

Kalvobioreaktorien hyödyntäminen teollisuuden jätevesien puhdistuksessa

Miska Veijola
Pro gradu -tutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2022

TIIVISTELMÄ

Kalvobioreaktoreissa yhdistyvät tavanomainen biologinen vedenkäsittely ja veden mekaaninen suodattaminen. Bioreaktorissa tapahtuu biologinen vedenpuhdistus ja membraanisuodattimen avulla puhdistettavasta vedestä poistetaan kiintoaineet. Tutkielman tarkoituksena on perehtyä kalvobioreaktoreihin ja niiden käyttöön teollisuuden jätevesien puhdistuksessa. Lisäksi kalvobioreaktoreita verrattiin kahteen muuhun vedenpuhdistusprosessiin.

Membraanikalvo voi olla upotettuna samaan altaaseen bioreaktorin kanssa tai se voi olla sivuvirtaan kytketty. Sivuvirtaisen kalvobioreaktorissa vaadittava paine on korkeampi kuin upotetussa kalvobioreaktorissa, jolloin sivuvirtaisen kalvobioreaktorin energiankulutus on pienempi kuin upotetun. Toisaalta sivuvirtaisen kalvobioreaktorin virtaama on suurempi eli sillä saadaan puhdistettua enemmän vettä tietyssä aikayksikössä. Kalvobioreaktoreissa vaihtelevat myös muun muassa membraanien huokoskoko, membraanimateriaali, sekä membraanien muoto. Tyypillisiä membraanimateriaaleja ovat erilaiset polymeerit ja keräämiset materiaalit, joilla huokoskoot vaihtelevat kymmenestä mikrometrinä muutamiin nanometreihin. Kalvomembraanit voivat olla tasomaisia kalvoja, onttokuitukalvoja, putkimaisia kalvoja ja spiraalimaisia kalvoja. Teollisuuden jätevesien puhdistuksessa käytetään tyypillisesti tasomaisia kalvoja ja onttokuitukalvoja.

Kalvobioreaktorien vahvuuksia ovat esimerkiksi pieni fyysinen pinta-ala ja erittäin hyvä puhdistuskyky. Membraanisuodatuksen avulla kalvobioreaktoreilla saadaan tuotettua erittäin puhdasta vettä, joka ei sisällä pääasiassa ollenkaan kiintoainetta. Membraanikalvojen likaantuminen ja korkea energiankulutus ovat kalvobioreaktoreiden haasteita. Membraanikalvojen likaantuminen johtuu esimerkiksi jäteveden sisältämästä kiintoaineesta ja niiden hajoamistuotteista sekä kuolleista bakteereista. Korkea energiankulutus johtuu erilaisista pumpuista ja ilmastimista, joita vaaditaan ylläpitämään tarvittavaa liukoisen hapen määrää ja ehkäisemään membraanien likaantumista. Membraanien likaantumista voidaan ehkäistä myös vastavirtahuuhtelulla, relaksaatiolla sekä emäs- ja happopesuilla.

Kalvobioreaktorilaitokset ovat tyypilliseen aktiivilieteprosessiin ja liikkuva peti bioreaktorilaitokseen verrattuna pienempiä fyysiseltä kooltaan. Kuitenkin näihin laitoksiin verrattuna kalvobioreaktorilaitoksen energiankulutus on huomattavasti korkeampi, johtuen kalvobioreaktorien membraanien kaasuttamisesta, joka ehkäisee membraanien likaantumista. Aktiivilieteprosessi, liikkuva peti bioreaktori ja kalvobioreaktori kukin tuottavat korkealaatua vettä, mutta kalvobioreaktorien erinomaisuus piilee niiden kyvyssä poistaa lähes kaikki kiintoaines jätevedestä.

ESIPUHE

Tutkielman kirjoittamisen yhteydessä pääsin syvemmin mukaan vedenpuhdistuksen mielenkiintoiseen maailmaan, jossa on aina uutta opittavaa ja tutkittavaa. Haluaisin kiittää aluksi ohjaajiani Anne Heponiemeä ja Sari Tuomikoskea kannustavasta ja mainiosta yhteistyöstä, joka on jatkunut jo kemian opintojeni alusta lähtien. Lisäksi haluaisin kiittää puolisoani ja perhettäni heidän tuestaan ja kärsivällisyydestään. Tutkielman aiheen sain vedenpuhdistuspalveluita tarjoavalta Owatec Group Oy:lta, jossa erityisesti Mikko Toivonen ja Miia Taurainen ohjeistivat ja avustivat minua monien kuukausien ajan.

Oulussa, 11.4.2022

Miska Vejjola

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	2
ESIPUHE	3
SISÄLLYSLUETTELO	4
LYHENTEET	6
1. JOHDANTO	7
2. VEDENPUHDISTUS	8
2.1 Biologinen vedenkäsittely	9
2.1.1 Orgaanisen materiaalin poisto.....	10
2.1.2 Typhen poisto	10
2.2 Teollisuuden jätevedet	12
3. KALVOSUODATUS	16
4. KALVOBIOREAKTORI	18
4.1 Kalvobioreaktorin parametreja	18
4.2 Bioreaktori	20
4.3 Tyypillinen kalvobioreaktorilaitos	21
4.4 Upotettu- ja sivuvirtakalvotekniikka	22
4.5 Kalvomateriaalit	25
4.6 Kalvojen eri muotoja	27
4.7 Kalvorakenteiden puhdistus	30
5. KALVOBIOREAKTORIT TEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN PUHDISTUKSESSA	34
5.1 Soveltuvuus teollisuuden jätevesien puhdistukselle	34
5.2 Käyttö teollisuuden jätevesien puhdistuksessa	35
5.3 Optimointi teollisuuden jätevesien puhdistukseen	39
5.3.1 Energiankulutus	39
5.3.2 Lämpötila	40
5.3.3 Lietteen retentioaika ja hydraulinen retentioaika	41
5.3.4 Muita optimointikeinoja	41

6. KALVOBIOREAKTOREIDEN HYÖDYT JA HAASTEET.....	43
7. KALVOBIOREAKTORIN VERTAILUA MUIHIN VEDENPUHDISTUSMENETELMIIN	45
7.1 Aktiivilieteprosessi.....	45
7.2 Liikkuva peti bioreaktori	47
8. YHTEENVETO	50
LÄHDELUETTELO.....	52

LYHENTEET

BOD	Biologinen hapenkulutus (engl. Biological oxygen demand)
CA	Selluloosa asetaatti (engl. Cellulose acetate)
COD	Kemiallinen hapenkulutus (engl. Chemical oxygen demand)
EPS	Solun ulkoinen polymeerinen aine (engl. Extracellular polymeric substances)
FS	Tasomainen kalvo (engl. Flat sheet)
HF	Ottokuitukalvo (engl. Hollow fiber)
HRT	Hydraulinen retentioaika (engl. Hydraulic residence time)
iMBR	Upotettu kalvobioreaktori (engl. Immersed membrane bioreactor)
MBR	Kalvobioreaktori (engl. Membrane bioreactor)
MLSS	Kiintoainepitoisuus (engl. Mixed liquor suspended solids)
MLVSS	Haihtuvien kiintoaineiden pitoisuus (engl. Mixed liquor volatile suspended solids)
MT	Putkimainen kalvo (engl. Multitubular)
PDMS	Polydimetyylisiloksaani (engl. Polydimethylsiloxane)
PE	Polyeteeni (engl. Polyethylene)
PES	Polyetyylisulfoni (engl. Polyethylsulphone)
PP	Polypropeeni (engl. Polypropylene)
PS	Polysulfoni (engl. Polysulphone)
PTFE	Polytetrafluoroeteeni (engl. Polytetrafluoroethylene)
PVDF	Polyvinyylideenifluoridi (engl. Polyvinylidene fluoride)
SAD _p	Spesifinen ilmastuksen tarve (engl. Specific aeration demand)
sMBR	Sivuvirtakalvobioreaktori (engl. Side stream membrane bioreactor)
SMP	Liukoiset mikrobiset tuotteet (engl. Soluble microbial products)
SRT	Lietteen retentioaika (engl. Sludge retention time)
SW	Spiraalimainen kalvo (engl. Spiral wound)
TMP	Transmembraaninen paine (engl. Transmembrane pressure)
TSS	Kokonaiskiintoaineen määrä (engl. Total suspended solids)
UV	Ultravioletti (engl. Ultraviolet)
VSS	Haihtuvat kiintoaineet (engl. Volatile suspended solids)

1. JOHDANTO

Jäteveden puhdistus on tärkeä osa yhteiskunnan toimintaa, jolla ylläpidetään ihmisten, eläinten ja ympäristön hyvinvointia. Jätevesiä syntyy kotitalouksissa ja teollisuudessa suuria määriä, joten niiden puhdistaminen on ensiarvoisen tärkeää.

Kunnallisen ja teollisuuden jätevesien puhdistuksessa on tyypillisesti käytetty esimerkiksi aktiivilieteprosessia, joka perustuu jäteveden sisältämien epäpuhtauksien biologiseen hajottamiseen. Aktiivilieteprosessin heikkoutena on esimerkiksi kiintoaineen erottaminen puhdistetusta vedestä. Eräs vedenpuhdistusmenetelmä, jolla kiintoaineiden erotuskyky on erinomainen, on kalvobioreaktori (engl. Membrane bioreactor, MBR), jossa yhdistyvät biologinen vedenpuhdistus ja mekaaninen kalvosuodatus. Bakteerit hajottavat jäteveden sisältämiä yhdisteitä aerobisissa tai anaerobisissa oloissa, jolloin esimerkiksi jäteveden kemiallinen hapenkulutus pienenee ja ravinteiden poisto on tehokasta. Kalvosuodatuksella saadaan erotettua jäteveden sisältämä kiintoainekokonaan.

Kalvobioreaktoreissa membraanikalvomateriaaleina käytetään erilaisia polymeerejä, kuten polyvinyylidienifluoridia (PVDF) ja keraamisia yhdisteitä kuten alumiinioksidia (Al_2O_3). Vähemmän tutkittuja ovat myös metalliset membraanimateriaalit. Geometriselta muodoltaan kalvomembraanit ovat esimerkiksi tasomaisia tai pitkiä onttokuitukalvoja.

Kalvobioreaktoreiden etuja ovat korkealaatuinen puhdistettu vesi ja puhdistuslaitosten vaatiman pieni pinta-ala verrattuna muihin vedenpuhdistusmenetelmiin. Haasteita ovat kalvomembraanien likaantuminen, jota ei voida kokonaan välttää, ja korkeat investointi- ja käyttökustannukset. Membraanien korkea hinta ja laitosten korkea energiankulutus on hidastanut niiden kehitystä. Korkea energiankulutus johtuu muun muassa biologiseen altaaseen johdettavasta ilmastuksesta, jolla tuodaan ilmastusaltaaseen happea mikrobien käytettäväksi, sekä vaadittavista pumpuista, jotka imevät puhdistettua vettä membraanin läpi.

Kotitalouksien jätevesien puhdistukseen kalvobioreaktoreita on käytetty 1980-luvulta lähtien ympäri maailmaa, esimerkiksi Kiinassa ja Ruotsissa. Teollisuuden jätevesien puhdistuksessa kalvobioreaktorit ovat vähemmän käytettyjä, vaikkakin tutkimusten perusteella ne ovat myös soveltuvia teollisuuden jätevesien puhdistukseen.

Tutkielmassa perehdytään kokonaisvaltaisesti kalvobioreaktoreihin ja niiden soveltuvuuteen teollisuuden jätevesien puhdistuksessa. Lopuksi kalvobioreaktoreita verrataan tyypillisesti vedenpuhdistuksessa käytettyyn aktiivilieteprosessiin ja uudempaan liikkuva peti bioreaktori menetelmään.

2. VEDENPUHDISTUS

Vedenpuhdistuksessa jätevesistä poistetaan haitallisia ja myrkyllisiä aineita, jotka ovat eliölle ja ympäristölle vahingollisia. Jätevedenpuhdistamoilta käsitelty vesi johdetaan yleensä takaisin ympäristöön, minkä vuoksi jätevedenpuhdistuksen tulee olla toimivaa, jotta vesi on turvallista päästää takaisin vesistöön ilman ylimääräisiä päästöjä ja ympäristöhaittoja. Jätevesien käsittely sisältää eri vaiheita, joilla varmistetaan käsitellyn veden puhtaus ja päästöjen minimointi. Vesistöjen kannalta tärkeitä poistettavia aineita ovat jäteveden sisältämät ravinteet kuten typpi ja fosfori, sekä erilaiset ympäristölle haitalliset yhdisteet kuten raskasmetallit ja haitalliset orgaaniset yhdisteet. Kunnallisilla jätevedenpuhdistamoilla käsitellään pääasiassa kotitalouksien jätevesiä, jotka sisältävät suurilta osin orgaanista ainetta. Teollisuuden jätevedenpuhdistamoilla puhdistetaan eri teollisuusaloilta tulevia jätevesiä, jotka voivat sisältää monia haitallisia yhdisteitä riippuen teollisuusalasta. Osa teollisuuden jätevesistä käsitellään suoraan teollisuusalueella, jolloin jätevesi voidaan hyödyntää suoraan jatkokäyttöön esimerkiksi jäähdytys- tai kuumennusvetenä.^{1,2}

Jäteveden puhtautta tarkasteltaessa tärkeimpiä huomioitavia parametrejä ovat biologinen ja kemiallinen hapenkulutus, kiintoainepitoisuus sekä typen ja fosforin määrä. Biologinen hapenkulutus (engl. Biological oxygen demand, BOD) kuvaa happea kuluttavien, biohajovien orgaanisten yhdisteiden määrää jätevedessä.¹ BOD perustuu orgaanisten yhdisteiden biologiseen hajottamiseen ja hapettamiseen bakteerien avulla. Biologisen hapenkulutuksen perustana on mikrobiologinen eliöympäristö, jossa jäteveden omat bakteerit osallistuvat orgaanisen aineksen hajottamiseen. Bakteerit tarvitsevat kasvuston ylläpitämiseen otollisen pH:n ja lämpötilan sekä tarpeeksi kiintoainetta ja ravinteita. Tyypillisesti bakteerit vaativat lähellä neutraalia olevan pH:n ja huoneenlämpötilan sekä kemiallisesti laimean liuoksen elinympäristökseen.²

Kemiallinen hapenkulutus (engl. Chemical oxygen demand, COD) kuvaa kaikkien jätevedessä olevien happea kuluttavien organismien ja kemiallisten yhdisteiden määrää, eli sekä orgaanisten että epäorgaanisten yhdisteiden määrää.¹ Sulfidi on esimerkki epäorgaanisesta hapetettavasta yhdisteestä. COD kuvaa sekä orgaanisten että epäorgaanisten yhdisteiden kuluttamaa hapen määrää jätevedessä. Tämän lisäksi jäteveden sisältämän orgaanisen aineen määrittämisessä on tarpeen myös tutkia kokonaishiilen määrä (engl. Total organic carbon, TOC). Tällöin saadaan tietää jäteveden sisältämän orgaanisen hiilen kokonaismäärä.¹

Typen yhdisteitä, kuten nitraatteja ja nitriittejä, sekä fosforin yhdisteitä ajautuu jätevedeen esimerkiksi maataloudessa käytetyistä lannoitteista. Typpi ja fosfori ovat eliöiden

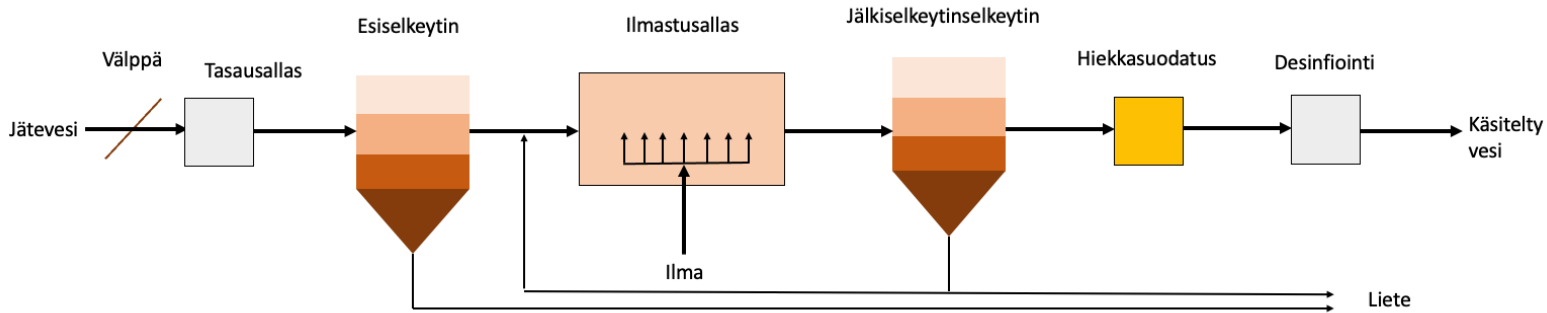
käyttämiä ravinteita, eli niiden runsaus rehevöittävät esimerkiksi vesistöjä. Typen poistossa typpiyhdisteitä voidaan sitoa muihin ioneihin, jolloin voi muodostua sakkaantuvia yhdisteitä, tai typpi voidaan pelkistää typpikaasuksi biologisesti.³

Jäteveden sisältämä kiintoainne (engl. Total suspended solids, TSS) koostuu orgaanisista ja epäorgaanisista hiukkasista, joiden hiukkaskoko on suurempi kuin 1 µm. Kiintoaineen määrä kuvataan mg/l yksiköllä.⁴

2.1 Biologinen vedenkäsittely

Biologisessa vedenkäsittelyssä jäteveden sisältämät bakteerit osallistuvat orgaanisen materiaalin hajottamiseen. Jäteveden bakteerit hyödyntävät jätevedessä olevia ravinteita, kuten hiiltä, typpeä ja fosforia, kasvaakseen, jolloin jäteveden sisältämä kemiallinen hapenkulutus, sekä typen ja fosforin määrät pienenevät. Toisaalta tällöin jäteveden bakteerimassa eli lietteen määrä kasvaa, jonka kontrolloimiseksi ylimäärälietettä poistetaan reaktorialtaasta. Typen poisto ja kemiallisen hapenkulutuksen pienentäminen ovat biologisen vedenkäsittelyn tärkeitä vaiheita.³

Tyypillisesti kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa käytetään aktiivilieteprosessia, jossa biologinen vedenpuhdistus on ensisijainen jäteveden puhdistusmenetelmä. Kuvassa 1 on esitetty kaaviokuva aktiivilietelaitoksesta, joka sisältää muun muassa välpän, tasausaltaan, esiselkeyttimen, bioreaktorialtaan, jälkselkeyttimen, hiekkasuodattimen ja desinfioinnin. Ensin suurimmat kiintoaineet poistetaan välpän avulla, jonka jälkeen vesi kulkeutuu tasausaltaan kautta esiselkeyttimeen. Tasausallas vähentää eri lähteistä tulevien jätevesien sisältämien epäpuhtauksien pitoisuuksien vaihtelua ja esiselkeyttin poistaa jäteveden lietettä bioreaktorialtaaseen. Bioreaktorialtaassa tapahtuu biologinen vedenkäsittely, jossa bakteerit käyttävät jäteveden sisältämiä ravinteita hyödykseen puhdistuen näin jätevettä. Bioreaktorialtaasta jätevesi kulkeutuu selkeyttimeen, jossa veden sisältämät kiintoaineet laskeutuvat selkeyttimen pohjalle ja puhdas ylite kerätään talteen. Selkeyttimen jälkeen puhdistettu vesi voidaan suodattaa esimerkiksi hiekkasuodattimen läpi ja desinfioida ennen sen johtamista vesistöön.⁵



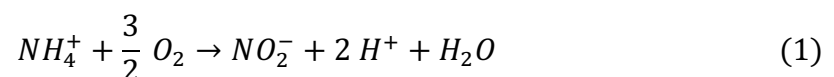
Kuva 1. Aktiivilietelaitoksen kaaviokuva.⁵

2.1.1 Orgaanisen materiaalin poisto

Orgaanisen materiaalin hajotus jätevedestä tapahtuu joko aerobisesti tai anaerobisesti, jolloin bakteerit hajottavat orgaanista materiaalia tuottaen lopputuotteena joko hiilidioksidia tai metaania. Hiilidioksidi on aerobisen eli happea sisältävän reaktion lopputuote ja metaani on anaerobisen eli hapettoman reaktion lopputuote. Jäteveden bakteerimassa lisääntyy käyttäen hyödykseen orgaanista materiaalia, jolloin jätevetteen muodostuu lisää lietettä.³

2.1.2 Typen poisto

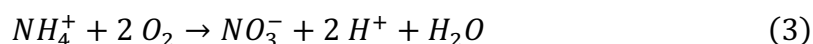
Veteen liuenneen ammoniakkin eli ammoniumionin (NH_4^+) poisto jätevedestä tapahtuu nitrifikaatio- ja denitrifikaatiobakteerien avulla. Nitrifikaatio/denitrifikaatio-prosessin ensimmäisessä vaiheessa *Nitrosomonas*-bakteerit hapettavat ammoniumionit nitriitti-ioneiksi reaktioyhtälön (1) mukaan.⁶



Nitriitti-ionit hapettuvat tämän jälkeen nitraatti-ioneiksi reaktioyhtälön (2) mukaan. Nitriitti-ionien hapettumisen aiheuttavat *Nitrobaktor*-bakteerit.⁶

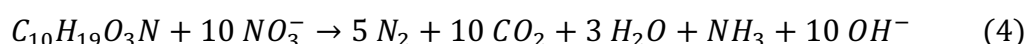


Reaktioyhtälöt (1) ja (2) voidaan yhdistää, jolloin muodostuu kokonaisreaktioyhtälö (3). Kokonaisreaktioyhtälössä ammoniumionit hapettuvat muodostaen nitraatti-ioneja, vetyioneja ja vettä.⁶



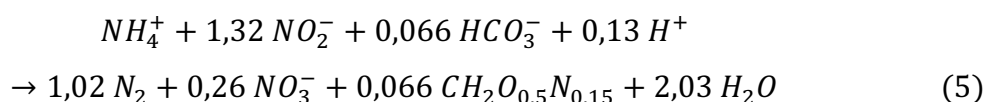
Nitrifikaatioreaktioissa vapautuva energia kuluu pääsääntöisesti bakteerikantojen kasvuun. Jotta nitrifikaation reaktionopeus olisi mahdollisimman suuri, voidaan pH:ta, lämpötilaa ja hapen määrä säättämällä määrittää reaktiolle ideaaliolosuhteet. Nitrifikaation optimilämpötila on 28–33 °C, optimi-pH 8–9 ja liukoisen hapen minimikonsentraatio 1 mg/l.⁷

Reaktioyhtälössä (4) on kuvattu typen poiston toinen vaihe eli denitrifikaatio. Denitrifikaatio tapahtuu anoksisissa oloissa ja vaatii toimiakseen jäteveden sisältämää orgaanista materiaali, $C_{10}H_{19}O_3N$, eli kyseessä on orgaanisen hiilen hapettaminen nitraatti-ioneilla.²



Reaktiossa nitraatti-ionit pelkistyvät, jolloin pääasiallisena lopputuotteena muodostuu typpikaasua. Samat bakteerit, jotka hapellisissa olosuhteissa hajottavat jäteveden sisältämää orgaanista materiaalia, voivat hapettomissa olosuhteissa pelkistää nitraatti-ionit typpikaasuksi.² Osa denitrifikaatiobakteereista voivat pelkistää myös nitriitti-ioneja.⁸

Typenpoistolle on olemassa myös vähemmän tutkittu ja käytetty vaihtoehtoinen menetelmä nimeltään anaerobinen ammoniakkin hapettaminen (engl. Anaerobic ammonia oxidation, ANAMMOX). Hapettomissa eli anaerobisissa oloissa Planctomycetes-bakteeriryhmään kuuluvat bakteerit hajottavat ammonium- ja nitriitti-ioneja suoraan typpikaasuksi reaktioyhtälön (5) mukaan.⁸



Reaktiossa muodostuu myös pieni määrä nitraatti-ioneja, joiden poistoon yleensä vaaditaan perinteinen denitrifikaatioreaktio.⁹

2.2 Teollisuuden jätevedet

Teollisuuden jätevedet sisältävät monia haitallisia orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä riippuen jäteveden alkuperästä ja teollisuudenalasta. Orgaanisia yhdisteitä ovat esimerkiksi aromaattiset yhdisteet ja epäorgaanisia yhdisteitä ovat raskasmetallit kuten rauta, kupari, mangaani, sinkki ja lyijy.^{1,10} Lisäksi joissain teollisuudenaloissa jätevedet voivat sisältää toksisia metalleja, kuten arseenia ja elohopeaa.¹ Yleisimmät parametrit, jotka teollisuuden jätevetä puhdistuksessa tutkitaan ovat jäteveden pH, COD, BOD, kiintoaines (TSS), kokonaistyyppi (engl. Total nitrogen, TN), kokonaisfosfori (engl. Total phosphorous, TP). Lisäksi metallit, väri ja sameus ovat yleisiä parametreja.¹⁰

Eri teollisuudenaloilla vettä käytetään eri tarkoituksiin ja määriin. Tästä johtuen teollisuuksien jätevesien laatu vaihtelee erittäin paljon. Suurimmat tilavuudet vettä on käytössä esimerkiksi reaktoreissa jäähdytys- tai kuumennusvesinä. Suuresta määrästä huolimatta näiden vesien kontaminaatio on yleensä vähäistä, joten niiden puhdistaminen ei ole haastavaa. Toisaalta esimerkiksi monien materiaalien ja kemikaalien valmistuksessa tarvitaan vettä, jolloin näiden jätevesien sisältämät haitallisten aineiden määrät voivat olla suuria. Teollisuuden jätevesien puhdistus riippuu siten vahvasti teollisuudenalasta, josta jätevesi on peräisin.¹ Taulukossa 1 on esitetty eri teollisuuden jätevesien arvoja ja vertailun vuoksi myös kotitalouksien jäteveden tyypillisiä arvoja. Parametrit, joita taulukossa on tarkasteltu ovat pH, lämpötila, kokonaiskiintoainepitoisuus (TSS), haihtuvien kiintoaineiden pitoisuus (VSS), kemiallinen hapenkulutus (COD), biologinen hapenkulutus (BOD), kokonaistyyppi (TN), kokonaisfosfori (TP), sulfaatti-ionipitoisuus sekä muiden yhdisteiden, kuten fenoli- ja kloridi-ionien, pitoisuuksia. Haihtuvien kiintoaineiden pitoisuuteen (VSS) lukeutuvat jäteveden sisältämät orgaaniset kiintoaineet ja kokonaiskiintoainepitoisuuteen sekä orgaaniset että epäorgaaniset kiintoaineet (TSS).³

Taulukko 1. Eri teollisuusalojen sekä kotitalouksien jätevesien tyypillisiä parametrejä.

Parametri	Tekstiili ^{11–13}	Panimo/ Tislaamo ^{14,15}	Kemikaali ^{16–20}	Paperi ^{21–24}	Palmu- öljy ²⁵	Öljyn- jalostamo ²⁶	Kaatopaikkojen suotovedet ^{27,28}	Metalli ²⁹	Teollisuuspuisto ^{30–32}	Kunnallinen jätevesi ^{33,34}
pH	6,5–8,6	4–5	6,5–8,3	6,6–7,3	3,8–4,5	8,5–9,4	8	9	7,5	6,6–8,5
T (°C)	20, 9–35		25–35	40–50	70–80		17,5			7–27
TSS (mg/l)	59–940		0–150	300	19600	29–40	650	270	6–900	130–560
VSS (mg/l)	86–456						430	360	570	
COD (mg/l)	260–2100	10000– 24000	2000– 101 000	900–6300	80000	74–222	1500–18700	70	9–2400	265–770
BOD (mg/l)	95–400		800–2400	43–4500	25000		120–9100		470–1300	370–450
TN (mg/l)	30–170	270	66			11–20	300–700		20–140	50–75
TP (mg/l)	11	66	0,66	10		0,1–0,4	5–11	20	0–16	4,7–25
Sulfaatti-ioni (mg/l)				70–780		120–450		300	150–590	
Muita yhdisteitä, (mg/l)			8–16 (fenoli)	690 (fenoli), 4000 (metanoli)		820–1600 (Cl ⁻), 2–3 (F ⁻)	3500 (Cl ⁻)	8,21 (Ni), 4,37 (Zn), 7,49 (Fe), 3,67 (F)	690–850 (Cl ⁻), 67 (öljy)	75 (Zn), 15 (Ni), 6,6 (Co), 6,19 (Cu), 1,64 (Cr), 0,65 (Pb)

Sekä teollisuuden että kotitalouksien jätevesillä pH-arvo on yleensä lähellä neutraalia, mutta esimerkiksi öljy- ja tislausteollisuudessa pH on usein matalampi. Optimi pH:n säätämiseksi osa jätevesistä neutraloidaan ennen käsittelyä joko hapolla tai emäksellä. Biologisen jäteveden puhdistukseen erikoistuneiden bakteerikantojen optimi pH-arvo on yleensä lähellä neutraalia.³

Jätevesien lämpötila vaihtelee teollisuusalan mukaan matalasta korkeaan. Bioreaktoreiden bakteerikannat vaativat yleensä 20–35 °C lämpötilan, joten jäteveden erittäin korkea lämpötila joudutaan yleensä laskemaan, jotta biologinen vedenpuhdistus on mahdollista. Vedestä tulevaa hukkalämpöä voi mahdollisesti hyödyntää jossain vaiheessa teollisuusprosessia esimerkiksi lämmitykseen. Paperi- ja palmuöljyteollisuuden jäteveden lämpötila on yleensä korkea, joten näiden jätevesien lämpötilaa voidaan joutua laskemaan ennen sen käsittelyä. Korkea jäteveden lämpötila voi olla myös turvallisuusriski esimerkiksi mahdollisten onnettomuuksien tai vuotojen tapahduttua.²⁵

Jätevesien kiintoainepitoisuudet vaihtelevat myös teollisuusalojen mukaan. Joidenkin teollisuusalojen jätevedet sisältävät erittäin vähän ja joidenkin erittäin paljon kiintoainetta. Kiintoaine voi olla orgaanista, esimerkiksi elintarviketeollisuuden kiintoainetta, tai epäorgaanista, esimerkiksi saostuneita veteen liukenemattomia suoloja. Erittäin vähän kiintoainetta muodostuu esimerkiksi öljyjalostamoilla ja erittäin paljon muodostuu muun muassa palmuöljyteollisuudessa.^{25,26}

Taulukon 1 mukaan teollisuuden jäteveden kemiallinen (COD) ja biologinen hapenkulutus (BOD) vaihtelevat erittäin paljon riippuen teollisuusalasta. Öljynjalostamoilla ja metallitehtailla jäteveden COD ja BOD ovat usein matalia, johtuen näiden teollisuusalojen sisältämän orgaanisen materiaalin vähäisestä määrästä. Kemikaali- ja palmuöljyteollisuudessa orgaanisen materiaalin korkea määrä aiheuttaa jäteveden kemiallisen ja biologisen hapenkulutuksen valtavan määrän.¹⁸

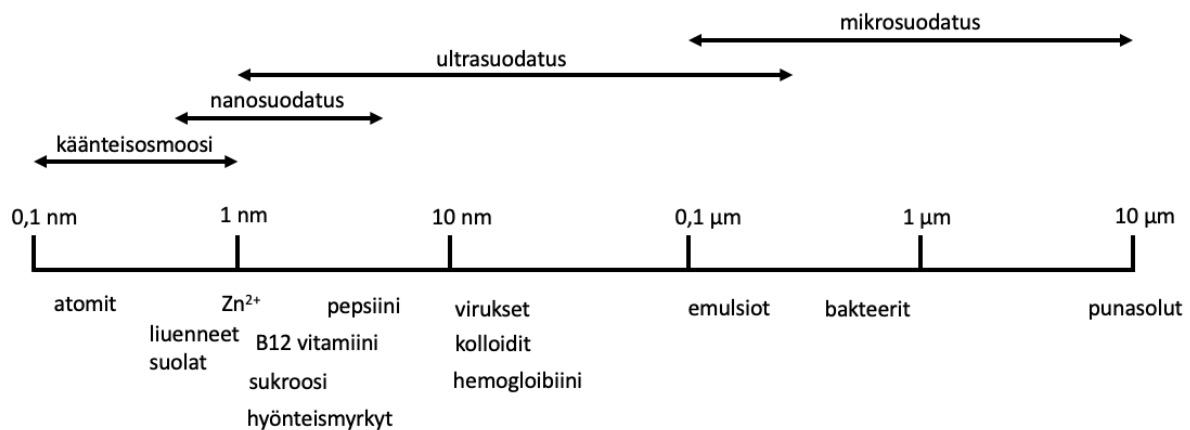
Jätevesi, jossa on paljon orgaanista materiaalia sisältää usein myös paljon typpeä (TN) ja fosfori (TP). Virtsa-aine urea on orgaaninen yhdiste, joka sisältää typpeä ja nostaa esimerkiksi kunnallisen jäteveden typpipitoisuutta. Kemikaaliteollisuudessa jäteveden typpipitoisuutta nostaa esimerkiksi typpihappo, joka on yleisesti käytetty kemian teollisuuden kemikaali. Jätevesien fosforipitoisuutta voi nostaa esimerkiksi fosforipitoiset lannoitteet, ruokien sisältämät lisäaineet, pesuaineet sekä kasvi- ja eläinsolujen perimäaineen sisältämä fosfaattiyhdisteet.³⁵

Teollisuuden jätevedet sisältävät myös muita haitallisia ja myrkyllisiä yhdisteitä, kuten fenoleja, metanolia ja raskasmetalleja, joiden poistaminen jätevedestä on erittäin tärkeää.

Fenoli on erittäin yleisesti käytössä oleva kemikaali, jota käytetään esimerkiksi kemian teollisuudessa alkylifenolien, kresolin ja ksylenolin lähtöaineena sekä väriaineissa, räjähteissä ja hyönteismyrkyissä.³⁵

3. KALVOSUODATUS

Kalvosuodatuksessa puoliläpäisevä kalvo eli membraani päästää läpi erilaisia aineita riippuen membraanin huokoskoosta. Membraanin läpäisevät aineet muodostavat suodoksen, jota kutsutaan permeaatiksi (engl. Permeate). Retentaatti (engl. Retentate) koostuu yhdisteistä, jotka eivät läpäise kalvoa. Kalvosuodatus voidaan jakaa membraanien huokoskoon mukaan mikrosuodatukseseen (engl. Microfiltration, MF), ultrasuodatukseseen (engl. Ultrafiltration, UF), nanosuodatukseseen (engl. Nanofiltration, NF) ja käänteisosmoosiin (engl. Reverse osmosis, RO).² Näiden neljän kategorian membraanit valmistetaan yleensä erilaisista materiaaleista ja menetelmästä riippuen niissä käytetään ali- tai ylipainetta.³⁶ Mikro- ja ultrasuodatuksessa käytettävä paine on matalampi, noin 100–200 kPa, kun nano- ja käänteisosmoosisuodattimilla käytettävä paine on yli 200 kPa.³⁷ Kuvassa 2 on esitetty eri membraaniprosessien huokoskoot, sekä aineita, joita ne voivat erottaa.



Kuva 2. Eri membraaniprosessien huokoskoot ja aineita, joita ne voivat erottaa.^{2,38}

Kalvojen huokoskoot ilmoitetaan käyttäen huokosten fyysistä kokoa (yksikkö mikrometri, µm), tai suodattamattomien molekyylien painoon perustuvaa kokoluokitusta (engl. Molecular Weight Cut Off, MWCO) (yksikkö dalton, Da). Suodattamattomien molekyylien painoon perustuvan kokoluokituksen mukaan kalvon huokoskoko määräytyy sen läpäisemättömien molekyylien painojen mukaan. Huokoskoko määräytyy sen painoluokan molekyylien mukaan, jotka kalvo suodattaa 90 %:sti. Molekyylin painoon perustuvan kokoluokituksen yksikkö dalton vastaa yhtä atomimassayksikköä eli $1,660\,538\,86 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Yksi dalton on lähellä yhden vetyatomin massaa. Mikrosuodatuksessa kalvojen huokoskoko ilmoitetaan usein mikro- tai nanometreinä. Ultrasuodatuksessa käytetään samoja yksiköitä kuin

mikrosuodatuksessa sekä lisäksi kilodaltonia (kDa). Nanosuodatuksessa ja käänteisosmoosisissa yksikkönä on yleisesti käytössä dalton.³⁸

Mikrosuodatuksessa membraanien huokoskoko on yleensä 0,1–10 µm, jolloin sen avulla voidaan suodattaa lähes kaikki bakteerit ja kiintoaineet, joiden hiukkaskoko on > 0,1 µm. Vaadittava paine mikrosuodatuksessa on usein 10–300 kPa. Mikrosuodatus voi olla esikäsittelymenetelmä, jolla poistetaan kiintoaineet vedestä, jonka jälkeen sitä puhdistetaan esimerkiksi käänteisosmoosisuodattimella.³⁹

Ultrasuodatuksessa membraanien huokoskoko on yleensä 0,001–0,05 µm, jolloin sillä voidaan poistaa vedestä erilaisia makromolekyylejä kuten sokereita ja proteiineja.^{36,38} Myös erilaiset pigmentit, öljyt ja mikromuovit voidaan suodattaa ultrasuodatuskalvolla.³⁶ Ultrasuodatuksessa käytettävä paine on yleensä 50–1000 kPa.³⁹

Nanosuodatuksessa membraanien huokoskoko on yleensä < 2,0 nm, jolloin puhdistettavasta vedestä voidaan poistaa divalentit kationit ja anionit, sulfaatit ja erilaiset monomeerit, kuten laktoosi.^{36,38} Suurin osa monovalenttisistä suoloista, kuten NaCl, läpäisevät nanosuodattimen, joten niiden poistoon nanosuodatus ei sovellu. Käytettävä paine nanosuodatuksessa on tyypillisesti 200–4000 kPa.³⁹

Osmoosissa vesi virtaa puoliläpäisevän kalvon läpi laimeammasta liuksesta väkevämpään pyrkien vähentämään liuosten välistä konsentraatioeroa. Osmoottinen paine aiheuttaa veden virtauksen. Käänteisosmoosisissa vesi virtaa päinvastaiseen suuntaan eli väkevämmästä liuksesta laimeampaan. Vesimolekyylit läpäisevät puoliläpäisevän kalvon ulkoisen paineen ansiosta. Membraanin läpäisevä vesiliuos on lähes puhdasta ja jäljelle jäänyt vesiliuos on väkevöitynyt.³⁸ Käänteisosmoosimenetelmällä saadaan tuotettua erittäin puhdasta vettä, josta on saatu poistettua lähes kaikki ionit ja monovalentit suolat.³⁹ Käänteisosmoosisissa käytettävä paine on 1 500–10 000 kPa ja membraanien huokoskoko 0,6 nm.³⁸

4. KALVOBIOREAKTORI

Kalvobioreaktoreissa (engl. Membrane bioreactor, MBR) yhdistyvät lietteen mekaaninen erottaminen kalvosuodatustekniikalla ja bioreaktoreissa tapahtuva biologinen vedenkäsittely. Kalvosuodatinyksikkö voi olla sijoitettuna samaan altaaseen bioreaktorin kanssa tai kytkettynä bioreaktorin sivuvirtaan. Kalvobioreaktorilla jäteveden sisältämän kemiallisen hapenkulutuksen alenema on erinomainen ja lisäksi kalvosuodattimella saadaan poistettua jätevedestä lähes kaikki kiintoaineet.⁴⁰

4.1 Kalvobioreaktorin parametreja

Kalvobioreaktorin toimintaa tarkasteltaessa ja reaktorin optimoinnissa parametrit, jotka tulee ottaa huomioon ovat puhdistetun jäteveden määrä, transmembraaninen paine sekä SRT ja HRT. Puhdistetun jäteveden eli permeaatin virtausta, Q , kalvomembraanin läpi tietyssä ajassa pinta-alayksikköä kohti kutsutaan virtaamaksi (engl. Flux). Tyypillisimmät yksiköt virtaamalle ovat LMH eli litraa per neliometri per tunti ($l/(m^2 \times h)$) tai GFD eli gallona per neliöjalka per päivä ($gall/(ft^2 \times d)$), jota käytetään lähinnä Yhdysvalloissa. Virtaama on yksi tärkeimmistä parametreista, joka kuvaa kalvomembraanin tehokkuutta.²

Jäteveden puhdistuessa kalvojen läpi jäteveden sisältämä kiintoaine päätyy kalvorakenteiden pinnalle aiheuttaen kalvojen likaantumisen ja huokosten peittymisen (engl. Fouling). Huokosten peittyminen heikentää kalvojen suodatustehoa ja permeabiliteettia. Retentaatin sisältämät hiukkaset kerääntyvät kalvojen pinnalle heikentäen veden virtausta kalvojen läpi. Kun vesi kulkee kalvomembraanien läpi, se synnyttää paineen, jota kutsutaan transmembraaniseksi paineeksi (engl. Transmembrane pressure, TMP). TMP kasvaa esimerkiksi kalvojen likaantumisen vaikutuksesta, jolloin veden virtaus kalvojen läpi vaikeutuu. Permeabiliteetti kuvaa virtaaman suhdetta transmembraaniseen paineeseen ja sen yksikkö on yksinkertaisimmillaan LMH/bar.²

Keskimääräistä aikaa, jonka liete viettää bioreaktorialtaassa, kutsutaan lietteen retentioajaksi (engl. Sludge retention time, SRT). Lietteiden retentioaika kalvobioreaktoreissa on yleensä viikoista kuukausiin. SRT kuvaa siis kuinka usein lietettä poistetaan puhdistuslaitoksessa, jotta lietteiden määrä pysyy halutulla tasolla.¹¹

Hydraulinen retentioaika (engl. Hydraulic residence time, HRT) kuvaa aikaa, jonka syöte viettää bioreaktorissa ennen kuin se kulkeutuu kalvomembraanin läpi permeaattina. HRT:n

yksikkö on tunti (h) ja se voidaan laskea reaktorille yhtälön (6) avulla, kun tiedetään reaktorin tilavuus ja permeaatin virtaama, Q.⁴¹

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad (6),$$

missä V = Reaktorin tilavuus (l)

Q = Permeaatin virtaama (l/h).

Kalvobioreaktoreissa HRT-ajan pituus vaihtelee tunneista useampaan päivään. Kompleksit rakenteet vaativat pidemmän HRT-ajan, jotta riittävä määrä organismeista hajoaa. Helposti biohajoaville organismeille riittää yleensä muutaman tunnin HRT, kun taas kompleksimmat organismit voivat vaatia useamman päivän HRT-ajan. Orgaanisten aineiden hajoaminen on kuitenkin monimutkainen prosessi, joten ei ole olemassa sääntöjä, joiden perusteella HRT voidaan tietyille systeemeille määrittää. Bioreaktorin sisältämän lietteen määrää (SS) kuvataan sen kiintoainepitoisuudella (engl. Mixed liquor suspended solids, MLSS), jonka yksikkö on mg/l.³ Kaikki muuttujat kuten MLSS ja SRT tulee ottaa huomioon, kun optimoidaan systeemin hydraulinen retentioaika.⁴²

Jäteveden sisältämiä orgaanisia kiintoaineita kutsutaan haihtuviksi kiintoaineiksi (engl. Volatile suspended solids, VSS). Orgaaniset kiintoaineet lasketaan osaksi bioreaktorin sisältävään kokonaiskiintoainemäärää (MLSS), mutta niiden määrä voidaan myös ilmoittaa erikseen bioreaktorin sisältämän haihtuvien kiintoaineiden määränä (engl. Mixed liquor volatile suspended solids, MLVSS). MLVSS kuvaa bioreaktorin aktiivilietteen orgaanista kiintoainepitoisuutta ja MLSS sen kokonaiskiintoainepitoisuutta, johon sisältyvät sekä orgaaniset että epäorgaaniset kiintoaineet.³

Sekä aerobisissa että anaerobisissa reaktioissa syntyy myös lopputuotteena bioreaktorin biomassasta eroavaa materiaalia, jota kutsutaan solun ulkoiseksi polymeeriseksi aineeksi (engl. Extracellular polymeric substances, EPS).² EPS ovat kiinteitä mikrobisia aineenvaihduntatuotteita, joiden ajatellaan olevan yksi membraanien likaantumista aiheuttava tekijä.⁴³ Lisäksi bakteerien hajotusreaktioissa muodostuu liukoisia mikrobisia aineenvaihduntatuotteita, joita kutsutaan liukoisiksi mikrobisiksi tuotteiksi (engl. Soluble microbial products, SMP). Tyypillisiä SMP-yhdisteitä ovat erilaiset esterit, karboksyylihapot ja aromaattiset yhdisteet.⁴⁴

4.2 Bioreaktori

Biologisessa vedenkäsittelyssä sekä liuenneet että kiinteässä olomuodossa olevat orgaaniset ja epäorgaaniset organismit ja yhdisteet hajotetaan mikrobin eli bakteerien avulla. Osa bakteereista tarvitsee toimiakseen happea ja osa ei. Bioreaktorin sisältämää bakteerikantaa kutsutaan biomassaksi ja sen sisältämä bakteerikanta vaihtelee bioreaktorin eri altaiden välillä.² Bioreaktori voi koostua useasta altaasta, joissa tapahtuu erilaisia biologisia ja kemiallisia reaktioita. Altaat jaotellaan aerobiseen, anaerobiseen ja anoksiseen altaaseen. Aerobinen allas sisältää happea liuenneessa muodossa, kun taas anaerobinen allas ei sisällä ollenkaan happea. Tällöin reaktio-olosuhteet ovat hapettomat. Anoksisessa altaassa ei ole liuennutta happea, mutta systeemissä on jotain happea sisältäviä yhdisteitä, kuten nitraatti-ioneja (NO_3^-), jotka voivat toimia hapettimina reaktioissa.⁸

Aerobisissa reaktioissa jäteveden orgaanista materiaalia hajotetaan mikrobisesti, jolloin reaktiotuotteina syntyy pääasiassa hiilidioksidia, vettä sekä tyypeä sisältäviä epäorgaanisia yhdisteitä. Anaerobisissa reaktioissa hajotetaan myös orgaanista materiaalia, mutta reaktioiden lopputuotteina syntyy pääosin metaania (CH_4) ja usein myös hiilidioksidia.^{2,25} Anaerobisessa reaktiossa syntyvää metaania voidaan käyttää biopolttoaineena energiantuottamiseen.²⁵

MBR-laitteiston bioreaktorialtaista voidaan muodostaa erilaisia yhdistelmiä, joilla voidaan käsitellä erityyppisiä jätevesiä. Tyypillisiä yhdistelmiä ovat aerobinen tai anaerobinen allas yksinään, anaerobinen ja aerobinen allas kahdestaan tai anaerobinen, anoksinen ja aerobinen allas kolmestaan.^{19,45} Jaottelun avulla kuhunkin altaaseen muodostuu tietty bakteerikanta, joka on erikoistunut erilaisiin hajotusreaktioihin. Esimerkiksi hapettomissa oloissa altaaseen kehittyy bakteereja, jotka voivat pelkistää nitraatti-ionit typpikaasuksi.²

Ilmastuksessa aerobiseen altaaseen syötetään ilmaa diffuusioilmastimien avulla, jotka tuovat bioreaktoriin happea bakteerien käytettäväksi. Ilma myös tuottaa altaaseen mekaanista liikettä, jolloin jätevesi on homogeenisempaa ja bakteerikanta saadaan leviämään koko altaaseen. Ilmastus lisäksi poistaa vedestä hiilidioksidia, jota syntyy biologisen hajoamisen lopputuotteena.³ Diffuusioilmastimen ollessa samassa altaassa kalvosuodattimen kanssa, sen tuottamat ilmakuplat vähentävät kalvosuodattimen likaantumista. Eri kokoisia ilmakuplia voidaan hyödyntää bioreaktorissa eri tavoin, sillä happi liukenee veteen helpommin pienistä ilmakuplista, mutta isommat ilmakuplat puhdistavat kalvosuodatinta paremmin. Aerobiseen altaaseen, jossa bakteerit hajottavat orgaanista ainesta, tuotetaan pieniä ilmakuplia pieniä ilmakuplia tuottavalla diffuuserilla (engl. Fine bubble air diffuser). Suuria ilmakuplia

tuottavalla diffuuserilla (engl. Coarse bubble air diffuser) tuotetaan kalvosuodattimen altaaseen suurempia ilmakuplia puhdistamaan kalvosuodatinta.⁴¹ Anaerobisissa ja anoksisissa altaissa jäteveden ja aktiivilietteen liikettä ylläpidetään roottorien avulla.

Liukoisten mikrobisten tuotteiden (SMP) poistaminen jätevedestä on haastavaa niiden liukoisuuden vuoksi. Niiden poisto on kuitenkin tärkeää, sillä SMP:t nostavat permeaatin eli puhdistetun veden kemiallista hapenkulutusta (COD).⁴⁴ Aerobisissa reaktoreissa 3,3–5 % kemiallista hapenkulutusta vaativista aineista muuttuu liukoiksi mikrobisiksi tuotteiksi, kun taas anaerobisissa reaktoreissa vain 0,2–2,5 % kemiallista hapenkulutusta vaativista aineista muuttuu SMP:ksi. Anaerobisissa reaktioissa liukoisia aineenvaihduntatuotteita muodostuu vähemmän.⁴⁶

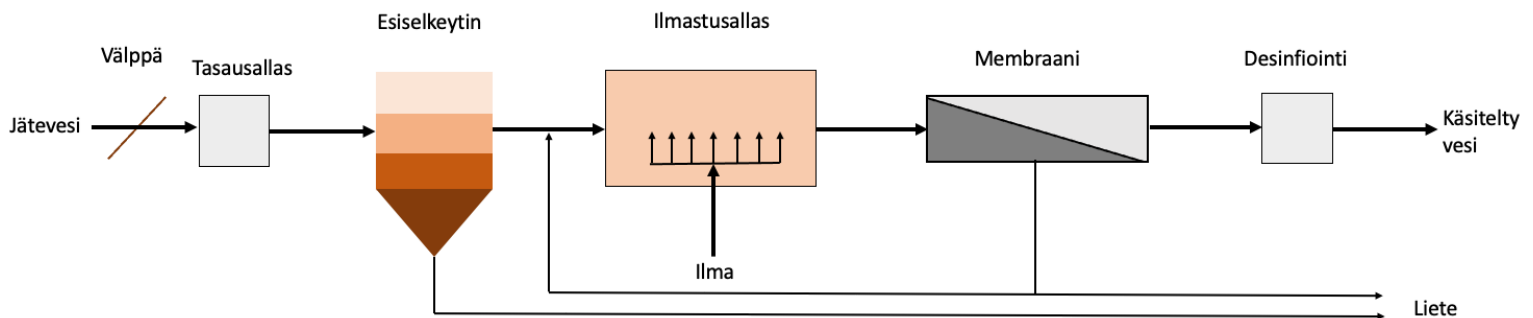
Aerobisissa ja anaerobisissa reaktoreissa kemiallisen hapenkulutuksen pienentäminen on yleensä samalla tasolla eli molemmat reaktorit puhdistavat jätevettä yleensä yhtä hyvin. On osittain haastavaa päätellä, kumpi tekniikka on niin sanotusti parempi, sillä molempien puhdistustulokset ovat erittäin hyviä. Toisinaan aerobinen kalvobioreaktori pienentää kemiallista hapenkulutusta enemmän. Anaerobisen kalvobioreaktorin yksi tärkeimmistä hyödyistä on muodostuva biokaasu, jota voidaan hyödyntää energiantuotannossa ja esimerkiksi käsitellyn veden lämmityksessä. Tämän lisäksi anaerobisen bioreaktorin hyötyihin lasketaan matalammat energiankustannukset verrattuna aerobiseen bioreaktoriin. Aerobisissa oloissa jäteveden puhdistukseen vaaditaan liuennutta happea, jota tuodaan bioreaktoriin esimerkiksi puhaltimilla. Suuresta ilmastusmäärästä johtuen ilmastus on aerobisen kalvobioreaktorin yksi suurimmista energiankustannuksista. Anaerobisissa bioreaktoreissa käytetään yleensä roottoreita ylläpitämään bioreaktorin veden liikettä.⁴⁷

4.3 Tyypillinen kalvobioreaktorilaitos

Kuvassa 3 on esitetty kaaviokuva kalvobioreaktorilaitoksesta. Kalvobioreaktorilaitos koostuu erilaisista altaista, pumpuista, sekoittimista ja diffuusereista. Puhdistettavan jäteveden sisältämät suuret kiintoaineet suodatetaan pois esimerkiksi väljän avulla. Väljän jälkeen jätevesi kulkeutuu tasaussäiliöön, jonka tarkoituksena on tasata jäteveden pitoisuuksia vakaammaksi, jotta esimerkiksi pH-arvossa ei ole suurta vaihtelua. Tasaussäiliöstä jätevesi pumpataan esiselkeyttimeen, jossa veden sisältämän lietteen annetaan laskeutua altaan pohjalle. Lietettä voidaan poistaa esiselkeyttimestä tarpeen mukaan, jolloin se ohjataan

lietesäiliöön jatkokäyttöön. Lietettä voidaan hyödyntää esimerkiksi biopolttolaitoksissa tai se voidaan kompostoida.⁵

Esiselkeyttimestä jätevesi pumpataan erilaisiin bioreaktoriaalisiin, joissa tapahtuvat biologiset hajotusreaktiot. Anoksisessa tai anaerobisessa altaassa tapahtuvat typen denitrifikaatioreaktiot sekä osa kemiallisen ja biologisen hapenkulutuksen poistosta. Aerobisessa altaassa tapahtuu typen poiston nitrifikaatiovaihe sekä kemiallisen ja biologisen hapenkulutuksen poisto. Bioreaktoriaaliden jälkeen jätevesi kulkeutuu kalvosuodattimelle, joka voi olla bioreaktoriaaltaassa tai erillisessä sille tarkoitettussa altaassa. Kalvosuodattimen jälkeen puhdistettu vesi voidaan vielä käsitellä esimerkiksi desinfiointiaineella, riippuen puhdistetun veden käyttötarkoituksesta. Puhdistettu vesi johdetaan vesistöön, kunnalliseen jätevesiverkostoon tai muuhun jatkokäyttöön.⁵

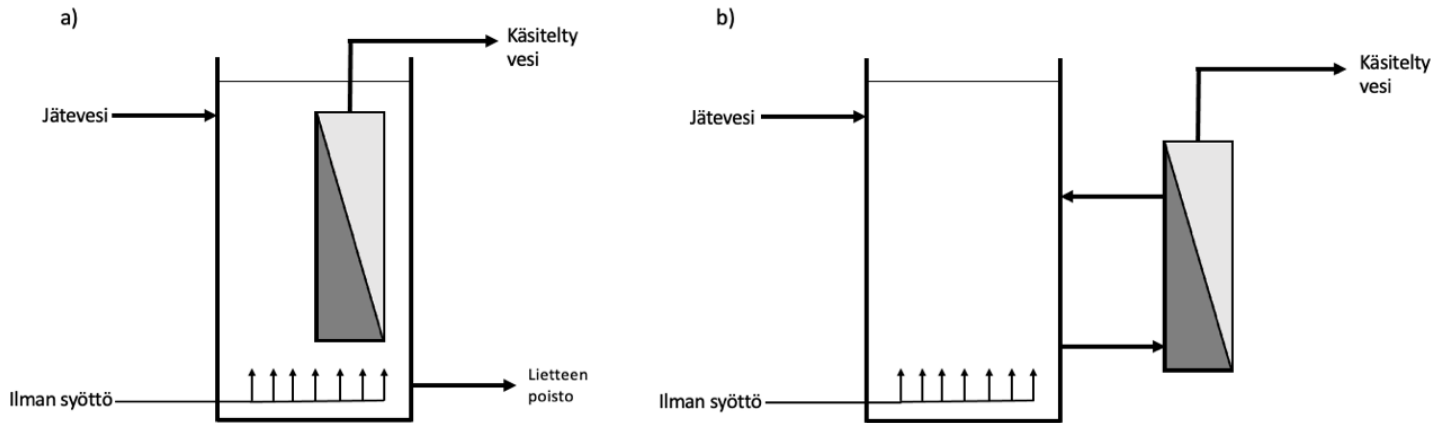


Kuva 3. Kalvobioreaktorilaitoksen kaaviokuva.

4.4 Upotettu- ja sivuvirtakalvotekniikka

Kalvosuodatin voi olla sijoitettuna bioreaktorin kanssa samaan altaaseen tai se voi olla kytkettynä bioreaktorin sivuvirtaan pumpun avulla. Bioreaktorin kanssa samassa altaassa olevaa kalvosuodattinsysteemiä kutsutaan upotetuksi kalvobioreaktoriksi (engl. Immersed membrane bioreactor, iMBR) ja bioreaktorin jälkeen sijoitettua sivuvirtakalvobioreaktoriksi (engl. Side stream membrane bioreactor, sMBR). Upotetussa kalvobioreaktorissa bioreaktori ja kalvosuodatin voivat olla myös erillisissä altaissa, jotka ovat suoraan kytköksissä toisiinsa. Näin syötettävä jätevesi pääsee virtamaan helposti kalvosuodattimelle, mutta kalvosuodatin ei likaannu yhtä helposti. Sivuvirtareaktoreissa kalvosuodatin voi olla pysty- tai vaakasuunnassa. Pystysuuntainen sMBR vaatii pumpun synnyttämään ilmavirtauksen, jonka

avulla vesi kulkeutuu membraanin läpi. Kuvassa 4 on esitetty upotettu ja sivuvirtainen kalvobioreaktori.²



Kuva 4. Kalvobioreaktorimalleja: a) Upotettu kalvobioreaktori ja b) sivuvirtakalvobioreaktori.

Upotetussa kalvobioreaktorissa kalvorakenne kiinnitetään pumppuun, joka paineen avulla suodattaa jätevedestä tietyinkokoisia partikkeleita. Imu- tai vakuumpumppu muodostaa kalvorakenteen transmembraanisen paineen (TMP), jonka avulla permeaatti saadaan suodatettua membraanin läpi.⁴¹ Upotetussa kalvobioreaktorissa membraanin poikittaisvirtauksen (engl. Cross-flow) tuottaa joko mekaaninen sekoitin tai kaasuvirtaus. Aerobisissa oloissa kaasuna käytetään esimerkiksi ilmaa tai happikaasua ja anaerobisissa oloissa metaanikaasua. Poikittaisvirtaus saa aikaan jäteveden suodattumisen membraanin läpi.^{15,48}

Sivuvirtaisessa kalvobioreaktorissa jätevesi pumpataan bioreaktorista kalvorakenteeseen, jolloin vesiliuos tunkeutuu membraanin poikittaisvirtauksen ansiosta läpi kalvon muodostaen suodoksen. Membraanin läpäisemätön jätevesi kierrätetään takaisin bioreaktoriin uudelleen käytettäväksi.⁴¹

Pystysuuntainen sivuvirtainen MBR hyödyntää ilmavirtausta jäteveden kuljettamiseen. Ilmavirtaus muodostaa poikittaisvirtauksen, joka aiheuttaa suodoksen imeytymisen membraanin läpi. Ilmavirtauksen ansiosta kalvomateriaali pysyy myös puhtaampana, jolloin kalvojen puhdistus on helpompaa ja halvempaa.⁴¹

Taulukkoon 2 on koottu upotetun ja sivuvirtaisen kalvobioreaktorin eroja.^{41,49} Upotettu kalvobioreaktori on yksinkertaisempi kuin sivuvirtainen, sillä se vaatii vähemmän

komponentteja. Upotetulla kalvobioreaktorilla on myös huomattavasti matalampi energiankulutus, sillä sivuvirtaisella kalvobioreaktorilla energiaa kuluu jäteveden pumppaamiseen putkistoissa. Korkean energiankulutuksen vastapainona sivuvirtaisen kalvobioreaktorin virtaama on kuitenkin paljon korkeampi verrattuna upotettuun kalvobioreaktoriin, jolloin sillä voidaan puhdistaa enemmän vettä aikayksikössä.⁴⁹

Taulukko 2. Upotetun ja sivuvirtaisen kalvobioreaktorin eroja. (Muokattu ^{41,49})

Parametri	Upotettu MBR	Sivuvirtainen MBR
Kompleksisuus	Yksinkertainen	Kompleksi
Energiankulutus	Matala (0,2–0,4 kWh/m ³)	Korkea (2–10 kWh/m ³)
Virtaama	Matala (10–30 LMH)	Korkea (40–100 LMH)
Membraanin pakkaustiheys	Korkea	Matala
Yleinen membraanityyppi	Onttokuitukalvo	Putkimaiset kalvot
Membraanin kestävyys	5 vuotta	+7 vuotta
Membraanin pinta-ala	Suuri	Pieni
Vaadittavan tilan suuruus	Pieni	Pieni
Membraanin puhdistus	2-6 kuukauden välein, vaativa	1-2 kuukauden välein, helppo
Membraanin herkkyys jäteveden vaihtelulle	Herkkä	Vähemmän herkkä

Upotetuissa kalvobioreaktoreissa käytetään yleensä polymeerisiä onttokuitukalvomembraaneja (engl. Hollow-fiber, HF), joilla on korkea pakkaustiheys eli membraanin pinta-ala tilavuutta kohti on korkea. Onttokuitukalvomembraanit ovat usein myös halpoja, minkä vuoksi niitä käytetään usein upotetuissa kalvobioreaktoreissa. Yleisimmät membraanityypit, joita käytetään sivuvirtaisissa kalvobioreaktoreissa, ovat keraamiset ja polymeeriset putkimaiset kalvot (engl. Multitubular, MT). Etenkin keraamiset putkimaiset kalvot ovat

kalliimpia kuin onttokuitukalvot, mutta ne ovat kestävämpiä. Upotetussa kalvobioreaktorissa membraanit joudutaan vaihtamaan usein viiden vuoden välein, kun taas sivuvirtaisessa kalvobioreaktorissa polymeeriset membraanit voivat kestää yli seitsemän vuotta ja keraamiset jopa kauemmin.⁴¹

Upotetuilta kalvobioreaktoreilta vaaditaan korkeaa membraanin pinta-alaa matalan virtaaman vuoksi. Toisaalta upotetuilla kalvobioreaktoreilla on suuri pakkaustiheys, joka kompensoi vaadittavaa korkeaa membraanin pinta-alaa. Sivuvirtaisilla kalvobioreaktoreilla on korkea virtaama, joten vaadittava membraanin pinta-ala on pienempi. Sekä upotetulla että sivuvirtaisella kalvobioreaktorilla vaadittavan fyysisen tilan suuruus on pieni, koska molemmilla voi olla korkea tulevan jäteveden kiintoaineen (SS) määrä. Lisäksi upotetun kalvobioreaktorin korkea pakkaustiheys ja sivuvirtaisen kalvobioreaktorin korkea virtaama mahdollistavat pienen tilan käytön.⁴⁹

Sivuvirtaisen kalvobioreaktorin membraanien puhdistus on yleensä yksinkertaista ja automatisoitua, vaikkakin se jouduttaisiin tekemään tiheämmin kuin upotetun kalvobioreaktorin membraanien puhdistus. Upotetun kalvobioreaktorin puhdistus on usein aikaa vievää, haastavaa ja ajoittain manuaalista, sillä membraaneja voidaan joutua pesemään käsin. Koska upotettu kalvobioreaktori on suoraan bioreaktorissa, membraani on herkempi jäteveden laadun vaihtelulle ja aktiivilietteen laadulle, jolloin se likaantuu helpommin. Tästä johtuen upotetun kalvobioreaktorin membraanien puhdistusta voidaan joutua säätämään ja lisäämään. Sivuvirtaisen kalvobioreaktorin membraanit eivät ole yhtä herkkiä jäteveden laadun vaihtelulle ja aktiivilietteen ominaisuuksille.⁴⁹ Näiden lisäksi membraanien kunnon tarkastaminen ja membraanien vaihtaminen on helpompaa sivuvirtaisella kalvobioreaktorilla, sillä membraani on helpommin saavutettavissa.⁴⁷

4.5 Kalvomateriaalit

MBR-laitteiston kalvoreaktorin kalvot ovat eri materiaaleista valmistettuja filmejä, jotka soveltuvat erilaisten jätevesien puhdistukseen. MBR-laitteiston kalvomateriaalit jaetaan orgaanisiin polymeerifilmeihin ja keraamisiin filmeihin. Orgaaniset polymeerikalvot on valmistettu esimerkiksi polyvinyylidienifluoridista (engl. Polyvinylidene fluoride, PVDF), polyeteenistä (engl. Polyethylene, PE), polypropeenista (engl. Polypropylene, PP), polyetyylisulfonista (engl. Polyethylsulphone, PES) tai polysulfonista (engl. Polysulphone, PS).⁴¹ Polymeerifilmit jaetaan hydrofobisiin ja hydrofiilisiin kalvoihin niiden kemiallisten

ominaisuuksien mukaan.² Hydrofiilisyyden on kalvon ominaisuus, jolla tutkitaan, kuinka helposti kalvo vettyy.⁵⁰ Hydrofobiset kalvot, kuten PVDF ja PES, eivät vety helposti.^{51,52} Bio-reaktorissa reaktioiden hajoamistuotteina muodostuu yleensä hydrofobista materiaalia, joka tarttuu hydrofobisiin kalvoihin helposti kiinni. Hydrofobisilla kalvoilla esiintyy siten enemmän likaantumista.⁵⁰ Taulukossa 3 on esitetty eri polymeerikalvomateriaaleja, sekä niiden hydrofobisuus tai hydrofiilisyyden.

Taulukko 3. Polymeerikalvomateriaaleja ja niiden ominaisuuksia.

Membraanimateriaalit	Lyhenne	Huokoskoko	Hydrofiilinen/hydrofobinen
Polyvinyyliideenifluoridi	PVDF	MF, UF	Hydrofobinen ⁵¹
Polyeetterisulfoni	PES	MF, UF	Hydrofobinen ^{52,53}
Polyeteeni	PE	MF, UF	Hydrofiilinen ³⁸
Polypropyleeni	PP	MF, UF	Hydrofobinen ⁵⁴
Polysulfoni	PSF	MF, UF	Hydrofobinen ⁵⁵
Polytetrafluoroetyleni	PTFE	MF, UF	Hydrofobinen ^{2,56}
Polyvinyyliipyrrolidone	PVP	MF, UF	Hydrofiilinen ³⁸
Polyamidi	PA	NF, RO	Hydrofiilinen ³⁸
Selluloosa asetaatti	CA	NF, RO	Hydrofiilinen ³⁸

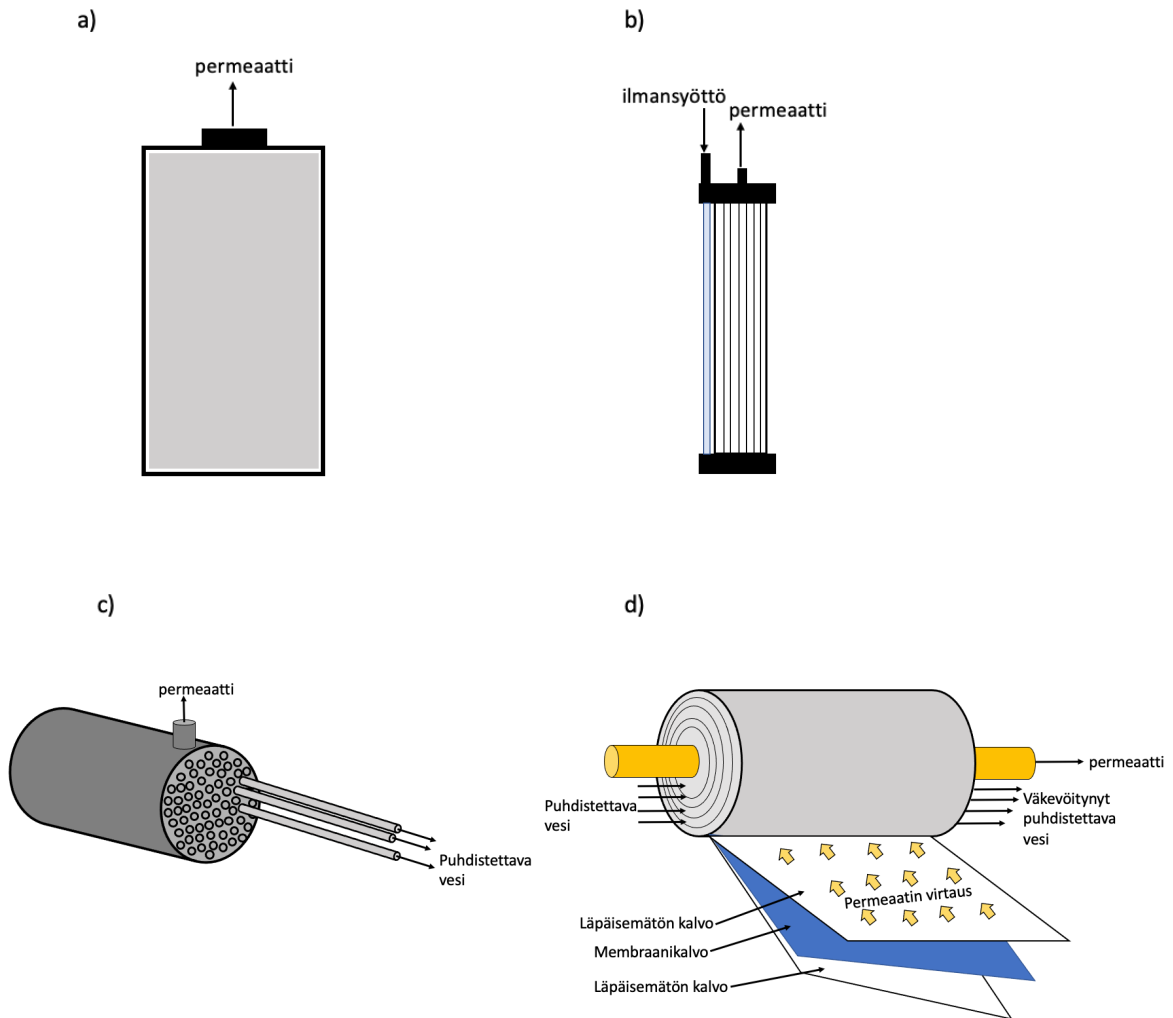
Hydrofobisten kalvojen pintaa voidaan päällystää erilaisilla pinta-aktiivisilla aineilla, jotka vähentävät kalvon hydrofobisuutta ja täten vähentävät likaantumista. Päällystäminen myös parantaa kalvomembraanien käyttöikä. Päällystysmateriaaleja ovat esimerkiksi polydimetyylisiloksaani (engl. Polydimethylsiloxane, PDMS) ja piikarbidi (engl. Silicon carbide, SiC).^{57,58} Päällystämisen lisäksi pintaan voidaan lisätä eri funktionaalisia ryhmiä esimerkiksi

ultraviolettivalon (engl. Ultraviolet, UV) avulla. UV-säteilytyksen jälkeen membraanin pintaan voidaan lisätä esimerkiksi akryyli- eli propeenihappoa pienentämään hydrofobisuutta ja vähentämään membraanin likaantumista. Tätä kalvon muokkausmetodia kutsutaan siirräntämiseksi (engl. Grafting).³⁷ Lisäksi erittäin ohut hopeapinnoite (30 µm) PES- ja PVDF-kalvojen päällä vähentää kalvojen likaantumista merkittävästi sekä pienentää käsiteltävän veden kemiallista hapenkulutusta.⁵⁹

Keraamiset kalvomateriaalit ovat soveltuvia MBR kalvosuodattimiksi niiden termisen, kemiallisen ja mekaanisen stabiilisuuden vuoksi, mutta niiden kallis hinta on vähentänyt niiden käyttöä.^{41,60} Keraamiset kalvot voivat olla jopa 3–4 kertaa kalliimpia kuin polymeeristä valmistetut membraanikalvot.³⁸ Alumiini- (Al_2O_3), zirkonium- (ZrO_2) ja titaanioksidi (TiO_2) ovat esimerkkejä käytetyistä keraamisista kalvomateriaaleista.⁴³ Keraamisten kalvojen mekaanisen kestävyuden vuoksi niitä voidaan käyttää suuremmilla virtaamilla kuin polymeerikalvoja. Lisäksi ne kestävät toistuvia vastavirtahuuhteluita paremmin kuin tavalliset polymeerikalvot.⁶⁰ Kalvosuodattimeksi voivat soveltua myös metalliset kalvomateriaalit, jotka kestävät hapettumista ja korkeita lämpötiloja paremmin kuin tavalliset polymeerikalvosuodatinmateriaalit. Metalliset kalvosuodattimet kestävät myös puhdistuksia paremmin, mistä johtuen niitä voidaan puhdistaa käyttäen ultraäänivesipesua.^{41,61}

4.6 Kalvojen eri muotoja

MBR-reaktoreissa käytetään geometrialtaan erilaisia kalvorakenteita, joita ovat tasomaiset kalvot (engl. Flat sheet, FS), onttokuitukalvot (engl. Hollow fiber, HF) ja putkimaiset kalvot (engl. Multitubular, MT).² Lisäksi käänteisosmoosin yhteydessä käytetään spiraalimaista kalvoa (engl. Spiral wound, SW).³⁶ Tasomainen kalvo koostuu levymäisestä membraanista ja sitä ympäröivästä metallisesta ulkokuoresta. Onttokuitukalvo muodostuu pitkistä ohuista kuitukalvoputkista, joita tuetaan molemmista päistä ulkoisella kehikolla. Putkimainen kalvo koostuu kovasta sylinterimäisestä ulkokuoresta sekä sen sisällä olevista putkesta, jonka läpi permeaatti suodattuu. Spiraalimaisessa kalvossa rei'itetyn keskiputken ympärille kierretään membraanikalvoja ja läpäisemättömiä kalvoja, jolloin permeaatti puhdistuu ajautuessaan keskiputkelle.³⁶ Kuvassa 5 on esitetty kalvosuodattimien eri muotoja.



Kuva 5. Kalvosuodattimien eri muotoja: a) tasomainen kalvo, b) ontokuitukalvo, c) putkimainen kalvo ja d) spiraalimainen kalvo.

Taulukkoon 4 on koottu kalvosuodattimien geometrioiden ominaisuuksia ja eroja. Heikompirakenteiset tasomaiset kalvot sekä ontokuitukalvot soveltuvat hyvin upotettuun kalvotekniikkaan, sillä upotetussa kalvotekniikassa käytetään matalampia paineita. Putkimaiset ja spiraalimaiset kalvot soveltuvat hyvin sivuvirtaiseen kalvotekniikkaan niiden jyvän rakenteen vuoksi. Putkimaiset ja spiraalimaiset kalvot valmistetaan koviksi ja kestäviksi, jolloin niitä voidaan hyödyntää sivuvirtaisessa kalvobioreaktorissa suurilla paineilla.

Taulukko 4. Eri muotoisten kalvosuodattimien ominaisuuksia.

Parametri	Tasomainen kalvo	Onttokuitukalvo	Putkimainen kalvo	Spiraalimainen kalvo
Nimi englanniksi, lyhenne	Flat sheet, FS	Hollow fiber, HF	Multitubular, MT	Spiral wound, SW
Upotettu/sivuvirtainen	Upotettu	Upotettu	Sivuvirtainen	Sivuvirtainen
Membraanimateriaali	Keraaminen ³² , PES, PVDF	PAN, PE, PP, PVDF ⁶²	Keraaminen, PSF, PES, PVDF, metalli ⁶²	CA, polyamidi, PES
MF/UF/NF/RO	MF/UF	MF/UF	MF/UF	NF/RO
Pakkaustiheys (m ² /m ³) ³⁶	148–492	492–4924	20–374	492–1247
Virtaama ³⁶	Kohtalainen	Kohtalainen	Korkea	Korkea
Likaantumisen todennäköisyys ³⁶	Kohtalainen	Erittäin korkea	Matala	Korkea
Membraanin puhdistaminen ³⁶	Helppoa	Vaikeaa	Erittäin helppoa	Vaikeaa
Valmistuskustannukset ³⁶	Korkea	Matala	Korkea	Kohtalainen

Membraaneja valmistetaan monista eri materiaaleista kuten polymeereistä ja keraamisista oksideista. Käyttökelpoisin membraanimateriaali on kuitenkin PVDF, josta voidaan valmistaa tasomaisia kalvoja, onttokuitukalvoja ja putkimaisia kalvoja. Yleisimmät materiaalit putkimaisille kalvoille ovat erilaiset keraamiset materiaalit kuten titaanioksidi ja alumiinioksidi.³⁸ Spiraalimaiset kalvot valmistetaan usein polyamideista ja ne ovat ainoita, joita voidaan käyttää nanosuodatuksessa ja käänteisosmoosissa. Mikro- ja ultrasuodatuksessa käytetään tasomaisia kalvoja, onttokuitukalvoja ja putkimaisia kalvoja.

Kalvojen muotoja voidaan myös vertailla niiden pakkaustiheyden mukaan, joka kuvaa membraanin pinta-alan ja tilavuuden suhdetta. Onttokuitukalvoilla ja spiraalimaisilla

kalvoilla on korkeampi pakkaustiheys kuin tasomaisilla ja putkimaisilla kalvoilla, mikä mahdollistaa onttokuitukalvojen ja spiraalimaisten kalvojen pienemmän tilavuuden.³⁶

Sivuvirtaisilla kalvobioreaktoreilla, eli putkimaisilla ja spiraalimaisilla kalvoilla, voi virtaama olla korkeampi kuin upotetuilla johtuen sivuvirtaisten kalvojen jäykemmästä rakenteesta, joka kestää korkeampaa virtaamaa ja siitä aiheutuvaa painetta. Onttokuitukalvot ja tasomaiset kalvot ovat hennompia ja pehmeämpiä, joten ne eivät kestä kovia paineita yhtä hyvin kuin spiraalimaiset ja putkimaiset kalvot.³⁶

Kalvojen likaantuminen ja puhdistaminen vaihtelee geometrioiden mukaan. Onttokuitukalvoilla ja spiraalimaisilla kalvoilla kalvojen likaantuminen on erittäin todennäköistä ja myös kalvojen puhdistaminen on vaikeaa. Tasomaisilla ja putkimaisilla kalvoilla likaantuminen on vähemmän todennäköistä ja membraanien puhdistaminen on myös helpompaa. Vaikkakin onttokuitukalvojen ja spiraalimaisten kalvojen puhtaanapito ja puhdistus tuovat isoja haasteita, ne ovat yleisesti halvempia kuin tasomaiset ja putkimaiset kalvot.³⁶

4.7 Kalvorakenteiden puhdistus

Suurimmat vaikeudet MBR-tekniikassa kohdataan kalvojen puhdistamisessa. Jäteveden sisältämät hiukkaset päätyvät kalvorakenteiden pinnalle ja aiheuttavat membraanien likaantumista.² Kalvorakenne, aktiiviliete sekä käyttöolosuhteet vaikuttavat jokainen omalta osaltaan kalvojen likaantumiseen. Kalvojen likaantuminen on monimutkainen prosessi johtuen muun muassa jäteveden epätasaisesta laadusta sekä bakteerien hajottamista tuotteista, joten likaantumista on mahdotonta estää kokonaan. Bakteerien solun ulkoinen polymeerinen aine (EPS) on yksi kalvomateriaalien likaantumista aiheuttava tekijä.⁴³ Kalvojen likaantuminen huomataan yleensä joko virtaaman pientymisestä tai transmembraanisen paineen (TMP) kasvamisesta.⁵⁰ Aerobiselle kalvobioreaktorille optimijäteveden MLSS-konsentraation on huomattu olevan 6–15 g/l. MLSS-konsentraation ollessa tällä välillä, kalvomembraanin likaantuminen on vähäisintä.⁴⁶ Epäorgaanisten yhdisteiden saostuminen membraanien pintaan aiheuttaa usein likaantumista, jonka poistaminen on erittäin haastavaa. Tällaisia epäorgaanisia yhdisteitä ovat esimerkiksi struviitti (MgNH_4PO_4) ja kalsiumkarbonaatti (CaCO_3). Korkeassa lämpötilassa (55 °C) struviitin saostumisen on huomattu olevan korkeampaa kuin 35 °C:een lämpötilassa, johtuen ammoniumionien suuremmasta määrästä korkeammassa lämpötilassa.⁴⁷

Taulukosta 5 löytyvät yleisimmät kalvorakenteiden puhdistusmenetelmät, jotka on jaettu mekaanisiin ja kemiallisiin puhdistusmenetelmiin. Kiintoaineen poistaminen kalvojen

pinnalta onnistuu joko kemikaalien avulla tai mekaanisesti esimerkiksi vastavirtahuuhtelun (engl. backflushing) avulla. Vastavirtahuuhtelussa pieni määrä puhdistettua vettä eli permeaattia syötetään takaisin kalvoon, jolloin permeaatti huuhtelee kalvorakenteita ja pinnalla ollut kiintoaines puhdistuu pois.² Vastavirtahuuhtelu suoritetaan yleensä periodisesti eli esimerkiksi joka kymmenes minuutti yhden minuutin ajan. Vastavirtahuuhtelussa voidaan hukata puhdistettua permeaattia jopa 20 %, joka on yksi syy MBR-laitteistojen korkeille käyttökustannuksille.^{63,64} Vastavirtahuuhtelulle vaihtoehtoinen puhdistustapa on periodisesti suoritettava relaksaatio. Relaksaatiossa pysäytetään kalvon läpi vedettävä imu, jolloin likahiukkaset irtoavat, kun kalvon imu lakkaa. Relaksaatio tehdään esimerkiksi joka kymmenes minuutti yhden minuutin ajan kerrallaan.¹⁵ Vastavirtahuuhtelu on kuitenkin tehokkaampi puhdistustapa kuin relaksaatio, sillä vastavirtahuuhtelulla voidaan poistaa vaikeammin kiinni jääneitä likahiukkasia, kun taas relaksaatiolla voidaan irrottaa vain heikosti kiinni olevat likahiukkaset. Puhdistuksessa voidaan myös ensin tehdä vastavirtahuuhtelu ja sen jälkeen relaksaatio, jolloin puhdistus on tehokasta ja membraanien likaantuminen voidaan minimoida.¹¹

Taulukko 5. Yleisimmät kalvojen puhdistusmenetelmät.

Puhdistusmenetelmä	Mekaaninen/ kemiallinen	Määrä	Toistuvuus	Tarkoitus
Vastavirtahuuhtelu ¹¹	Mekaaninen	20 LMH	30 s joka 10. min	Poistaa lika membraanin pinnalta
Relaksaatio	Mekaaninen	-	30 s joka 10. min	Poistaa lika membraanin pinnalta
Membraanin kaasutus ^{9,65}	Mekaaninen	10 L/min	Jatkuva	Estää lian tarttuminen
Membraanin vibraatio ²⁵	Mekaaninen	25 kHz	Jatkuva	Estää lian tarttuminen
Membraanin päällystys ⁵⁷	Mekaaninen	Polydimetyylisiloksaani (PDMS)	Membraanin valmistuksen yhteydessä	Estää lian tarttuminen
Vesipesu ⁹	Mekaaninen	Runsaasti	Kun TMP > 0,4 bar	Poistaa lika membraanin pinnalta
Alkalipesu ⁹	Kemiallinen	20 mg/l (NaOH) ²⁰ , tai 2000 mg/l (NaOCl) ¹⁵	Kun TMP > 0,4 bar	Poistaa lika membraanin pinnalta
Happopesu	Kemiallinen	2000 mg/l (sitruunahappo) ¹⁵ tai 2 %-liuos (typpihappo) ⁶⁶	Kun TMP > 0,4 bar	Poistaa lika membraanin pinnalta

Kemikaaleilla voidaan suorittaa puhdistuksia usein esimerkiksi kerran viikossa tai harvemmin esimerkiksi kerran kahdessa kuukaudessa. Usein ensimmäisen kemiallisen puhdistuksen jälkeen puhdistus toistetaan esimerkiksi joka viikko ylläpitopuhdistuksena. Kemiallisessa puhdistuksessa käytetään tyypillisesti yhtä tai kahta seuraavista kemikaaleista: sitruunahappoa ($C_6H_8O_7$), natriumhypokloriittia ($NaOCl$) tai natriumhydroksidia ($NaOH$). Kemiallisia puhdistuksia suoritetaan relaksaation ja vastavirtahuuhtelun lisäksi.^{9,15} Sitruunahappo liuottaa membraanin pinnalta epäorgaanisia saostumia ja natriumhypokloriitti liuottaa biologisia saostumia ja geelimäistä likaa.⁶⁷

Vertailtaessa anaerobista ja aerobista kalvobioreaktoria, anaerobisen kalvobioreaktorin membraanit likaantuvat yleensä helpommin. Tästä syystä anaerobisia membraaneja joudutaan puhdistamaan voimakkaammilla kemikaaleilla, useammin ja kauemmin.⁴⁷

Kalvojen huokokset voivat mennä myös tukkoon, kun kiintoaines on pienempää kuin membraanin huokokset. Tukkiutuminen aiheuttaa enemmän haastetta, sillä vaikeasti tukkiutuneiden membraanien tapauksessa vastavirtahuuhtelu ei auta, jolloin usein ainoaksi tavaksi puhdistaa ne, on nostaa membraanit ulos altaasta ja puhdistaa matalapaineisella vesiletkulla.²

Kalvorakenteen likaantumista pyritään estämään esimerkiksi pumppaamalla ilmaa, happea tai typpeä membraanin pintaa pitkin.⁴⁸ Ilmavirta estää likapartikkeleita jäämästä kiinni membraanin pintaan. Anaerobisissa reaktioissa syntyvää biokaasua on myös käytetty puhdistamaan kalvorakenteita. Muodostunut biokaasu kierrätetään membraanin sisältävään altaaseen, jolloin biokaasu estää likaa jäämästä kiinni kalvoihin.¹⁵ Likaantumista estetään myös pinnoittamalla kalvomateriaalit esimerkiksi polydimetyylisiloksaanilla tai grafeenioksidilla, jolloin membraanin likaantuminen on vähäisempää.^{57,67}

Kalvorakenteiden puhtaanapitoon on huomattu auttavan myös membraanin yhdistäminen ultraäänigeneraattoriin. Ultraääni väräyttää kalvomateriaalia, joka estää likahiukkasia tarttumasta membraanin pintaan, jolloin membraanin pysyy puhtaampana eikä sille tarvitse tehdä kemiallisia pesuja yhtä usein. Lisäksi ultraäänigeneraattori voi hieman parantaa jäteveden kemiallisen hapenkulutuksen poistoa.²⁵

Kalvojen likaantuminen voi olla myös hyödyksi jäteveden puhdistukselle, sillä membraanin pinnan kakkuuntuminen tai likaantuminen voi parantaa liuenneiden aineiden poistoa jätevedestä. Puhdas membraani päästää läpi enemmän liukoisia aineita kuin likaantunut membraani, koska osa liuenneista aineista ei läpäise likakerrosta.⁴⁶ Jopa 55 % liukoisesta COD:sta voi suodattua membraanin pinnalla olevaan likakerrokseen. Liukoisen COD:n suodattumisen määrä riippuu muun muassa membraanin pinnan likakerroksen paksuudesta sekä liukoisten mikrobisten tuotteiden (SMP) molekyylikoosta. Lisäksi erilaiset väriaineet voivat osittain adsorboitua membraanin pinnan likakerrokseen.⁶⁸

5. KALVOBIOREAKTORIT TEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN PUHDISTUKSESSA

Kalvobioreaktorit ovat yleisemmin käytössä kunnallisen jäteveden puhdistuksessa, mutta enenevässä määrin myös teollisuuden jätevesien puhdistuksessa. Kalvobioreaktorit soveltuvat hyvin esimerkiksi tislaamojen jätevesien ja kaatopaikkojen suotovesien puhdistukseen.

5.1 Soveltuvuus teollisuuden jätevesien puhdistukselle

Teollisuuden jätevesien laatu vaihtelee lähteestä riippuen. Esimerkiksi palmuöljy- ja kemikaaliteollisuuden jätevesien ominaisuuksia ovat korkea kemiallinen hapenkulutus ja kiintoaineen määrä. Korkea suolapitoisuus kaatopaikkojen suotovesien ja öljynjalostamoiden jätevesissä voi aiheuttaa ongelmia jätevesien puhdistuksessa.

Kalvobioreaktoreilla voidaan kuitenkin puhdistaa erinomaisin tuloksin monenlaisia teollisuuden jätevesiä erittäin likaisista vesistä lähtien. Kalvobioreaktorille syötettävän jäteveden kemiallinen hapenkulutus voi olla jopa 100 000 mg/l ja kiintoaineen määrä 19 000 mg/l. Kalvobioreaktorien membraanikalvot poistavat lähes kaiken kiintoaineen suodatuksen yhteydessä, joten puhdistettava jätevesi voi sisältää paljon kiintoainetta.²⁵ Kiintoaineen suuri määrä voi toisaalta aiheuttaa membraanien likaantumista, mikä on ongelmallista ja tulee huomioida jäteveden puhdistuksessa. Kalvobioreaktori sopii myös hyvin esimerkiksi teollisuuden jätevesille, jotka vaativat pitkää lietteen retentioaikaa (SRT) ja jätevesille, joilla on ongelmia kiintoaineen sedimentoitumisessa ja jäteveden kirkastamisessa. Nämä ongelmat saadaan sivutettua, sillä kalvomembraani poistaa lähes kaiken jäteveden kiintoaineksestä. Tällöin permeaatti eli puhdistettu vesi on kirkasta eikä sisällä kiintoaineita.⁴⁹

Korkean suolapitoisuuden (> 10 g/l) on huomattu vähentävän jäteveden sisältämän kemiallisen hapenkulutuksen (COD) poistoa ja metaanin syntymistä anaerobisissa kalvobioreaktoreissa. Natriumkloridipitoisuuden ylittäessä 10 g/l sekä COD:n että hydrofiilisten aineiden kuten kofeiinin ja diatsepaamin poisto jätevedestä heikentyi huomattavasti. Hydrofobisten aineiden, kuten nonyylifenolin ja butyyliparabeenin poistossa ei ollut suurta eroa eri suolapitoisuuksilla. Korkea suolapitoisuus myös aiheuttaa bioreaktorin biomassan vähenemisen, sillä bakteerit eivät yleensä selviä korkeissa suolapitoisuuksissa.²⁰

Teollisuuden jätevedet sisältävät usein erilaisia haitallisia yhdisteitä kuten fenoleita, kloorattuja yhdisteitä ja raskasmetalleja, jotka voivat heikentää kalvobioreaktorin toimintaa.

Haitalliset yhdisteet vähentävät bioreaktorin bakteerikannan kasvua ja näin hidastavat tai estävät bioreaktorissa tapahtuvaa biologista hajotusta.¹⁰

Kalvobioreaktoreiden membraanien valmistajat lupaavat yleisesti membraanien olevan kestäviä pH-alueella 2–11. Bioreaktorien bakteerit eivät kuitenkaan yleensä pysty toimimaan ääriolosuhteissa, mistä johtuen jätevesien pH säädetään yleensä lähelle neutraalia. Tyypillinen pH-alue, johon teollisuuden jätevedet säädetään ennen sen puhdistusta MBR-laitteistolla, on kuuden ja yhdeksän välille.²

Jotta typen poisto onnistuu jäteveden puhdistuksessa bioreaktorilla, tulee hiiltä olla jätevedessä tarpeeksi paljon verrattuna typen määrään. Typen poiston toinen vaihe eli denitrifikaatio ei onnistu ilman hiilen läsnäoloa. Jos jäteveden sisältämä orgaanisen hiilen määrä on liian vähäinen, jätevetteen voidaan lisätä esimerkiksi natriumasettaattia.⁶⁹ Typen poiston lisäksi biologisen toiminnan varmistamiseksi ravinteiden määrä jätevedessä tulisi noudattaa yleistä suhdetta, jonka mukaan BOD:ta, typpeä ja fosforia tulisi olla suhteessa 100 : 5 : 1 (BOD : N : P). Typpeä ja fosforia tulisi olla tarpeeksi verrattuna biologiseen hapenkulutukseen (BOD), jotta bioreaktorin bakteerikanta pystyy hajottamaan jäteveden sisältämää materiaalia ravinnokseen ja lisääntyäkseen.²⁴

5.2 Käyttö teollisuuden jätevesien puhdistuksessa

Ensimmäiset teollisen mittakaavan kalvobioreaktorit otettiin käyttöön jätevesien puhdistuksessa 1980-luvulla ensin kunnallisten jätevesien puhdistuksessa. Teollisuuteen valmistettiin ensimmäiset kalvobioreaktorilaitokset 1990-luvulla.² Sekä kunnallisen että teollisuuden jätevesien puhdistuksessa kalvobioreaktoreita on käytössä monia ympäri maailmaa, esimerkiksi Ruotsissa, Kiinassa, Yhdysvalloissa ja Japanissa.^{10,70} Suurin kalvobioreaktorilaitos on Tukholmassa, Ruotsissa oleva kunnallisen jäteveden puhdistuslaitos, ja sen vedenpuhdistuskapasiteetti on yli 800 000 m³/d. Tällä hetkellä suurin teollisuuden jäteveden kalvobioreaktoripuhdistuslaitos on öljynjalostamon jäteveden puhdistuslaitos, jonka vedenpuhdistuskapasiteetti on 40 000 m³/d.⁶⁷ Kiinassa on lisäksi 175 kaatopaikkojen suotovesien kalvobioreaktoripuhdistuslaitosta, jotka enenevässä määrin ovat waste-to-energy kaatopaikkoja. Tällaisilla kaatopaikoilla saapuvaa jätettä poltetaan, jonka jälkeen muodostuvaa jätevettä puhdistetaan kalvobioreaktorilla.⁷¹

Taulukossa 6 on esitelty muutamia esimerkkejä eri teollisuusaloista, joilla on käytetty tai tutkittu kalvobioreaktoreita eri mittakaavoissa. Mittakaavat on jaettu pilotti- ja kokonaismittakaavaan riippuen tutkimuksen koosta. Pilottimittakaavassa on yleensä kuukausien kestävä

pitkäkestoinen kokeellinen tutkimus pienessä mittakaavassa. Kokonaismittakaava kuvaa suurempaa pysyvää jätevedenpuhdistusprosessia tai -laitosta. Taulukosta 6 nähdään myös kalvobioreaktoreiden puhdistuskykyä eri teollisuudenaloilla.

Taulukko 6. Teollisuudessa käytössä olevia pilotti- ja kokonaismittakaavan kalvobioreaktoreita.

Teollisuuden ala	Membraani- materiaali	MF/UF/ NF/RO	MWCO/ huokoskoko	Membraanityyppi	U/S ¹	Mittakaava	Anaerobinen/ aerobinen/ anoksinen	COD- reduktio, %
Kemikaaliteollisuus ¹⁶	PTFE	MF	0,2 µm	Onttokuitu	U	Pilotti	Aerobinen	96
Tekstiiliteollisuus ¹²	PAN	UF	60 000 Da	Onttokuitu	S	Pilotti	Anoksinen+ aerobinen	92
Paperiteollisuus ²¹	Polyolefiini	MF	0,1-0,4 µm	Tasomainen	U	Pilotti	Anoksinen+ aerobinen	80–90
Tislaamo ⁷²	Polyeteeni	MF	Ei määritetty	Tasomainen	U	Kokonaismittakaava	Anaerobinen	75–92
Kaatopaikkojen suotovesi ⁷³	PVDF	UF	0,04 µm	Onttokuitu	U	Kokonaismittakaava	Aerobinen	75
Teollisuuspuisto ³¹	Polyeteeni	MF	0,4 µm	Tasomainen	U	Pilotti	Aerobinen	97–99
Teollisuuspuisto ³²	Keraaminen	MF	0,1 µm	Tasomainen	U	Kokonaismittakaava	Anoksinen+ aerobinen	91
Öljynjalostamo ²⁶	PVDF	UF	0,04 µm	Onttokuitu	U	Pilotti	Anoksinen+ aerobinen	69–86
Metalliteollisuus ²⁹	PVDF	UF	Ei määritetty	Putkimainen	S	Pilotti		22
	Polyamidi	RO	Ei määritetty	Spiraalimainen	S	Pilotti		100
Elintarviketeollisuus ⁴¹	Polymeeri	MF	0,4 µm	Tasomainen	U	Kokonaismittakaava	Anaerobinen	99,4

¹ U=upotettu kalvobioreaktori, S=sivuvirtainen kalvobioreaktori

Teollisuuden jätevesien puhdistuksessa käytetään pääasiassa mikro- ja ultrasuodatusta kalvosuodatusmenetelmänä. Nanosuodatus- ja käänteisosmoosimenetelmät ovat vähemmän käytettyjä muun muassa niiden vaatiman korkean paineen vuoksi. Nanosuodatuksella ja käänteisosmoosilla saadaan kuitenkin tuotettua erittäin korkealaatuista vettä, jossa erilaisten suolojen ja ionien määrä on pieni. Näitä menetelmiä käytetäänkin yleensä tuottamaan erittäin puhdasta vettä.

Tyypillisimmät kalvomembraanimateriaalit teollisuuden jätevesien puhdistuksessa ovat erilaiset polymeerit kuten PVDF ja polyeteeni, jotka kuuluvat yleensä mikro- ja ultrasuodatusmenetelmiin. Mikrosuodatusmembraanien huokoskoot ovat yleensä 0,1–0,4 µm ja ultrasuodatusmembraanien 0,01–0,04 µm.

Onttokuitukalvot ja tasomaiset kalvot ovat suosituimpia membraanityyppejä teollisuuden jätevedenpuhdistuksessa. Spiraalimaiset ja putkimaiset ovat vähemmän suosittuja todennäköisesti niissä vaadittavan korkeamman paineen vuoksi.

Teollisuuden jätevesien puhdistuksessa kalvobioreaktoreita on käytössä kokonaisskaalassa esimerkiksi kaatopaikkojen suotovesien (engl. Landfill leachate) ja tislaamojen jätevesien puhdistuksessa. Kokonaismittakaavassa käytetään usein upotettua kokoonpanoa sivuvirtaisen kokoonpanon sijaan, koska sivuvirtainen kokoonpano on rakenteeltaan monimutkaisempi ja vaatii korkeampaa painetta.

Aerobisia, anaerobisia ja yhdistelmäaltaita on erityyppisiä käytössä erilaisilla teollisuuden aloilla. Yksinkertaisimmat kalvobioreaktorit koostuvat vain aerobisesta tai anaerobisesta altaasta, mutta esimerkiksi paremman typpireduktion saavuttamiseksi reaktorialtaina voivat olla anoksinen ja aerobinen allas. Kalvobioreaktoreilla puhdistettujen jätevesien COD-reduktiot vaihtelevat 70–100 %.

Taulukon 6 metalliteollisuuden pilottikokeessa on yhdistetty kaksi erilaista membraania, joilla on tuotettu erittäin puhdasta vettä. Ensin jätevesi syötettiin ultrasuodatusmembraanin läpi, jonka jälkeen se suodattui käänteisosmoosimembraanin läpi. Tällainen yhdistelmä tuotti erittäin puhdasta vettä, jonka kemiallinen hapenkulutus oli alle 30 mg/l ja eri metallien pitoisuudet olivat alle 0,1 mg/l.²⁹

Monet teollisuuden jätevedet sisältävät paljon kiintoainetta ja niiden kemiallinen hapenkulutus voi olla korkea. Taulukosta 6 nähdään kuitenkin selvästi, että kalvobioreaktorit ovat erinomainen vaihtoehto teollisuuden jätevesien puhdistukseen. Erityisesti korkea puhdistusteho ilman ylimääräisiä kemikaaleja on ekologinen ja ympäristöystävällinen vaihtoehto esimerkiksi erilaisille saostuskemikaaleille, joita jätevesien puhdistuksessa käytetään.

Aerobinen ja anaerobinen bioreaktori ovat puhdistustehokkuudeltaan samanlaisia, sillä molemmat puhdistavat jätevettä tehokkaasti ja molemmat pienentävät jäteveden kemiallista hapenkulutusta. Kalvobioreaktorit soveltuvat siis erinomaisesti erityyppisten vesien puhdistukseen monille teollisuusaloille.

5.3 Optimointi teollisuuden jätevesien puhdistukseen

Teollisuuden jätevesien puhdistuksen optimoinnissa huomioidaan esimerkiksi energiankulutus ja lämpötila. Energiankulutuksen optimointi voi vähentää kalvobioreaktorin kustannuksia erittäin paljon.

5.3.1 *Energiankulutus*

Energiankulutus on yksi isoimmista menoeristä kalvobioreaktoreiden kokonaiskustannuksissa. Erilaisten pumppujen ja roottorien käyttö jäteveden liikkeen ylläpitämiseksi kuluttaa paljon energiaa, joten energiankulutusta tulisi optimoida kokonaiskustannusten minimoimiseksi.

Sekä aerobinen että anaerobinen bioreaktori voi toimia yksinään kalvobioreaktoreissa, sillä molempien tapauksessa on huomattu erittäin hyviä tuloksia jäteveden puhdistuksessa. Kuten muidenkin bioreaktoreiden, aerobisen bioreaktorin suurin energiankulutus on jäteveden ilmastus. Ilmastuksen määrä riippuu jäteveden sisältämien ravinteiden määrästä sekä jäteveden virtaamasta. Kalvobioreaktoreissa ylimääräistä ilmastusta vaativat myös membraanikalvot, jotta ne pysyvät puhtaampina. Usein jopa yli puolet kokonaisenergiankulutuksesta aiheutuu bioreaktorin ja kalvojen ilmastuksesta.⁶⁷

Ilmastuksen aiheuttamaa energiankulutusta voidaan pienentää optimoimalla syötetyn ilman määrää. Automatisoimalla ilman määrä riippumaan esimerkiksi jäteveden liuennan hapen pitoisuudesta, voidaan optimoida ilmastusta ja minimoida energiankulutusta.⁶⁷ Kunnallisen jätevedenpuhdistuksessa pilottimittakaavassa on kokeiltu myös jaksottaisia ilmastuksia, jolloin ilmastus oli päällä 10 s ja pois päältä 10 s. Pilotissa ilmastuksen vaatima energiankulutus pieneni puoleen. Jaksottainen ilmastus saattaa toisaalta edesauttaa membraanien likaantumista.⁶⁷

Anaerobisissa kalvobioreaktoreissa hapetusreaktioissa muodostuvaa biokaasua voidaan hyödyntää energiankulutuksen pienentämisessä. Muodostuvaa biokaasua voidaan

esimerkiksi polttaa energiaksi. Tämän lisäksi muodostuvaa biokaasua voidaan käyttää ilman tavoin membraanin puhdistuksessa kaasuttamalla membraania. Membraanin kaasuttaminen biokaasulla voi toisaalta olla myös haitallista bioreaktorin toiminnalle, etenkin bioreaktorin alkuvaiheessa ja jäteveden sisältäessä toksisia yhdisteitä. Tästä johtuen anaerobisissa bioreaktoreissa käytetään yleensä roottoreita ylläpitämään bioreaktorin veden liikettä ja puhdistamaan membraania.⁴⁷ Energiankulutuksen minimoimiseksi anaerobinen kalvobioreaktori voi olla hyvä vaihtoehto aerobiselle kalvobioreaktorille.

5.3.2 Lämpötila

Lämpötila vaikuttaa paljon bakteerien kehitykseen bioreaktorissa. Eri lämpötila-alueille on kehittynyt erilaisia bakteerikantoja, jotka pystyvät elämään erilaisissa oloissa, esimerkiksi erittäin äärimmäisissä oloissa. Psykrofiiliset bakteerit (engl. Psychrophilic bacteria) ovat soveltuneet elämään kylmissä oloissa, 0–20 °C lämpötilassa. Mesofiiliset bakteerit (engl. Mesophilic bacteria) elävät 20–42 °C ja termofiiliset bakteerit (engl. Thermophilic bacteria) 42–75 °C lämpötiloissa.

Kalvobioreaktoreissa mesofiilisen lämpötilavälin on huomattu olevan bakteereille parempi kuin termofiilinen. Puhdistetun jäteveden määrä eli virtaama on jopa kolme kertaa suurempi mesofiilisella lämpötilavälillä kuin termofiilisellä. Tämä johtuu luultavasti voimakkaasta membraanin likaantumisen termofiilisellä lämpötilavälillä, jonka on arvioitu johtuvan membraanin pinnan kakkuuntumisesta.⁴¹ Termofiilisella lämpötilavälillä anaerobisissa oloissa on huomattu muodostuvan enemmän epäorgaanisia suoloja, esimerkiksi struviittia (Magnesiumammoniumfosfaatti, $MgNH_4PO_4$) verrattuna mesofiiliseen lämpötilaväliin.⁴⁷ Korkean virtaaman lisäksi mesofiilisella lämpötilavälillä saadaan käsitellystä vedestä puhtaampaa.⁴¹

Yleensä kalvobioreaktoreiden lämpötila on noin 20 °C:ssa jäteveden bakteerien toiminnan edellyttämiseksi. Toisaalta monella bakteerilla optimilämpötila on lähellä 35 °C:tta, jolloin jo pienellä lämpötilan nostolla voidaan parantaa vedenpuhdistuksen tuloksia MBR-laitteistossa. Dominoivana bakteeriryhmänä sekä MBR-laitteistoissa että aktiivilieteprosesseissa on havaittu olevan β -alaryhmään kuuluvia proteobakteereja. Lähes kaikki ammoniakin hapettamiseen erikoistuneet bakteerit eli nitrifikaatiobakteerit ovat β -alaryhmän proteobakteereja.²

Jäteveden lämmittäminen sopivalle lämpötilavälille voi toisaalta aiheuttaa isoja kustannuksia kasvavan energiankulutuksen vuoksi, joten lämmittäminen tulee tehdä harkiten.

Esimerkiksi joissain teollisuuden prosesseissa muodostuvaa hukkalämpöä on mahdollista hyödyntää jäteveden lämpötilan nostamisessa.

5.3.3 *Lietteen retentioaika ja hydraulinen retentioaika*

Lietteen retentioaika (SRT) kuvaa, kuinka usein lietettä poistetaan bioreaktorialtaasta. Kalvobioreaktoreilla lietteen retentioaika voi vaihdella erittäin lyhyestä (< yksi päivä) erittäin pitkään (> 30 päivää). Lyhyt lietteen retentioaika maksimoi biomassan tuotannon, jolloin muodostuvasta lietteestä voidaan tuottaa esimerkiksi biokaasua anaerobisissa oloissa.⁴⁹ Pitkä lietteen retentioaika on hyväksi esimerkiksi hitaasti kasvaville mikrobeille.⁶⁴ Lisäksi paljon kiintoainetta sisältävän jäteveden puhdistaminen käyttäen pitkää lietteen retentioaikaa tuottaa hyviä puhdistustuloksia ja mahdollistaa muodostuvan lietejätteen minimoimisen.⁴⁹

Hydraulinen retentioaika (HRT) eli aika, jonka jätevesi viettää bioreaktorialtaassa, on kalvobioreaktoreissa yleensä noin 12–24 tuntia. Eri tutkimuksissa on huomattu, että hydraulisen retentioajan nosto 12 tunnista 19 tai 30 tuntiin ei huomattavasti parantanut käsitellyn veden laatua eikä kemiallisen hapenkulutuksen pienentämistä. Toisaalta hydraulinen retentioaika voi olla myös erittäin korkea (3–30 päivää), jolloin saadaan korkealaatuista vettä.⁴¹ Anaerobisissa bioreaktoreissa HRT on mahdollista laskea jopa kolmeen tuntiin ilman, että puhdistetun veden laatu kärsii.⁴¹ Kun HRT on matala, jätevesi viipyy bioreaktorissa vähemmän aikaa, jolloin tietyllä aikavälillä saadaan puhdistettua enemmän vettä. Lyhyt HRT tuottaa siis enemmän puhdistettua vettä aikayksikössä.⁴¹

Lietteen retentioaikaa ja hydraulista retentioaikaa muuttamalla voidaan optimoida kalvobioreaktorin toimintaa ja mahdollisesti minimoida myös membraanien likaantumista. Anaerobisen bioreaktorin tapauksessa korkea SRT ja HRT voi vähentää membraanien likaantumista.⁴⁷ Toisaalta kalvobioreaktoreiden etuna on mahdollisuus pitää HRT matalana silti ylläpitäen erittäin hyvää puhdistetun veden laatua maksimoiden puhdistetun veden määrää.⁴¹

5.3.4 *Muita optimointikeinoja*

Fosforin poistaminen jätevedestä MBR-laitteistolla on osoittautunut haastavaksi. Tästä syystä erilaiset kemialliset vedenkäsittelyt voivat olla osana kalvobioreaktorilaitteiston optimointia. Fosforin poistoa parantaa jäteveden kemiallinen käsittely esimerkiksi

rauta(III)kloridilla ($FeCl_3$). Tämän on huomattu tehostavan fosforin poistoa, ja jo esikäsitelyvaiheessa jätevedestä saadaan erotettua 88 % fosforista. Typen poistoon rautakloridilla ei ollut vaikutusta.⁷⁴

Ravinteiden lisäämisellä voidaan parantaa bioreaktorin toimintaa takaamalla, että bioreaktorissa on tarpeeksi ravinteita bakteerien lisääntymistä varten. Bakteerien toiminnan kannalta biologisen hapenkulutuksen, typen ja fosforin suhde tulisi olla 100 : 5 : 1 (BOD : N : P) optimioloissa. Hiilen määrää voidaan nostaa lisäämällä esimerkiksi natriumasetaattia, typen määrää urealla ja fosforin määrää fosforihapolla.^{24,69}

MLSS-konsentraation eli jäteveden sisältämän kiintoainepitoisuuden nostaminen voi aiheuttaa membraanien likaantumista. Membraanien likaantumista voidaan estää nostamalla membraanien ilmastusta. Toisaalta osassa tutkimuksista ei huomattukyseistä efektiä.⁴¹

6. KALVOBIOREAKTOREIDEN HYÖDYT JA HAASTEET

Taulukossa 7 on listattu kalvobioreaktoreiden hyötyjä ja haasteita. Hyötyihin luetaan muun muassa korkea puhdistusteho, pieni tarvittava pinta-ala ja korkea biomassan osuus jätevedessä. Yleisesti kalvobioreaktoreiden jätevesien puhdistuskyky on todella hyvä etenkin kiintoaineksen ja bakteerien suhteen.²¹ Kalvobioreaktoreilla saadaan lähes kaikki jäteveden sisältämä kiintoaine poistettua puhdistetusta vedestä. Kiintoaineksen lisäksi membraanit poistavat puhdistetusta vedestä bakteerit ja muut pieneliöt.⁷⁵ Kemiallisen ja biologisen hapenkulutuksen vähentäminen jätevedestä kalvobioreaktoreissa on yleensä yli 90 %:sta eli kemiallisen ja biologisen hapenkulutuksen reduktio on korkea ja kalvobioreaktoreilla puhdistettu vesi on korkealaatuista. Nanosuodatuksella ja käänteisosmoosilla saadaan myös poistettua suurin osa ioneista ja suoloista.

Taulukko 7. Kalvobioreaktorien hyödyt ja haasteet.

Hyödyt	Haasteet
Korkea puhdistusteho	Korkea energiankulutus
Pieni fyysinen pinta-ala	Membraanien likaantuminen
Korkea biomassan osuus bioreaktorissa	Korkeat pääomakustannukset
Korkea lietteen retentioaika	Haastava operointi
Matala hydraulinen retentioaika	
Lietejätteen vähäinen muodostuminen	

Pinta-alaltaan kalvobioreaktorivedenpuhdistamot eivät ole suuria.⁷⁵ Kalvosuodatin korvaa erilaiset jälkiselkeyttäjät ja muut suodattimet, joilla vähennetään bioreaktorista tulevan veden pienhiukkasten ja kiintoaineen määrää. Lisäksi biomassan osuus jätevedessä voi olla suuri MBR-laitteistoilla, joten tarvittavan bioreaktorin koko on pieni. Tyypillisesti kalvobioreaktorin kiintoainepitoisuus (MLSS) on 8–12 g/l, mutta se voi olla jopa 20 g/l.^{40,64}

Korkea lietteen retentioaika (SRT) ja matala hydraulinen retentioaika ovat kalvobioreaktoreiden etuja. Korkea lietteen retentioaika edistää hitaasti muodostuvien bakteerien määrää, jolloin bakteerien toiminta on tehokasta ja puhdistuva vesi korkealaatuista. Korkea

lietteen retentioaika myös tuottaa vain vähän lietejätettä, jolloin lietteen poistamista ei tarvitse tehdä usein eikä muodostuvan jätteen käsittely tuo suuria kustannuksia.⁶⁴ Toisaalta korkea lietteen retentioaika saattaa aiheuttaa haitallisten biohajoamattomien orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden kerääntymisen bioreaktoriin.²¹

Hydraulinen retentioaika (HRT) kuvaa aikaa, jonka jätevesi viettää bioreaktorissa ennen suodatusta membraanin läpi. HRT kertoo siis, kuinka paljon vettä saadaan puhdistettua aikayksikössä. Täten HRT tulisi optimoida mahdollisimman matalaksi, sillä matala hydraulinen retentioaika pienentää kalvobioreaktorin käyttökustannuksia, kun suurempi määrä vettä saadaan puhdistettua aikayksikössä.⁶⁴

Kalvobioreaktorilaitosten suurimmat haasteet ovat energian kulutus ja membraanien likaantuminen. Suuri energiantarve johtuu pääosin pumpuista sekä puhaltimista, joita tarvitaan kalvobioreaktoreissa tuomaan hapetta bioreaktoriin ja imemään puhdistettua vettä kalvomembraanin läpi. Puhaltimien tuottama ilma toimii myös kalvosuodattimien puhdistamiseen. Sivuvirtaisen kalvobioreaktorin energiantarve on vielä suurempi kuin upotetun kalvobioreaktorin, koska sivuvirtaisessa kalvobioreaktorissa jätevedettä joudutaan pumppaamaan sivuvirtaputkistoissa.

Energian kulutusta voidaan pienentää esimerkiksi optimoimalla tarvittavan ilmastuksen määrää. Ilmastusta vaaditaan aerobisissa oloissa bakteerien toimintaan, membraanien puhdistukseen ja ylläpitämään jäteveden homogeenisuutta. Optimoimalla bakteerien vaatiman hapen määrän voidaan pienentää ilmastuksesta johtuvaa energian kulutusta.⁶⁷

Membraanien likaantuminen huomataan yleensä transmembraanisen paineen (TMP) kasvuna, jolloin saman vesimäärän imemiseen vaaditaan suurempaa imupainetta. Membraanien likaantuessa permeaatin virtaus membraanin läpi heikennee. Likaantuminen aiheuttaa myös energiankulutuksen kasvun, kun membraania yritetään puhdistaa ilmalla. Membraanin jatkuva kemiallinen puhdistus pienentää lisäksi sen elinkaarta ja kasvattaa laitoksen kuluja membraanien vaihtamisen vuoksi.⁶⁷

Membraanien puhdistus tulee optimoida kalvobioreaktorilaitokselle, sillä membraanien puhdistaminen vie aikaa, energiaa sekä kemikaaleja. Säännöllisellä kemiallisella puhdistuksella saadaan membraanista uudenveroisia. Membraanien käyttöikä on kuitenkin usein vain 5–10 vuotta, jonka jälkeen ne pitää vaihtaa uusiin.¹³ Membraanien lyhyt käyttöikä nostaa kalvobioreaktoreiden kokonaiskustannuksia. Näiden lisäksi kalvobioreaktorilaitosten haasteita ovat matala membraanivirtaus, lyhyt ikä sekä kallis hinta.⁴⁹ Kalvobioreaktoreiden ope-
rointi voi olla myös haastavaa ja vaatii laitokselta paljon tarkkailua esimerkiksi membraanien likaantumisen kanssa.²¹

7. KALVOBIOREAKTORIN VERTAILUA MUIHIN VEDENPUHDISTUSMENETELMIIN

Teollisuuden jätevesien puhdistuksessa on tyypillisesti käytetty biologisista menetelmistä muun muassa perinteistä aktiivilieteprosessia (CAS). Uudempia teollisuuden jätevesien biologisia puhdistusmenetelmiä ovat kalvobioreaktorit sekä erilaiset petireaktorit kuten liikkuva peti bioreaktorit (engl. Moving bed bioreactor, MBBR) ja kiintopetireaktori (engl. Fixed bed bioreactor, FBBR). Näille kaikille yhteistä on niiden sisältämä bioreaktori, jossa biologinen vedenpuhdistus tapahtuu.

7.1 Aktiivilieteprosessi

Tyypillinen kunnallisen jäteveden ja teollisuuden jätevedenpuhdistamo on esimerkiksi aktiivilieteprosessi, jossa biologiset hajotusreaktiot tapahtuvat aktiivilietealtaassa. Yksinkertaistetut kuvat aktiivilieteprosessista ja kalvobioreaktorista on esitetty kuvissa 1 ja 3.

Aktiiviliete- ja kalvobioreaktoriprosessin eroja on koottu taulukkoon 8. Aktiivilieteprosessin heikkouksia ovat muun muassa suuri vaadittava pinta-ala, korkea hydraulinen retentioaika (HRT) sekä ongelmat lietteen laskeutumisessa. Lietteiden heikko laskeutuminen aiheuttaa biomassan ajautumisen puhdistetun veden joukkoon. Aktiivilieteprosessissa tätä pyritään estämään korkealla hydraulisella retentioajalla.⁴¹ Korkea hydraulinen aika kuitenkin nostaa operointikustannuksia, kun tietyn vesimäärän puhdistamiseen kuluu enemmän aikaa. Kalvobioreaktoreissa voidaan käyttää huomattavasti lyhyempää HRT:a kuin perinteisessä aktiivilieteprosessissa.⁴¹ Lisäksi esimerkiksi tekstiiliteollisuudessa käytetyt väriaineet eivät ole yleensä biohajoavia, joten bakteerit eivät niitä pysty hajottamaan. Väriaineiden poistaminen aktiivilieteprosessilla on haastavaa ilman värinpoistokemikaaleja.¹³

Taulukko 8. Aktiivilieteprosessin ja kalvobioreaktorin eroavaisuuksia.

Parametri	Aktiivilieteprosessi	Kalvobioreaktori
Puhdistuslaitoksen fyysinen pinta-ala	Suuri	Pieni
Veden puhdistusteho	Erinomainen	Erinomainen
Lietejätteen määrä	Suuri	Pieni
Energian tarve	Pieni/Kohtalainen	Suuri
Lietteen retentioaika (SRT)	Kohtalainen	Suuri
Hydraulinen retentioaika (HRT)	Kohtalainen	Pieni

Kuten kuvista 1 ja 3 nähdään, pinta-alaltaan MBR-vedenpuhdistamon ei tarvitse olla yhtä suuri kuin aktiivilietevedenpuhdistamon, sillä kalvobioreaktorissa ei tarvita aktiivilieteprosessin jälkiselkeytintä ja muita suodatintoimintoja, kuten hiekkasuodatusta.⁷⁵ Aktiivilieteprosessin jälkiselkeytin ja hiekkasuodatus korvautuu kalvobioreaktorissa kalvosuodatimella. Täten MBR-vedenpuhdistamo voi olla jopa viisi kertaa pienempi tavalliseen CAS-vedenpuhdistamoon verrattuna.⁴⁰ Lisäksi biomassan osuus jätevedessä on suurempi MBR-laitteistoilla, joten tarvittavan bioreaktorin koko on pienempi. Biomassan osuus jätevedessä (MLSS) voi olla kalvobioreaktoreissa jopa 20 g/l. Tavalliseen aktiivilieteprosessiin verrattuna, jossa MLSS on yleensä noin 5 g/l, biomassan osuus jätevedessä on valtava. Kun MLSS on liian korkea aktiivilieteprosessissa, lietteen laskeutuminen jälkiselkeyttimessä aiheuttaa haasteita. Tällöin veden selkeytyminen on heikkoa ja vesi on sameaa.⁴⁰ Aktiivilieteprosessissa muodostuu myös enemmän lietejätettä kuin kalvobioreaktorissa. MLSS-konsentraatio on korkeampi kalvobioreaktorissa, joten lietettä tulee poistaa aktiivilietealtaasta useammin. Kalvobioreaktoreissa käytetään yleensä myös korkeampaa lietteen retentioaikaa (SRT), joka vähentää kalvobioreaktoreissa syntyvää lietejätettä. Bioreaktoreissa muodostuvan lietejätteen käsittelystä ja hävityksestä aiheutuu ylimääräisiä ylläpitokustannuksia aktiivilieteprosessiin.¹³ Aktiivilieteprosessi on lisäksi herkkä jäteveden laadun vaihteluille, mistä johtuen puhdistetun veden jäännöspitoisuudet voivat vaihdella. Esimerkiksi äkilliset muutokset jäteveden pH:ssa, klooripitoisten yhdisteiden tai kiintoaineen yhtäkkinen korkea kasvu ja öljyjen esiintyminen jätevedessä voivat olla aktiivilieteprosessille haitallisia. Öljyt, hapot ja erilaiset haitalliset aineet voivat aiheuttaa biomassan bakteerien määrän pienenemisen.²¹

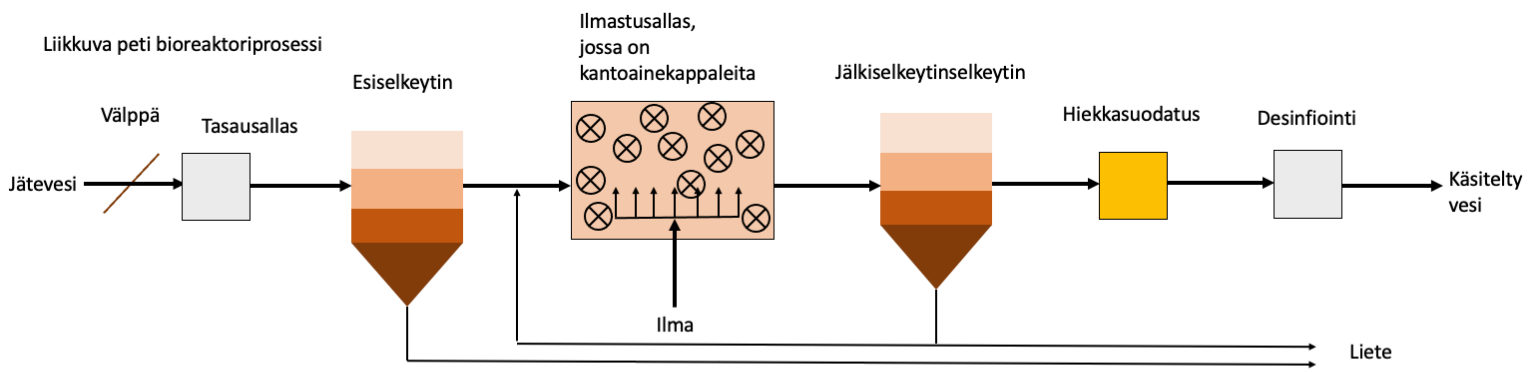
Aktiivilieteprosessin vahvuuksia ovat esimerkiksi pienempi energiankulutus ja helpompi ylläpito. Kalvobioreaktorien membraanien puhdistaminen on usein aikaa vievää ja puhdistuksessa käytettävät kemikaalit aiheuttavat ylimääräisiä ylläpitokustannuksia.²¹ Sekä aktiivilieteprosessissa että aerobisissa kalvobioreaktoreissa tuotetaan puhaltimilla ilmaa veteen bakteerien toiminnan edellyttämiseksi. Molemmilla suuri osa vaadittavasta kokonaisenergiasta kuluu ilmastukseen. Kuitenkin aktiivilieteprosessin energiantarve on pienempi verrattuna kalvobioreaktoreiden energiantarpeeseen johtuen pääosin pumpuista, joita tarvitaan kalvobioreaktoreissa imemään puhdistettua vettä kalvomembraanin läpi ja puhaltimista, jotka tuovat ylimääräistä ilmaa bioreaktoriin kalvomembraanin puhdistamista varten. Sivuvirtaisen kalvobioreaktorin energiantarve on vielä suurempi verrattuna aktiivilieteprosessiin, koska sivuvirtaisessa kalvobioreaktorissa jätevettä joudutaan pumppaamaan sivuvirtaputkistoissa.

Yleensä aktiivilieteprosessissa jäteveden puhdistus lähes yhtä hyvää kuin kalvobioreaktoreiden. Esimerkiksi kemiallisen ja biologisen hapenkulutuksen pienentyminen on molemmilla korkeita. Kalvobioreaktoreiden etuna on, että niillä saadaan poistettua lähes kaikki jäteveden sisältämästä kiintoaineesta, kun taas aktiivilieteprosessilla on usein haasteita kiintoaineen poistossa jälkiselkeyttimessä.²¹

7.2 Liikkuva peti bioreaktori

Aktiivilieteprosessiin voidaan tehdä lisäyksiä, jolloin biologinen vedenkäsittely voi olla tehokkaampaa ja ekologisempaa. Esimerkiksi liikkuva peti bioreaktoreissa yhdistyvät petireaktorit sekä aktiivilieteprosessi. Liikkuva peti bioreaktori (MBBR) on Norjassa 1980-luvulla kehitetty bioreaktoritekniikka, jossa aktiivilietealtaaseen on lisätty sylinterinmuotoisia kantoainekappaleita, jotka toimivat bakteerien kasvualustana. Näiden kantoainekappaleiden sisä- ja ulkopinnoille muodostuu biofilmi, jossa bakteerien hajotusreaktiot tapahtuvat. Riipuen biofilmin paksuudesta, kantoainekappaleissa voi tapahtua sekä aerobisia että anaerobisia hajotusreaktioita. Paksun biofilmin sisällä bakteerit voivat anaerobisesti hajottaa jätevedestä orgaanista materiaalia tai esimerkiksi osallistua typen poistoon. Biofilmin pinnalla tapahtuvat aerobiset reaktiot.⁷⁶

Kuvassa 7 on esitetty yksinkertaistettu kuva liikkuva peti bioreaktorista. Liikkuva peti bioreaktorissa on aktiivilieteprosessiin lisätty kantoainekappaleita, joiden sisä- ja ulkopinnoille muodostuvassa biofilmissä tapahtuvat erilaiset biologiset hajoamisreaktiot.



Kuva 7. Yksinkertaistettu kaaviokuva liikkuva peti bioreaktorista.

Taulukkoon 9 on koottuna liikkuva peti bioreaktoreiden ja kalvobioreaktoreiden eroavaisuuksia. Kalvobioreaktorit ovat pienempiä pinta-alaltaan kuin liikkuva peti bioreaktorit, sillä kalvobioreaktoreissa jälkiselkeyttimet ja muut suodatinmenetelmät korvautuvat kalvomembraanilla. Kuten aktiivilieteprosessissa myös MBBR-prosessissa bioreaktorialtaan jälkeen käsiteltävä vesi kulkeutuu jälkiselkeyttimeen, jossa kiintoaineet sedimentoituvat altaan pohjalle ja puhdistunut ylite ohjataan otettavaksi talteen.⁶⁴ Liikkuva peti bioreaktorien puhdistusteho on yleensä yhtä korkea kuin kalvobioreaktoreiden. Ainoa ero on yleensä kiintoaineen poistossa, jossa kalvobioreaktorit ovat selvästi parempia.¹³

Taulukko 9. Liikkuva peti bioreaktorin ja kalvobioreaktorin eroavaisuuksia.

Parametri	Liikkuva peti bioreaktori	Kalvobioreaktori
Puhdistuslaitoksen fyysinen pinta-ala	Suuri	Pieni
Veden puhdistusteho	Erinomainen	Erinomainen
Lietejätteen määrä	Suuri	Kohtalainen
Investointikustannukset	Kohtalaiset	Suuri
Energian tarve	Pieni/Kohtalainen	Suuri
Lietteen retentioaika (SRT)	Kohtalainen/Suuri	Suuri
Hydraulinen retentioaika (HRT)	Pieni	Pieni

Liikkuva peti bioreaktori tuottaa enemmän lietettä jätteenä kuin kalvobioreaktori. Tämä johtuu muun muassa siitä, että kalvobioreaktorissa MLSS-konsentraatio voi olla korkeampi kuin liikkuva peti bioreaktorissa, joten MBBR-prosessissa lietettä poistetaan bioreaktorialtaasta enemmän kuin MBR-prosessissa. Kalvobioreaktoreiden korkea lietteen retentioaika (SRT) myös pienentää lietejätteen syntymistä kalvobioreaktoreissa. Lietteen retentioaika on liikkuva peti bioreaktoreissa yleensä pienempi kuin kalvobioreaktoreissa, eli MBBR-laitteistoissa lietettä poistetaan reaktorista useammin. Lietejäte tulee käsitellä ja hävittää, joten MBBR-prosessissa lietteenkäsittelystä aiheutuu enemmän käyttökustannuksia.⁶⁴ Hydraulinen retentioaika (HTR) liikkuva peti bioreaktoreissa on yleensä yhtä pieni kuin kalvobioreaktoreissa, eli niissä saadaan puhdistettua saman verran vettä samassa aikayksikössä.

MBBR-prosessin investointikustannukset ovat yleensä huomattavasti pienemmät kuin kalvobioreaktoreiden, sillä käytetyt kantoainekappaleet ovat halvempia kuin membraanikalvot. Membraanikalvojen kustannukset voivat olla jopa kolminkertaiset liikkuva peti bioreaktoreiden kantoainekappaleiden kustannuksiin verrattuna. Pienempien investointikustannusten lisäksi energian tarve liikkuva peti bioreaktoreissa on yleensä moninkertaisesti pienempi kuin kalvobioreaktoreissa. Energiaero voi olla jopa viisinkertainen.¹³

Kalvobioreaktorit ja liikkuva peti bioreaktorit ovat molemmat erinomaisia vaihtoehtoja tyypilliselle aktiivilieteprosessille. Kalvobioreaktoreiden etuja ovat pienempi fyysinen pinta-ala ja parempi puhdistetun veden laatu esimerkiksi kiinto- ja väriaineiden suhteen. Liikkuva peti bioreaktoreiden etuja ovat selvästi pienemmät investointi- ja ylläpitokustannukset johtuen kantoainekappaleiden halvemmasta hinnasta ja pienemmästä energian tarpeesta.

8. YHTEENVETO

Kalvobioreaktoreiden suurin hyöty on puhdistetun veden korkea laatu. Käsiteltävän veden kemiallisen hapenkulutuksen pieneneminen on kalvobioreaktoreilla erittäin hyvä, yleensä > 90 %. Kalvobioreaktoreilla saadaan myös poistettua jätevedestä lähes kaikki sen sisältämästä kiintoaineksesta, jolloin puhdistettu vesi eli permeaatti on kirkasta.

Kalvobioreaktoreiden korkean puhdistustehon lisäksi niiden etuja ovat esimerkiksi pieni fyysinen pinta-ala verrattuna tyypillisiin puhdistuslaitoksiin. Tyypillisissä puhdistuslaitoksissa biologisen prosessin jälkeen vesi johdetaan esimerkiksi jälkiselkeyttimeen ja hiekka-suodatukseen kiintoaineen poistamista varten. Nämä vaiheet on kalvobioreaktorissa korvattu membraanilla.

Korkeat investointi- ja käyttökustannukset ovat kalvobioreaktoreiden haasteita. Erityisesti energiankulutus on kalvobioreaktoreilla erittäin korkea. Optimoimalla esimerkiksi ilmastuksen määrää riippumaan liuenneen hapen pitoisuudesta, voidaan välttyä liialliselta ilmastukselta ja energiahäviöiltä.

Membraanikalvojen likaantuminen on toinen haastava tekijä kalvobioreaktoreissa. Eri-laisia puhdistusmenetelmiä on kehitetty, jotka voidaan jakaa mekaanisiin ja kemiallisiin puhdistusmenetelmiin. Mekaanisia puhdistusmenetelmiä ovat esimerkiksi vastavirtahuuh-telu ja relaksaatio ja kemiallisia puhdistusmenetelmiä esimerkiksi happo- ja emäskäsittelyt. Kemiallisilla puhdistusmenetelmillä saadaan membraaneista lähes uudenveroisia, mutta ne hieman heikentävät membraanien käyttöikä.

Kalvobioreaktori voi olla erinomainen vaihtoehto perinteiselle aktiivilieteprosessille, joka perustuu pääasiassa biologiseen vedenpuhdistukseen. Aktiivilieteprosessin haasteita ovat lietteen vaikea laskeutuminen ja kiintoaineen määrä puhdistetussa jätevedessä. Kalvobioreaktorilla kyseisiä ongelmia ei ole, sillä lähes kaikki kiintoaine saadaan poistettua jätevedestä membraanikalvon avulla. Aktiivilieteprosessin puhdistuslaitoksen pinta-ala on myös huomattavasti suurempi kuin kalvobioreaktoripuhdistuslaitoksen.

Liikkuva peti bioreaktorin ja kalvobioreaktorin puhdistustehot ovat lähes samalla tasolla. Kuten aktiivilieteprosessissa liikkuva peti bioreaktorissa haasteita tuo lietteen laskeutuminen ja siitä aiheutunut kiintoaineen pääsy puhdistetun veden joukkoon. Sekä aktiivilieteprosessiin että liikkuva peti bioreaktoriin verrattuna kalvobioreaktorin energiankulutus on erittäin suuri. Tämä johtuu pääasiassa pumpuista ja ylimääräisestä ilmastuksesta, jota kalvobioreaktorissa vaaditaan puhdistamaan membraania. Sivuvirtaisen kalvobioreaktorin

energiankulutus on vielä korkeampi, sillä sivuvirtaisessa kalvobioreaktorissa jätevesi pumpataan sivuvirrassa olevaan membraaniin kovan paineen avulla.

Kotitalouksien jätevesien puhdistukseen kalvobioreaktoreita on käytetty paljon ympäri maailmaa 1980-luvulta lähtien. Teollisuuden jätevesien puhdistuksessa kalvobioreaktorit ovat toistaiseksi vähemmän suosittuja esimerkiksi korkeiden investointi- ja käyttökustannusten vuoksi. Toisaalta kalvobioreaktorit ovat tuottaneet erinomaisia tuloksia teollisuuden jätevesien puhdistuksessa kokonaismittakaavassa. Kalvobioreaktorit soveltuvat siis monien teollisuusalojen jätevesien puhdistukseen. Tulevaisuudessa esimerkiksi kalvobioreaktoreiden optimoinnilla voidaan saada kalvobioreaktoreista houkuttelevampia myös teollisuuden jätevesien puhdistukseen.

LÄHDELUETTELO

1. Ranade V, Bhandari V. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Butterworth-Heinemann; 2014.
2. Judd S, Judd C. *The MBR Book Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. 2nd ed. Elsevier/Butterworth-Heinemann; 2011.
3. Gray NF. *Biology of Wastewater Treatment*. 2nd ed. Imperial College Press; 2004.
4. Azema N, Pouet MF, Berho C, Thomas O. Wastewater suspended solids study by optical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002;204(1-3):131-140.
5. MA K. A Preliminary Comparative Analysis of MBR and CAS Wastewater Treatment Systems. *International Journal of Water and Wastewater Treatment*. 2017;3(2).
6. Chang CN, Cheng HB, Chao AC. Applying the Nernst Equation To Simulate Redox Potential Variations for Biological Nitrification and Denitrification Processes. *Environ Sci Technol*. 2004;38(6):1807-1812.
7. Jungblut J, Sievers M, Vogelpohl A, Bracio BR, Möller DPF. Dynamic simulation of wastewater treatment: The process of nitrification. *Simulation Practice and Theory*. 1997;5(7-8):689-700.
8. Grady Jr CPL, Daigger GT, Love NG, Filipe CDM. *Biological Wastewater Treatment*. 3. ed. IWA Publ. : CRC Press; 2011.
9. Zhao C, Wang G, Xu X, Yang Y, Yang F. Long-term operation of oxygen-limiting membrane bioreactor (MBR) for the development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process. *Environmental Technology (United Kingdom)*. 2018;39(17):2193-2202.
10. Lin H, Gao W, Meng F, et al. Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: A Critical Review. *null*. 2012;42(7):677-740.
11. Lubello C, Caffaz S, Gori R, Munz G. A modified Activated Sludge Model to estimate solids production at low and high solids retention time. *Water Res*. 2009;43(18):4539-4548.
12. Zheng X, Fan YB, Wei YS. A pilot scale anoxic/oxic membrane bioreactor (A/O MBR) for woolen mill dyeing wastewater treatment. *Journal of Environmental Sciences (China)*. 2003;15(4):449-455.

13. Yang X, López-Grimau V, Vilaseca M, Crespi M. Treatment of Textile Wastewater by CAS, MBR, and MBBR: A Comparative Study from Technical, Economic, and Environmental Perspectives. *Water (Basel)*. 2020;12:1306.
14. Wijekoon KC, Visvanathan C, Abeynayaka A. Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresour Technol*. 2011;102(9):5353-5360.
15. Chen H, Chang S, Guo Q, Hong Y, Wu P. Brewery wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor. *Biochem Eng J*. 2016;105:321-331.
16. Cheng SF, Lee YC, Kuo CY, Wu TN. A case study of antibiotic wastewater treatment by using a membrane biological reactor system. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2015;102:398-401.
17. Chang CY, Tanong K, Xu J, Shon H. Microbial community analysis of an aerobic nitrifying-denitrifying MBR treating ABS resin wastewater. *Bioresour Technol*. 2011;102(9):5337-5344.
18. Dosta J, Nieto JM, Vila J, Grifoll M, Mata-Álvarez J. Phenol removal from hypersaline wastewaters in a Membrane Biological Reactor (MBR): Operation and microbiological characterisation. *Bioresour Technol*. 2011;102(5):4013-4020.
19. Dvořák L, Svojitka J, Wanner J, Wintgens T. Nitrification performance in a membrane bioreactor treating industrial wastewater. *Water Res*. 2013;47(13):4412-4421.
20. Song X, McDonald J, Price WE, et al. Effects of salinity build-up on the performance of an anaerobic membrane bioreactor regarding basic water quality parameters and removal of trace organic contaminants. *Bioresour Technol*. 2016;216:399-405.
21. Lerner M, Stahl N, Galil NI. Comparative study of MBR and activated sludge in the treatment of paper mill wastewater. *Water Science and Technology*. 2007;55(6):23-29.
22. Sun X, Wang C, Li Y, Wang W, Wei J. Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes. *Desalination*. 2015;355:68-74.
23. Simstich B, Beimfohr C, Horn H. Lab scale experiments using a submerged MBR under thermophilic aerobic conditions for the treatment of paper mill deinking wastewater. *Bioresour Technol*. 2012;122:11-16.
24. Dias JCT, Rezende RP, Silva CM, Linardi VR. Biological treatment of kraft pulp mill foul condensates at high temperatures using a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*. 2005;40(3):1125-1129.

25. Abdurahman NH, Quinn. YMRENWT. Ultrasonic Membrane Anaerobic System (UMAS) for Palm Oil Mill Effluent (POME) Treatment. In: Azhari NH, ed. *International Perspectives on Water Quality Management and Pollutant Control*. IntechOpen; 2013:Ch. 5.
26. di Fabio S, Malamis S, Katsou E, Vecchiato G, Cecchi F, Fatone F. Are centralized MBRs coping with the current transition of large petrochemical areas? A pilot study in Porto-Marghera (Venice). *Chemical Engineering Journal*. 2013;214:68-77.
27. Zolfaghari M, Jardak K, Drogui P, Brar SK, Buelna G, Dubé R. Landfill leachate treatment by sequential membrane bioreactor and electro-oxidation processes. *J Environ Manage*. 2016;184:318-326.
28. Insel G, Dagdar M, Dogruel S, Dizge N, Ubay Cokgor E, Keskinler B. Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment. *J Hazard Mater*. 2013;260:825-832.
29. Petrinic I, Korenak J, Povodnik D, Hélix-Nielsen C. A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry. *Journal of Cleaner Production*. 2015;101:292-300. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.022>
30. Gündoğdu M, Jarma YA, Kabay N, Pek TÖ, Yüksel M. Integration of MBR with NF/RO processes for industrial wastewater reclamation and water reuse-effect of membrane type on product water quality. *Journal of Water Process Engineering*. 2019;29:100574.
31. Babatsouli P, Palogos I, Michalodimitraki E, Costa C, Kalogerakis N. Evaluation of a MBR pilot treating industrial wastewater with a high COD/N ratio. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2015;90(1):26-33.
32. Niwa T, Hatamoto M, Yamashita T, et al. Demonstration of a full-scale plant using an UASB followed by a ceramic MBR for the reclamation of industrial wastewater. *Bioresour Technol*. 2016;218:1-8.
33. Kitanou S, Ayyoub H, Touir J, et al. A comparative examination of MBR and SBR performance for municipal wastewater treatment. *Water Practice and Technology*. 2021;16(2):582-591.
34. Gurung K, Ncibi MC, Sillanpää M. Assessing membrane fouling and the performance of pilot-scale membrane bioreactor (MBR) to treat real municipal wastewater during winter season in Nordic regions. *Science of The Total Environment*. 2017;579:1289-1297.

35. Peng L, Dai H, Wu Y, Peng Y, Lu X. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere*. 2018;197:768-781.
36. Ezugbe E, Rathilal S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes (Basel)*. 2020;10:89.
37. Lee XJ, Show PL, Katsuda T, Chen WH, Chang JS. Surface grafting techniques on the improvement of membrane bioreactor: State-of-the-art advances. *Bioresource Technology*. 2018;269:489-502.
38. Singh R. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann; 2015.
39. Koyuncu I, Sengur R, Turken T, Guclu S, Pasaoglu ME. 3 - Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration. In: Basile A, Cassano A, Rastogi NK, eds. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*. Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing; 2015:83-128.
40. Attiogbe F. Comparison of membrane bioreactor technology and conventional activated sludge system for treating bleached kraft mill effluent. 2013;7(5):292.
41. Deowan SA, Bouhadjar SI, Hoinkis J. 5 - Membrane bioreactors for water treatment. In: *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*. Elsevier Ltd; 2015:155-184.
42. David B, Federico B, Cristina C, Marco G, Federico M, Paolo P. Chapter 13 - Biohythane Production From Food Wastes. In: Pandey A, Mohan SV, Chang JS, Hallenbeck PC, Larroche C, eds. *Biohydrogen (Second Edition)*. Biomass, Biofuels, Biochemicals. Elsevier; 2019:347-368.
43. In-Soung C, Le CP, Bruce J, Simon J. Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Engineering*. 2002;128(11):1018-1029.
44. Soh YNA, Kunacheva C, Menon S, Webster RD, Stuckey DC. Comparison of soluble microbial product (SMP) production in full-scale anaerobic/aerobic industrial wastewater treatment and a laboratory based synthetic feed anaerobic membrane system. *Science of The Total Environment*. 2021;754:142173.
45. Nguyen TB, Bui XT, Vo TDH, et al. 7 - Anaerobic membrane bioreactors for industrial wastewater treatment. In: Ngo HH, Guo W, Ng HY, Mannina G, Pandey A, eds. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier; 2020:167-196.

46. Yurtsever A, Sahinkaya E, Aktaş Ö, Uçar D, Çınar Ö, Wang Z. Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater. *Bioresour Technol.* 2015;192:564-573.
47. Dvořák L, Gómez M, Dolina J, Černín A. Anaerobic membrane bioreactors—a mini review with emphasis on industrial wastewater treatment: applications, limitations and perspectives. *Desalination and Water Treatment.* 2015;57:1-15.
48. Ruigómez I, González E, Guerra S, Rodríguez-Gómez LE, Vera L. Evaluation of a novel physical cleaning strategy based on HF membrane rotation during the backwashing/relaxation phases for anaerobic submerged MBR. *Journal of Membrane Science.* 2017;526:181-190.
49. Sutton PM. Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: Applicability and Selection of Optimal System Configuration. *Proceedings of the Water Environment Federation.* 2006;2006(9):3233-3248.
50. Al-Asheh S, Bagheri M, Aidan A. Membrane bioreactor for wastewater treatment: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering.* 2021;4:100109.
51. Wang Z, Chen Y, Sun X, Duddu R, Lin S. Mechanism of pore wetting in membrane distillation with alcohol vs. surfactant. *Journal of Membrane Science.* 2018;559:183-195.
52. Alenazi NA, Hussein MA, Alamry KA, Asiri AM. Modified polyether-sulfone membrane: a mini review. *null.* 2017;20(1):532-546.
53. Kariduraganavar MY, Kittur AA, Kamble RR. Chapter 1 - Polymer Synthesis and Processing. In: Kumbar SG, Laurencin CT, Deng M, eds. *Natural and Synthetic Biomedical Polymers.* Elsevier; 2014:1-31.
54. Ariono D, Wardani AK. Modification and Applications of Hydrophilic Polypropylene Membrane. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2017;214:012014.
55. Nguyen HTV, Ngo THA, Do KD, et al. Preparation and Characterization of a Hydrophilic Polysulfone Membrane Using Graphene Oxide. *Journal of Chemistry.* 2019;2019:3164373.
56. An AK, Guo J, Jeong S, Lee EJ, Tabatabai SAA, Leiknes T. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. *Water Res.* 2016;103:362-371.
57. Ren LF, Liu C, Xu Y, Zhang X, Shao J, He Y. High-performance electrospinning-phase inversion composite PDMS membrane for extractive membrane bioreactor:

- Fabrication, characterization, optimization and application. *Journal of Membrane Science*. 2020;597:117624.
58. Rajanna SS, Madhu GM, Madhusoodana CD, Govindarajan A. Silicon carbide-coated ceramic membrane bioreactor for sustainable water purification. *Membranes (Basel)*. 2019;9(4).
 59. Amouamouha M, Badalians Gholikandi G. Assessment of anaerobic nanocomposite membrane bioreactor efficiency intensified by biogas backwash. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2018;131:51-58.
 60. Le-Clech P, Chen V, Fane TAG. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*. 2006;284(1):17-53.
 61. Kim JO, Jung JT. Performance of membrane-coupled organic acid fermentor for the resources recovery form municipal sewage sludge. *Water Science and Technology*. 2007;55(10):245-252.
 62. Lin H, Peng W, Zhang M, Chen J, Hong H, Zhang Y. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination*. 2013;314:169-188.
 63. Cosenza A, Mannina G, Neumann M, Viviani G, Vanrolleghem P. Biological nitrogen and phosphorus removal in membrane bioreactors: model development and parameter estimation. *Bioprocess Biosyst Eng*. 2013;36(4):499-514.
 64. Sohail N, Ahmed S, Chung S, Nawaz M. Performance comparison of three different reactors (MBBR, MBR and MBBMR) for municipal wastewater treatment. *Desalination Water Treat*. 2019;174:71-78.
 65. Marrot B, Barrios-Martinez A, Moulin P, Roche N. Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor. *Biochem Eng J*. 2006;30(2):174-183.
 66. Ellouze E, Tahri N, Amar R ben. Enhancement of textile wastewater treatment process using Nanofiltration. *Desalination*. 2012;286:16-23.
 67. Krzeminski P, Leverette L, Malamis S, Katsou E. Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. *Journal of Membrane Science*. 2017;527:207-227.
 68. Yurtsever A, Calimlioglu B, Sahinkaya E. Impact of SRT on the efficiency and microbial community of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2017;314:378-387.

69. Kumar M, Lee PY, Fukusihma T, Whang LM, Lin JG. Effect of supplementary carbon addition in the treatment of low C/N high-technology industrial wastewater by MBR. *Bioresour Technol.* 2012;113:148-153.
70. Zhang J, Xiao K, Liu Z, Gao T, Liang S, Huang X. Large-Scale Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment in China: Technical and Economic Features, Driving Forces, and Perspectives. *Engineering.* 2021;7(6):868-880.
71. Zhang J, Xiao K, Huang X. Full-scale MBR applications for leachate treatment in China: Practical, technical, and economic features. *J Hazard Mater.* 2020;389:122138.
72. Kanai M, Ferre V, Wakahara S, Yamamoto T, Moro M. A novel combination of methane fermentation and MBR — Kubota Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor process. *Desalination.* 2010;250(3):964-967.
73. Coppini E, Palli L, Fibbi D, Gori R. Long-Term Performance of a Full-Scale Membrane Plant for Landfill Leachate Pretreatment: A Case Study. *Membranes (Basel).* 2018;8(3).
74. Acharya C, Nakhla G, Bassi A. Operational optimization and mass balances in a two-stage MBR treating high strength pet food wastewater. *Journal of Environmental Engineering.* 2006;132(7):810-817.
75. Cornel P, Krause S. Membrane bioreactors in industrial wastewater treatment-- European experiences, examples and trends. *Water Sci Technol.* 2006;53(3):37-44.
76. Wang S, Parajuli S, Sivalingam V, Bakke R. Biofilm in Moving Bed Biofilm Process for Wastewater Treatment. In: Dincer S, Özdeneffe MS, Arkut A, eds. *Bacterial Biofilms.* IntechOpen; 2020.