

تصفیه هیدروکربورهای نفتی با بیوراکتورهای غشایی در مقیاس آزمایشگاهی

منوچهر وثوقی^۱ پریش مصلحی مصلح آبادی^۲ فرود نوروزی^۳

(دریافت ۸۴/۶/۳۰ پذیرش ۸۵/۳/۳۱)

چکیده

فناوری بیوراکتور غشایی (MBR) می‌تواند به عنوان فرآیندی یک مرحله‌ای برای تصفیه انواع فاضلابها به کار گرفته شود و پس‌آبی با کیفیت نسبتاً خوب و مناسب، برای استفاده مجدد تولید نماید. در این تحقیق قابلیت کاربرد فرآیند MBR در فاضلابهای نفتی مورد بررسی قرار گرفته است. غشای مورد استفاده یک غشای میکروفیلتراسیون لوله‌ای بود که برای جداسازی و برگشت دادن بیوماس، مواد جامد سوسپانسه و مولکول‌های سنگین خروجی از بیوراکتور به کار رفت. دمای راکتور در محدوده ۳۴-۳۶ درجه سانتی‌گراد حفظ شد. در محدوده غلظت COD ۲۰۰۰-۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف بین ۹۳ تا ۹۷ درصد حاصل گردید و غلظت MLSS نیز به تدریج تا ۱۶/۲ گرم بر لیتر افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: بیوراکتور غشایی، فاضلاب نفتی، غشای میکروفیلتراسیون، لجن فعال.

Oily Hydrocarbons Treatment by Membrane Bioreactor in Bench Scale

Monouchehr Vosoughi¹, Parivash Moslehi Moslehabadi², Foroud Nowrouzi³

(Received Sep. 21, 2005 Accepted Jun. 21, 2006)

Abstract

Membrane Bioreactor Technology (MBR) can be used as a one-stage process for treatment of various kinds of wastewater which produces good effluents for reuse. In this research using MBR for oily wastewater has been investigated. A tubular micro filtration membrane was used for separating and recycling biomass, suspension, and heavy molecules which leave the bioreactor. The temperature was maintained between 34-36 C° and COD ranges 500-2000 mg/L. The removal efficiency was between 93-97 percent, and MLSS concentration in bioreactor gradually increased to 16.2 g/L.

Keywords: Membrane Bioreactor, Oily Wastewater, Micro Filtration Membrane, Activated Sludge.

1-Prof., Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif university of Technology, Tehran, vosoughi@sharif.edu

2-Instructor, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif university of Technology, Tehran

3-M.Sc., Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran

۱- استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف تهران، Vosoughi@Sharif.edu

۲- مربی دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف تهران

۳- کارشناس ارشد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف تهران

کوپل کردن یک بیوراکتور رشد معلق با جداسازی بیوماس توسط میکروفیلتراسیون یا اولترافیلتراسیون تصوری از کاربرد مستقیم فیلتراسیون غشایی برای استفاده در تصفیه فاضلابهای قابل تجزیه بیولوژیکی به دست می‌دهد [۱]. غشاهای وقتی که به طور مستقیم در تصفیه فاضلابها به کار گرفته می‌شدند زیاد موفق نبودند، اما هنگامی که با بیوراکتورها به کار گرفته شدند در بسیاری از موارد، موفق شناخته شدند.

هیدروکربن‌های نفتی تقریباً از دو قرن پیش به عنوان مواد آلاینده وارد محیط زیست شده‌اند و از زمان جنگ جهانی دوم مخصوصاً بعد از حادثه کشتی تری کائین^۱ در سال ۱۹۶۷ در سواحل انگلستان، این آلودگیها به عنوان یک معضل در گزارشهای علمی مطرح گردیدند [۲].

ورود مستقیم فاضلابهای نفتی به راکتورهای بیولوژیکی علاوه بر تخریب تجهیزات باعث پایین آمدن عملکرد و بازده این بیوراکتورها نیز می‌شود. یکی از روشهای جدید برای جداسازی نفت از پساب، فیلتراسیون تصفیه با غشا می‌باشد. در این روش آب تصفیه شده جهت استفاده مجدد به اندازه کافی تمیز می‌باشد و پساب نفتی غلیظ باقیمانده در پشت غشا نیز معمولاً قابل سوختن است.

ترکیب فناوری غشا با تصفیه بیولوژیکی فاضلاب، اولین بار در سال ۱۹۶۹ توسط اسمیت و همکارانش^۲ گزارش شد [۳]. اولین بیوراکتورهای غشایی^۳ بر اساس مدل‌های تحت فشار در یک حلقه گردشی بودند؛ اما شرایط کنونی شامل غوطه‌ورسازی غشا در لجن فعال و بیرون کشیدن آب تصفیه شده توسط مکش است. اولین بیوراکتور مستغرق در مقیاس آزمایشگاهی در سال ۱۹۸۹ و اولین واحد تجاری در سال ۱۹۹۱ راه اندازی شده است [۴].

تثبیت شرایط عمل هنگامی که غشا در حال کار مستقیم روی فاضلاب است، مشکل می‌باشد؛ زیرا ترکیب و پتانسیل رسوبگیری تغییر می‌کند [۱]. در یک بیوراکتور غشایی، بیشتر مواد محلول به بیوماسی که نسبتاً ساده‌تر فیلتر می‌شود تبدیل می‌شود. به علاوه برای کاهش جرم‌گیری غشا، کوپل شدن باعث اصلاح فرآیند لجن فعال می‌شود؛ زیرا بیوماس به طور کامل نگهداری می‌شود.

در مورد این سیستم‌ها می‌توان به مزایای کم بودن فضای مورد نیاز و بازده بسیار بالای آنها اشاره کرد. گرفتگی غشا و بالا بودن هزینه نیز از معایب این سیستم‌ها می‌باشد. در این سیستم‌ها هیچ ماده شیمیایی یا لجنی تولید نمی‌شود و سیستم به صورت خودکار

کار می‌کند. انتخاب غشا، به نوع فاضلاب بستگی دارد. ایکل‌بوم و همکارانش^۴ مقدار لجن تولید شده برای تصفیه فاضلابهای شهری را برابر صفر گزارش دادند [۵]. ساتن و همکاران^۵ نیز نشان دادند که بیوراکتورهای غشایی هوازی قادر به تصفیه فاضلابهای صنعتی در مقیاس واقعی هستند [۶].

توماس و همکارانش گرفتگی غشاهای مختلف لوله‌ای را در یک بیوراکتور غشایی مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند که افزایش سرعت تا محدوده خاصی، باعث کاهش گرفتگی می‌شود و در صورتی که سرعت از آن محدوده فراتر رود به خاطر ایجاد فشار بیشتر، خود باعث گرفتگی غشا می‌شود [۷].

از معایب بیوراکتورهای تفکیک غشایی، مصرف بالای انرژی است. ولی امروزه با استفاده از غشاهای مستغرق HF^۸ میزان مصرف انرژی پایین آمده است [۸].

استفاده از فرآیند غشایی برای تصفیه فاضلابهای نفتی اولین بار در سال ۱۹۷۶ توسط بنسال^۶ مطرح شد. در این سیستم از یک غشای UF^۷ برای تصفیه شیرابه نفتی استفاده شده بود. نتایج آزمایشگاهی و پایلوتی این سیستم نشان دادند که فرآیند تصفیه بسیار مؤثر و کارساز بوده است. در سال ۱۹۹۲ کنیسونی^۹ و بزک^{۱۰} عملکرد غشای UF از جنس پلی‌اکریلونیتریل (PAN) و پلی‌وینیل کلراید (PVC) را برای سه نوع امولسیون نفتی بررسی کردند و مشاهده کردند که بیش از ۹۰ درصد از COD ورودی توسط غشا دفع شده بود [۹]. غلظت بیوماس در بیوراکتورهای غشایی، تا ۴۸ گرم در لیتر نیز برای فاضلابهای نفتی گزارش شده است [۱۰].

۲- مواد و روشها

در یک مطالعه ابتدایی، باکتری‌های مختلف از مناطق آلوده به نفت جداسازی و تا حد مقدور خالص گردید و سپس عملکرد تک تک آنها بر روی تجزیه ترکیبات نفتی بررسی و از میان آنها سه نوع باکتری که دارای فعالیت بهتری بودند انتخاب شد. جدول ۱ بخشی از مشخصات بزرگ مقیاس و ریز مقیاس این باکتری‌ها را نشان می‌دهد.

جهت بالا بردن راندمان تصفیه‌پذیری، با استفاده از مخلوط این سه نوع باکتری نیز عملکرد بیوراکتور غشایی مورد بررسی قرار

⁴ D. H. Eikelboom et al.

⁵ Sutton et al.

⁶ Hallow Fiber

⁷ Bansal

⁸ Ultra Filtration

⁹ K. Konieczny

¹⁰ M. Bodzek

¹ Torrey Conyon

² Smith et al.

³ Membrane Bioreactor (MBR)

جدول ۱- خصوصیات بزرگ مقیاس و ریز مقیاس و آزمایشهای شناسایی باکتری‌ها

نام باکتری	مشخصات بزرگ مقیاس	مشخصات ریز مقیاس	تست	تست
BRC1	کلنی های سفید- مدور	کوکوباسیل های گرم منفی	—	—
BRC2	کلنی های گرم رنگ، مدور- موکوئیدی	باسیل های بلند نازک گرم منفی	—	+
BRC3	کلنی های گرم مایل به زرد- موکوئیدی	باسیل های گرم منفی	+	+

۳- نتایج و بحث

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب تغییرات غلظت COD و TOC فاضلاب خروجی و بازدهی سیستم را نسبت به زمان در مرحله اول آزمایش نشان می‌دهند. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم شد که بازدهی سیستم در حالت پایدار در مراحل مختلف آزمایش متفاوت بوده و با وجود بالا رفتن تدریجی COD در هر مرحله، راندمان نیز افزایش می‌یافت (راندمان در پنج مرحله از ۹۳ تا ۹۶/۵ درصد افزایش یافت). علت این امر را می‌توان در افزایش غلظت MLSS در هر مرحله نسبت به مرحله قبلی دانست. با توجه به اینکه غلظت COD ملاس به COD کل فاضلاب ورودی در طی آزمایش به تدریج کاهش داده شد، افزایش راندمان می‌تواند بیانگر عملکرد بسیار خوب میکروارگانیسم‌ها در تجزیه و حذف هیدروکربن‌های نفتی باشد. در بیوراکتورهای غشایی، MLSS نسبت به بیوراکتورهای متعارف بیولوژیکی بسیار بالاست.

شکل ۴ نشان دهنده غلظت MLSS در مراحل مختلف آزمایش است. همچنان‌که مشخص است غلظت MLSS به تدریج تا ۱۶/۲ گرم بر لیتر افزایش یافته است. این امر می‌تواند بیانگر این مطلب باشد که با وجود کنترل غیر خودکار سطح مایع در بیوراکتور، هیچ گونه شستشویی^۲ در سیستم وجود ندارد.

ضریب تولید بیوماس نیز در هر مرحله محاسبه شد و مقادیر این ضریب در مراحل مختلف آزمایش در شکل ۵ آمده است.

در مرحله اول (راه اندازی) غلظت COD خروجی در چند روز اول به خاطر بالا بودن غلظت مواد آلی داخل راکتور بیش از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. همچنین ضریب تولید بیوماس در مرحله اول بیشتر از سایر مراحل بود. ضریب تولید بیوماس کلی در طول آزمایشها $0.166 \text{ kg MLSS/kg COD}$ بوده است.

حداکثر فلاکس عبوری از غشا، $1/6 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ در فشار 0.8 بار بود. این مقدار به تدریج با افزایش غلظت بیوماس کاهش پیدا

گرفت. سیستم استفاده شده از نوع بیوراکتور تفکیک غشایی بوده و از غشا برای جداسازی و برگشت دادن توده سلولی، ذرات جامد، امولسیون‌ها و مولکول‌های سنگین از جریان خروجی بیوراکتور به داخل بیوراکتور استفاده شد. غشای لوله‌ای که مورد استفاده قرار گرفت، ساخت شرکت پال^۱ و از نوع میکروفیلتراسیون با حفره های 0.1 میکرون هیدروفیلیک بود. حجم راکتور مورد استفاده سه لیتر بود. شکل ۱ شمای دستگاه مورد آزمایش را نشان می‌دهد.

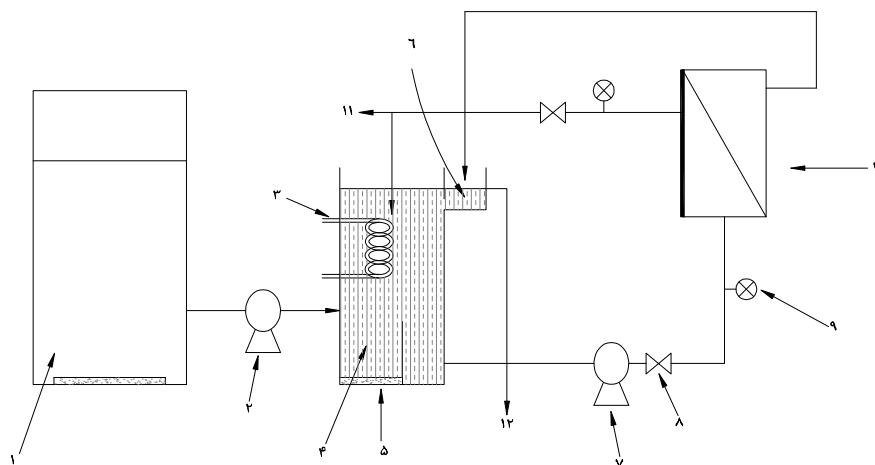
نفت خام مورد استفاده برای سنتز فاضلاب، مربوط به چاههای نفتی در حوزه پایدار غرب بوده که نفت بسیار سنگینی می‌باشد. به همین دلیل این نفت خام ابتدا با نفت سفید به نسبت حجمی مساوی مخلوط شد و بعد به آن آب و سورفکتانت تویین ۸۰ اضافه شد. ملاس چغندر قند نیز به عنوان منبع مغذی به کار برده شد و خوراک بر اساس نسبت $1:5:100$ برای COD:N:P تهیه شد. لازم به ذکر است که کلیه اندازه گیریها بر اساس روشهای استاندارد موجود در مراجع انجام گردید.

در این تحقیق پس از اینکه غلظت باکتری‌ها در داخل راکتور به 1500 میلی‌گرم در لیتر رسید، بیوراکتور غشایی راه اندازی شد. در مراحل مختلف انجام آزمایشها، دما در 35 درجه سانتی‌گراد و فشار داخل غشا نیز در 0.8 بار ثابت بود. غشا به طور متناوب بعد از چهل و هشت ساعت از سرویس خارج شده و طبق دستور، شست و شو و مجدداً در محل قرار داده می‌شد.

آزمایشها در پنج مرحله و چهار تکرار انجام شدند. نتایج اعلام شده در جدول ۲، میانگین تکرارهاست که مرحله اول و دوم در طول چهارده روز و سایر مراحل در طی ۱۰ روز زمان بندی شده‌اند. مشخصات این پنج مرحله در جدول ۲ آمده است. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود به منظور جهت رسیدن به شرایط پایدار، لجن مازاد از سیستم خارج می‌شد.

² Washout

¹ Pall Corporation

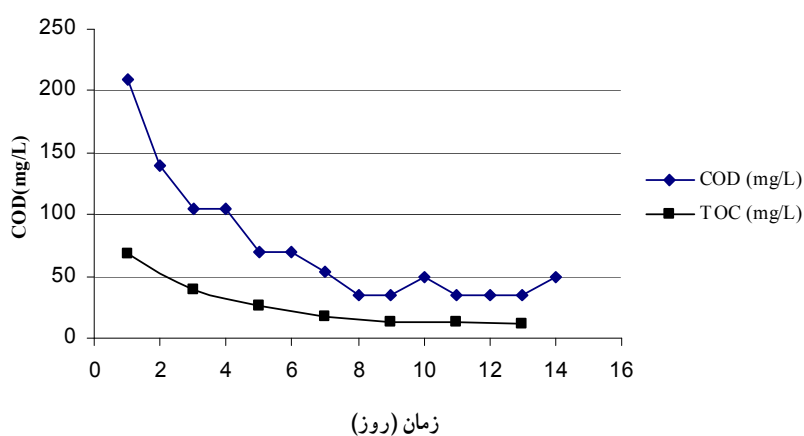


- ۱- مخزن خوراک همراه با هوادهی جهت مخلوط کردن پساب سنتتیک
- ۲- پمپ پرستالینگ برای ورودی خوراک به تانک هوادهی
- ۳- سیستم تنظیم دما
- ۴- بیوراکتور (تانک هوادهی)
- ۵- دیفیوزر هوادهی
- ۶- سیستم کنترل کننده سطح مایع در بیوراکتور
- ۷- پمپ سانتریفوژ جهت ایجاد جریان و فشار مورد نظر به داخل غشا
- ۸- شیر کنترل جهت تنظیم فشار و جریان داخل غشا
- ۹- فشار سنج
- ۱۰- غشای لوله‌ای از جنس سرامیک
- ۱۱- خروج لجن مازاد
- ۱۲- خروجی از کل سیستم

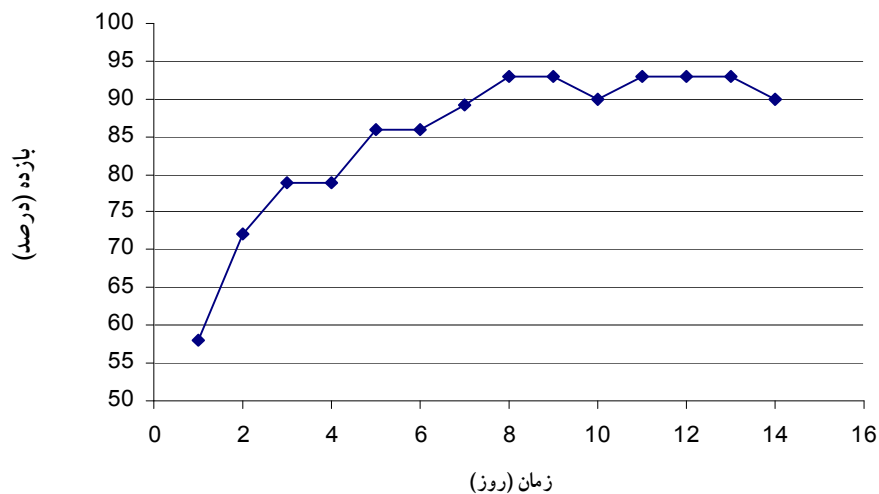
شکل ۱- دستگاه مورد استفاده برای آزمایشها

جدول ۲- برخی از مهم‌ترین شاخصهای عملکرد بیوراکتور غشایی در حالت پایدار

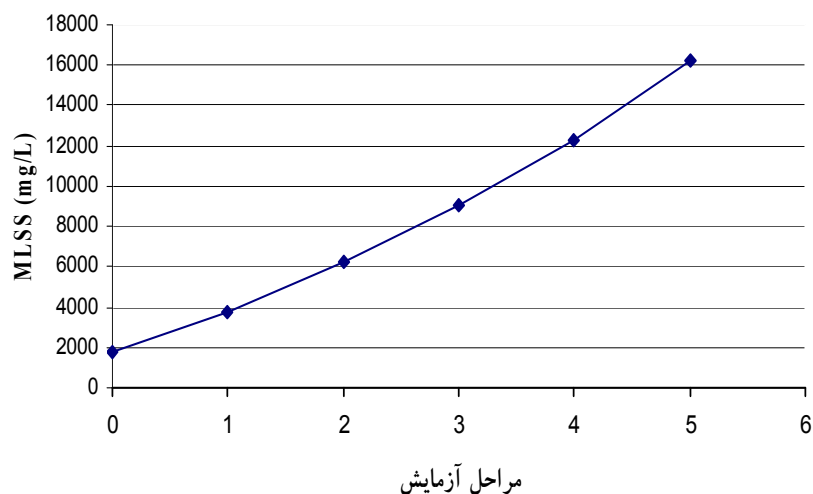
اکسیژن محلول (میلی‌گرم بر لیتر)	F/M kgCOD/kgMLSS.d	ضریب تولید بیوماس (kg MLSS/kgCOD)	راندمان کلی (درصد)	MLSS (میلی‌گرم بر لیتر)	HRT (hr)	COD _{oil} /COD _{total}	COD _{Oil} (mg/L)	COD _{total} (mg/L)	مراحل مختلف آزمایش
۲/۸	۰/۵۸	۰/۲۵	۹۳	۳۷۰۰	۱۶/۶۷	۰/۷	۳۵۰	۵۰۰	۱
۲/۷	۰/۵۵	۰/۱۶	۹۵	۶۲۰۰	۱۶/۶۷	۰/۷۲	۵۸۰	۸۰۰	۲
۲/۵	۰/۵۶	۰/۱۷	۹۵/۸	۹۱۰۰	۱۶/۶۷	۰/۷۱	۹۲۰	۱۲۰۰	۳
۲/۳	۰/۵۴	۰/۱۵	۹۵/۹	۱۲۳۰۰	۲۱/۶۷	۰/۸	۱۶۰۰	۲۰۰۰	۴
۲/۲	۰/۵۳	۰/۱۴	۹۶/۶۵	۱۶۲۰۰	۱۶/۶۷	۰/۸۵	۱۷۰۰	۲۰۰۰	۵



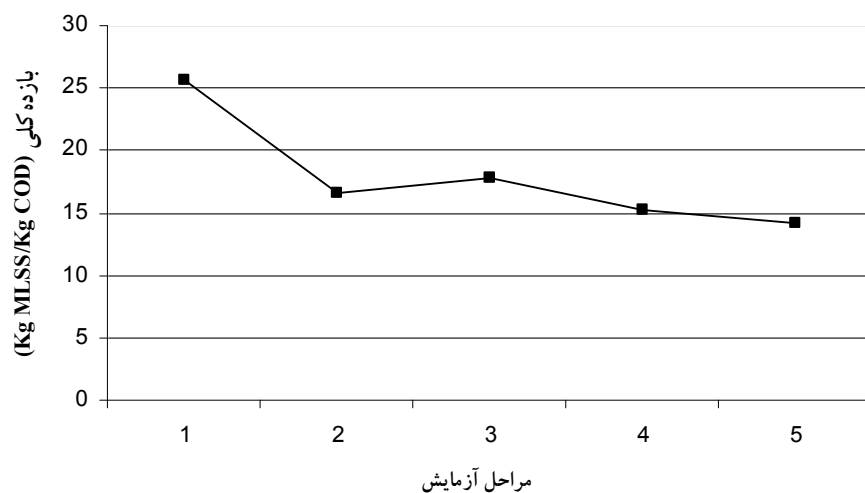
شکل ۲- تغییرات COD و TOC فاضلاب خروجی نسبت به زمان در طول مرحله اول



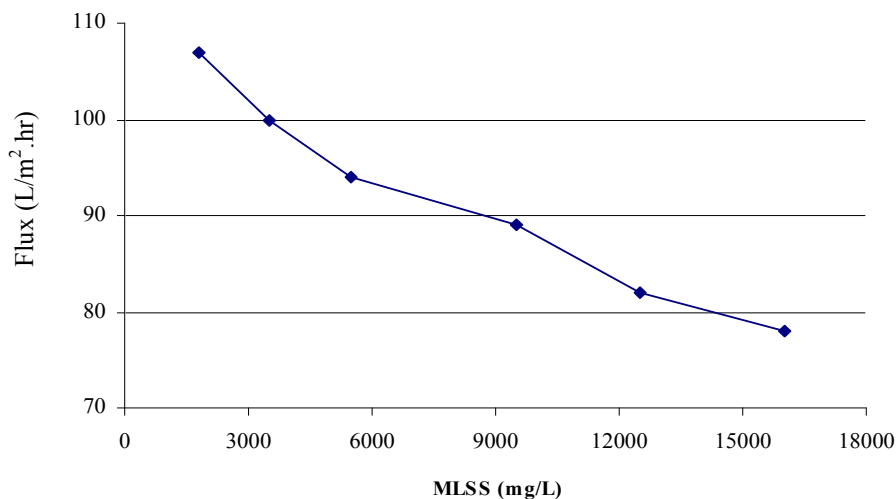
شکل ۳- تغییرات بازدهی سیستم بر حسب زمان در طول مرحله اول



شکل ۴- تغییرات غلظت MLSS در طول مراحل مختلف



شکل ۵- ضریب تولید بیوماس در مراحل مختلف آزمایش



شکل ۶- نمودار تغییرات فلاکس عبوری از غشا بر حسب غلظت بیوماس

بسیار خوبی در حذف COD و TOC در فاضلابهای نفتی از خود نشان می‌دهند. در این بیوراکتورها غلظت MLSS نسبت به سایر بیوراکتورها بسیار بالا می‌باشد. در این تحقیق این میزان به مقدار ۱۶/۲ گرم بر لیتر رسید. به خاطر بالا بودن غلظت بیوماس در بیوراکتورهای غشایی غلظت اکسیژن در این سیستم‌ها باید تا حد امکان بالا باشد و این سیستم‌ها به هوادهی بیشتری نسبت به بیوراکتورهای متعارف هوازی نیاز دارند. در این تحقیق به دلیل ثابت بودن میزان هوادهی به سیستم، غلظت اکسیژن، در طول زمان آزمایش کاهش یافته است.

کرد. شکل ۶ تغییرات حداکثر فلاکس عبوری از غشا (لحظه پس از شست و شو) را بر حسب غلظت بیوماس نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق سعی شد که بار آلی تا محدوده بار پسابهای نفتی در کارخانه‌های مختلف بالا برده شود. نسبت ملاس (مواد مغذی کمکی) به نفت موجود در پساب نیز به تدریج کم شد، اما با این وجود راندمان بالایی به دست آمد. جریان خروجی نیز عاری از مواد معلق جامد و ذرات سوسپانسیون مایع بود. بیوراکتورهای غشایی راندمان

۵- مراجع

- 1- Benedek, A., and Cote, P. (2005). "Longterm experience with hollow fiber membrane bioreactors." *Proc., 5th International. Conference on membrane bioreactors (MBR) for wastewater treatment*, Cranfield University, 423-435.
- 2- Albers, P.H. (2003). "An annotated bibliography on petroleum pollution." *USGS Patuxent Wildlife Research Center Laurel, MD* htm,146-151.
- 3- Brindle, K., and Stephenson, T. (1996). "The application of membrane biological reactors for treatment of wastewater." *J. Biotechnology and Bioengineering*, 49, 601-610.
- 4- (2003). "<http://www.mbrtch.com>
- 5- Hugh, T., and Simon, J. (1999). "Fouling characteristics of membrane filtration in membrane bioreactors." *J. Membrane Technology*, 122, 10-13.
- 6- Villaverdes, M. (1997). "Physiological and chemical gradients in a *Pseudomonas putida* 54 gr biofilm degrading toluene in a flat plate vapor phase bioreactor." *J. Biotechnol. Bioeng.*, 56, 251-361.
- 7- Dijk, V. L., and Roncken, G.C. G. (1997). "Membrane bioreactor for wastewater treatment; the state of art and new development." *J. Wat. Sci. Tech.*, 35 (10), 35-41.
- 8- Casey, E., and Glennon, B. (1999). "Review of membrane aerated biofilm reactors." *J. Resources, Conservation and Recycling*, 27, 203-215.
- 9- Lin, S. H., and Lan, W. j. (1998). "Waste oil/ water emulsion treatment by membrane process." *J. Hazardous Materials*, 59 (2-3), 189-199.
- 10- Scholz, W., and Fochts, W. (2002). "Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor." *J. wat. Res.*, 34 (14), 3621-3629.