استفاده از بیوراکتور بافل‌دار هیبریدی برای بهبود فرایند لجن فعال در تصفیه پساب نفتی

مهدی ذوالفقاری[1] ایران عالم‌زاده[2] منوچهر وثوقی[3] نگار تفتی[4]

(دریافت ۸۹/۱۰/۲۰ آخرین اصلاحات دریافتی ۹۱/۱/۱۷ پذیرش ۹۱/۲/۱)

چکیده

فرایند لجن فعال یکی از گسترده‌ترین فرایندهای تصفیه بیولوژیکی پسابهای نفتی در پالایشگاههای کشور است. استفاده از این فرایند مشکلاتی مانند عدم تصفیه مناسب در غلظتهای بالای هیدروکربن، افزایش حجم لجن، تولید بالای لجن و ناپایداری در برابر شوک را به‌همراه خواهد داشت. ایده اصلی این تحقیق استفاده همزمان از رشد چسبیده و معلق برای بهبود بخشیدن فرایند لجن فعال بود. به این منظور کارایی بیوراکتور بافل‌دار هیبریدی با حجم ۳۴/۵ لیتر در تصفیه مصنوعی پساب حاوی آلاینده نفتی با راکتور لجن فعال مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. حامل بستر ثابت سطح ویژه بالایی ($۶۰۰ m^2/m^3$) را برای رشد میکروارگانیسم‌های چسبیده فراهم می‌کند. میزان تصفیه‌پذیری در زمان‌های ماند، COD و غلظت و آلاینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه برای بیوراکتور هیبریدی (دمای ۲۷ درجه سلسیوس، pH برابر ۷/۵، DO برابر ۴/۱ میلی‌گرم در لیتر، نسبت واحد برای جریان برگشتی و COD/TPH برابر ۲/۵) متوسط درصد حذف آلاینده نفتی و COD به‌ترتیب به بیش از ۹۲ و ۸۳ درصد رسید که با مقایسه با شرایط یکسان در راکتور لجن فعال افزایش قابل توجهی را نشان داد، بنابراین فرایند مرسوم تصفیه پساب نفتی را می‌توان با تغییر در شکل تانک هوادهی و استفاده از بیوفیلم بهبود بخشید.

واژه‌های کلیدی: راکتور لجن فعال بافل‌دار هیبریدی، راکتور لجن فعال، بیوفیلم، حذف COD

Application of Hybrid Activated Sludge Reactor to Improve Activated Sludge Process for Oily Wastewater Treatment

Mehdi Zolfaghari [1] *Iran Alemzadeh [2]* *Manouchehr Vosoughi [3]* *Negar Tafti [4]*

(Received Jan. 10, 2011 Revised April 5, 2012 Accepted April 20, 2012)

Abstract

Activated sludge process is one of the well-establish methods for biological treatment of oily wastewater, which use in Iranian oil refineries. However, the process involved many problems such as low efficiency at high concentration of hydrocarbon, instability during hydraulics shocks and bulking phenomena. In this paper attached and suspended growth was used to improve conventional activated sludge treatment process. A hybrid activated sludge reactor, with 34.5 liter capacity, was used in order to treat synthetic high CODs oily wastewater and the results were compared with those obtained from conventional activated sludge reactor. Novel media used in this fixed-film biofilm bioreactor, provided a high surface area-to-volume ratio (600m2/m3). Reactor biodegradability for COD and TPH was evaluated for different hydraulic retention time (HRT) and oil pollution concentration. In optimum condition (T= 27 ºC, pH= 7.5, DO= 4.1mg/l, recycle sludge ratio= 1 and COD/TPH= 2.5) the removal efficiency of HASBR for TPH and COD were 90% and over 95% respectively which showed a significant difference in comparison with the conventional activated sludge reactor in the same conditions. Therefore, existing conventional activated sludge plants could be upgraded and improved by changing the reactor configuration and introducing support media into aeration tank.

Keywords: Hybrid Activated Sludge Baffled Reactor (HASBR), Activated Sludge Reactor (AS), Biofilm, COD Removal.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران
۲- استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران (نویسنده مسئول) ٦٦١٦٥٤٨٦(۰۲۱)
alemzadeh@sharif.edu
۳- استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران
٤- دانشجوی کارشناسی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

1. M.Sc. Student, Dept. of Chemical Eng., Sharif University of Tech., Tehran
2. Prof., Dept. of Chemical Eng., Sharif University of Tech., Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 66165486 alemzadeh@sharif.edu
3. Prof., Dept. of Chemical Eng., Sharif University of Tech., Tehran
4. B.S. Student, Dept. of Chemical Eng., Sharif University of Tech., Tehran

۱- مقدمه

تصفیه آب و فاضلاب از بزرگ‌ترین شاخه‌های مهندسی محیط زیست در دنیا است. یکی از آلودگی‌های موجود در پسابهای صنعتی، هیدروکربن‌های نفتی است. هیدروکربن‌های نفتی تقریباً از دو قرن پیش به‌عنوان مواد آلاینده وارد محیط زیست شده‌اند. میزان هیدروکربن‌های نفتی در فاضلاب پالایشگاهی عامل اصلی آلودگی به‌حساب می‌آیند. فاضلاب پالایشگاههای نفت دارای مقادیر زیادی روغن و چربی به‌صورت ذرات معلق، هیدروکربن‌های سبک و سنگین، فنل و مواد آلی حل شده دیگر هستند که اگر بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند، آلودگی‌های زیست محیطی را به‌دنبال خواهند داشت[۱و۲].

میزان بالای آلودگی و دبی بالا و متغیر پساب نفتی، مشکلاتی را برای تصفیه این‌گونه پسابها به‌دنبال دارد. میزان تولید پساب در پالایشگاههای کشور بین ۱ تا ۳/۵ تن به‌ازای هر تن تصفیه نفت است و این مقدار در شرایط خاص تا میزان ۴ تن بالا می‌رود که در مقایسه با کشورهای پیشرفته با رقم بین ۰/۰۲ تا ۰/۵، میزان بالایی است[۳].

سیستم‌های بیولوژیکی به‌دلیل مطابقت با محیط زیست به روشهای فیزیکی و شیمیایی برای تصفیه پساب ارجحیت دارند. معقول‌ترین راه برای تصفیه پساب، استفاده از روشهای بر پایه حذف آلودگی با متابولیسم میکربی خاص است.

میکروارگانیسم‌ها در فرایندهای تصفیه پساب به دو صورت معلق مانند سیستم لجن فعال و یا به‌صورت چسبیده مانند سیستم فیلترهای چکنده و سیستم بیولوژیکی چرخنده هستند. سیستم‌های جدید امروزی از هر دو رشد به‌صورت همزمان استفاده می‌کنند که می‌توان این سیستم‌ها را رشد هیبریدی نامید. تلاشهایی در جهت بالا بردن بازده لجن فعال با به‌کار بردن حاملهای پلاستیکی در تانک هوادهی برای ترکیب رشد معلق و چسبیده صورت گرفته است[۴]. بیش از ۸۰ درصد تأسیسات تصفیه پسابهای صنعتی و شهری بر پایه سیستم لجن فعال است. در بخش عظیم صنعت ایران به‌خصوص در پالایشگاههای ایران برای تصفیه پساب نفتی از سیستم لجن فعال استفاده می‌شود[۵]. این فرایند همان‌طور که ذکر شد دارای مشکلات عدیده‌ای مانند عدم تصفیه مناسب هیدروکربن‌های نفتی، تولید بالای لجن، مقاومت کم در برابر شوک آلی و هیدرولیکی و افزایش حجم لجن[1] است[۳،۶ و ۷].

سیستم‌های هوازی برای تصفیه پساب بر پایه رشد چسبیده و معلق است. اخیراً سیستم‌هایی متداول است که از هر دو روش به‌صورت ترکیبی استفاده می‌کنند. دلیل این امر افزایش جرم میکربی و در نتیجه افزایش بازده حذف است. بیوفیلم[2] در این حالت می‌تواند بر روی حاملهای ثابت و متحرک قرار گیرد.

تا به حال برای بهبود فرایند لجن فعال، بیوراکتورهای زیادی مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. در یک تحقیق از بیوراکتور هوازی برای تصفیه پساب نفتی استفاده شده است. بیوراکتور لجن فعال اصلاح شده با هوادهی چرخشی[3] به حجم ۱۷۰ مترمکعب با نسبت ارتفاع به قطر پایین و هدف جایگزینی با سیستم لجن فعال مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر غلظت COD و NH_4^+ در پساب نیز بر روی درصد حذف آلودگی بررسی شده است. شرایط بهینه برای این راکتور pH بین ۷ تا ۸، میزان هوا (m^3 air/ m^3 liquid.hr) ۳/۲ و زمان ماند ۶/۵ ساعت به‌دست آمده است. در این شرایط میزان خروجی COD و NH_4^+ در طی ۴۰ روز به‌ترتیب ۱۰۰ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر به‌دست آمده است. علاوه بر این راکتور ۳/۱ حجم لجن راکتورهای مرسوم لجن فعال را تولید کرده است[۸].

وون‌یو و همکاران[4] تصفیه پساب سبک نفتی به‌وسیله فرایند فیلتر هوادهی با بستر ثابت را مورد بررسی قرار داده‌اند و تأثیر فاکتورهایی مانند زمان ماند هیدرولیکی و نسبت حجم هوا به پساب بر روی بازدهی فرایند را مورد بررسی قرار داده‌اند[۳]. شرایط بهینه در این فرایند نسبت هوا به حجم آب ۵ و زمان ماند هیدرولیکی ۱ ساعت به‌دست آمده است. نتایج به‌دست آمده حذف ۸۴/۵ درصد برای COD و ۹۴ درصد برای آلاینده نفتی و ۸۳/۴ درصد برای SS را نشان می‌دهد در حالی که ورودی برای COD، آلاینده نفتی و SS به‌ترتیب ۱۲/۵، ۰/۲۷ و ۱۴/۵ بوده است.

نتایج گزارش شده توسط تیاجی و همکاران[5] نشان از آن دارد که با استفاده از میکروارگانیسم‌های معلق و بیوفیلم ثابت می‌توان حذف BOD و مواد جامد معلق را بهبود داد[۹]. استفاده از رشد هیبریدی خواص ته‌نشینی لجن را بهبود بخشیده و فرایند نیتریفیکاسیون[6] را مستقل از جرم میکربی می‌کند.

وانر[7] در تحقیق خود نشان داده است که خواص ته‌نشینی خوب و جلوگیری از رشد اضافی باکتری‌های رشته‌ای[8] در سیستم‌های هیبریدی با رشد این باکتری‌ها در بیوفیلم کنترل می‌شود[۱۰]. همچنین افزایش بازده حذف BOD به افزایش جرم میکربی در راکتور باز می‌گردد. آنالیز فرایندهای تصفیه بیولوژیکی بیوفیلمی به‌دلیل رفتار میکروارگانیسم‌های مختلف، دشوار است. اندازه‌گیری میزان بیوفیلم مورد نیاز برای استفاده در راکتور، به آزمایش و سعی

[1] Bulking Sludge

[2] Biofilm
[3] Airlift Loop Reactor
[4] Wenyu et al
[5] Tyag et al
[6] Nitrification
[7] Wanner
[8] Filamentous

و خطا نیاز دارد. مدل ریاضی این نسبت در تحقیقی توسط فواد و هکاران[1] برای شرایط خاص به‌دست آمده است[۱۱]. در این تحقیق پلاستیک‌هایی که نقش حامل ثابت را ایفا می‌کنند، به تانک هوادهی لجن فعال اضافه شده است که موجب افزایش غلظت جرم میکربی در تانک هوادهی می‌شود.

در این پژوهش سعی شد با وارد ساختن حاملهای ثابت، مشکلات ذکر شده در راکتور لجن فعال به‌ویژه در تصفیه پساب نفتی با غلظت بالای آلاینده بهبود داده شود. حاملهای ثابت موجب ازدیاد جرم میکربی و کاهش حجم تانک هوادهی شده، همچنین تغییر در شکل راکتور موجب تقسیم تانک هوادهی به ۳ راکتور سری می‌گردد. ترکیب این دو عامل سبب افزایش حذف غلظت آلاینده، کاهش هزینه‌ها برای فرایند تصفیه به‌واسطه استفاده از پساب سنگین‌تر نسبت به سیستم لجن فعال پالایشگاه تهران و همچنین افزایش پایداری سیستم می‌گردد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- بیوراکتور و پساب

در این تحقیق از دو تانک شیشه‌ای برای ساخت دو راکتور استفاده شد که مشخصات آنها در جدول ۱ نشان داده شده است. راکتور هیبریدی با دو بافل و سرریز به سه قسمت تقسیم شد و برای هر قسمت از این راکتور ۱۲ سری حامل[2] شبکه‌ای استفاده گردید. در این حالت عملاً راکتور به سه راکتور هیبریدی بافل‌دار[3] سری تقسیم شد.

[1] Fouad et al.
[2] Media
[3] Hybrid Activated Sludge Baffled Reactor (HASBR)

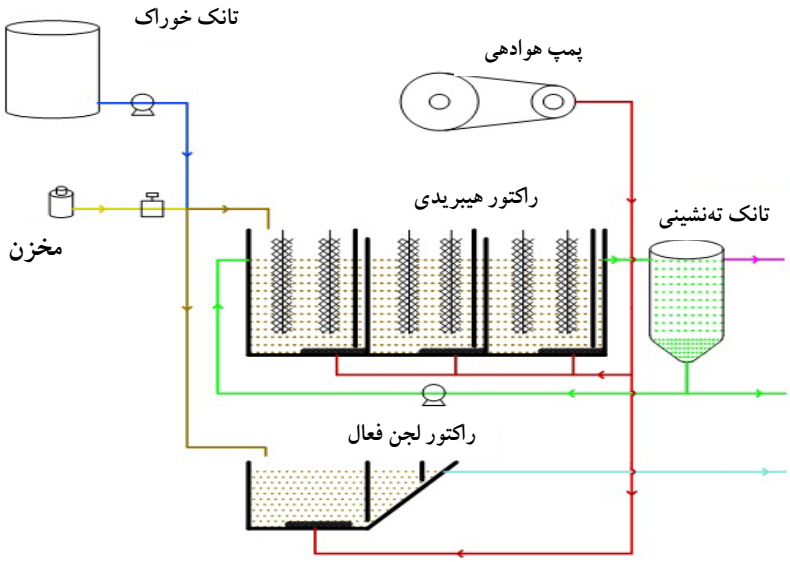
جدول ۱- مشخصات فیزیکی راکتور مورد استفاده

راکتور بیولوژیکی	HASBR	AS
ابعاد داخلی (سانتی‌متر)		
طول	۶۳	۳۱
عرض	۲۴	۱۳
ارتفاع	۳۱	۲۳
حجم مؤثر (لیتر)	۳۴/۵	۷
تعداد بخش	۳	۱
حجم هر بخش (لیتر)	۱۰	۷
عمق مایع (سانتی‌متر)	۴۶	۲۴
حجم تانک ته‌نشینی (لیتر)	۵	۱/۵

راکتور هیبریدی شامل یک مخزن ته‌نشینی استوانه‌ای به حجم تقریبی ۵ لیتر و از جنس پلکسی‌گلاس[4] بود. راکتور لجن فعال با برگشت خودبه‌خودی لجن، یک راکتور به حجم تقریبی ۶ لیتر و یک مخزن ته‌نشینی[5] به حجم ۱/۵ لیتر بود که به‌وسیله یک بافل به‌فاصله ۳ سانتی‌متر از کف، از راکتور جدا می‌شد.

از آنجا که دانسیته لجن بیشتر از پساب است، به‌راحتی ته‌نشین می‌شود و به‌واسطه تلاطم موجود در تانک هوادهی از فاصله ایجاد شده وارد تانک هوادهی می‌گردد، بنابراین راکتور لجن فعال نیاز به پمپ برگشت لجن ندارد. تصویر شماتیک راکتورها و تجهیزات آن در شکل ۱ نمایش داده شده است. از آنجا که دو فاز آلی و آبی در خوراک غیرقابل امتزاج‌اند، بنابراین از یک پمپ چرخان با چرخش قابل تنظیم برای وارد کردن خوراک با فاز آبی و از یک شیر سوزنی برای فاز آلی استفاده شد.

[4] Plexiglass
[5] Clarifier



شکل ۱- تصویر شماتیک راکتورها و تجهیزات آنها

برای رشد بیوفیلم از مدیای شرکت پکینگ مدیا[1] از نوع biofix 600-A استفاده شد. از مزایای این نوع حامل ثابت می‌توان به قابلیت میزبانی از حجم بالای جرم میکربی، ارزان و در دسترس بودن، تولید در اندازه‌های متفاوت و سطح تماس بالا نام برد. مشخصات پکینگ در جدول ۲ نمایش داده شده است.

جدول ۲- مشخصات فیزیکی حامل ثابت مورد استفاده

نوع	Biofix-600A
سطح ویژه (مترمربع بر مترمکعب)	۶۰۰
کسر فضای خالی (درصد)	۹۳/۰۷
فاصله بین بافل در مدیا (میلی‌متر)	۲/۵
دانسیته (کیلوگرم بر مترمکعب)	۱۰۰
جنس	PET-PP

آلاینده‌های نفتی موجود در پساب پالایشگاه شامل انواع هیدروکربن‌ها است که از واحدهای تقطیر نفت خام و آب‌زداهای نفت پالایشگاه به‌دست می‌آید. با توجه به مطالعه انجام شده توسط چاوان و همکاران[2] در سال ۲۰۰۸، بیشتر ترکیبات نفتی موجود در پساب پالایشگاه نفت در محدوده C_{14}-C_{35} هستند[۴]. همچنین میزان غلظت هیدروکربن‌های سبک بیش از هیدروکربن‌های سنگین گزارش شده است. بنابراین برای دستیابی به ترکیبی مشابه با پساب نفتی پالایشگاه تهران از ترکیب گازوئیل (C_{16}-C_{20}) با نفت خام (C_8-C_{37}) به نسبت ۱ به ۲ استفاده شد.

علاوه بر این، مخلوط قبل از ورود به تانک خوراک هیدروکربنی به‌مدت ۴۸ ساعت در شرایط هوادهی مشابه با بیوراکتور قرار داده شد تا ترکیبات سبک، همراه با بخار آب (وارد شدن به فاز گاز[3]) از محیط خارج و هیدروکربن‌های گریسی سنگین (سنگین‌تر از C_{35}) به دیواره‌های ظرف بماسد. به این ترتیب از ورود هیدروکربن‌های خیلی سبک و خیلی سنگین به راکتور جلوگیری شد.

برای تأمین مواد مغذی نسبت P=N=C= ۱:۵:۱۰۰ رعایت شده و برای رشد بهتر باکتری‌ها از نمکهای معدنی مختلفی استفاده شد. در جدول ۳ خوراک فاز آبی به‌همراه غلظتهای اجزا آورده شده است.

۲-۲- راه‌اندازی راکتور

برای راه‌اندازی راکتور حدود ۲۰ لیتر از لجن جریان برگشتی حوض لجن فعال تصفیه‌خانه نفت پالایشگاه تهران تهیه شد. در ابتدا بر روی لجن، آزمایش‌های COD و MLSS انجام شد به‌طوری که با کاهش غلظت COD و افزایش غلظت MLSS در طول زمان از کفایت میکروارگانیسم‌ها اطمینان حاصل گردید. خواص لجن گرفته شده از پالایشگاه تهران در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۳- اجزا و غلظتهای تشکیل دهنده فاز آبی خوراک

ترکیب	غلظت (میلی‌گرم در لیتر)
کربن حاصل از ملاس	۷۵۰
اوره $(CO(NH_2)_2)$	۸۱/۵
K_2HPO_4, H_3PO_4	۷/۵
$MgSO_4$	۳
$FeSO_4$	۲/۰۶
$FeCl_3$	۰/۴
$MnSO_4$	۰/۲۵
$CuSO_4,5H_2O$	۰/۱۱
$ZnCl_2$	۰/۰۱۵
$Na_2S_2O_5$	۴

جدول ۴- خواص لجن خروجی از تصفیه کننده[4] از فرایند لجن فعال پالایشگاه تهران

ماده	غلظت (میلی‌گرم در لیتر)
COD	۱۲۴
Oil	۲۵
BOD_5	۶۳
TOC	۳۸
SVI	۲۳۵/۳
NH_4^+	۳/۲
SS	۵۹۸۶
S^{2-}	۱۹/۷
Total P	۰/۰۵۵
MLSS	۵۷۳۸

سپس یک سوم از حجم راکتورها از لجن و بقیه آن با محلول آب و ملاس با COD برابر ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر پر شد، تا غلظت COD و MLSS به‌ترتیب به ۱۵۰۰ و ۲۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر برسد. تشکیل بیوفیلم بر روی حامل ثابت نیازمند حجم بالای میکروارگانیسم در مرحله راه‌اندازی نهایی است.

برای این منظور راکتور در حالت ناپیوسته راه‌اندازی شد و از COD برابر ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد که راندمان در هر روز حذف ۷۵ درصد بود. بعد از ۲۶ روز بیوفیلم تشکیل شده وارد مرحله سازگاری شد. با توجه به اینکه باکتری‌های لجن فعال پالایشگاه برای حذف COD کمتر از ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر و آلودگی‌های نفتی کمتر از ۱۰ تا ۱۵ میلی‌گرم در لیتر بهینه شدند، مرحله سازگاری میکروارگانیسم‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است.

[1] Packing Media
[2] Chavan et al.
[3] Air Stripping
[4] Clarifier

برای این منظور غلظت نفت از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به‌صورت ناپیوسته آغاز گردید و به‌صورت پله‌ای تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر رسانده شد. مرحله سازگاری بیش از ۶۹ روز به‌طول انجامید. ثابت ماندن غلظت COD و هیدروکربن کل[1] در هر غلظت نشان‌دهنده سازگاری میکروارگانیسم‌ها برای غلظت مربوطه بود. به‌طورکلی افزایش راندمان حذف نشان دهنده تطبیق میکروارگانیسم‌ها است.

۲-۳- شرایط راکتور و آزمایش‌ها

برای کنترل واکنش‌های بیولوژیکی در شرایط هوازی و فراهم کردن محیط مناسب برای میکروارگانیسم‌ها به‌منظور استفاده از خوراک ورودی و بهینه شرایط رشد، پارامترهای pH، مواد مغذی، اکسیژن محلول و دما مطابق الگوی زیر و روزانه تنظیم شد.

pH مناسب برای رشد باکتری‌ها در محدوده ۷ تا ۸ است، بنابراین pH داخل راکتورها همواره در محدوده ۷/۱ تا ۷/۸ نگهداری شد. به‌واسطه وجود میکروارگانیسم‌های نیتروژن‌زدا که اوره در خوراک ورودی را به آمونیاک تبدیل می‌کنند، pH خروجی همواره قلیایی است. بنابراین pH خوراک به تناسب دبی و غلظت خوراک ورودی در محدوده ۴/۵ تا ۶/۵ قرار داده شد تا از بالا رفتن pH در بیوراکتورها جلوگیری شود.

برای بررسی میکروسکوپی به‌طور دوره‌ای برای مطالعه وضعیت باکتری‌های موجود بر روی بیوفیلم (باکتری‌های چسبیده) و باکتری‌های داخل راکتور(باکتری‌های معلق) از یک میکروسکوپ با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر استفاده شد.

به‌منظور تأمین اکسیژن مورد نیاز برای واکنش‌های بیولوژیکی و همچنین اختلاط در راکتور از کمپرسور هوا با شیر قابل تنظیم برای کنترل دبی هوا استفاده شد. همچنین برای پخش یکسان هوا از سنگ‌های هوا استفاده گردید.

برای نگهداری دما در داخل بیوراکتورها بین ۲۵ تا ۲۹ درجه سلسیوس از گرمکن الکتریکی با تنظیم جریان استفاده شد.

آزمایش‌های اندازه‌گیری COD، MLSS، شاخص حجمی لجن[2] و TPH در طول آزمایش‌ها انجام شد که تمامی آنها مطابق با کتاب روشهای استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب بود[۱۲]. البته اندازه‌گیری COD برای هیدروکربن نفتی توسط پروتکل استاندارد میزان بسیار کمتری نسبت به میزان تئوری به دست آمد. این نتیجه به دلیل غلظت بالای هیدروکربن نفتی ورودی و عدم توانایی این روش در اندازه‌گیری COD نفتی به دلیل امتزاج ناپذیری در آب است. بنابراین در یک روش بهینه شده برای اندازه‌گیری COD، باید قدرت نرمالیته $K_2Cr_2O_7$ به‌عنوان اکسید کننده نسبت به‌روش معمولی که در آن غلظت اکسیداسیون $K_2Cr_2O_7$ M ۰/۱ است افزایش داده شود و همچنین زمان هضم COD بهبود یابد. به این منظور میزان مولاریته اکسیدکننده از ۰/۱ به ۰/۲ و زمان هضم در آزمایش در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس از ۹۰ دقیقه به ۲ تا ۱۲ ساعت در غلظتهای مختلف افزایش داده شد، اما از آنجا که TPH خروجی از میزان ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر تجاوز نخواهد کرد، زمان هضم ۲/۵ ساعت در نظر گرفته شد[۴ و ۱۳].

برای اندازه‌گیری TPH از روش اسپکتروفتومتری[3] استفاده شد. در این روش از نسبت ۱:۱۰ از حلال تتراکلرو اتیلن یوازول و نمونه خروجی راکتورها استفاده شد. لازم به‌ذکر است که صاف کردن و رساندن pH نمونه به زیر ۲ با استفاده از محلول ۱:۱ از اسیدسولفوریک: اسید کلریدریک ضروری است. پس از آبگیری با یک نمک آبگیر مانند سولفات سدیم Na_2SO_4 و یا سیلیکاژل میزان TPH با دستگاه سنجش TPH/TOG[4] اندازه‌گیری گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر زمان ماند بر روی بازده حذف COD در دو راکتور

زمان ماند هیدرولیکی یکی از فاکتورهای مؤثر در بازده تصفیه پساب است. تأثیر زمان ماند هیدرولیکی بر روی حذف COD در راکتور هیبریدی و راکتور لجن فعال در ۴ غلظت آلاینده نفتی ۱۰۰، ۱۵۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و ۷ زمان ماند مختلف ۴۸، ۳۶، ۳۲، ۲۴، ۱۶، ۱۲ و ۸ ساعت، برای راکتور هیبریدی و ۵ زمان ماند ۴۸، ۲۴، ۱۶، ۱۲ و ۸ ساعت، برای راکتور لجن فعال مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت آلاینده نفتی غلظت COD ملاس نیز افزایش یافت. نسبت غلظت COD ملاس به آلاینده نفتی در جدول ۵ آمده است.

جدول ۵- نسبت غلظتهای ملاس به هیدروکربن در طول آزمایش

COD/TPH	COD (mg/L)	TPH (mg/L)
۴	۴۰۰	۱۰۰
۳	۴۵۰	۱۵۰
۲/۵	۷۵۰	۳۰۰
۲	۱۰۰۰	۵۰۰

با کاهش زمان ماند و ثابت ماندن میزان لجن برگشتی با نسبت واحد، از میزان لجن MLSS در راکتور لجن فعال و راکتور هیبریدی کاسته شد. تأثیر زمان ماند بر غلظت لجن در جدول ۶ نشان داده شده است.

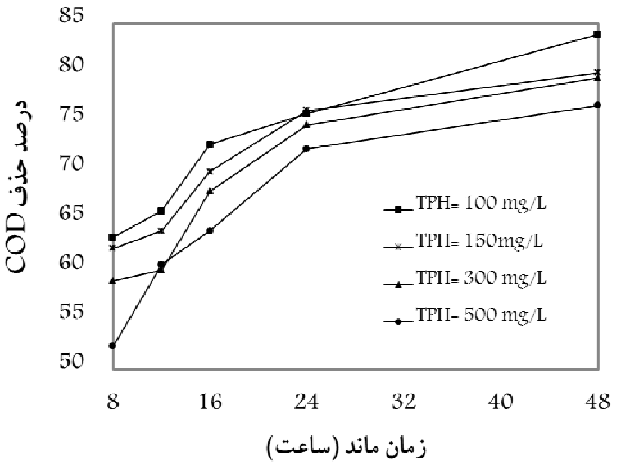
[1] Total Petroleum Hydrocarbon (TPH)
[2] Sludge Volume Index (SVI)
[3] Spectrophotometry
[4] TPH/TOG Analyzer

جدول ۶- تغییرات جرم میکربی نسبت به زمان ماند هیدرولیکی در راکتورهای هیبریدی و لجن فعال

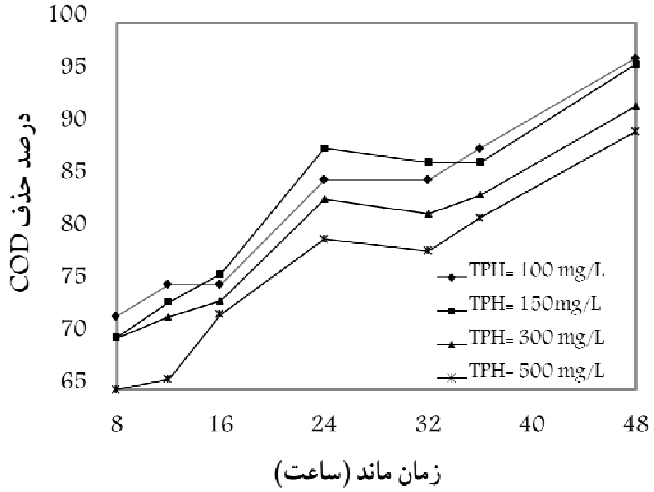
جرم میکربی راکتور لجن فعال(mg/L)	جرم میکربی راکتور هیبریدی(mg/L)	زمان ماند (ساعت)
۳۲۲۵	۱۷۹۰	۴۸
۱۹۸۰	۱۵۲۵	۲۴
۱۶۴۵	۱۰۰۵	۱۶
۱۲۸۰	۸۷۰	۸

تغییرات کمتر MLSS در راکتور هیبریدی نسبت به راکتور لجن فعال به‌دلیل وجود بافل‌ها در راکتور و رژیم جریان است[۵]. همچنین با کاهش زمان ماند، زمان تماس مواد مغذی با میکروارگانیسم‌ها کاهش یافته و به‌دلیل کاهش غلظت متوسط خوراک ورودی از جرم میکربی در راکتورها کاسته می‌شود.

علاوه بر MLSS، وجود بیوفیلم در راکتور هیبریدی به تغییرات کمتر بازده حذف COD در آن کمک خواهد کرد. همان‌طور که در شکلهای ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، قابلیت حذف COD در راکتور هیبریدی با ۱/۳ جرم میکربی کمتر، نسبت به راکتور لجن فعال ۱۰ درصد بیشتر است. حداکثر بازده حذف برای راکتور هیبریدی در زمان ماند ۴۸ ساعت در محدوده ۹۰ تا ۹۶ درصد است اما در همین زمان ماند، بازده حذف COD برای لجن فعال بین ۸۴ تا ۷۷ بوده است. تغییرات زمان ماند اثر شدیدی بر بازده حذف دارد. زمان ماند بهینه برای هر دو راکتور ۲۴ ساعت به‌دست آمد. علاوه بر این با مقایسه شکلهای ۲ و ۳ تأثیر بیوفیلم به‌خوبی مشخص است زیرا در شکل ۳ تغییر در زمان ماند، تأثیر کمتری بر روی بازده حذف COD دارد که دلیل این امر وجود بیوفیلم در راکتور هیبریدی است[۱۴].



شکل ۲- اثر زمان ماند بر بازده حذف راکتور لجن فعال در ۴ غلظت مختلف آلاینده

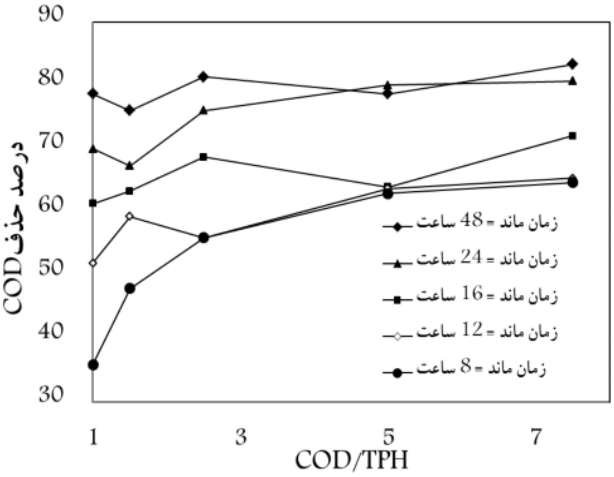


شکل ۳- تغییرات راندمان حذف COD با زمان ماند در راکتور هیبریدی در ۴ غلظت مختلف آلاینده

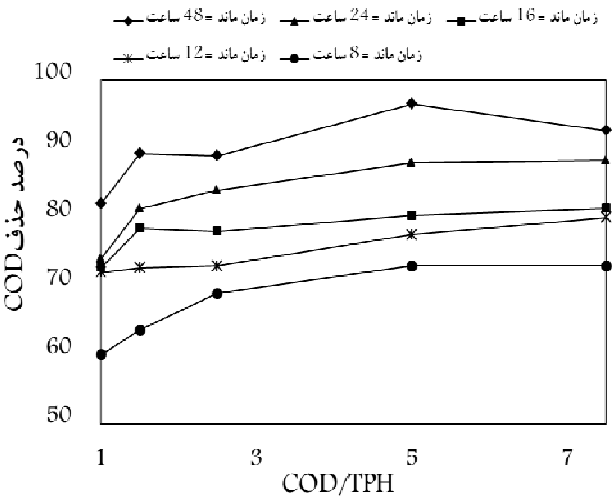
۳-۲- بررسی غلظت آلاینده بر روی حذف COD در دو راکتور

برای بررسی اثر غلظت آلاینده بر روی حذف، ورودی راکتورهای هیبریدی و لجن فعال بر روی COD برابر ۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر ثابت در نظر گرفته شد. آزمایش برای زمان‌های ماند ۴۸، ۲۴، ۱۶ و ۸ ساعت و برای غلظتهای آلودگی نفتی ۱۵۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر تکرار شد. با کم شدن نسبت COD/TPH از ۷/۵ به ۱ در راکتورها، اثر غلظت آلاینده نفتی (TPH) بر روی حذف COD به‌خوبی مشاهده شد. نتایج در شکلهای ۴و ۵ نشان داده شده است.

بر طبق شکلهای ۴ و ۵ به‌طور کلی، میزان حذف COD با افزایش غلظت آلاینده نفتی کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت هیدروکربن‌ها در نتیجه کاهش نسبت غلظت آلاینده نفتی به COD ملاس از ۵ به ۲/۵، علاوه بر جلوگیری از رشد توسط آروماتیک‌های موجود در آلاینده نفتی، هیدروکربن‌های نفتی با تشکیل لایه‌ای بر روی میکروارگانیسم، متابولیسم طبیعی آن را با کاهش اکسیژن رسانی مختل می‌کنند و بازده حذف کاهش می‌یابد[۱۲]. بیوفیلم در کنترل این پدیده نقش مهمی دارد به‌طوری که با افزایش غلظت آلاینده، تمایل باکتری برای تشکیل بیوفیلم افزایش می‌یابد. مقایسه شکلهای ۴ و ۵ نشان می‌دهد تغییرات درصد حذف COD برای راکتور لجن فعال به‌شدت زیاد است به‌طوری که محدوده تغییرات بین ۳۵/۵ تا ۸۴/۵ است در حالی که میزان تغییرات در راکتور هیبریدی در محدوده ۶۰/۵ تا ۹۶/۵ است[۱۴].

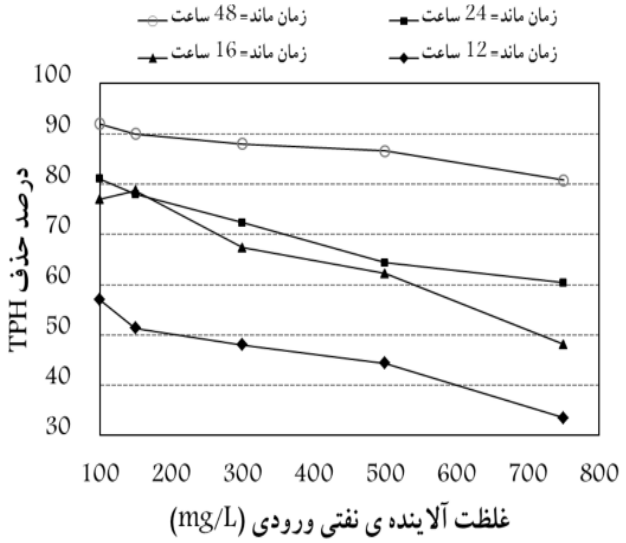


شکل۴- تأثیر نسبت غلظت آلاینده به ملاس (COD/TPH) بر روی بازده حذف راکتور لجن فعال

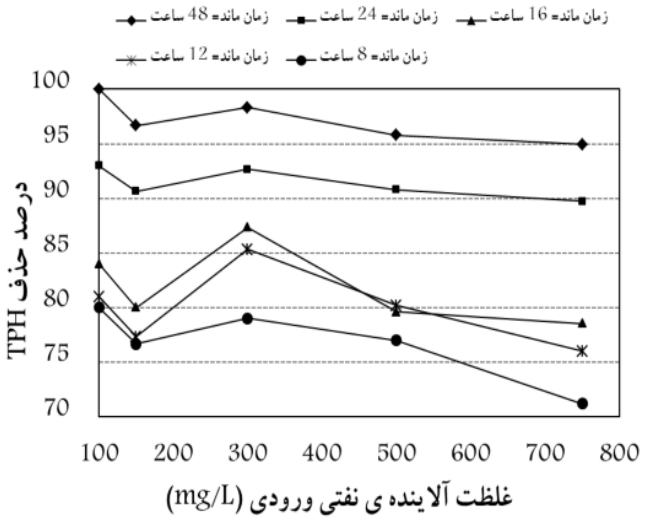


شکل۵- تأثیر نسبت غلظت آلاینده به ملاس (COD/TPH) بر روی بازده حذف راکتور هیبریدی

شکلهای ۶ و ۷ نشان‌دهنده تأثیر غلظت آلاینده نفتی ورودی بر روی حذف TPH است. به‌دلیل کاهش حذف TPH در زمان ماند ۸ ساعت در راکتور لجن فعال از گزارش آن در شکل ۶ خودداری شده است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود در شرایط بهینه (زمان ۲۴ ساعت) تغییرات شدیدی در درصد حذف TPH در راکتور لجن فعال مشاهده می‌شود (۸۱ تا ۶۰/۴ درصد). این تغییرات برای راکتور هیبریدی در همین شرایط کمتر (۹۳ تا ۸۹/۷ درصد) بوده است. علاوه بر این با نگاه اجمالی به شکلها، درصد حذف آلاینده برای راکتور هیبریدی به‌مراتب بیشتر از راکتور لجن فعال بوده است. درصد حذف بیش از ۵۰ درصدی راکتور هیبریدی در زمان‌های ماند کوچک‌تر از ۲۴ ساعت، نشان‌دهنده توانایی این راکتور در تصفیه پسابهای نفتی سنگین است که این امر به‌دلیل وجود جرم بالای میکربی، جذب بالای هیدروکربن نفتی بر روی سطح بیوفیلم به‌واسطه تجمع مواد صابونی و همچنین وجود بافل و سرریز که افزایش زمان ماند واقعی هیدروکربن‌ها در راکتور را به‌دنبال دارد، توجیه خواهد شد[۱۱]. حضور بیوفیلم در نتیجه افزایش غلظت میکروارگانیسم‌ها، همچنین شکل راکتور هیبریدی و حذف در سه مرحله در کاهش محدوده بازده حذف، به‌ویژه در غلظتهای بالای آلاینده نفتی نقش بسزایی را بر روی بازده حذف COD و TPH ایفا می‌نماید.



شکل۶- تأثیر غلظت آلاینده نفتی ((TPH(mg/L) بر روی بازده حذف TPH در راکتور لجن فعال



شکل۷- تأثیر غلظت آلاینده نفتی ((TPH(mg/L) بر روی بازده حذف TPH در راکتور هیبریدی

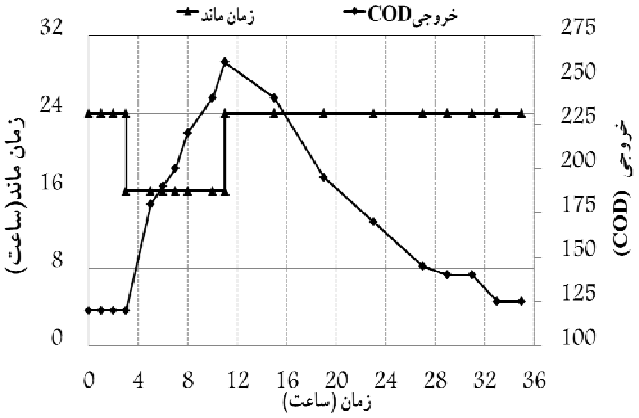
۳-۳- پاسخ راکتورها در برابر شوک هیدرولیکی

افزایش کمّیت فاضلاب نفتی در پالایشگاهها به‌دلیل شستشوی تانک‌ها و در چاههای نفت به‌واسطه ازدیاد برداشت معمول است. پایداری سیستم تصفیه به‌ویژه فرایند تصفیه بیولوژیکی در کنترل شوک ضروری است. برای مطالعه پایداری دو راکتور در برابر شوک‌های هیدرولیکی ناگهانی با افزایش ناگهانی دبی، شوک هیدرولیکی به دو راکتور وارد شده و پاسخ آنها در برابر شرایط ناپایا ارزیابی شد. در شرایط پایا مخلوطی از خوراک با COD برابر ۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر و TPH برابر ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان ماند ۲۴ ساعت قرار دارد. زمان ماند از ۲۴ به ۱۶ تغییر داده شد و میزان شوک تا ۸ ساعت پایدار نگه داشته شد و پاسخ راکتورها نسبت به شرایط ناپایا با اندازه‌گیری COD خروجی در بازهٔ ۱ تا ۲ ساعت تعیین شد. نتایج در شکلهای ۸ و ۹ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با اعمال شوک هیدرولیکی، هر دو راکتور از شرایط پایا خارج شده و بعد از طی یک دوره زمان ماند تقریباً ۲۱ ساعت، به شرایط پایا باز می‌گردند اما چند نکته قابل ذکر است: ۱- بازه تغییرات COD در راکتور هیبریدی کمتر از لجن فعال است، به‌طوری که درصد افزایش غلظت COD در راکتور هیبریدی، ۸۳ درصد و برای راکتور لجن فعال ۱۱۵ درصد است. این امر را می‌توان به حضور باکتری‌های چسبیده در راکتور هیبریدی مربوط دانست، ۲- خروجی راکتور لجن فعال بعد از اعمال شوک ۱۸ درصد افزایش یافته است. دلیل این امر خارج شدن قریب به ۲۱ درصد از جرم میکربی است. خارج شدن این بخش از میکروارگانیسم‌ها به‌دلیل طراحی راکتور برای این دبی خاص بوده است. با توجه به عدم وابستگی زیاد راکتور هیبریدی به میکروارگانیسم‌های معلق، این پدیده در این راکتور مشاهده نشد. همچنین، تقسیم بیوراکتور هیبریدی به سه راکتور مرحله‌ای سری، سبب افزایش کارایی راکتور در حفظ MLSS درون راکتور می‌شود که در نهایت به پایداری راکتور در برابر شوک هیدرولیکی می‌انجامد، ۳- با توجه به شکل ۹ بعد از ۳ ساعت از گذشت شوک هیدرولیکی اولین افزایش در COD خروجی راکتور هیبریدی مشاهده شد. تأخیر در پاسخ راکتور به شوک هیدرولیکی به‌واسطه plug بودن جریان پساب درون راکتور است.

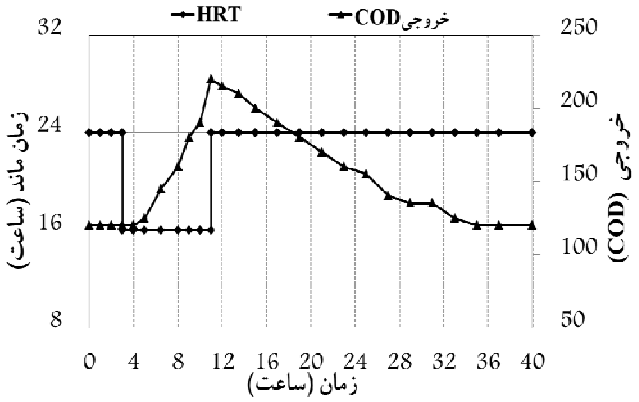
۴-۳- بررسی میکربی راکتورهای لجن فعال و هیبریدی

نمونه‌گیری از راکتورها به‌صورت ماهانه انجام شد. مشاهدات نشان‌دهنده حضور متنوع میکروارگانیسم‌ها شامل، باکتری‌های کوکسی[1]، رشته‌ای[2]، پروتزوان‌ها[3] و قارچ‌ها[4] درون راکتورها است (شکل ۱۰). با وجود مزایای زیاد ذکر شده در تنوع جمعیت میکربی، وجود باکتری‌های رشته‌ای عامل پدیده‌هایی مانند بالکینگ، به‌خصوص در زمان‌های ماند پایین و میکروارگانیسم‌های چند سلولی‌های رشته‌ای عامل پدیده کلوخه شدن[5] در غلظتهای آلاینده نفتی بالاتر از ۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر هستند.

همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، حاملهای موجود در راکتور هیبریدی موجب به دام افتادن باکتری‌های رشته‌ای می‌شود. غلظت بالای باکتری‌های رشته‌ای در بیوفیلم و عدم حضور آنها در بالک مایع سبب عدم وقوع پدیده افزایش حجم لجن در تمام زمان‌های ماند و غلظتهای مختلف آلاینده نفتی می‌شود[۱۵-۱۷]. این پدیده در راکتور لجن فعال در زمان‌های ماند بالا دیده شد.



شکل۸- اثر شوک هیدرولیکی بر روی راکتور لجن فعال



شکل ۹- تغییرات غلظت خروجی راکتور هیبریدی در طول شوک هیدرولیکی

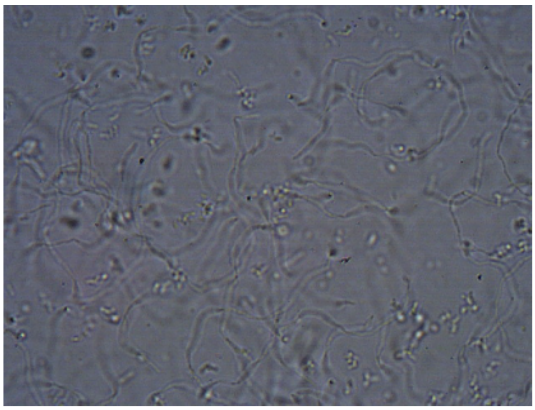
[1] Cocci
[2] Filamentous
[3] Protozan
[4] Fungi
[5] Clogging

۴- نتیجه‌گیری

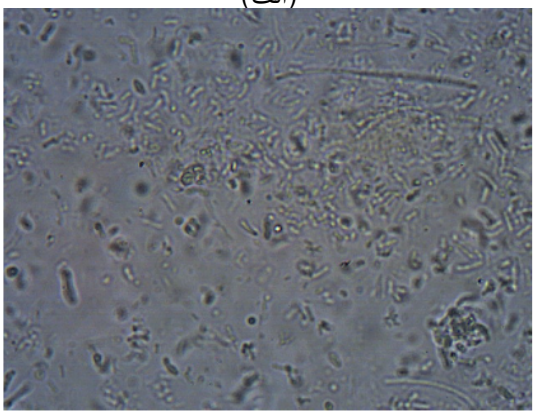
راکتور لجن فعال در تصفیه پسابهای نفتی، مشکلات زیادی برای کنترل فرایند به‌همراه دارد. در این پژوهش با استفاده از بیوفیلم ثابت، میزان غلظت کل میکروارگانیسم‌ها به‌واسطه استفاده همزمان از بیوفیلم و رشد معلق در راکتور لجن فعال افزایش داده شد. همچنین با تغییر در شکل کلی بیوراکتور و تبدیل آن به سه بیوراکتور سری، درصد حذف COD و TPH در سیستم افزایش داده شد به‌طوری که در شرایط بهینه، بیوراکتور هیبریدی با ۱/۳ غلظت میکربی معلق نسبت به راکتور لجن فعال، افزایش ۲۰ و ۲۵ درصدی در کاهش غلظت COD و TPH را از خود نشان داد.

افزایش پایداری راکتور هیبریدی در برابر شوک‌های هیدرولیکی و آلی به‌دلیل افزایش جرم میکربی و همچنین سه مرحله‌ای بودن حذف در بیوراکتور است. در هنگام شوک هیدرولیکی وارد شده، راکتور هیبریدی نسبت به راکتور لجن فعال، در مدت زمان کمتری به شرایط پایدار و اولیه قبل از شوک برگشت.

همچنین با به‌کارگیری حاملهای پلاستیکی در راکتور هیبریدی، مقاومت میکروارگانیسم‌ها در برابر بازدارندگی نفت در غلظتهای بالا افزایش یافت. مطالعه میکربی راکتور هیبریدی نشان از حضور کلونی‌های زیادی از باکتری‌های رشته‌ای در بیوفیلم دارد. عدم حضور این باکتری‌ها در بالک مایع مانع از وقوع پدیده بالکینگ در راکتور هیبریدی می‌شود.



(الف)



(ب)

شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپی از میکروارگانیسم‌های بیوفیلم راکتور هیبریدی(الف) و میکروارگانیسم‌های معلق در راکتور هیبریدی(ب) با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰برابر

۵- مراجع

1- Jantrania, A., and Gross, M. (2006). *Advanced onsite wastewater systems technologies*, J. CRC Press, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas, USA.

2- Hamza, D., Mohammed, A., and Ibrahim, S. (2009). "Kinetics of biological reduction of chemical oxygen demand from petroleum refinery wastewater." *J. of Researcher*, 57, 1-12.

3- Wenyu, X., Li, Zh., and Jianjun, CH. (2007). "Treatment of slightly polluted wastewater in an oil refinery using a biological aerated filter process." *J. of Natural Sciences*, 12(6), 1094-1098.

4- Chavan, A., and Mukherji, S. (2008). "Treatment of hydrocarbon-rich wastewater using oil degrading bacteria and phototrophic microorganisms in rotating biological contactor: Effect of N:P ratio." *J. of Hazardous Materials*, 154, 63-72.

5- Tizghadam, M., Dagot, Ch., and Baudu, M. (2008). "Wastewater treatment in a hybrid activated sludge baffled reactor." *J. of Hazardous Materials*, 154, 550-557.

6- Saien, J., and Nejati, H. (2007). "Enhanced photo-catalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions." *J. of Hazardous Material*, 148, 491-499.

7- Belanche, L., Valdes, J.J., Comas, J., Roda, I.R., and Poch, M. (2000). "Prediction of the bulking phenomenon in wastewater treatment plants." *J. of Artificial Intelligence in Engineering*, 14, 307-317.

8- Xianling, L., and Jianping, W. (2005). "The pilot study for oil refinery wastewater treatment using a gas–liquid–solid three-phase flow airlift loop bioreactor." *J. of Biochemical Engineering*, 27, 40-44.
9- Tyagi, R.D., and Tran, F.T. (1993). "A pilot study of biodegradation of petroleum refinery wastewater in a polyurethane-attached RBC." *J. of Process Biochemistry*, 28, 75-82.
10- Wanner, J., Kucman, K., and Grau, P. (1988). "Activated sludge process combined with biofilm cultivation." *J. of Water Resource*, 22, 207-215.
11- Moharram, F., and Renu, B. (2005). "A simplified model for the steady-state biofilm-activated sludge reactor." *J. Environmental Management*, 74, 245-253.
12- Lenore, S., Clescerl, A.E., Greenberg, A., and Eaton, D. (1998). *Standard method for the examination water and wastewat*er, 2nd Ed., APHA, AWWA and WPCF, Washington, DC.
13- Sikder, M., and Selimuzzaman, D. (2006). "Treatment of petroleum refinery wastewater using TiO_2-Mediated photocatalysis." M.Sc. Thesis of King Fahad University of Petroleum and Minerals, Saudi Arabia.
14- Hosseini, S.H., and Borghei, S.M. (2005). "The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor." *J. of Process Biochemistry*, 40, 1027-1031.
15- Rodegers, M. (1999). "Organic carbon removal using a new bioreactor." *J. of Water Resource*, 33, 1495-1499.
16- Bihan, Y.L., and Lessard, P. (2000). "Monitoring biofilter clogging: Biochemical characteristics of the biomass." *J. of Water Resource*, 34(17), 4284-4294.
17- Saeidi, M., and Khalvati Fahlyani, A. (2009). "COD reduction in effluent from southern Pars gas refinery using electrocoagulation." *J. of Water and Wastewater*, 73, 40-48. (In Persian)