

השוואה של יעילות הרחקת מיקרו-מזהמים אורגניים במערכת *MBR* לעומת *CAS-UF*

דו"ח התקדמות לרשות המים בגין מלגה לאיל סהר (ס.ת. 85199401)

מגיש

איל סהר, היחידה להנדסה סביבתית, אונ' בן-גוריון בנגב

מנחים

פרופ' אשר ברנר

ד"ר רמי מסלם

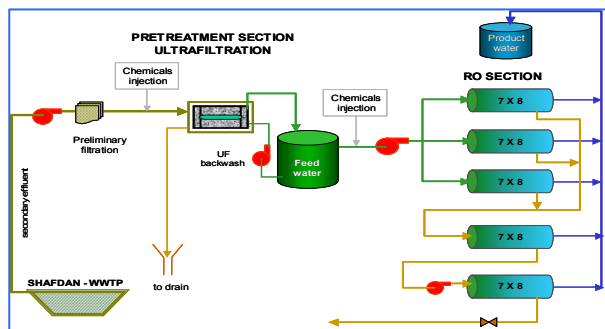
דצמבר 2009

מבוא

2 מתקני פיילוט המוזנים מאותו מקור שפכים, פועלים ונחקרים בשפד"ן לבחינת יעילות הרחקה של פרמטרים סטנדרטיים ומיקרו מזהמים אורגניים. מערכת ה CAS-UF הינה חלק מפרויקט התפלת קולחים שניוניים, בעוד שה MBR נבנה במיוחד עבור מחקר זה. דיגום ואנליזה של פרמטרים סטנדרטיים ומיקרו מזהמים אורגניים נערכים במקביל.

מערכת ה CAS-UF

במחקר זה נעשה שימוש בפיילוט גדול יחסית של UF/RO ($35\text{m}^3/\text{h}$), המשמש להתפלת קולחים שניוניים בשפד"ן. מערכת ה UF מבוססת על ממברנות ZeeWeed-1000 (ממברנות טבולות, סיבים חלולים). המערכת כוללת מיכל הזנה ובו 24 מודולים בעלי שטח כולל של $1,000\text{m}^2$ (ראה ציור 1). הקולחים השניוניים מסוננים בוואקום; כל מחזור סינון מסתיים ב BW (Back-wash) ע"י היפוך בכיוון הזרימה בתוספת אויר להגברת פוטנציאל הניקוי של הממברנות. התסינון נאגר במיכל בנפח של 20m^3 לפני הזנתו ל RO. הפעלת מתקן זה היתה רציפה וקבועה לאורך זמן הניסוי.

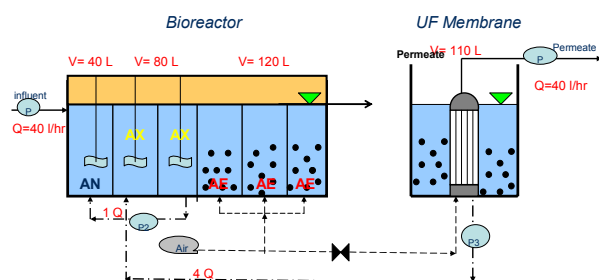


ציור 1 – סכימה של מתקן ה CAS-UF/RO וממברנות UF

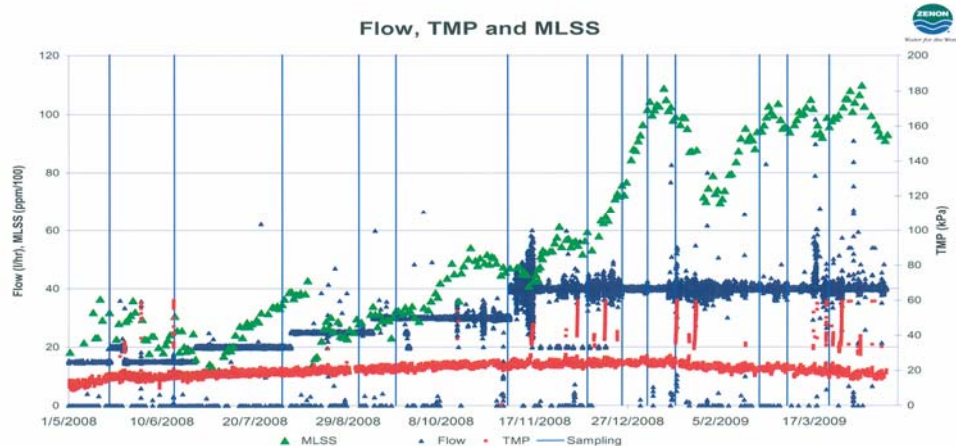
מתקן ה MBR

מתקן ה MBR מופעל עם 2 ממברנות ZW-500 (ממברנות טבולות, סיבים חלולים), בעלות שטח פנים של 1m^2 , MWCO (Molecular Weight Cut Off) $100,000\text{ dalton}$. המערכת פועלת באופן אוטומטי בשטף משתנה של $15\text{-}20\text{ lmh}$. בנוסף לבדיקות שבועיות סטנדרטיות של BOD, COD, TSS, VSS, נשלחו בדיקות חודשיות להזרקה ב LC/MS, במעבדה של השותפים למחקר מ TUB ובנוסף למעבדה בישראל (מעבדת "קטיף").

MBR Process Overview



ציור 2 – סכימה ותמונה של מתקן ה MBR



ציור 3 – ספיקה, TMP ו MLSS במהלך 12 חודשים של הפעלת ה MBR

מתקן ה MBR פועל באופן רציף החל מאפריל 2008. בציור 3, המייצג שנה של הפעלה רציפה, ניתן לראות כי ה TMP (נקודות אדומות) עלה באופן מתון מ 12 kpa ל 24 kpa בממוצע על אף שינויים בתנאי ההפעלה (זמני ה filtration/BW שונו מ 10/2 דקות ל 5/0.5 דקות והפעלת האוויר הפכה רציפה). העלייה ההדרגתית בספיקה (נקודות כחולות) מ – 15 ל 40 ליטר לשעה, סייעה לגידול הדרגתי בביומסה (נקודות ירוקות), מ 2800 עד ל 10000 ppm MLSS. עם ההגעה ל 10000 ppm MLSS, המערכת הופעלה באופן יציב ובמהלך שתי תקופות אלו נבחנה מידת ההרחקה של מספר סוגי אנטיביוטיקה. הקווים הכחולים מייצגים את אירועי הדיגומים המורכבים למיקרו מזהמים אורגניים, אשר ארכו 24 שעות בכל פעם בכדי לצמצם את הפלקטואציות היומיות בריכוזי המזהמים.

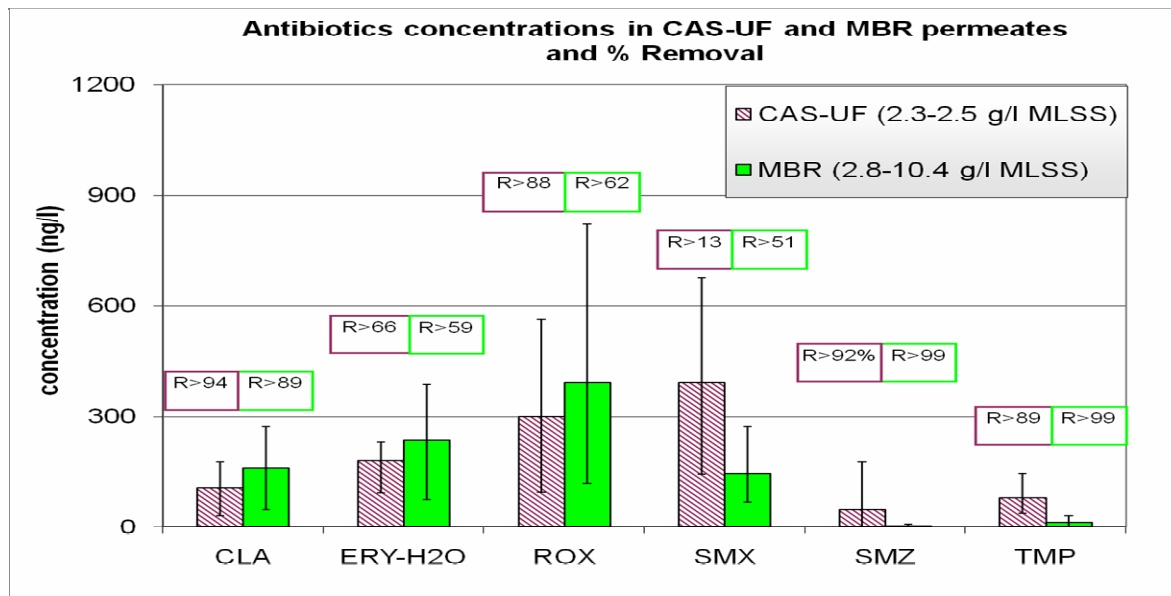
תוצאות ראשוניות

טבלה 1 – הרחקת נוטריינטים וחומרים אורגניים ב MBR וב CAS-UF

Parameter	MBR				CAS-UF		
	Influent mg/l	After 800 μ m filtration mg/l	Effluent mg/l	Removal %	Influent mg/l	Effluent mg/l	Removal %
COD	955	435	21	95.2	955	27	97.2
CODf	282.6	128.3	22.9	82.2	282.6	27.3	90.3
TkN	59.9	51.9	4.8	90.8	59.9	2	96.7
NH ₄ -N	42.3	47	0.1	99.9	42.3	1.2	97.2
NO ₃ -N	-	-	14.2	-	-	0.5	-
NO ₂ -N	-	-	0.6	-	-	0.4	-
TP	11.3	10.9	6.5	40.4	11.3	1.1	90.3
PO ₄ -P	8.1	9.4	6.9	26.6	8.1	1	87.7

טבלה 1 מסכמת את הפרמטרים הסטנדרטיים של שני סוגי הטיפול, אשר ניזונים מאותו איכות של שפכים. לפני הכניסה ל MBR, השפכים עוברים דרך מסנן בקוטר חריצים של 800 מיקרון. בתהליך ה CAS, מידת ההרחקה היא מעל 90% למעט PO₄-P (87.7%). ב MBR המצב שונה, כאשר ניכרת הרחקה יעילה של COD, TKN and NH₄-N אך הרחקה חלקית של ניטרט ופוספט, עקב יעילות נמוכה של דניטריפיקציה והרחקת פוספט בהתאמה. הגורם לכך הוא ככל הנראה, הפעלה לא יציבה של המערכת וגיל בוצה גבוה יחסית.

בדיקה של מיקרו מזהמים אורגניים בדוגמאות מורכבות של 24 שעות, נעשית במעבדה של TUB בברלין ובמעבדת "גוש קטיף" בישראל. בציור 4 ניתן לראות את התוצאות מהאנליזה של TUB.



ציור 4 – ריכוז אנטיביוטיקה ממוצע לאחר CAS-UF ו MBR, n=6, דיגום חד חודשי, מאי-אוקטובר 2008

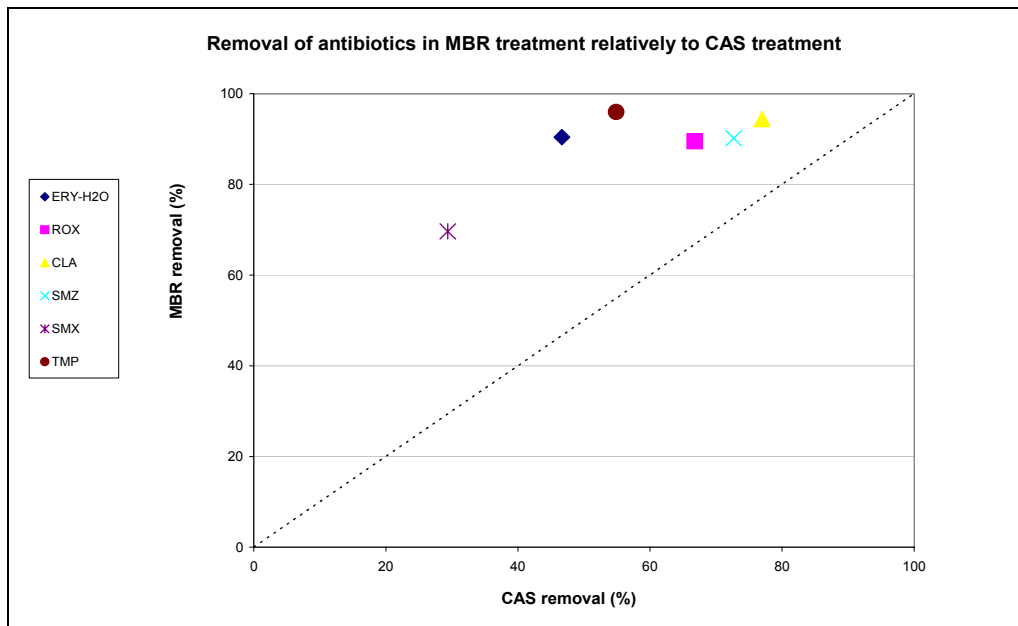
בציור 4 ניתן לזהות שתי מגמות של הרכקת אנטיביוטיקה במשך תקופת גידול הביומסה מ 2.8-10.4 g/l MLSS. ממוצע ההרכקה של האנטיביוטיקה המקרולידיות (CLA-Clarithromycin, ERY-H₂O-Erithromycin,) עבור הסולפון אמידים CAS-UF לעומת תסנין ה MBR. (ROX-Roxithromycin) נמוך בתסנין ה CAS-UF לעומת תסנין ה MBR. (Clara et al. (2004). MBR. טענו כי הסיבה להבדל בהרכקת מיקרו-מזהמים אורגניים בין CAS/UF ו MBR נעוצה בהפרש גיל הבוצה (SRT) (במקרה זה, 2.8 ימים לעומת יותר מ 40 יום בהתאמה). ככל שגיל הבוצה גבוה יותר, גדל הפוטנציאל של התפתחות אוכלוסיות חיידקים עמידות יותר עקב תנאים קשים יחסית, וכך גדלות היכולות הפיסיולוגיות בהתמודדות עם חומרים קשי פירוק, כדוגמת מיקרו מזהמים אורגניים (Kreuzinger, 2007). (Thomas et al., 2006). טענו כי עבור מיקרו מזהמים אורגניים בעלי $\text{Log } K_{ow} > 3$, גדל פוטנציאל הספיחה שלהם בתהליך ה CAS. $\text{Log } K_{ow}$ של CLA, ERY-H₂O, ROX הנו 2.75-3.16, בעוד שערכו עבור SMZ, SMX, TMP נמוך בהרבה: 0.89-0.91. משום שהרכקת האנטיביוטיקה נעשית ע"י שני מנגנונים עיקריים: פירוק ביולוגי וספיחה לבוצה (Kreuzinger, 2007). ניתן היה להניח מכך שמנגנון ההרכקה הדומיננטי עבור מקרולידים הוא ספיחה לבוצה, בעוד שעבור סולפון אמידים - פירוק ביולוגי, כפי שמסוכם בטבלה 2.

טבלה 2 – השוואה של פרמטרים תפעולים בין CAS-UF ו MBR

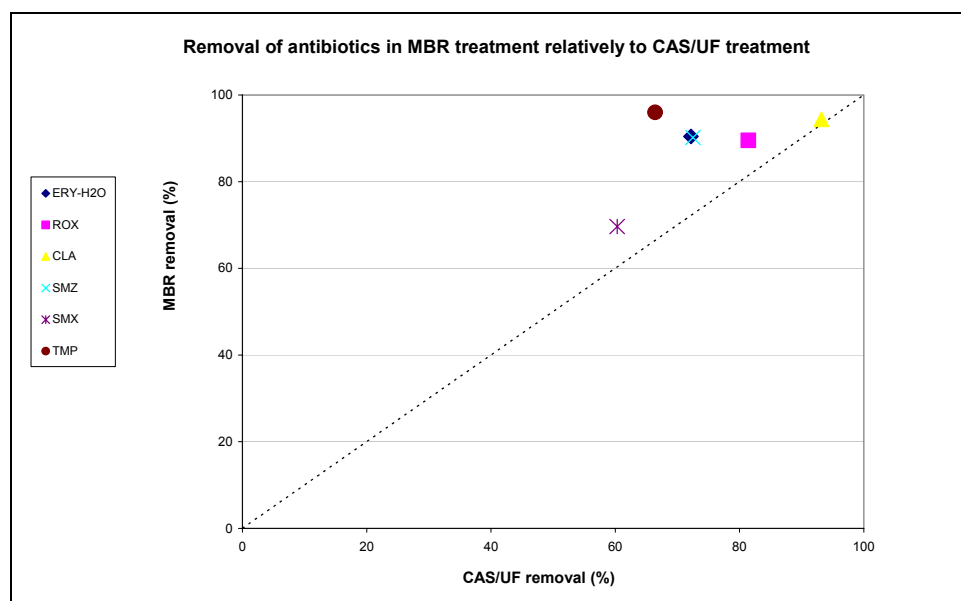
	Sulfonamides + Trimethoprim	Macrolides
M.W. (gr/mole)	~250	~800
Polarity, hydrophobic nature	high	low
Log Kow	~1	~3
Expected main removal mechanism	biodegradation	Adsorption to sludge

ציור 5 מתאר את אחוזי הרכקה של אנטיביוטיקה בהפעלה יציבה של MBR (ריכוז MLSS של 10 g/l), לעומת הרכקתן ב CAS. ניתן לראות עדיפות ל MBR בכל החומרים, כאשר מרביתם הורחקו בשיעור של מעל ל 90% (למעט SMX שהורחק בשיעור של כ 70% בלבד). לעומת זאת, השונות בהרכקת ה CAS היתה גדולה יותר 45-77% עבור מרבית החומרים ואילו 30% בלבד עבור SMX. הוספת שלב ה UF לאחר ה CAS (ציור 6), גרמה ל"תזוזה" ימינה על הגרף של מרבית הנקודות, בשל תוספת של עד 30% למידת ההרכקה, כנראה בשל ספיחת האנטיביוטיקה לשכבת הביומסה שעל גבי סיבי הממברנה (פירוק ביולוגי אינו סביר בשל זמני השהיה הארוכים הנדרשים להתרחשותו, לעומת זמני השהיה הקצרים ב UF בפועל). זאת בניגוד ל Radjenovic et al. (2007) שטענו שהרכקת ממברנת UF זניחה בשל קוטר חרייה הגדולים פי 100 מקוטר מולקולות המזהמים. CLA הורחק במידה זהה (93%), ו ROX ו SMX הורחקו במידה דומה

הפרש של כ 9% לטובת ה MBR) ואילו ERY-H₂O, SMZ ו TMP הורחקו באופן משמעותי יותר ב MBR (הפרש של 18-30% לטובת ה MBR). בהפעלה יציבה של MBR, בניגוד לשלב בניית הביומסה, לא ניכרת הפרדה ברורה בשיעור הרחקת המשפחה מקרולידית והסולפון אמידית, נתון שיכול לרמוז על מנגנון הרחקה זהה בשתי המשפחות.



ציור 5 – שיעור הרחקת אנטיביוטיקה ממוצע ב CAS וב MBR, n=6



ציור 6 – שיעור הרחקת אנטיביוטיקה ממוצע ב CAS/UF וב MBR, n=6

בחינה מעמיקה יותר של מנגנון ההרחקה העיקרי הובילה לסדרת ניסויים מנתיים במתכונת jar test, בהם נחשפו ריכוזי ביומסה שונים מה MBR לתמיסת אנטיביוטיקה בריכוז גבוה יחסית (10 µg/l). החשיפה היתה למשך זמן קצר של שעה, בכדי לאפשר ספיחה ולצמצם עד כמה שניתן את הפירוק הביולוגי. האנליזה נערכה עבור הפרקציה הנוזלית, לאחר הפרדתה מהמוצקים בהנחה שהרוב המוחלט של האנטיביוטיקה שלא אותרה בנוזל נספחה לבוצה. התוצאות הראו אחוזי ספיחה של מעל ל 98% עבור ריכוזי MLSS של 6,8,10 gr/l. בריכוז MLSS של 4 gr/l נצפתה ירידה בספיחה של חלק מהחומרים: CLA נספח בשיעור של כ 90%, ERY-H₂O בכ 80% ו SMZ בכ 60%. ייתכן שבריכוז MLSS העולה על 5 gr/l, בשל צפיפות הבוצה הגדלה, תהליך הספיחה משתפר משמעותית. חשיפת בוצת MBR בריכוז של 10 gr/l למתאנול גרמה לשחרור של המזהמים בריכוזים הדומים לאלו שנמדדו בשפכים. תוצאה זו מחזקת את הסברה שספיחה לבוצה הינו מנגנון הרחקה דומיננטי בהקשר של האנטיביוטיקה הנבדקת.

תוצאות נוספות:

- שינויים בשטף ב MBR וב CAS/UF לא השפיעו על מידת הרחקת האנטיביוטיקה, בניגוד לטענת Weber at al., (2004) שאמרו כי העלאת הלחץ בכדי להשיג שטף גבוה יותר, גורמת לירידה ביכולת הרחקת המיקרו מזהמים האורגניים.
- הוספת שלב של RO לאחר MBR ו CAS/UF גרמה אמנם לשיעור הרחקה גבוה של כלל החומרים (93-99%) עם ריכוזים נותרים של עד 25 ng/l עבור מקרולידים ועד 5 ng/l עבור סולפון אמידים, אך לא ניתן לפסוק כי RO יכול לשמש כחסם מוחלט של מולקולות האנטיביוטיקה הנבדקות ודומיהן.
- בדיקת חומרים נוספים ב GC/MS בשתי המערכות (salicylic acid, BPA, diclofenac, cholesterol, ibuprofen, אשר ריכוזיהם בתסנין ה RO הגיעו עד ל 250 ננוגרמים לליטר (למעט ibuprofen ו diclofenac שהורחקו במלואם)). נראה כי מנגנון ההרחקה ב RO מבוסס על פולריות של המולקולה, כאשר ככל שהיא גבוהה יותר, ישנה דחייה או משיכה חזקה יותר של הממברנה הטעונה שלילית.

סיכום ומסקנות

- שני הפיילוטים פועלים במקביל במשך שנה וחצי, ומוזנים ע"י אותם שפכים. היחס בין הפיילוטים הוא כ 1:1000 MBR (40 l/h), CAS-UF (35 m³/h).
- הרחקת פרמטרים סטנדרטיים כדוגמת COD, ו NH₄ הנה גבוהה מ 90% בשני הפיילוטים. הניטריפיקציה אף יציבה יותר ב MBR. למרות זאת, הרחקת הזרחן היתה נמוכה יחסית ב MBR (27% לעומת 88% ב CAS), אולי בשל גיל הבוצה הגבוה.
- האנליזות ב LC/MS נערכו בתחילה ע"י השותפים למחקר ב TUB והועברו למעבדת גוש קטיף בישראל, לאחר הכשרה מתאימה.
- בשלב בניית הביומסה ב MBR, הרחקת האנטיביוטיקה המקרולידית היתה טובה יותר ב CAS-UF יחסית ל MBR, ואילו הסולפון אמידים הורחקו ביעילות גבוהה יותר ב MBR, כאשר מנגנוני ההרחקה המשוערים הם פירוק ביולוגי וספיחה לבוצה. ההבדל נובע כנראה מההפרש המשמעותי בגיל הבוצה (CAS – 2.8 ימים, MBR – מעל ל 40 יום).
- התייצבות ה MBR סביב 10 gr/l MLSS גרמה לשיפור של כ 30% בהרחקת חלק מסוגי האנטיביוטיקה, כך שבמרבית המזהמים שנבדקו, יעילות ה MBR היתה גבוהה יותר.
- סינון ה UF לאחר ה CAS גרם לעליה של עד 30% במידת ההרחקה של האנטיביוטיקה הנבדקת כנראה בשל ספיחה לשכבת הביומסה שעל גבי סיבי הממברנה.
- ניסויים מנתיים הצביעו על ספיחת האנטיביוטיקה, כמנגנון הרחקה עיקרי, בשל אחוזי ספיחה של מעל ל 98% לריכוזים הגבוהים ב 1-3 סדרי גודל מאלו שנמדדים בשפכים.

References

- Clara M., Strenn B., Ausserleitner M. and Kreuzinger N., Austria, (2004). Comparison of the Behaviour of Selected Micropollutants in a Membrane Bioreactor and a Conventional Wastewater Treatment Plant. Water Science and Technology, vol. 50, No 5, 29-36
- Kreuzinger N., (2007), Review of the assessment of the removal efficiency of wastewater treatment plants for selected xenobiotics, NATO Advanced research workshop on dangerous pollutants in urban water cycle.
- Radjenovic j., Petrovic M., Barcelo D. (2007), Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using membrane bioreactor, Anal bioanal chem. 387:1365-1377
- Weber S., Gallenkemper M., Melin T., Dott W. and Hollender J., Germany, (2004). Efficiency of Nanofiltration for the Elimination of Steroids from Water. Water Science and Technology, vol. 50, No 5, 9-14