



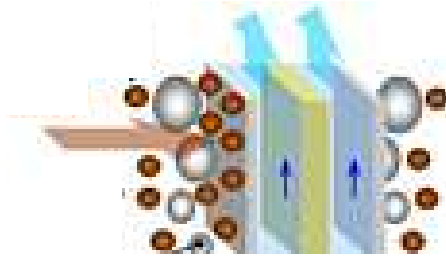
Università degli Studi di
Napoli Federico II



Università degli
Studi di Palermo



Università degli
Studi di Salerno



BioMAc 2013

Bioreattori a Membrane (MBR) per la depurazione delle Acque

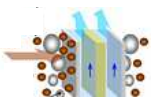
IL CONTROLLO DEL FOULING

Francesca Malpei (Politecnico di Milano)
A.Teli, M. Antonelli, L.Bonomo

Palermo, 4-5 Luglio 2013

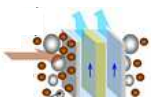
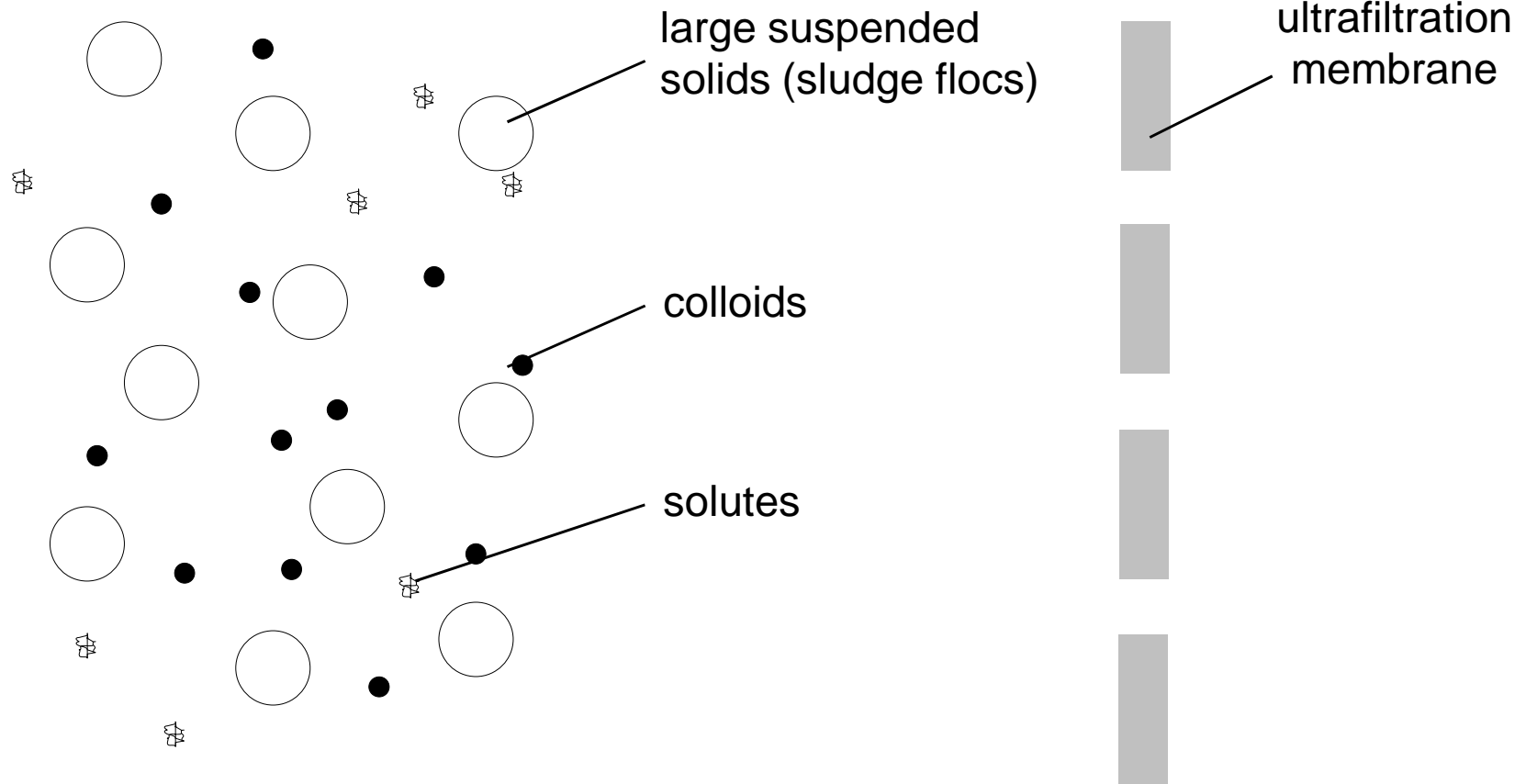
Sommario

- **Introduzione**
 - Fouling di membrana
 - Fattori di influenza del fouling
- **Strategie di controllo del fouling**
 - Controllo mediante ottimizzazione delle condizioni operative
 - Controllo con dosaggio di **flux-enhancers**
- **Caso studio: impiego di flux enhancers**
 - Controllo del fouling e miglioramento della qualità del permeato mediante dosaggio di policloruro di alluminio in un pilota MBR per reflui tessili
- **Considerazioni conclusive**



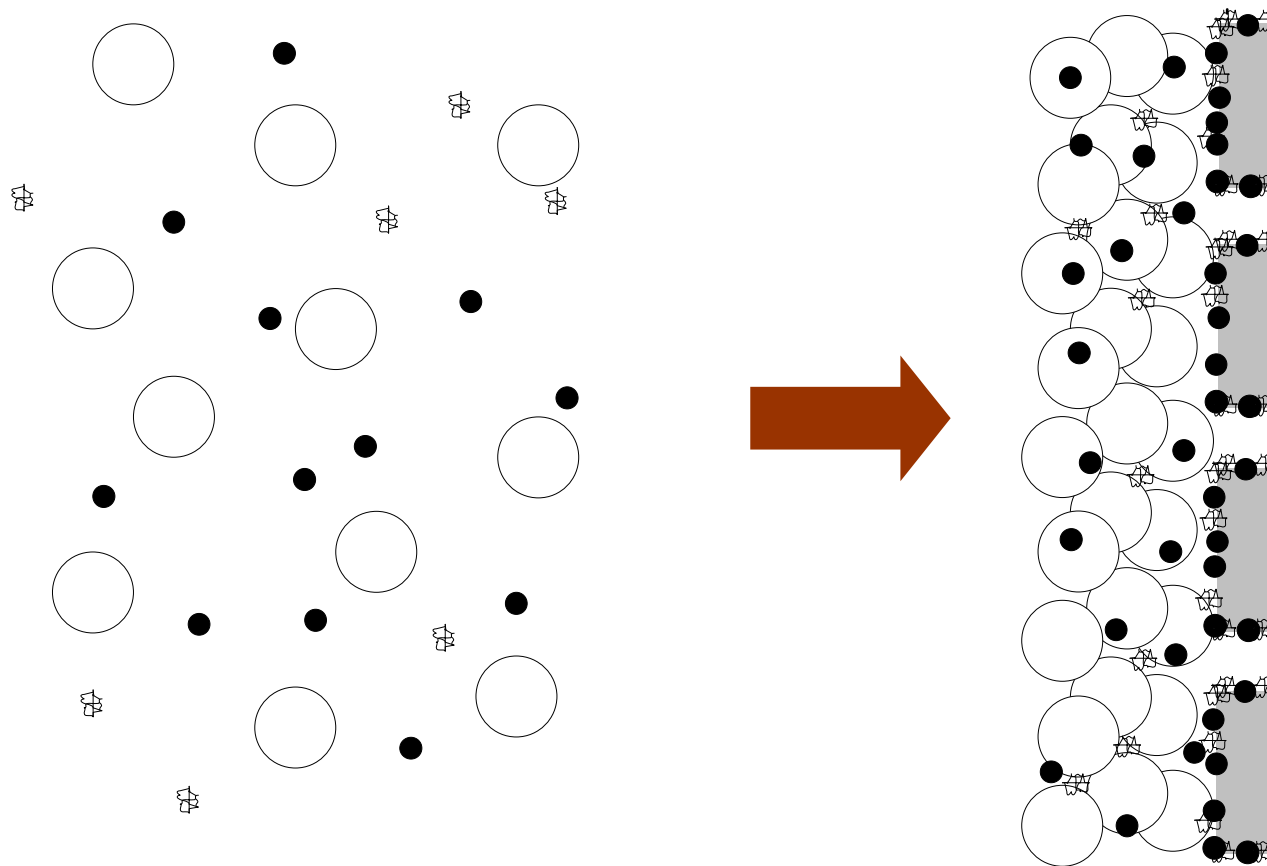
Introduzione

Fouling di membrana



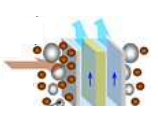
Introduzione

Fouling di membrana



permeato

Rappresentazione
non in scala



Introduzione

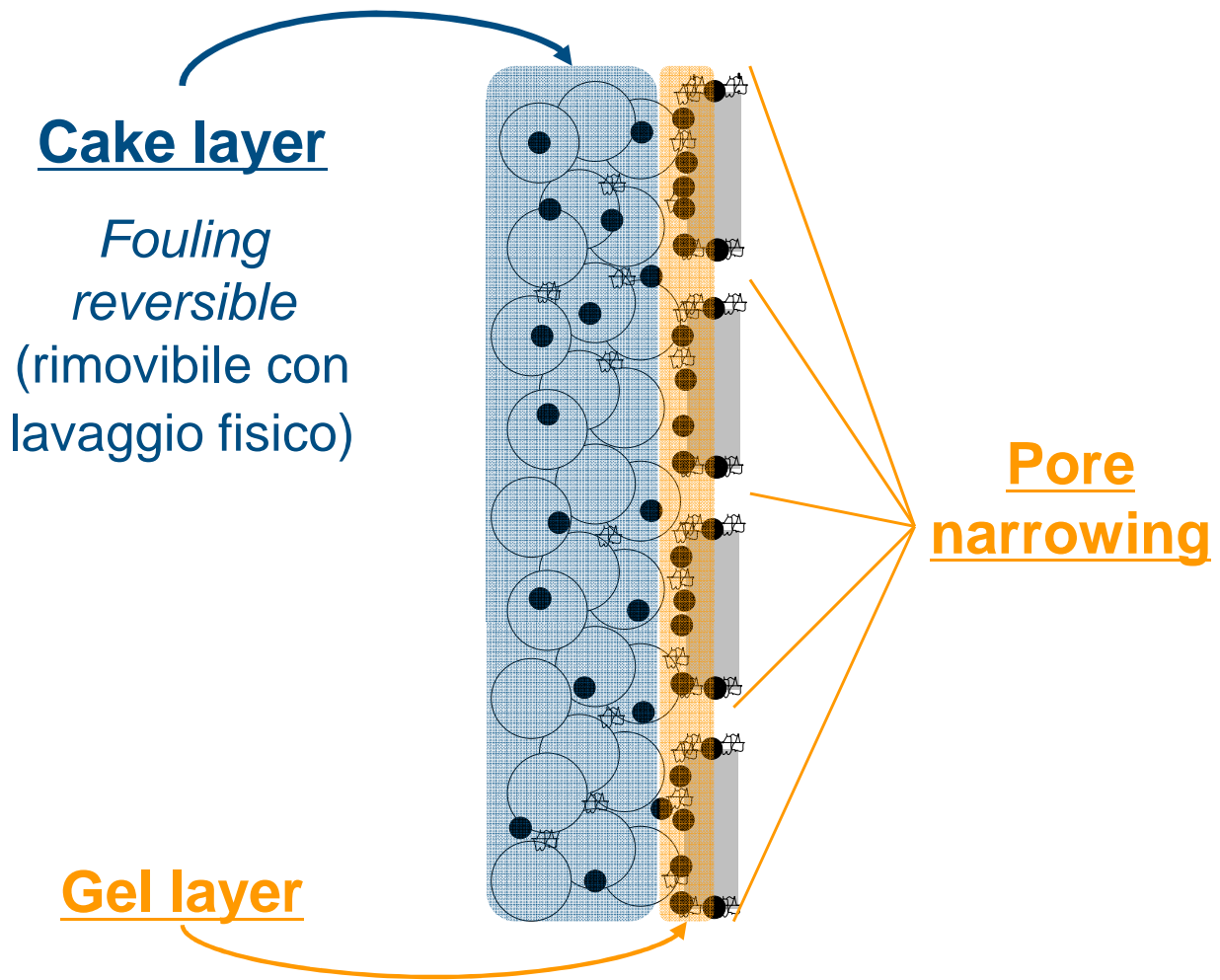
Fouling di membrana

Rappresentazione
non in scala

Gel layer
&
Pore narrowing

**Adsorbimento
SMP**

Fouling irreversibile
(rimovibile con
lavaggi chimici)



Introduzione

Resistenze alla filtrazione

Equazione di Darcy

$$J = \frac{\text{TMP}}{\mu_T \cdot R}$$

$J \rightarrow$ flusso (m s^{-1} ; **LMH**)

$\text{TMP} \rightarrow$ pressione transmembrana (Pa, **bar**)

$\mu_T \rightarrow$ viscosità del permeato (Pa s)

$R \rightarrow$ resistenza totale alla filtrazione (m^{-1})

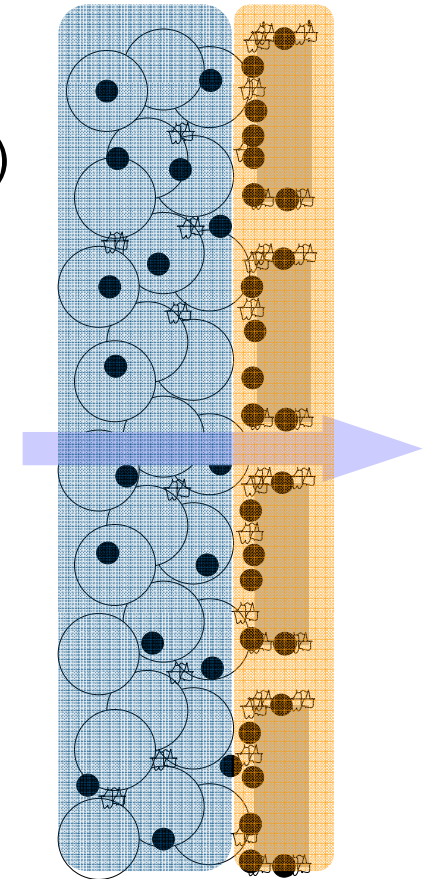
Modello “Resistenze in serie”

$$R = R_m + R_c + R_f$$

$R_m \rightarrow$ resistenza della membrana;

$R_c \rightarrow$ resistenza del cake layer;

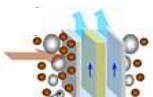
$R_f \rightarrow$ resistenza dovuta a pore narrowing/gel layer.



Introduzione

Fattori di influenza del fouling di membrana

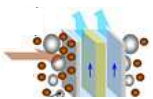
- **caratteristiche delle membrane**
- **caratteristiche del refluo in ingresso**
- **condizioni operative**
- **condizioni idrodinamiche**
- **caratteristiche della biomassa**



Introduzione

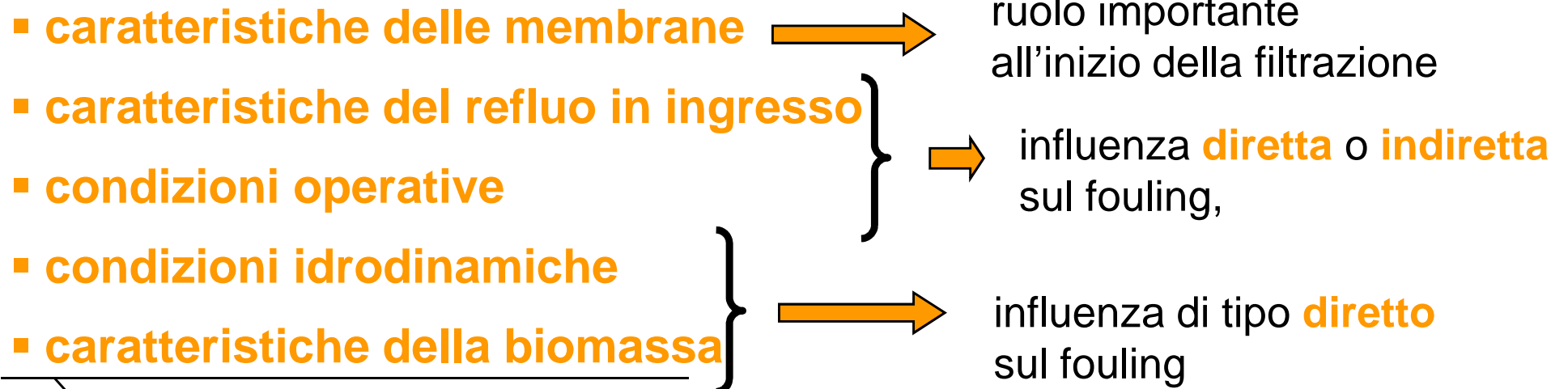
Fattori di influenza del fouling di membrana

- **caratteristiche delle membrane** → ruolo importante all'inizio della filtrazione
- **caratteristiche del refluo in ingresso** } → influenza **diretta** e **indiretta** sul fouling
- **condizioni operative** }
- **condizioni idrodinamiche** } → influenza di tipo **diretto** sul fouling
- **caratteristiche della biomassa** }

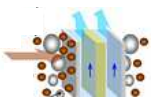


Introduzione

Fattori di influenza sul fouling

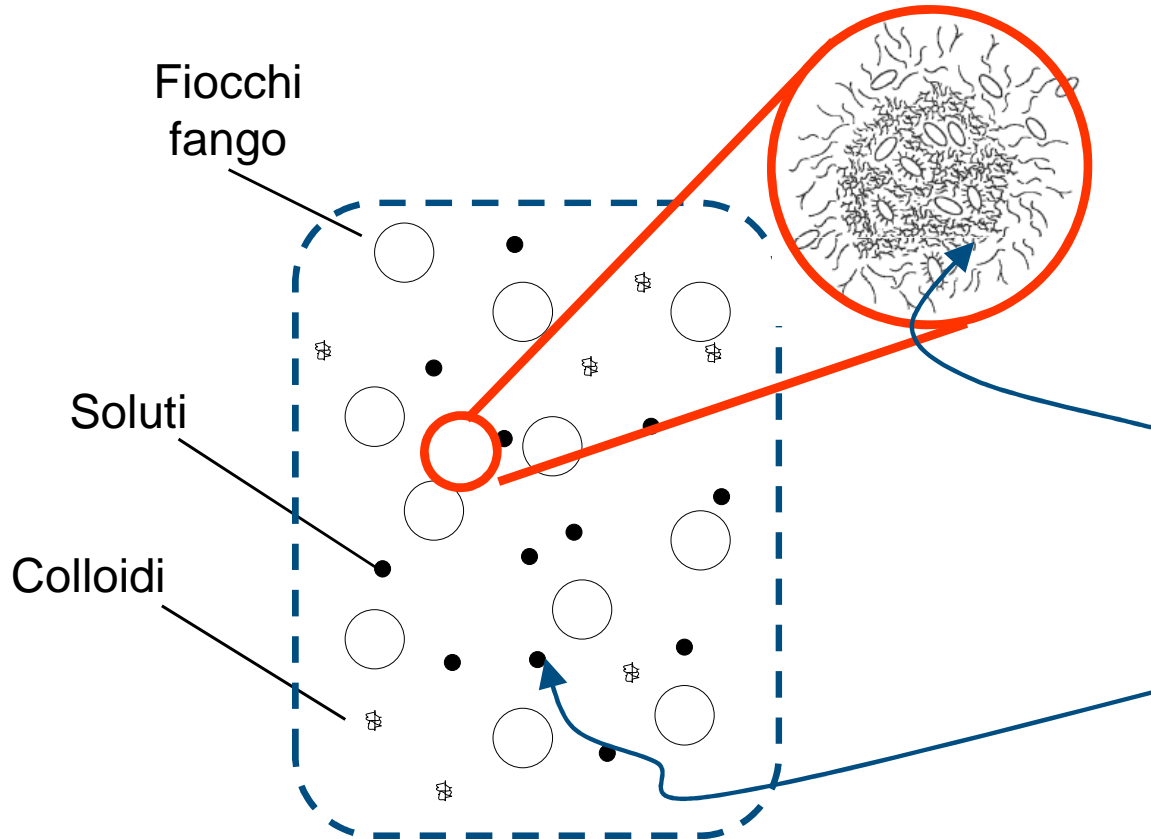


- **Polimeri extracellulari di origine batterica**
(*extracellular polymeric substances, EPS, soluble microbial products, SMP*)
- **Concentrazione di biomassa, SSV/SST**
- **Dimensione dei fiocchi**
- **Viscosità ed idrofobicità del fango**



Introduzione

Polimeri extracellulari di origine batterica: EPS ed SMP



Composti prodotti ed escreti dai batteri: **proteine, polisaccaridi, acidi umici, ...** :

- **EPS** (prevalentemente contenuti nel fiocco)

→ matrici organiche che aggregano i fiocchi

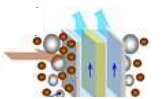
- **SMP o EPS solubili**

→ prodotti associati al metabolismo del substrato o all'idrolisi degli EPSi

SMP → correlati a fenomeni di incremento R_f ,

EPS → influenza sulle caratteristiche di filtrabilità del fango attivo, a cui è poi correlata la resistenza R_c

Se concentrazione EPS nell'intervallo **20 – 80 mg/gMLSSV**: contributo e relazione con il fouling (LeClech, 2006)



Strategie di controllo del fouling

Principali strategie di controllo del fouling

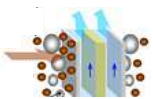
- **controllo e ottimizzazione delle condizioni idrodinamiche e dell'effetto di scouring:**

flusso, velocità di cross-flow, portata di aria (o SAD, specific air demand) e dimensione bolle [immerse], air lift [tubolari]

- **controllo e ottimizzazione delle condizioni operative:**

T°, OD, SRT, MLSST, relaxation, backwashing e relativa frequenza

- **dosaggio di condizionanti (*flux-enhancers*) nella miscela aerata, per ridurre il potenziale sporcante e potenziare l'effetto di scouring.**

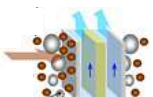


Strategie di controllo del fouling

Principali strategie di controllo del fouling

- controllo e ottimizzazione delle condizioni idrodinamiche
- controllo e ottimizzazione delle condizioni operative
- il dosaggio di condizionanti (**flux-enhancers**) direttamente nella miscela aerata, per ridurre il potenziale sporcante.

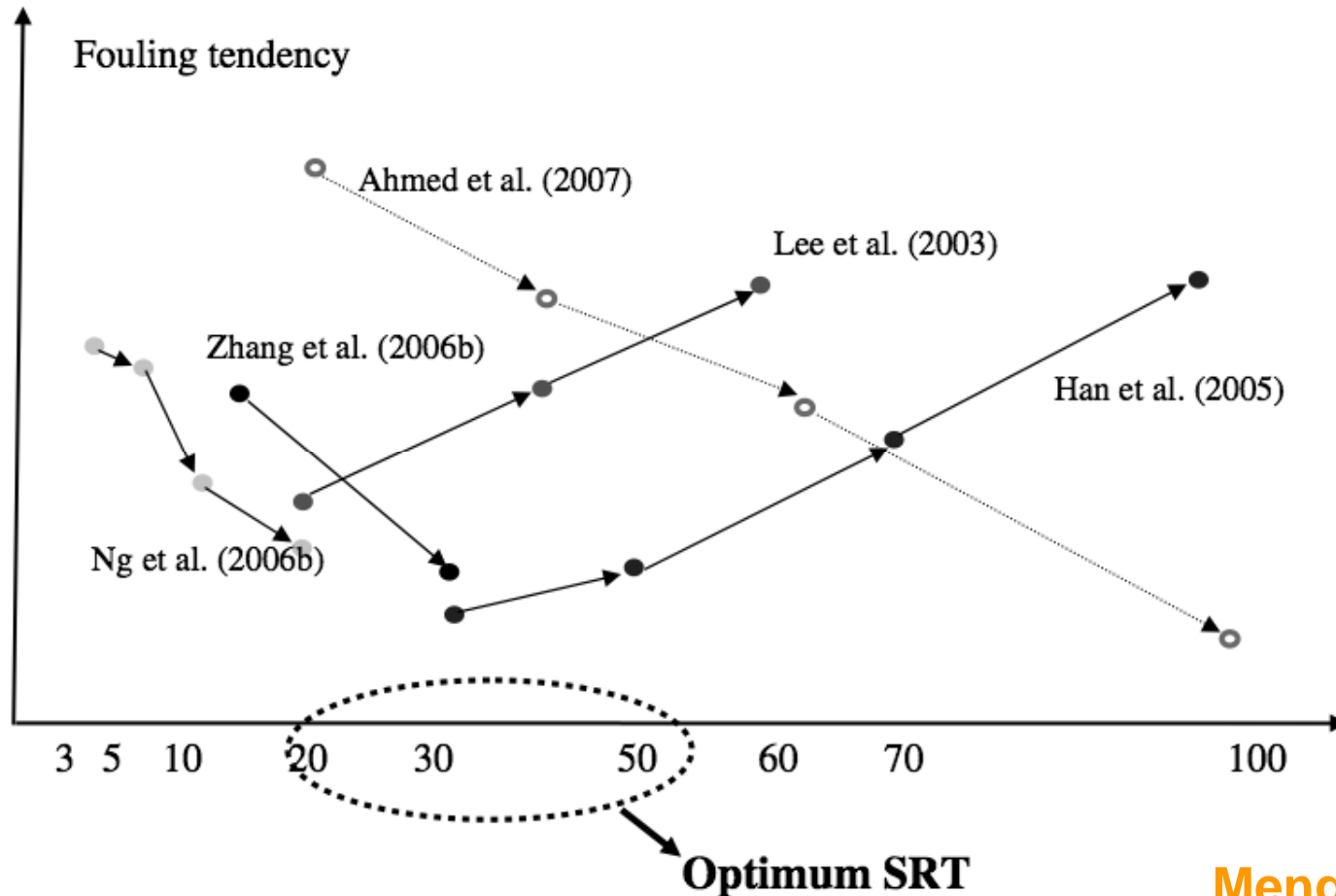
Strategia piuttosto complessa: entrano in gioco diversi fattori quali l'intensità di aerazione, la dimensione delle bolle d'aria, la concentrazione e la viscosità della miscela aerata, nonché la configurazione dei moduli di filtrazione. L'efficacia della turbolenza generata è inoltre più rilevante per i materiali in sospensione, piuttosto che per i colloidali e le macromolecole solubili, come gli SMP,



Strategie di controllo del fouling

Ottimizzazione delle condizioni operative: età del fango (o SRT)

Influenza il *fouling* in quanto influenza le principali caratteristiche della biomassa. Dati non sempre concordanti



Meng et al., (2009)

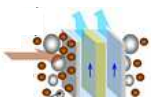
Strategie di controllo del fouling

Utilizzo dei flux-enhancers

- I flux-enhancers sono prodotti (flocculanti o adsorbenti) dosati negli MBR per limitare e controllare il fouling di membrana;
- Tali prodotti possono anche migliorare la qualità del permeato per via di fenomeni di coagulazione ed adsorbimento degli inquinanti.

▶ Tipologie

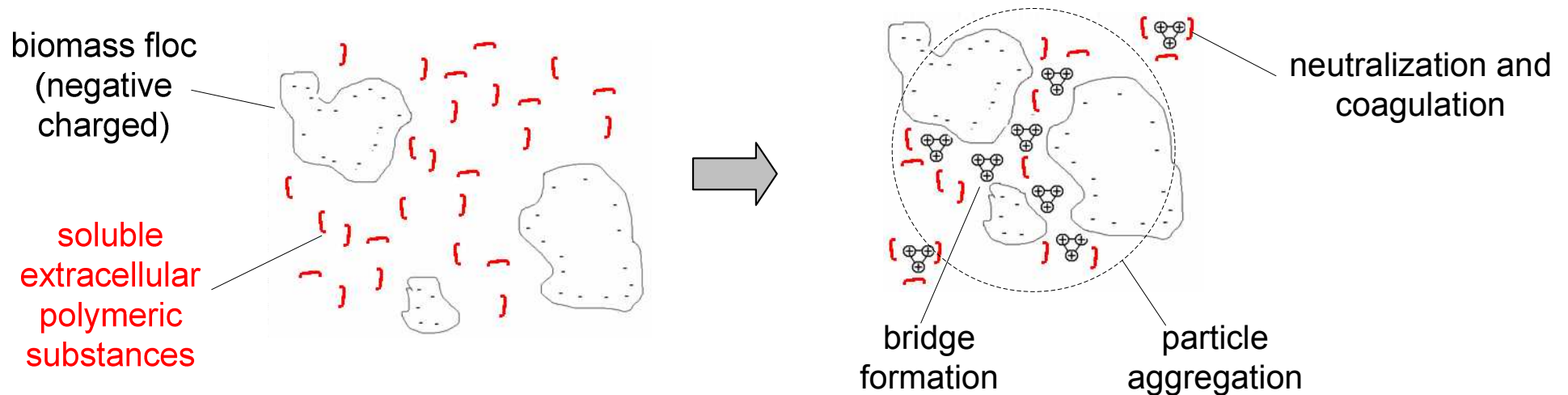
1. sali metallici (e.g., cloruro ferrico, policloruro di alluminio)
2. polimeri organici cationici
3. carbone attivo in polvere



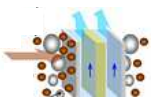
Strategie di controllo del fouling

Meccanismo di azione dei *flux enhancers*

→ flocculanti cationici (sali metallici, polimeri organici)



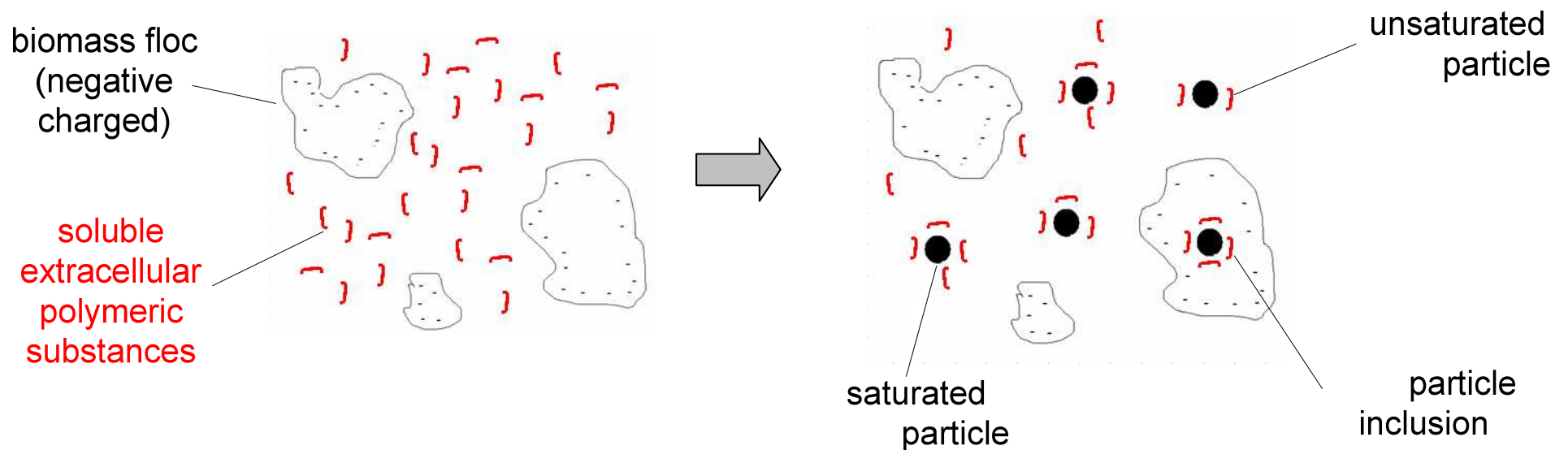
coagulazione (\downarrow **SMP**) + flocculazione (\uparrow **filtrabilità del cake**)



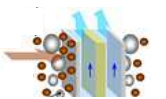
Strategie di controllo del fouling

Meccanismo di azione dei *flux enhancers*

→ carbone attivo in polvere



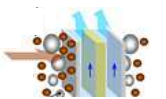
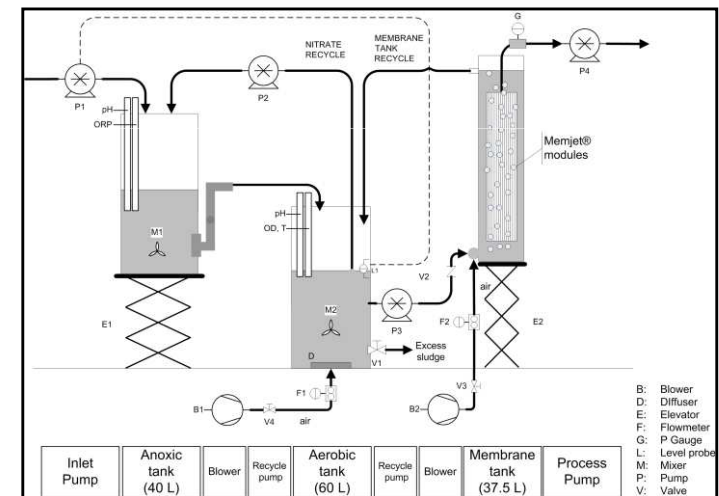
adsorbimento (\downarrow **SMP**) + inclusione particelle (**filtrabilità del cake e scouring** \uparrow)



Caso studio

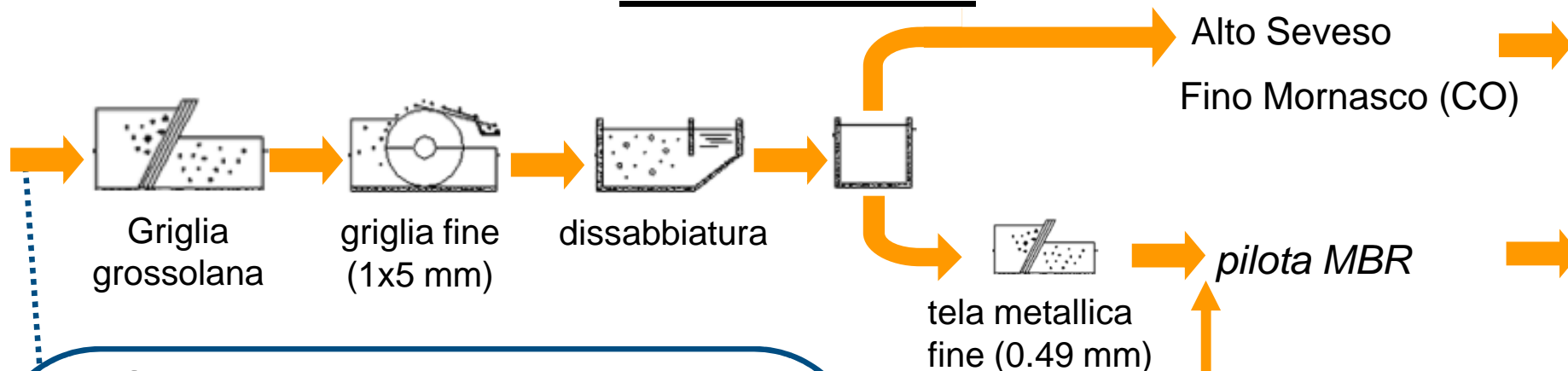
Obiettivo

Studio degli effetti del dosaggio di uno specifico **flux-enhancer** (**policloruro di alluminio, PAC**) sul **fouling di membrana** e sulla **qualità del permeato** in un pilota MBR per il trattamento di reflui misti tessili/domestici (tessile: 65% della portata, 70% del carico di COD).



Caso studio – Impianto pilota MBR

Pre-trattamenti

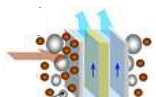


Caratteristiche medie del refluo

COD	259 ± 91,2
TSS	73 ± 22,9
TKN	40 ± 13
N-NH ₄ ⁺	27 ± 9
P _{tot}	3 ± 1,5
colore (ass. at 426 nm)	0,225 ± 0,096
tensioattivi anionici	3 ± 2
tensioattivi non ionici	6 ± 3,7

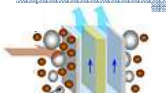
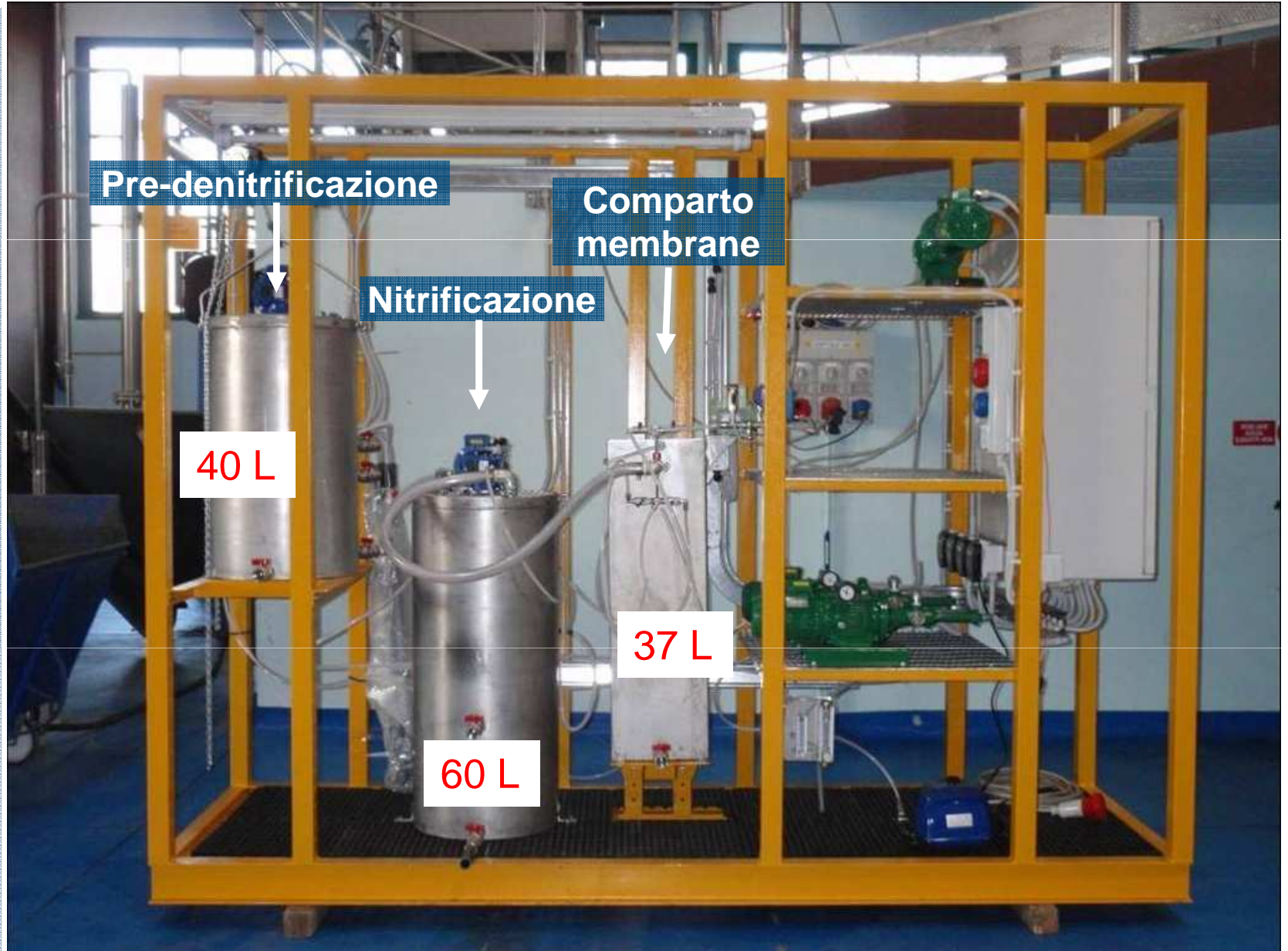
COD
(acetato di sodio)
35 g COD d⁻¹
in pre-denitrificazione
44±10% del COD complessivo

Dati mg L⁻¹ ad eccezione del colore (ass. at 426 nm, cm⁻¹)



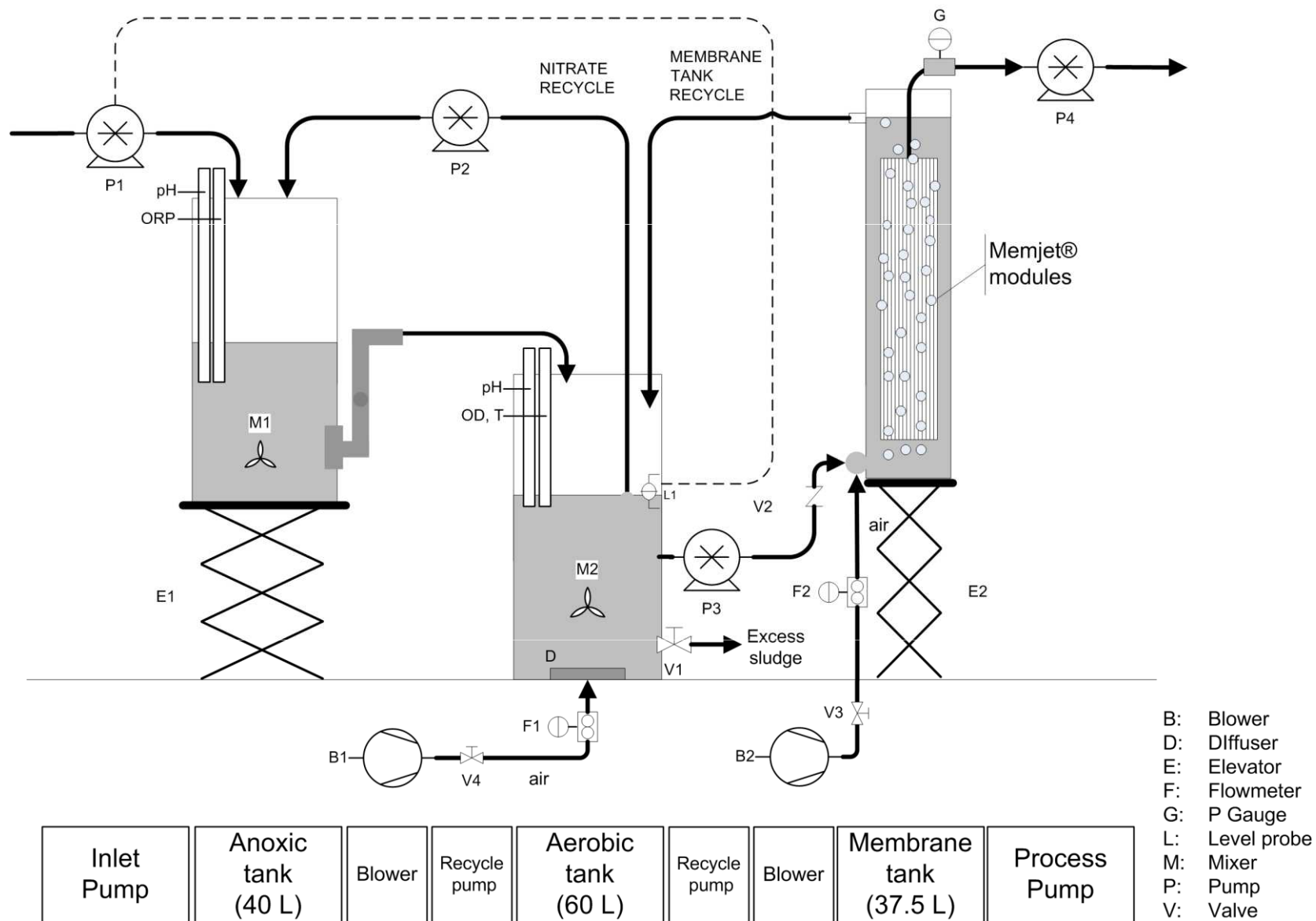
Caso studio – Impianto pilota MBR

2 moduli di
filtrazione a
fibre cave
SIEMENS Water
Technologies
MemJet®
(0.5 m² -
0.04 μm)



Caso studio – Impianto pilota MBR

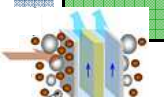
2 moduli di filtrazione a fibre cave
SIEMENS Water Technologies
MemJet®
 (PVDF, 0.5 m² - 0.04 μm)



Caso studio – Impianto pilota MBR

Parametri di progetto	Qin	213	L/d
	Qricircolo nitrati/Qin	3	-
	Volume aerobico	60	L
	Volume anossico	40	L

		P1	P2	P3
Parametri operativi	F/M (gCOD gTSS ⁻¹ d ⁻¹)	0,10±0,02	0,09±0,02	0,19±0,04
	SRT (d)	25±1		32.5±2.5
	MLSST (g L ⁻¹)	6; 4,5; 7.9	5,6; 3,9; 7,5	4,6; 3,3; 6
	HRT (h)	14.5		12
	OD (mg L ⁻¹)	2.4±2.32	1.3±1.09	n.d.
	T (°C)	21.5±4.15	13.1±2.11	23.6±2
	Flusso (J – LMH)	10		12.5
	Filtraz.:Relaxation (min : min)	8 : 1		
	Scouring (SADm - Nm ³ h ⁻¹ m ⁻²)	0.4		



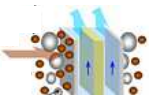
Caso studio – Attività sperimentale

3 periodi sperimentali

P1 (7.5 mesi)
controllo (no PAC)
(10 LMH)

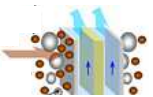
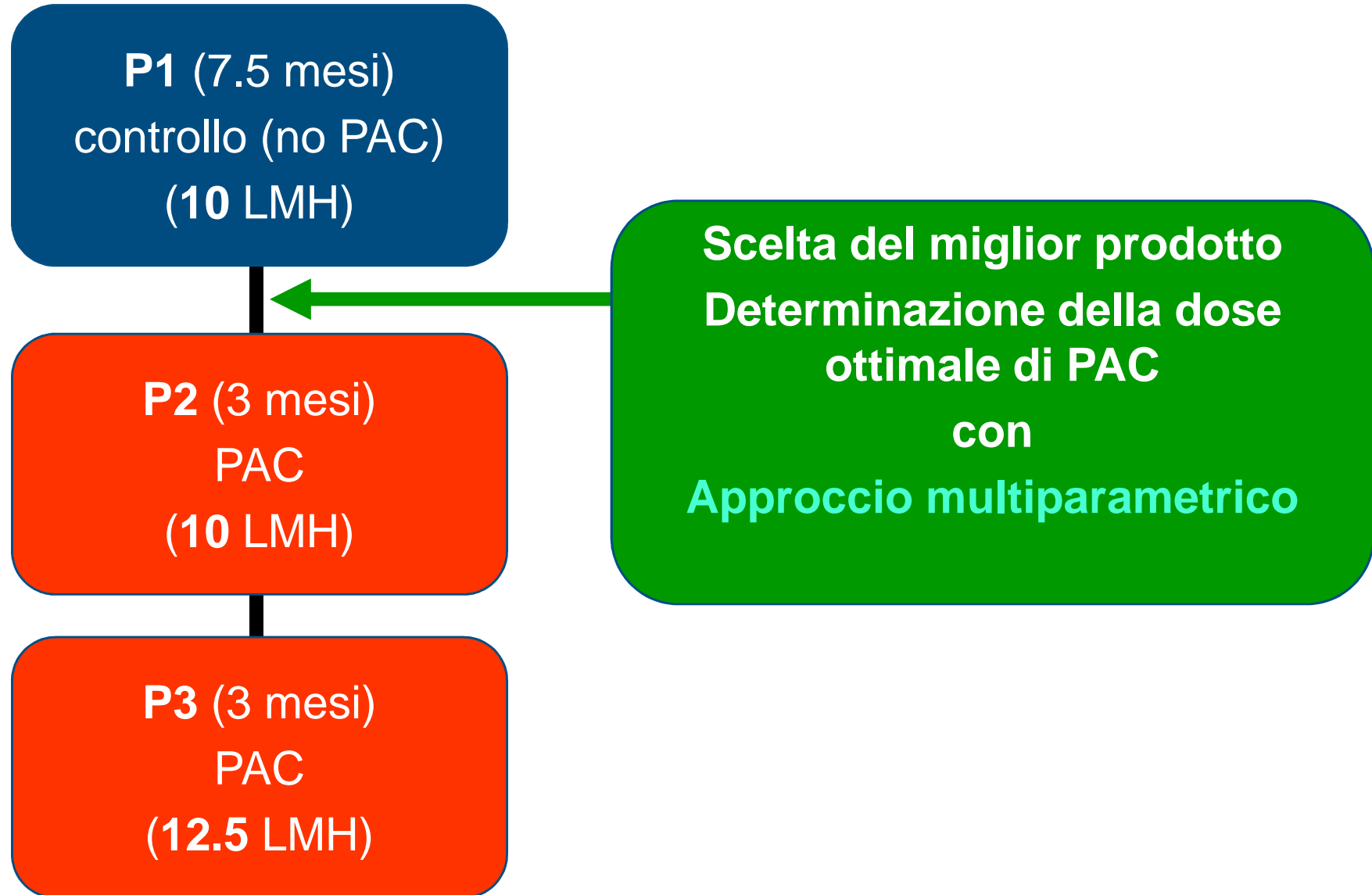
P2 (3 mesi)
PAC
(10 LMH)

P3 (3 mesi)
PAC
(12.5 LMH)



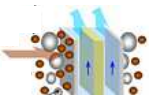
Caso studio – Attività sperimentale

3 periodi sperimentali



Caso studio – Approccio multiparametrico

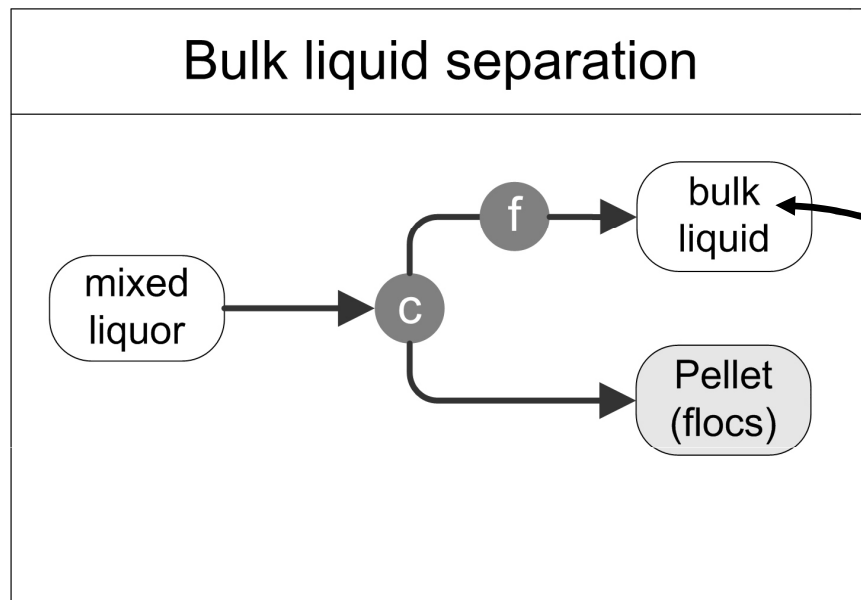
Indici di **fouling** e di **qualità dell'effluente**:



Caso studio – Determinazione della dose ottimale

Indici di **fouling** e di **qualità dell'effluente**:

- **SMP** (proteine e carboidrati),

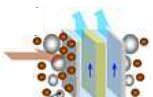


c Centrifugation
(2,700 g, 10 min)

f Filtration
(0.45 μm)

- proteine **Method by Lowry et al. (1951)**

- carboidrati **Method by Dubois et al. (1956)**

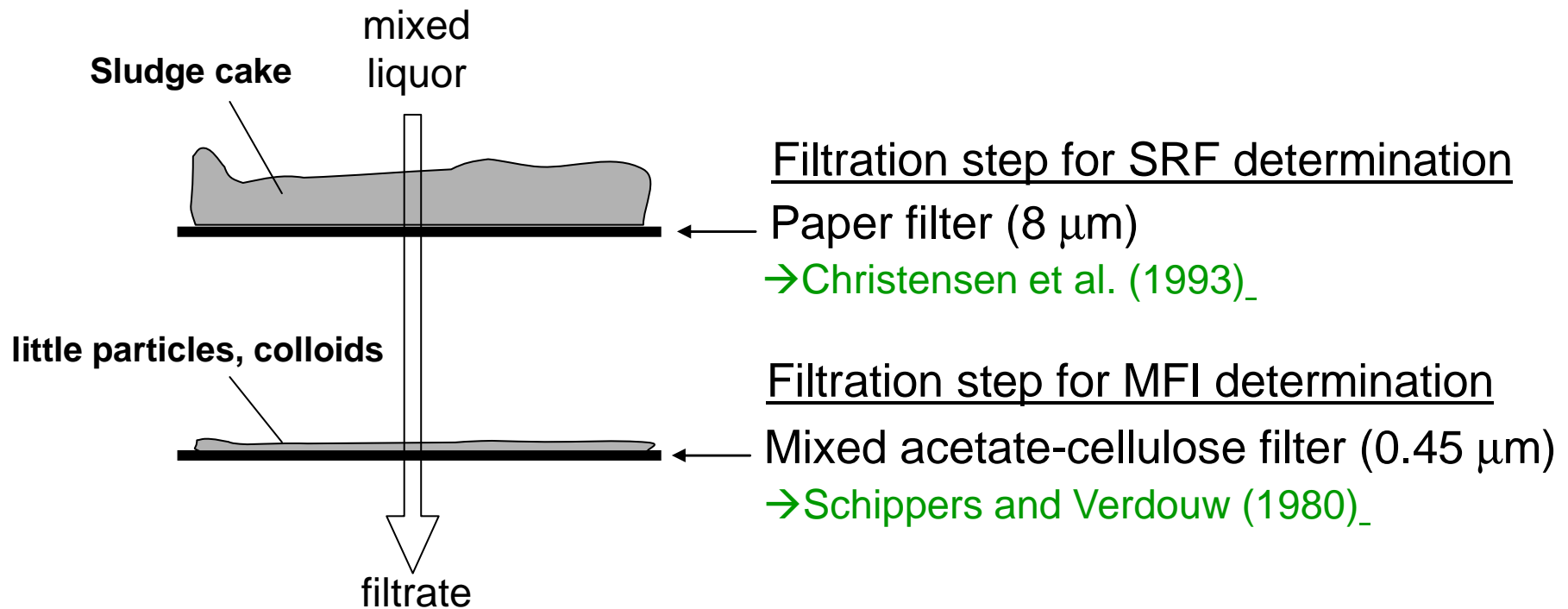


Caso studio – Determinazione della dose ottimale

Indici di **fouling** e di **qualità dell'effluente**:

- **SMP** (proteine e carboidrati),

Filtrabilità del fango (Resistenza specifica alla filtrazione SRF; indice di fouling modificato, MFI)



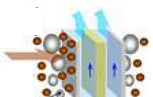
Caso studio – Determinazione della dose ottimale

Indici di **fouling** e di **qualità dell'effluente**:

- **SMP** (proteine e carboidrati),
Filtrabilità del fango (specific resistance to filtration, SRF;
modified fouling index, MFI),
Flocculabilità del fango (low density suspended solids,
LDSS);



Solidi sospesi totali (TSS) del surnatante separato mediante centrifugazione (2.700 g, 10 min)

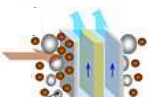


Caso studio – Determinazione della dose ottimale

Indici di **fouling** e di **qualità dell'effluente**:

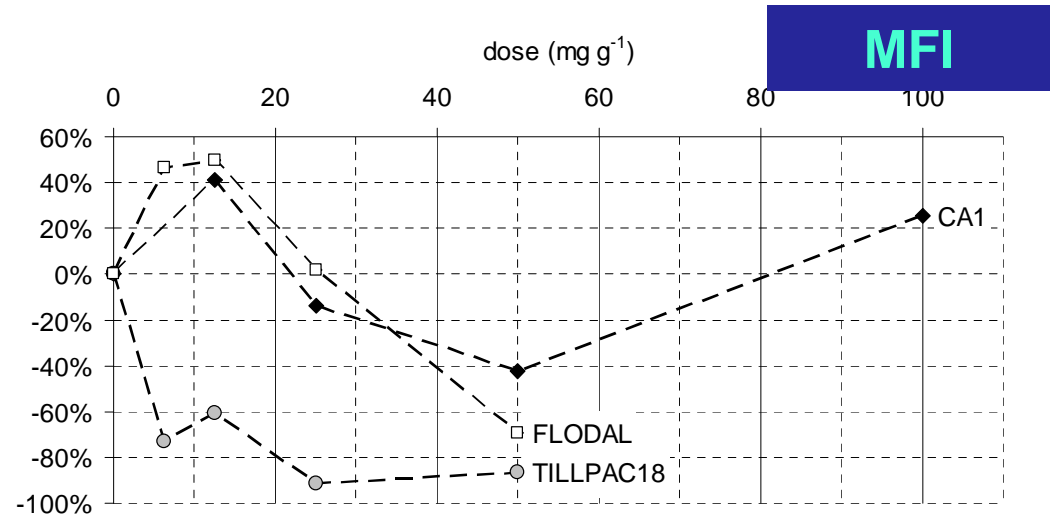
- **SMP** (proteine e carboidrati),
Filtrabilità del fango (specific resistance to filtration, SRF;
modified fouling index, MFI),
Flocculabilità del fango (low density suspended solids,
LDSS);
- **COD** solubile,
colore (abs. at 426 nm, cm^{-1}).

Test in duplicato



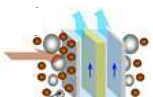
Caso studio – Scelta del prodotto

Carbone attivo in polvere	Norit CA1
Policloruro alluminio	Tillmanns TillPAC 8
Decolorante – Poliammina cationica	Dalton Flodal



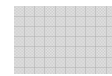
Parametro	CA1	TILLPAC18	FLODAL
CST/SRF
MFI
LDSS
Proteine
Carboidrati
TOC
COD
colore/..

◆ CA1 ○ TILLPAC18 □ FLODAL

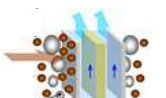
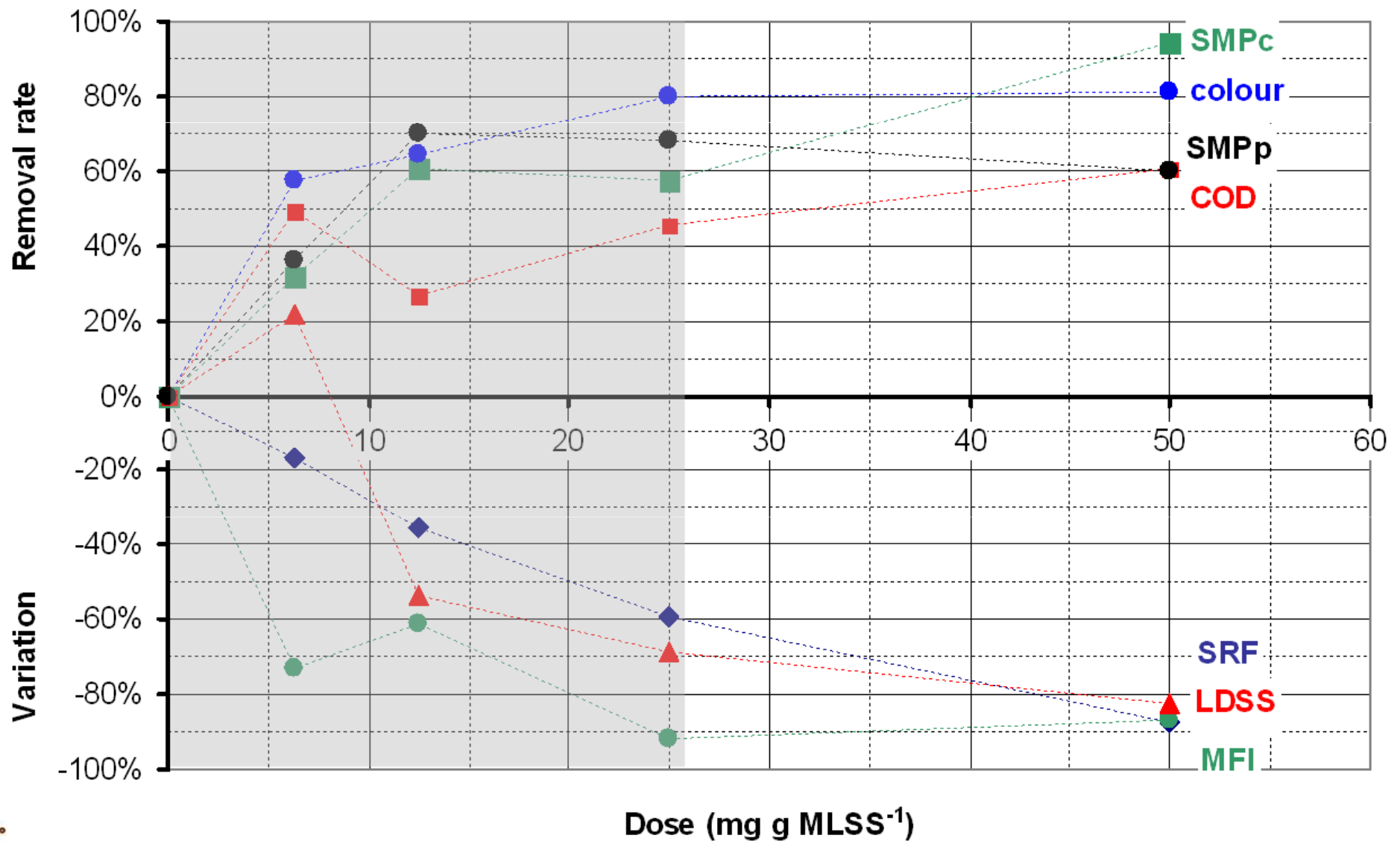


Caso studio – Determinazione dose ottimale PAC

Risultati:

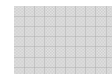


Dosaggi per cui non vi è alcuna variazione del pH

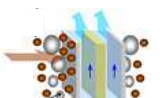
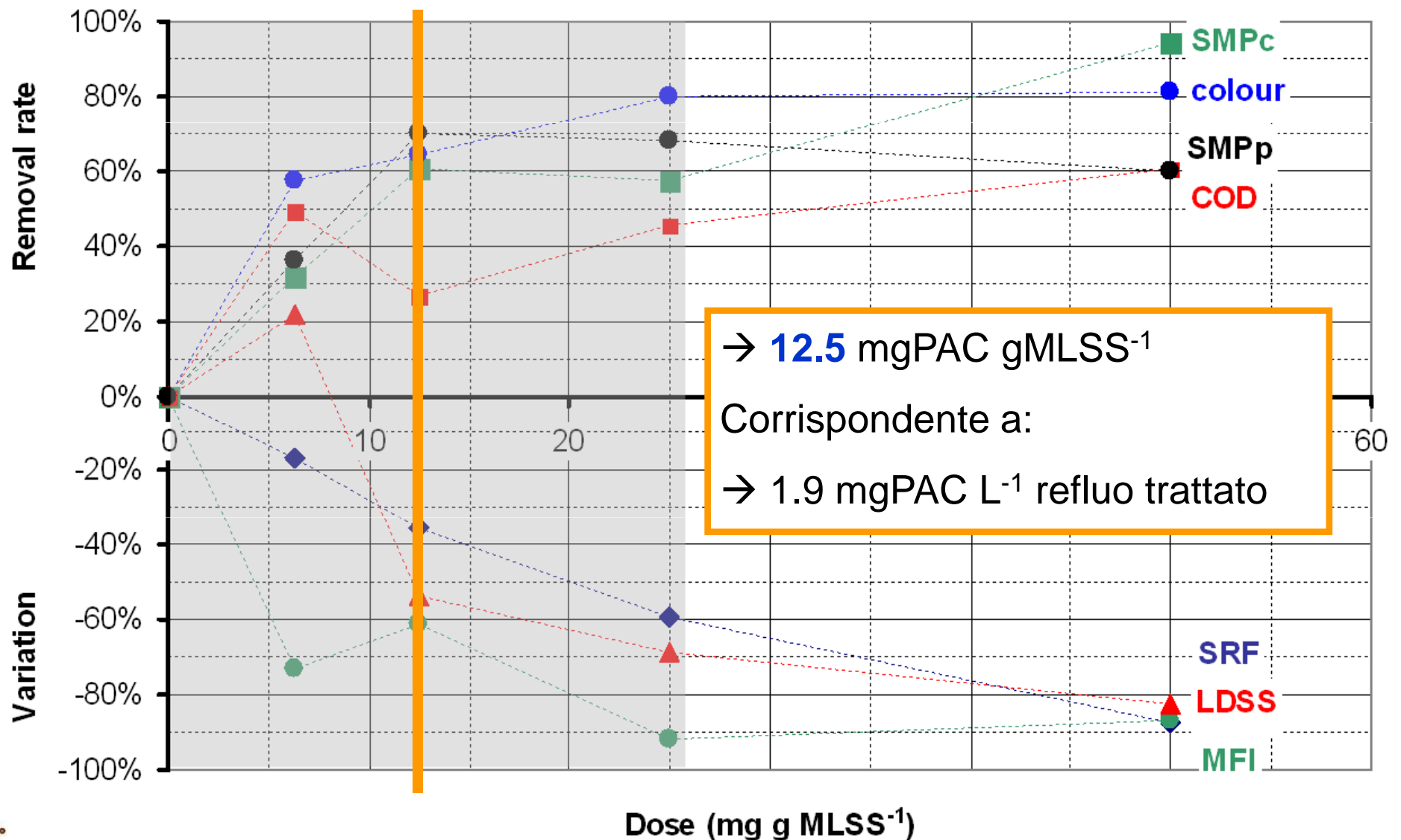


Caso studio – Determinazione della dose ottimale

Risultati:

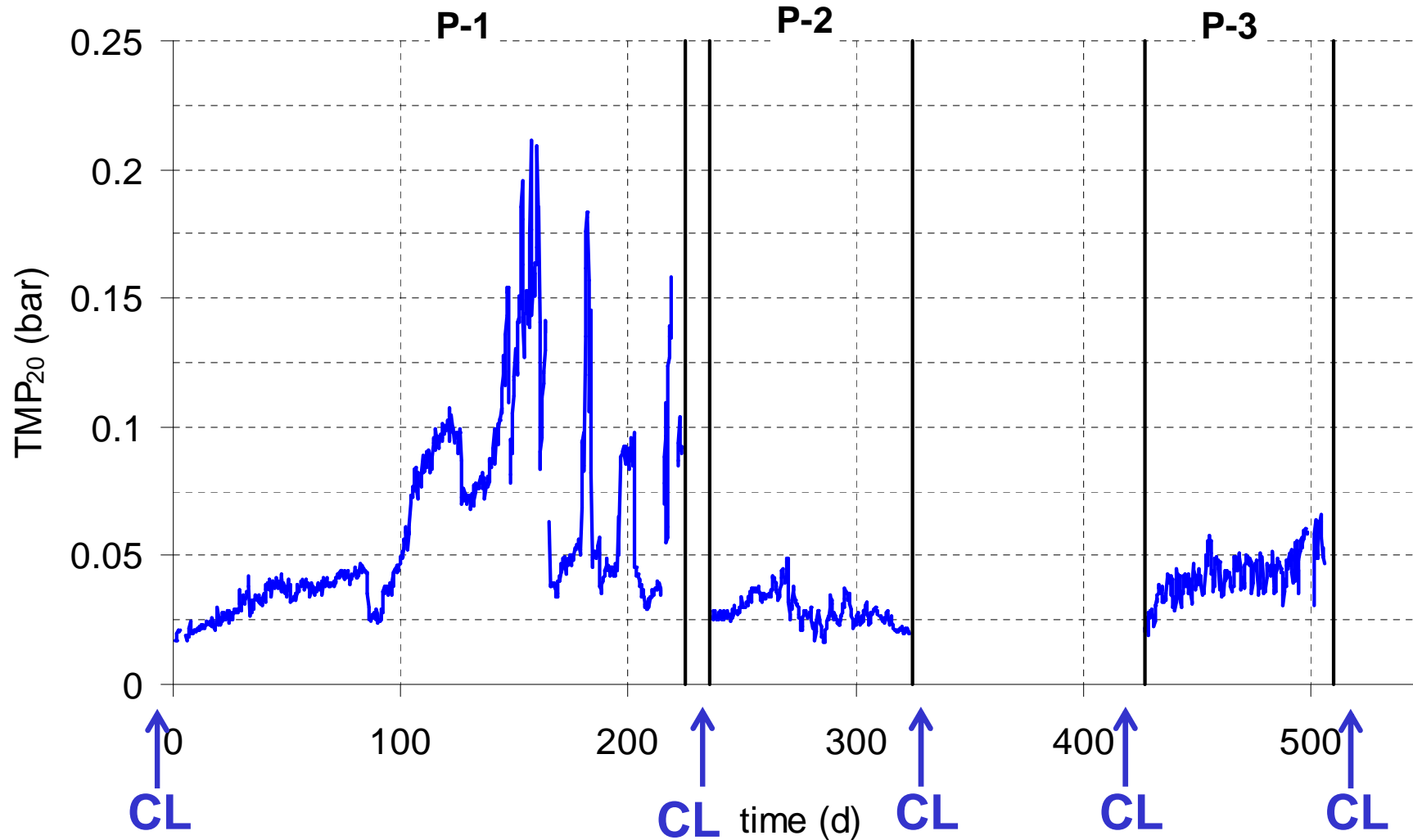


Dosaggi per cui non vi è alcuna variazione del pH

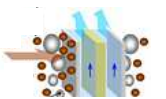


Caso studio – Controllo del fouling

TMP₂₀

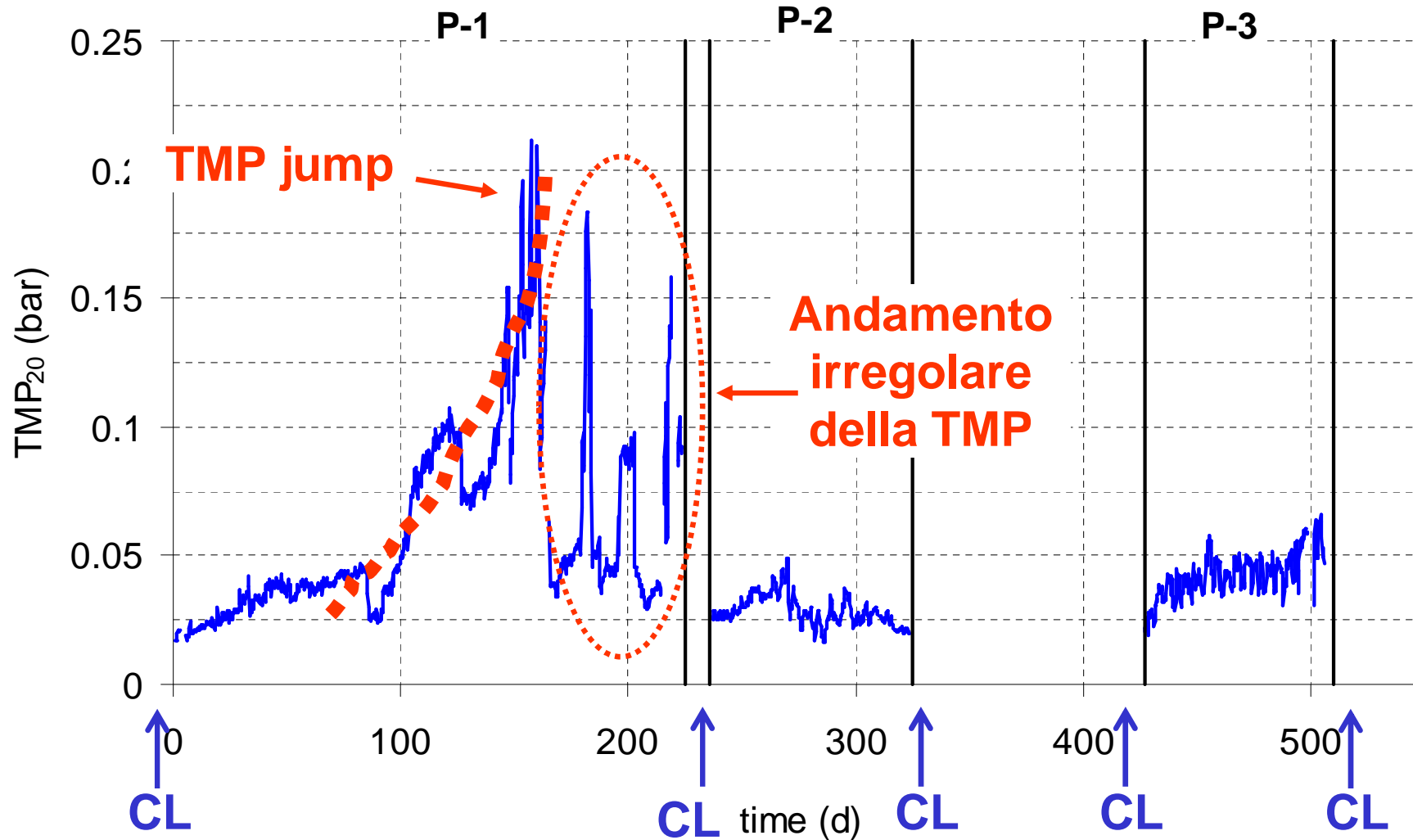


CL : physical + chemical cleaning

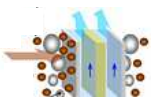


Caso studio – Controllo del fouling

TMP₂₀

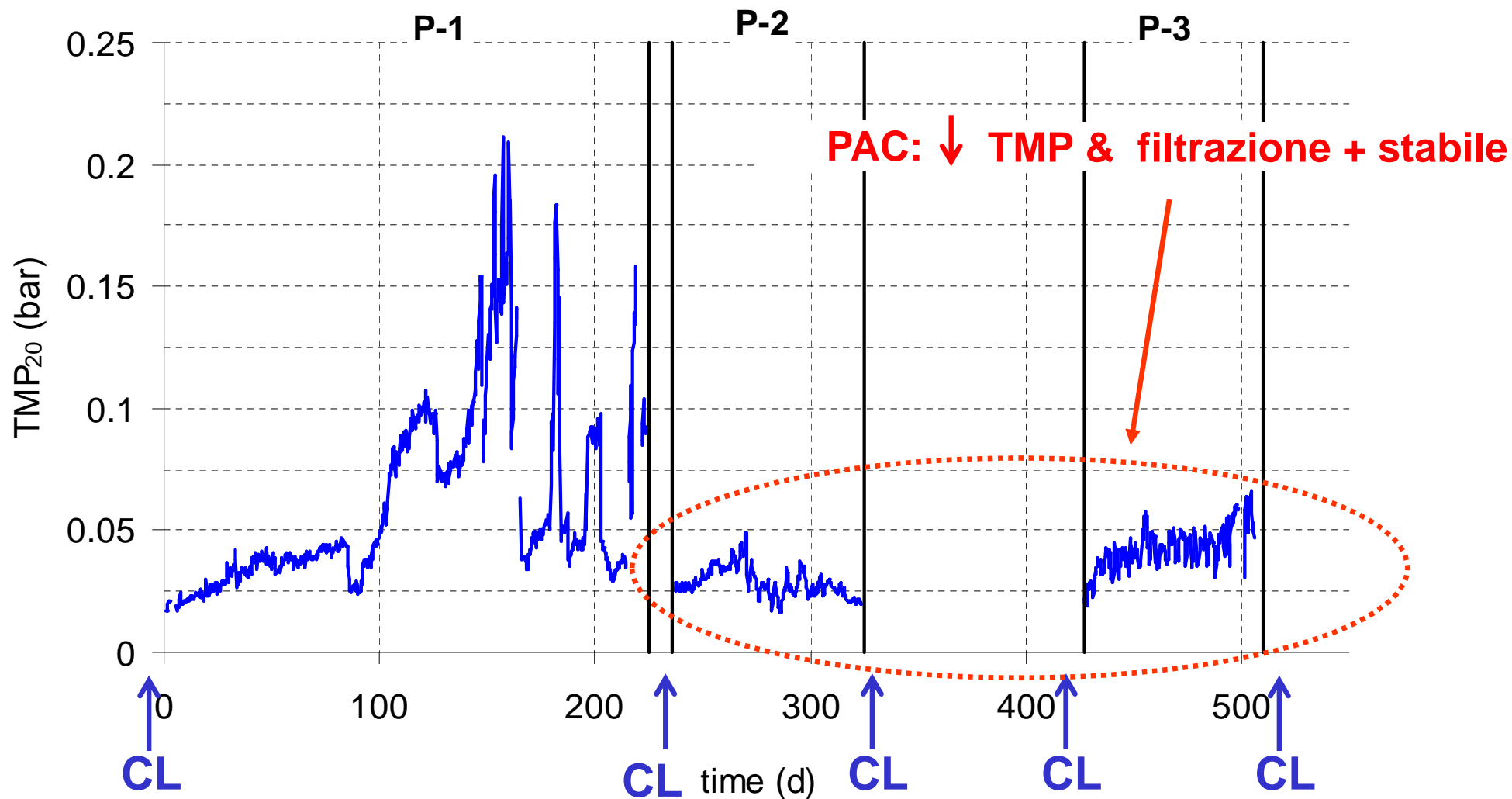


CL : lavaggio fisico + chimico

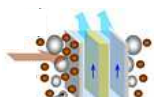


Caso studio – Controllo del fouling

TMP₂₀

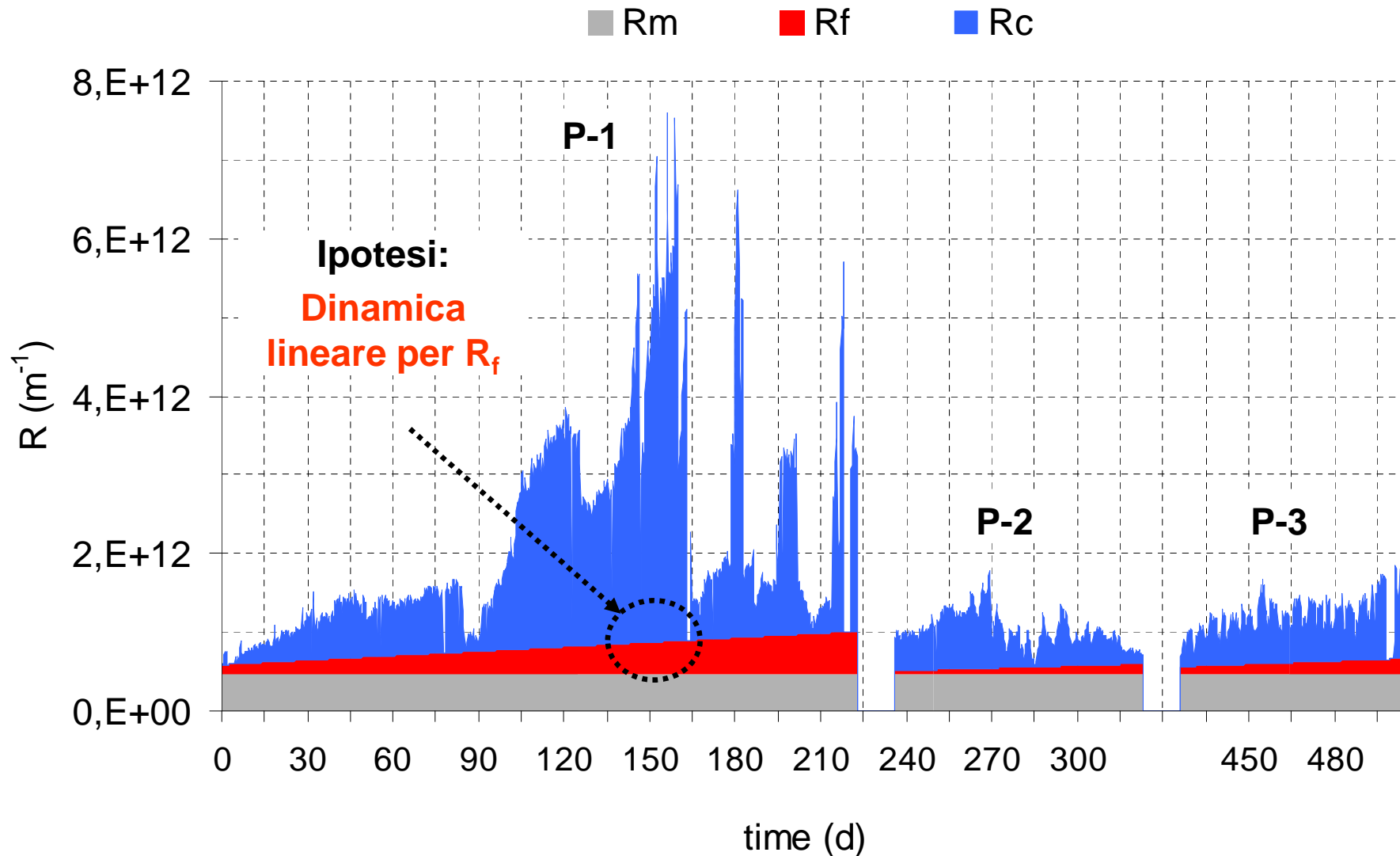


CL : lavaggio fisico + chimico



Caso studio – Controllo del fouling

► Andamento delle resistenze alla filtrazione (



Caso studio – Controllo del fouling

► Resistenze alla filtrazione

► Definizione di parametri normalizzati

Resistenza media normalizzata del cake layer

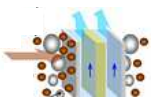
$$R_{cn} = \frac{R_c}{J}$$

Tasso medio normalizzato di *fouling* irreversibile

$$TF_n = \frac{TF}{J} \quad \rightarrow \quad TF = \frac{R_{f-finale} - R_{f-iniziale}}{\text{durata fase}}$$

► Effetti del PAC

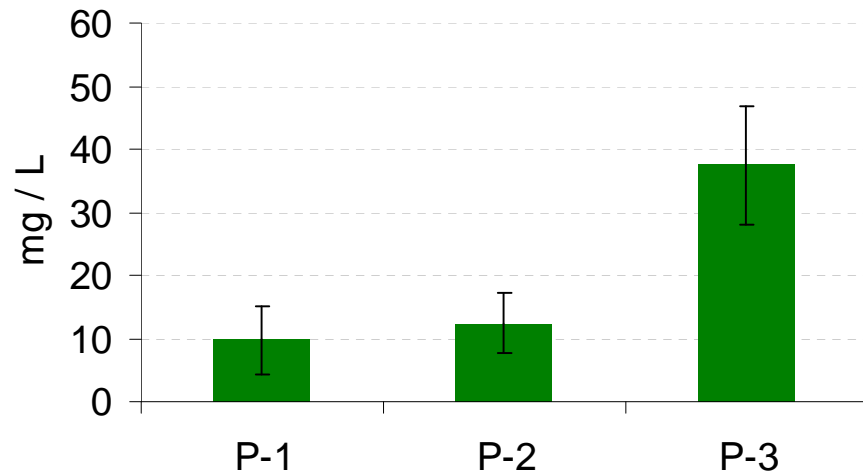
	<i>Fouling</i> reversibile	<i>Fouling</i> irreversibile
	R_{cn}	TF_n
P-2 vs P-1	-65,5%	-45,3%
P-3 vs P-1	-64,6%	-44,7%



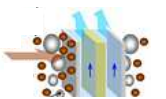
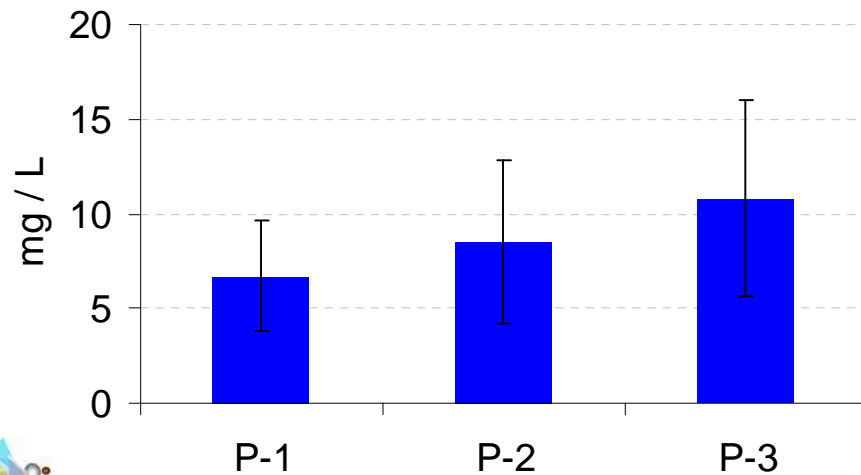
Caso studio – Controllo del fouling

Biopolimeri: SMP ed EPS estratti (metodo termico)

SMP_p



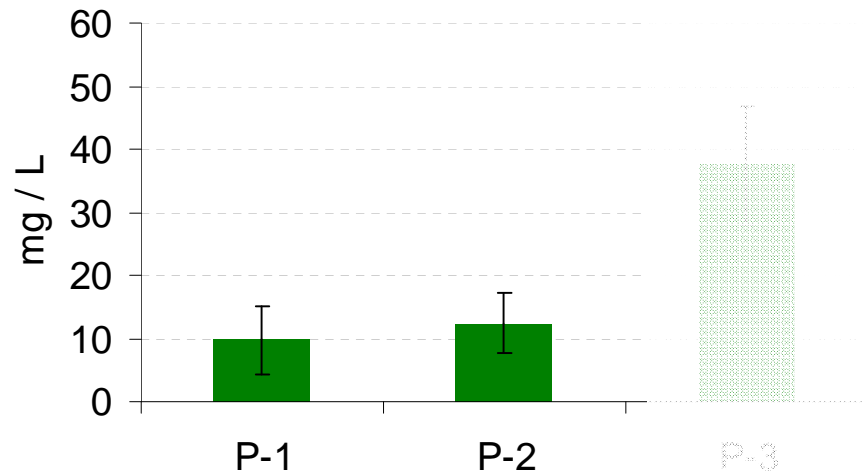
SMP_c



Caso studio – Controllo del fouling

Biopolimeri: SMP ed EPS estratti (metodo termico)

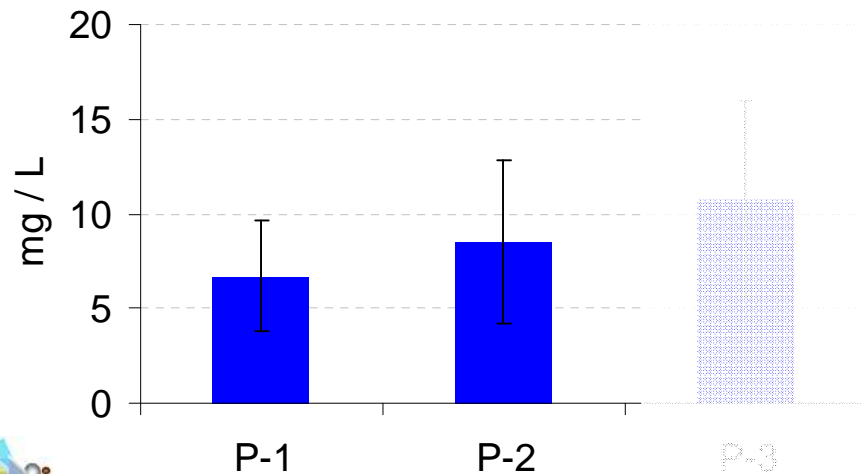
SMP_p



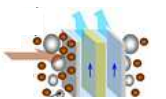
SMP

→ Si considera solo P1 e P2 in quanto in P3 è stato necessario effettuare un nuovo inoculo

SMP_c



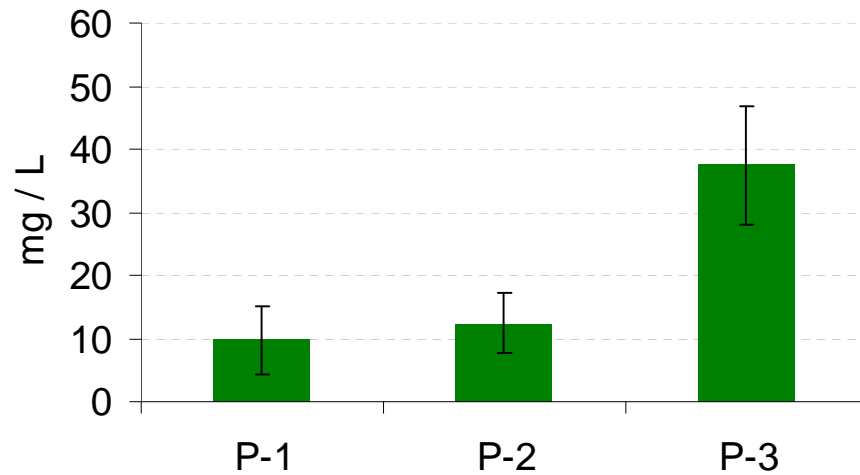
→ Considerando i valori medi degli SMP non si osserva alcun effetto del PAC sebbene dai jar test ci si sarebbe aspettata una significativa rimozione



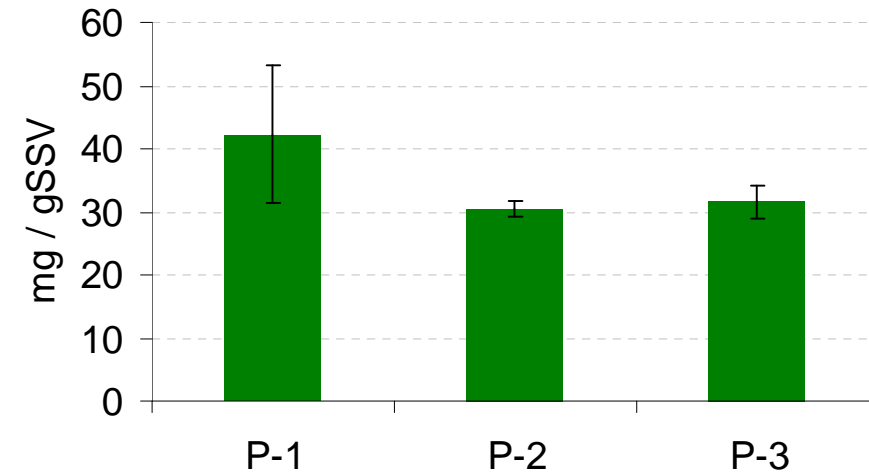
Caso studio – Controllo del fouling

Biopolimeri: SMP ed EPS estratti (metodo termico)

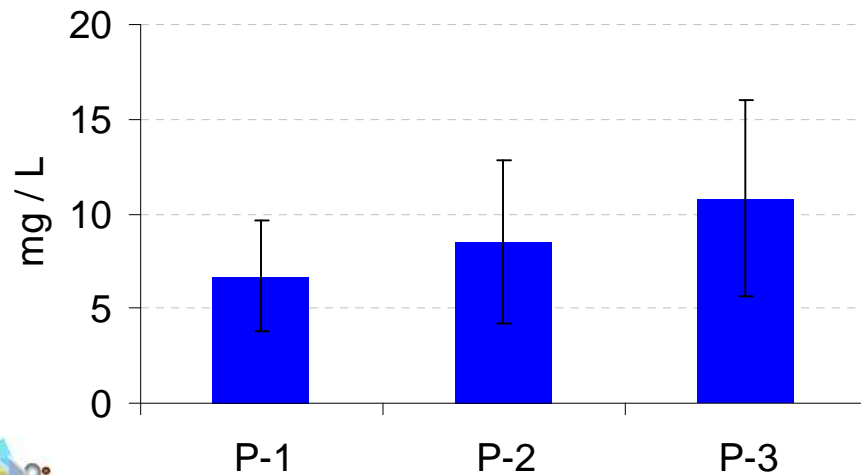
SMP_p



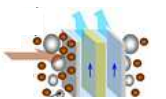
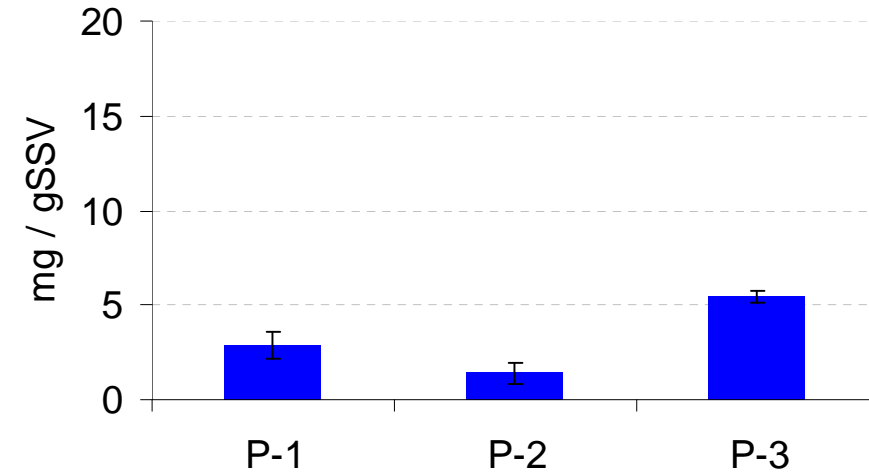
EPS_p



SMP_c



EPS_c

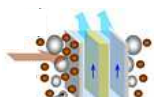
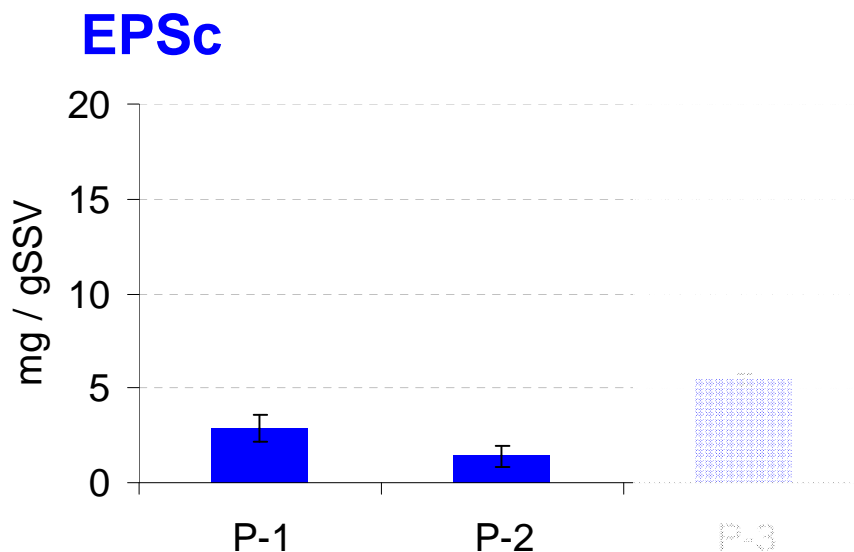
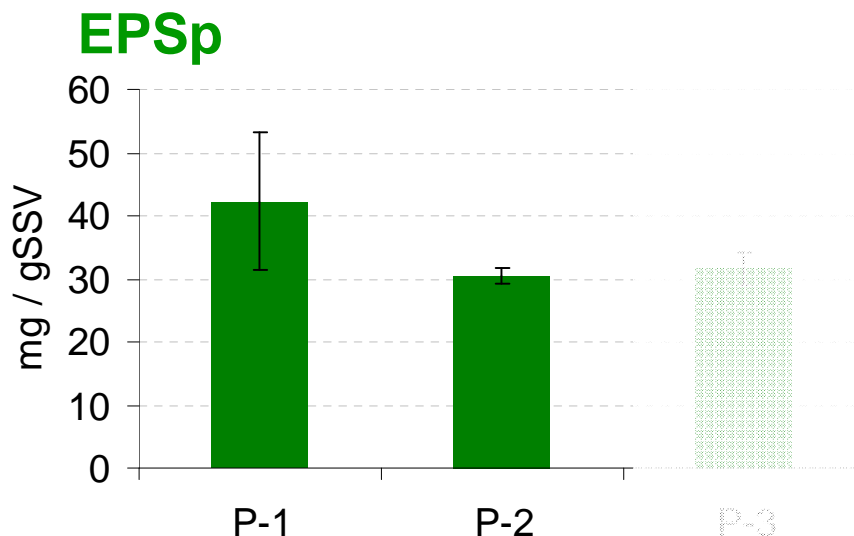


Caso studio – Controllo del fouling

Biopolimeri: SMP ed EPS estratti (metodo termico)

EPS

- Si considera solo P1 e P2 in quanto in P3 è stato necessario effettuare un nuovo inoculo
- Considerando i valori medi degli EPS si osserva un effetto di diminuzione di proteine e carboidrati
→ PAC ?

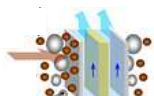


Caso studio – Qualità del permeato

Stima degli effetti del PAC: confronto P-1 e P-2

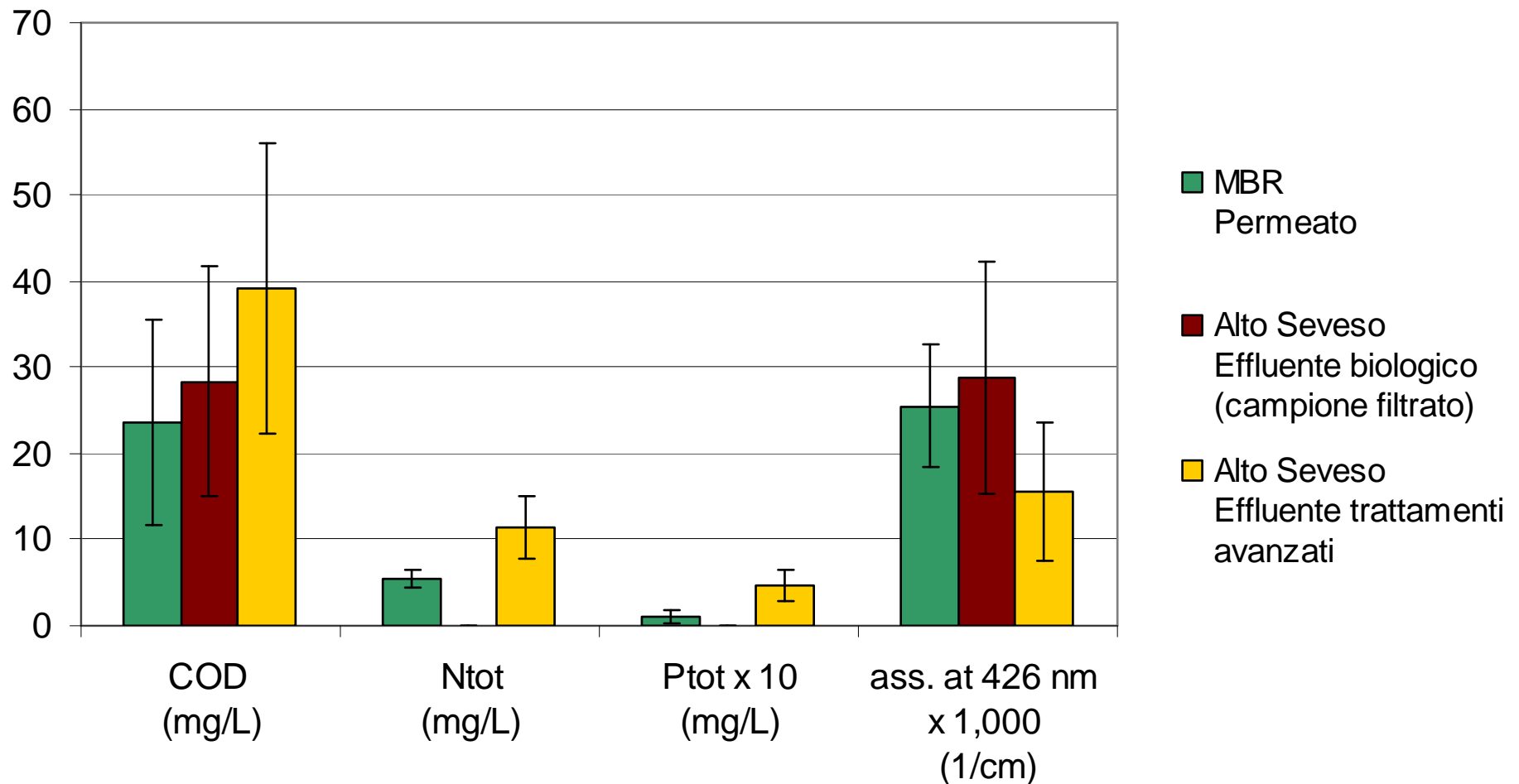
Parametro		Rendimento di rimozione		
		P-1	P-2	Δ
Macro-inquinanti convenzionali	COD	81.3 $\pm 8.3\%$	85.8 $\pm 8.2\%$	+5%
	N_{tot}	81.2 $\pm 9.8\%$	80 $\pm 6.2\%$	-1%
	P_{tot}	23.6 $\pm 38.5\%$	87.8 $\pm 140\%$	+64%
Macro-inquinanti tessili	colore (ass. 426 nm)	67.8 $\pm 13.8\%$	84.3 $\pm 6.2\%$	+16%
	Tensioattivi non ionici	94.2 $\pm 5.1\%$	93.3 $\pm 3.2\%$	-1%
	Tensioattivi anionici	79.2 $\pm 13.4\%$	85.8 $\pm 13.1\%$	+7%

→ **Incremento significativo dei rendimenti di rimozione**



Caso studio – Qualità del permeato

P2 – Confronto con effluente impianto a piena scala (biologico + chiariflocculazione + ozono)



Conclusioni

Effetto del PAC



1. Controllo del fouling

- filtrazione più stabile con minori TMP
- riduzione fouling reversibile (R_{c_n}): -65%
- riduzione fouling irreversibile (TF_n): -45%

2. Incremento dei rendimenti di rimozione

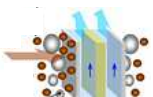
- P_{tot} (+64%), **colore** (+16%), **tensioattivi anionici** (+7%)

▶ Tecnologia MBR + PAC



→ opzione di trattamento efficace per reflui tessili

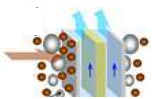
→ costo ($\approx 2 \text{ mgPAC/L}$) → 0,2 Eurocent/m³



*The no-fouling membrane bioreactor is like a
star for sailors.*

*It is unreachable,
but stays necessary as a guide.*

(Remy, 2012, Ph.D thesis)



Grazie dell'attenzione



Domande ?



Francesca Malpei

DICA, Sezione Ambientale, Politecnico di Milano

francesca.malpei@polimi.it

