apă, și nu există aproape nicio industrie care să nu utilizeze volume mari de apă. Deși unele industrii utilizează apă din râuri și puțuri, o mare parte din apa folosită de către industrie este luată din aceeași sursă din care are loc aprovizionarea cu apă a populației și este, prin urmare, tratată la standarde de calitate potabilă. Acest lucru înseamnă că deși are o bună calitate cu privire la nivelurile microbiene, necesită totuși, în continuare purificare pentru a i se reduce mineralele și materialele organice din compoziție, în funcție de necesitățile specifice zonei în care urmează a fi utilizată.

Pentru majoritatea sectoarelor industriale, există o sarcină semnificativă de poluant care rezultă din activitatea lor. Așa cum s-a afirmat deja, variația mare în timp a calității efluentului poate frâna operația de recuperare a apei și reutilizarea ei, în multe cazuri, din cauza costurilor ridicate de tratament pentru a produce apă de calitate, în special prin tehnologii non-barieră în cazul în care performanța procesului de tratament variază în funcție de sarcina hidraulică și/sau poluantă. Pe de altă parte, procesele de membrană, care pot oferi un extrem de selectiv obstacol în calea apei ce urmează a fi tratată, sunt mult mai robuste la schimbările calității apei de alimentare și pot oferi apă de înaltă puritate.

### **Membrane și procese de membrană**

Există o serie de definiții ale cuvântului "membrană", care pot varia considerabil în complexitate și claritate. Trei definiții, arbitrar alese din literatura de specialitate tehnică pertinente din ultimii 20 de ani sunt furnizate mai jos: "O fază de intervenție care separă două faze și/sau care acționează ca o barieră activă sau pasivă către transportul materiei între faze" - Societatea Europeană de Știință și Tehnologie pentru Membrane (acum Societatea de Membrane Europeană); "O interfață la separarea între două faze omogene și care afectează transportul de componente chimice diferite într-un mod foarte specific" - Prof. Heine Strathmann, fostul șef al Departamentului de Tehnologie de Membrană de la Universitatea din Twente; "Un material prin care un anumit tip de substanță poate trece mai ușor decât altele, care prezintă astfel baza unui proces de separare" - Prof. George Solt, fostul director al Școlii de Științe ale Apei, Cranfield. În sensul acestei discuții, în legătură cu tehnologia de tratament cu membrane pentru apele uzate, definiția Solt poate fi considerată adecvată: proprietatea membranei care permite separarea componentelor și/sau apei este de interes vital pentru multe procese de membrană. În unele cazuri, membrana poate acționa astfel încât să se extragă poluanții din apele uzate, sau să se transfere componente specifice (cum ar fi oxigenul) în ea. În prezent, procesele angajate extractive includ: electro-dializă (ED), dializă, pervaporație (PV) și transferul de gaze (GT). În aceste cazuri, membrana este angajată pentru a permite pătrunderea selectivă a componentelor specifice dizolvate în apă. De o mare importanță industrială sunt procesele de filtrare prin osmoză inversă (RO), nanofiltrarea (NF), ultrafiltrarea (UF) și microfiltrarea (MF). În aceste procese apa trece prin membrană sub o presiune aplicată, lăsând poluanții în formă concentrată pe partea nepermeabilă a membranei. Dacă nu vom considera cererile de membrane pentru hemodializă, atunci procesele de filtrare conduse sub presiune reprezintă aproximativ 75% din vânzările de membrane și se datorează aplicațiilor de tratare pentru separare a apelor industriale și municipale.

Deși materialele membranelor variază mult în funcție de compoziția lor chimică și tipul de proces, obiectivele principale în fabricarea membranelor sunt întotdeauna aceleași. Un material ideal va avea rezistență mecanică rezonabilă și va menține o capacitate mare.

O structură fizică optimă pentru orice material de membrană este caracterizată de:

- o porozitate mare;
- un strat subțire de material;
- o gamă îngustă a dimensiunilor porilor;
- va fi selectiv la pătrunderea constitutivului dorit.

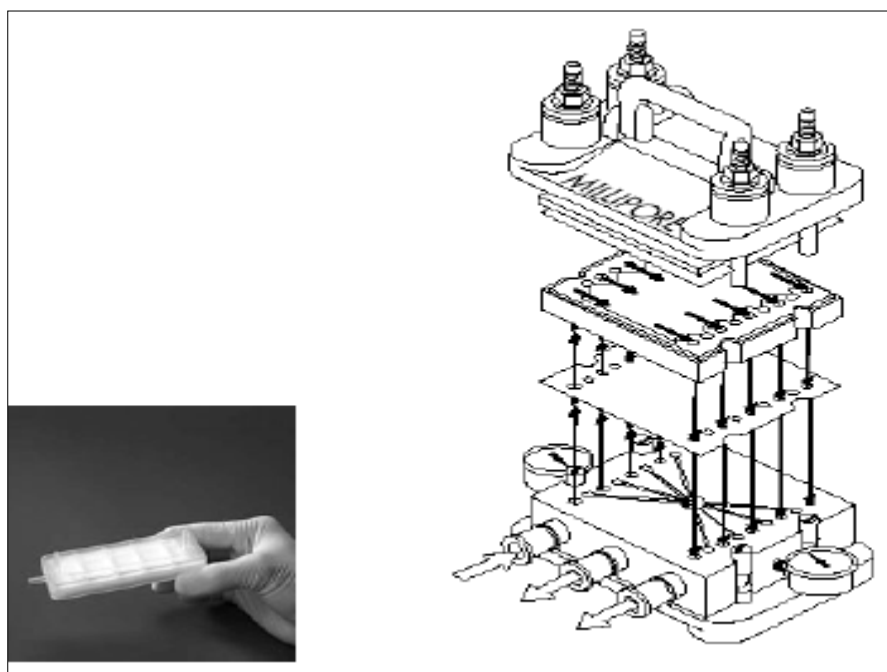
Materialele pentru membrană pot fi clasificate în dense și poroase și, de asemenea, în funcție de mecanismul prin care separarea este efectiv realizată.

Separarea cu membrane dense se bazează într-o oarecare măsură pe interacțiunile fizico-chimice dintre componentele ce pătrund și materialul membranei.

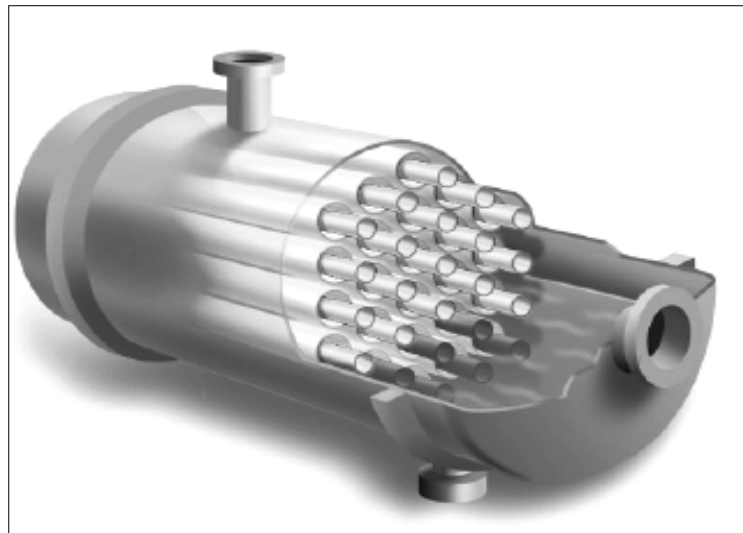
Membranele poroase, pe de altă parte, realizează separarea mecanică, bazată pe excluderea de mărime (cernerea), în funcție de dimensiunea materialului supus separării în raport cu cea a porilor. Deoarece unele membrane prezintă proprietăți care pot fi asociate cu mai mult de un tip de proces, granițele dintre procesele membranare adiacente sunt oarecum neclare. De exemplu, IUPAC (1985) precizează că limitele superioară și inferioară pentru orice proces caracteristic de membrană pentru UF, sunt 2 și 50 nm; potrivit lui Kesting (1989), aceste limite sunt de 1 și 20 nm.

Membranele pot fi, de asemenea, clasificate în funcție de compoziția materialului din care sunt confecționate, care este fie organic (polimer), fie anorganic (ceramic sau metalic), fie pe baza structurii lor fizice, de exemplu, morfologia lor. Morfologia membranelor depinde de natura exactă a materialului și/sau a modului în care este procesat. În general, însă, membranele angajate în procese de diferență de presiune tind să fie anizotrope: au simetrie într-o singură direcție, și, prin urmare, sunt adesea menționate ca asimetrice, astfel încât dimensiunea porilor lor variază cu adâncimea membranei.

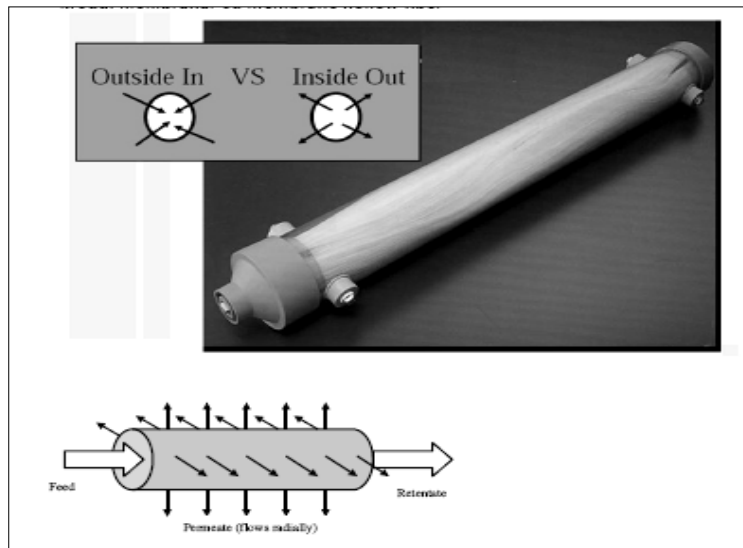
Configurații ale modulelor membranare (utilajelor de separare cu membrane) mai des întâlnite sunt: cu membrane plate (fig. 1), cu membrane tubulare (fig. 2), cu membrane hollow fiber (fig. 3) și cu membrane spirale (fig. 4).



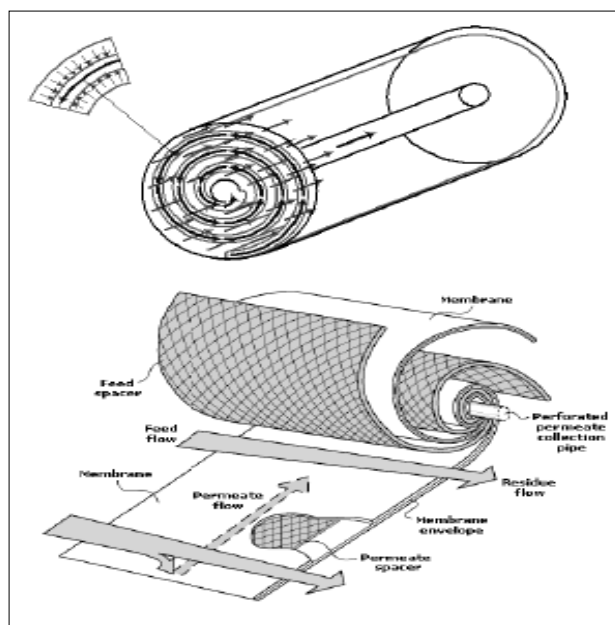
**Fig. 1.** Membrane plane



**Fig. 2.** Membrane tubulare



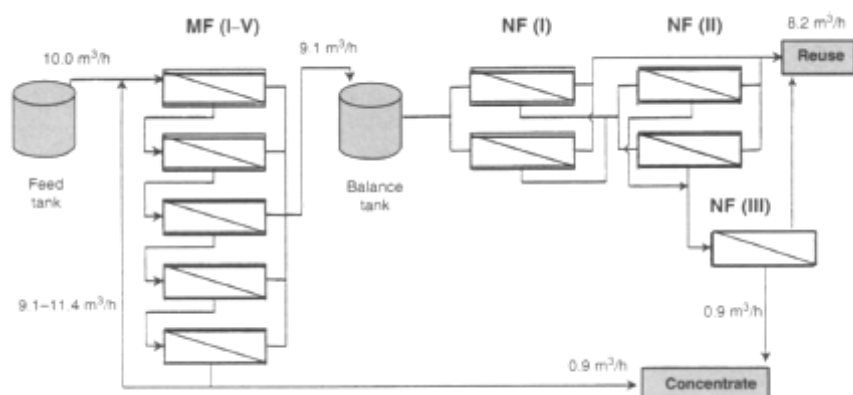
**Fig. 3.** Membrane hollow fiber



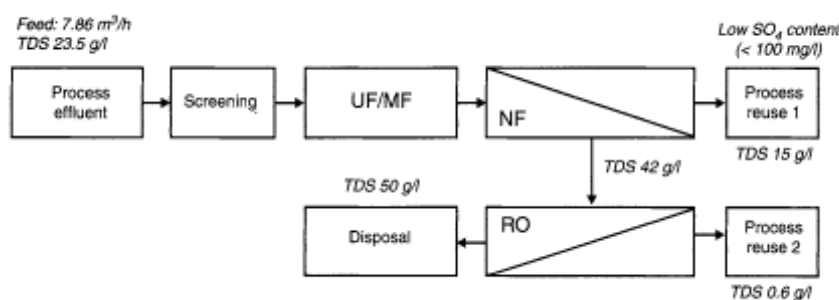
**Fig. 4.** Membrane spirală

### Scheme tehnologice pentru procese de membrană

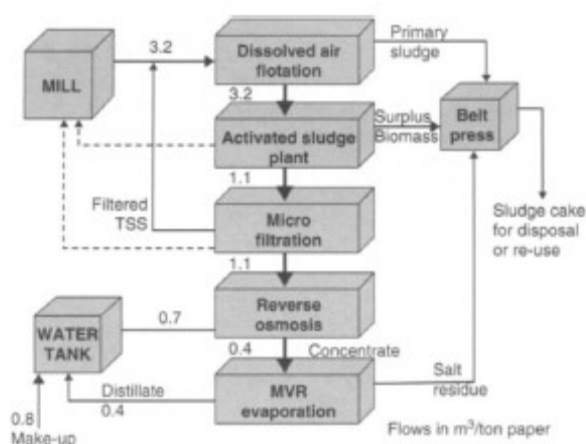
Mai jos vom prezenta diverse sisteme de tratare a apelor uzate, rezultate din diferite procese (ape uzate menajere, reziduuri din termocentrale, din rafinării, din fabricii de procesare a cărnii de pasăre), toate având în comun sistemele de membrane pentru separare (figurile 5-16).



**Fig. 5.** Sistem de tratare dual pentru tratarea apelor uzate menajere (Source: Tanninen et al.)



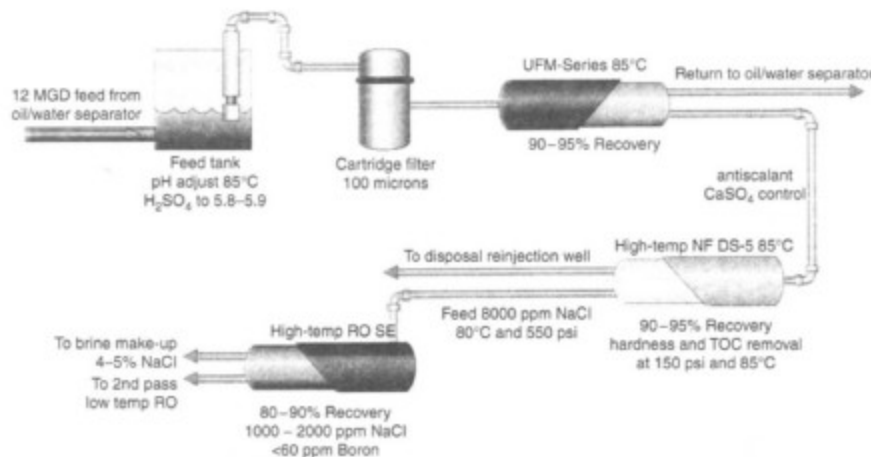
**Fig. 6.** Diagrama de proces pentru tratarea apei rezultata la procesarea carnilor de pasare (Source: Tanninen et al.)



**Fig. 7.** Sistem hibrid cu membrane pentru tratarea apelor uzate de la o fabrică de celuloză și hârtie (Source: Nyström et al.)

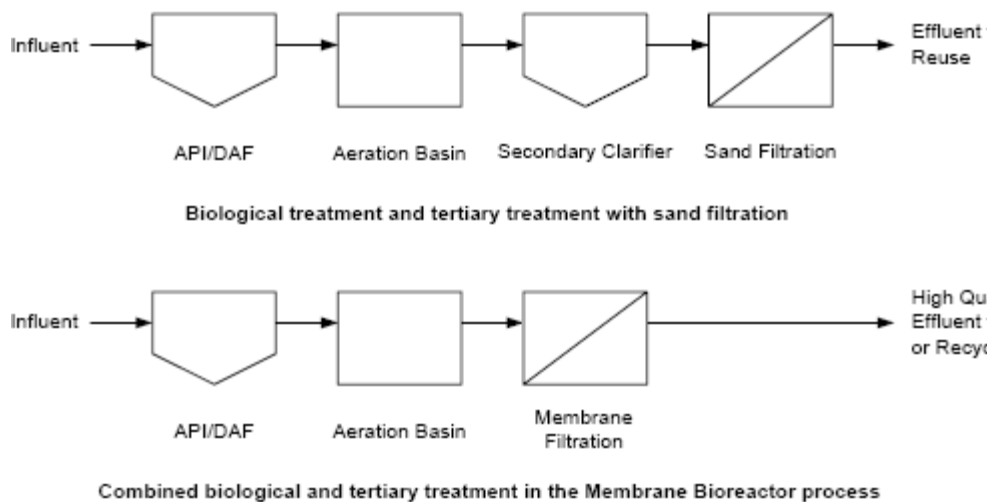
Întrucât utilizarea apelor uzate municipale reciclate a fost practică pentru un anumit număr de ani, utilizarea apelor uzate reciclate în industria petrolieră a fost limitată. Cu toate acestea, înăsprirea reglementărilor efluentului și diminuarea livrărilor de apă potabilă au generat

interes în tratarea apelor reziduale de la rafinărie pentru reutilizare. Din punct de vedere istoric, apele uzate de la rafinare au fost tratate pentru diferite grade de calitate a efluenților, prin intermediul ulei/separarea apei și tratarea biologică secundară. Acest nivel de tratament nu a fost capabil să producă o calitate a efluentului care să fie adecvată pentru reutilizarea în procesul de rafinare. Evoluțiile recente în tehnologia membranei au permis rafinăriilor să pună în aplicare strategii de tratare a apelor uzate care permit ca acestea să fie tratate și refolosite.



**Fig. 8.** Diagrama de proces pentru tratarea apelor uleioase (Sursa: Kyburz and Meindersm)

Figura 9 prezintă o comparație între configurarea unui sistem de tratament terțiar cu tehnologie membranară pentru tratarea apelor reziduale uleioase și un proces tipic de tratament biologic care produce efluenți de o calitate mai slabă. Un proces biologic transformă materia organică dizolvată în biomasă.

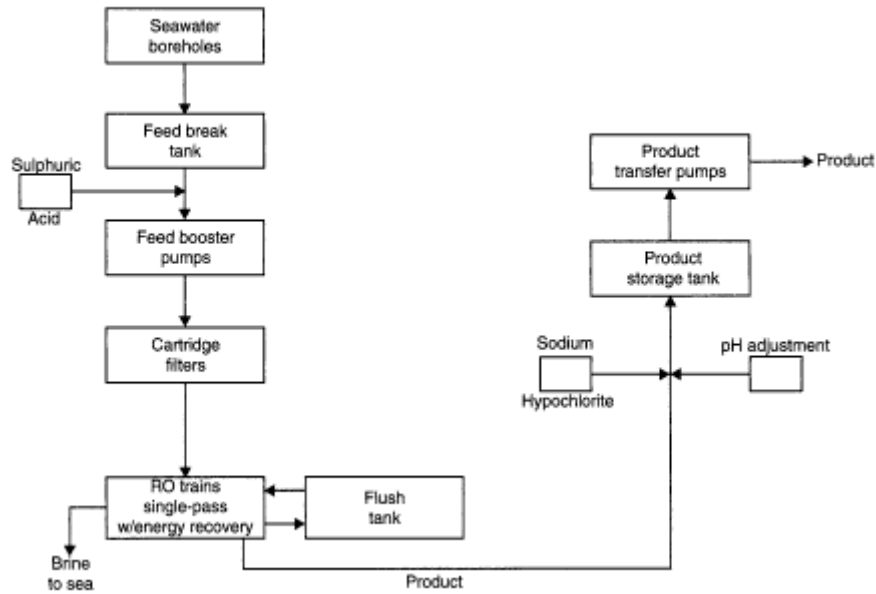


**Fig. 9.** Comparație între configurarea unui sistem de tratament terțiar cu tehnologie membranară pentru tratarea apelor reziduale uleioase cu un proces tipic de tratament biologic care produce efluenți de o calitate mai mică

Procesele tipice biologice, cum ar fi sistemul convențional cu nămol activ, elimină majoritatea componentelor organice dizolvate, însă efluentul din acest proces poartă o încărcătură de solide suspendate care îl face nepotrivit pentru refolosirea directă sau pentru alimentarea unui proces de osmoză inversă. Acest lucru se datorează eficienței limitate a procesului de limpezire și, în special, sensibilității acestui proces de separare lichid-solid. Tratamentul terțiar cu nămol activ

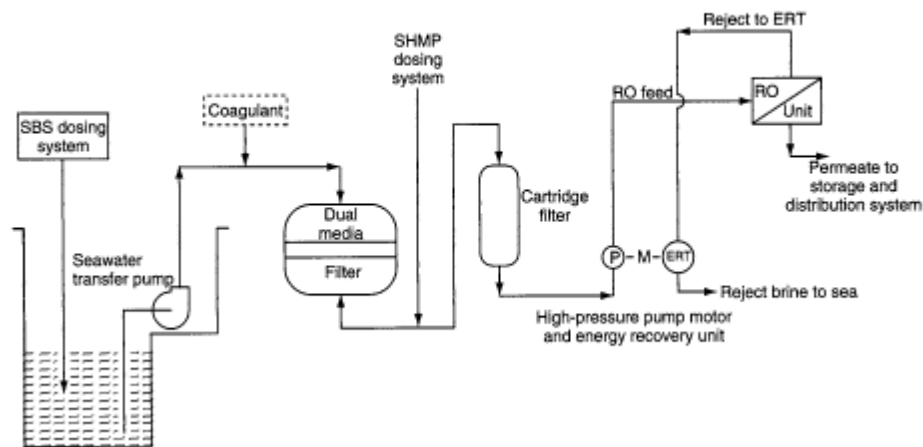
convențional al efluentului s-a dovedit a fi un mijloc eficient de a produce apă potrivită pentru alimentarea unui sistem ROSDI cu valori mai mici de 3.

Principalele avantaje ale acestui sistem de operare sunt toleranța la concentrații variabile de solide în suspensie care pot rezulta din procesul biologic aflat în amonte și capacitatea de a furniza o biodegradare complementară sau tratare chimică. Procesul de membrană cu bioreactor constă dintr-un reactor biologic integrat cu un sistem de membrană de ultrafiltrare care înlocuiește o instalație clasică, nămolul activat constituind „filtrul” final pentru controlul biomasei. În această configurație, separarea se realizează prin filtrare, mai degrabă decât prin decantarea gravitațională, ceea ce înseamnă că și calitatea efluenților este independentă de caracteristicile nămolului.

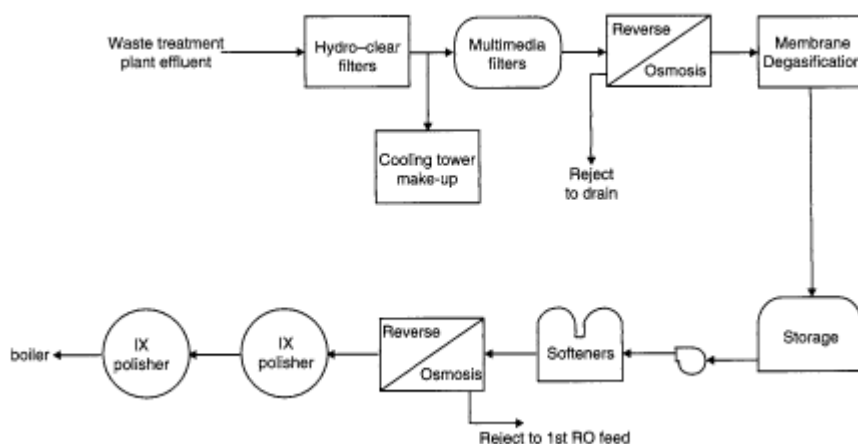


**Fig. 10.** Shema de flux pentru tratarea apei de mare prin RO (Sursa: Rahman)

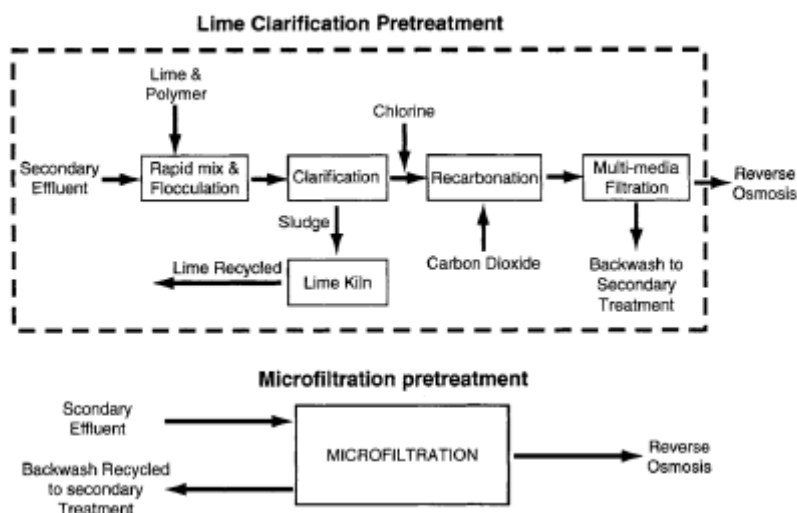
Pentru alimentarea cu apă de mare sunt folosite puțuri de aducțiune, iar pretratarea se face cu acid sulfuric și cartușe filtrante cu diametrul porilor de 5 mm. Posttratarea include decarbonatarea, adiația de var (pentru reglarea pH-ului) și injecția de hipoclorit de sodiu pentru clorinare.



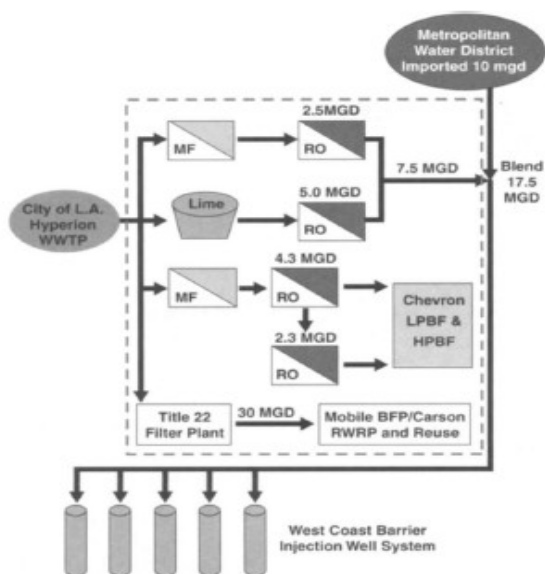
**Fig. 11.** Diagrama de proces pentru tratarea apei de mare (Sursa: Desalination 82(1991), 31) (Procesul este proiectat pentru tratarea unui debit de 43m<sup>3</sup>/h și folosește un sistem integrat de membrană cu o turbină hidraulică de recuperare a energiei.)



**Fig. 12.** Diagrama schematică pentru obținerea de apă de cazan prin depoluarea de ape uzate municipale (Sursa: U.S.Filter)

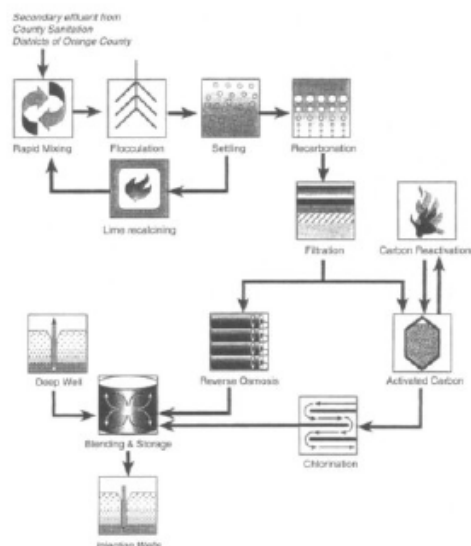


**Fig. 13.** Simplificarea schemei de tratare prin RO prin pretratare cu microfiltrare în loc de limpezire cu var (Sursa: Mierzejewski și Guendert)

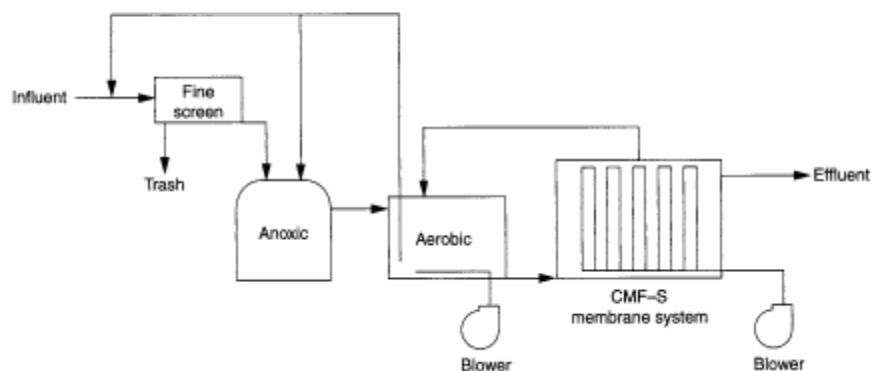


**Fig. 14.** Schema de flux pentru reciclarea apei orașului Los Angeles prin utilizarea unui sistem hibrid de membrană (Sursa: Mierzejewski și Guendert)





**Fig. 15.** Sistemul de tratare a apei bazată pe sistemul cu membrană utilizat de Water Factory 21



**Fig. 16.** Schema de flux pentru procesul bioreactor cu membrana (MBR) (Sursa: USFilter/Memcor)

MBR combină degradarea biologică cu separarea cu membrană. Apa uzată municipală alimentează un bioreactor aerat unde are loc oxidarea compușilor organici cu nămol activat. Nămolurile apoase rezultate trec apoi printr-o unitate de MF sau de UF pentru separarea apei din nămol; nămolul este recirculat în bioreactor, iar apa pură este descărcată sau refolosită.

### Concluzii

Există drivere semnificative pentru aplicarea de tratamente pentru reutilizarea apelor uzate în industria petrolieră. Aceste drivere includ aprovizionarea cu apă potabilă a orașelor, apariția de legi din ce în ce mai stricte de mediu și interdicția de deversare în sistemul de evacuare municipal a apelor uzate de către marii producători.

Tehnologia de separare cu membrane tubulare aplicată într-un bioreactor cu membrană și configurații terțiare de tratament de filtrare sunt soluția pentru tratarea apelor uzate la nivelurile necesare pentru refolosirea acestora în diverse zone ale industriei sau, pur și simplu, pentru consum, ca apă potabilizată.

Tehnologia de separare cu membrane tubulare are o serie de beneficii în tratamentul apelor reziduale pentru reutilizarea lor față de multe alte procedee de tratament convențional, cum ar fi tratarea cu nămolul activat convențional și filtrarea cu nisip, în sensul că nu necesită spațiu la fel de extins pentru întreaga instalație de tratare.

Facilități la scară industrială a epurării apelor uzate care utilizează tehnologia de separare cu membrane tubulare pentru tratarea apelor uzate există și continuă să dovedească faptul că această

tehnologie este capabilă să satisfacă nevoia de reutilizare din industria petrolieră, energetică, a medicamentelor și nu numai.

### **Mulțumiri**

Rezultatele prezentate în acest articol au fost obținute cu sprijinul Ministerului Muncii, Familiei și Protecției Sociale prin Fondul Social European, Programul Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, contract nr. POSDRU/88/1.5/76903.

### **Bibliografie**

1. Côté P., Simon R., Mourato D., 2001 - *New developments in immersed membranes*, In proceedings of AWWA Membrane Technology Conference & Exhibition, San Antonio, TX, March 4-7, 2001
2. Côté P., Cadera J., Coburn J., Munro A., 2001 - *A new immersed membrane for pre-treatment to reverse osmosis*, In proceedings of European Conference on Desalination and the Environment: Water Shortage, Lemessol, Cyprus, May 28-31, 2001
3. Mourato D., Thompson D., Penny J., 2001 - *Immersed membrane bioreactor for wastewater reclamation and reuse*, Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse Conference, Tel Aviv, Israel, September 9-13, 2001
4. Acosta M., Falcon E., Navarro J., Compean J., 1999 - *Ultrafiltration of secondary treatment effluent as a pretreatment for reverse osmosis, an alternative for water reuse in the petrochemical industry*, presented at the International Specialized Conference on Membrane Technology and Environmental Management, November 1-4, 1999
5. Buckles, J., Kuljian A., Olmstead K., Hester S., 2004 - *Full-scale treatment of a petroleum industry's wastewater using an immersed membrane biological reactor*, presented at WEFTEC® 2004, October 2-6, 2004
6. Mulder M., 1997 - *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers: Holland
7. Strathmann H., 2001 - *Membrane separation processes: current relevance and future opportunities*, AIChE J. 47(5):1077-1087
8. Drioli E., Romano M., 2001 - *Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth*, Ind. Eng. Chem. Res. 40:1277-1300
9. Sikdar S. K., Burckle J., Rogut J., 2001 - *Separation methods for environmental technologies*, Environ. Progress 20(1):1-11
10. Harten T. M., Vane L. M., Szlag D., 2001 - *Separations research in the U.S. Environmental Protection Agency*. ACS Symp. Series 766:222-235
11. Tanninen J., Kamppinen L., Nystrom M., 2004 - *Pretreatment and hybrid processes*, In Nanofiltration (eds. A. I. Schafer, A. G. Fane, T. D. Waite), Elsevier: Oxford, UK, pp. 241-262
12. Nystrom M., Nuortila J. M. K., Manttari M. J., 2004 - *Nanofiltration in the pulp and paper industry*, In Nanofiltration (eds. A. I. Schafer, A. G. Fane, T. D. Waite), Elsevier: Oxford, UK, pp. 363-393
13. Gallagher P. M., Germain St. D. L., 2001 - *Arsenic in drinking water: regulations and treatment options*, Paper presented at the Third NSF International Symposium on Small Drinking Water and Wastewater Systems, 22-25 April, Washington, D.C., USA
14. Nghiem L. D., Schafer A. I., 2004 - *Trace contaminant removal with nanofiltration*, In Nanofiltration (eds. A. I. Schafer, A. G. Fane, T. D. Waite), Elsevier: Oxford, UK, pp. 480-520
15. Chwirka J. D., Colvin C., Gomez J. D., Mueller P. A., 2004 - *Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process*, J. AWWA 96(3):106-114
16. Kyburz M., Meindersma G. W., 2004 - *Nanofiltration in the chemical processing industry*, In Nanofiltration (eds. A. I. Schafer, A. G. Fane, T. D. Waite), Elsevier: Oxford, UK, pp. 329-361
17. Tellez G. T., Nirmalakhandan N., Gardea-Torresdey J. L., 2005 - *Kinetic evaluation of a field-scale activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield-produced water*. Environ. Progress 24(1):96-104

18. Remy P., Muhr H., Plasari E., Ouerdiane I., 2005 - *Removal of boron from wastewater by precipitation of a sparingly soluble salt*, Environ. Progress 24(1):105-110
19. Melin T., Meier J., 2004 - *Nanofiltration in the leachate industry*, In Nanofiltration (eds. A. I. Schafer, A. G. Fane, T. D. Waite), Elsevier: Oxford, UK, pp. 395-413
20. Soldenhoff K., McCulloch J., Manis A., Macintosh P., 2004 - *Nanofiltration in metal and acid recovery*, In Nanofiltration (eds. A. I. Schafer, A. G. Fane, T. D. Waite) Elsevier: Oxford, UK, pp. 459-477
21. Bargemann G., Timmer M., Horst C., 2004 - *Nanofiltration in the food industry*, In Nanofiltration (eds. A. I. Schafer, A. G. Fane, T. D. Waite) Elsevier: Oxford, UK, pp. 305-328
22. Cheryan M., 1998 - *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, CRC Press: Boca Raton, FL
23. Koseglu S. S., Guzman G.J., 1993 - *Applications of reverse osmosis technology in the food industry*, In Reverse Osmosis (ed. Z. Amjad), Van Nostrand Reinhold: New York, NY, pp. 300-333
24. Austin G. T., 1984 - *Schreve's Chemical Process Industries*, McGraw-Hill: New York. 20 US Patent, # 6,406,546; # 6,406,547; # 6,406,548
25. Pirie N. W., 1978 - *Leaf protein*, Cambridge University Press: London
26. Ostrowski-Meissner H. T., 1983 - *Protein concentrates from pasture herbage and their fractionation into feed- and food-grade products*, in Leaf Protein Concentrates (eds. L. Telek, H. D. Graham), AVI Publishing Co.: Westport, CT
27. Kohler O., Edwards R. H., de Fremery D., 1983 - *LPC for feeds and foods: The Pro-Xan process*, in Leaf Protein Concentrates (eds. L. Telek, H. D. Graham), AVI Publishing Co.: Westport, CT
28. Singh R., Whitney L. F., Chen C. S., 1974 - *Recovery of alfalfa protein by membrane ultrafiltration*, Paper No. 74-6003, Proceedings of the American Society of Agricultural Engineers Annual Meeting, Oklahoma City, OK, June
29. Flinn J. E., 2004 - *Green plants as biofactories for drugs*, BioPharm Intern. 17(8):42-49

**Date de contact**

Iuliana ROGOVEANU (RADOSAVLEVICI): Universitatea Politehnica din București, Splaiul Independenței, nr. 313, sector 6, București, 060042, România