

# تأثیر ملاس بر میزان حذف فنل توسط راکتورهای بی‌هوایی در مقیاس آزمایشگاهی

محمد سلطانیان<sup>۲</sup>  
حافظ گلستانی فر<sup>۶</sup>

علی الماسی<sup>۲</sup>  
امیرحسین هاشمیان<sup>۵</sup>

عبدالله درگاهی<sup>۱</sup>  
پریسا زارعی<sup>۳</sup>

(دریافت ۹۱/۹/۸) پذیرش (۹۲/۷/۲۷)

## چکیده

فنل و مشتقات آن از جمله مواد سمی هستند که در اثر پیشرفت زندگی انسان و توسعه صنعتی ناشی از آن، به منابع مختلف محیطی راه پیدا کرده‌اند. هدف از این پژوهش، تأثیر ملاس بر میزان حذف فنل توسط راکتورهای بی‌هوایی در مقیاس آزمایشگاهی بود. در این پژوهش، از پنج راکتور بسته (۵ ارلن مایر مجهر به سیستم کنترل نفوذ هوا و گاز) در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. حجم راکتورها ثابت و حجم نهایی محتویات هر راکتور ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر در مجاورت ملاس چند قند (ماده آلی قابل تجزیه زیستی به عنوان ساپسارتیت کمکی) و COD با غلظت‌های ۱۰۰۰۰، ۲۰۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تحت شرایط بی‌هوایی مورد آزمایش قرار گرفت. برای هر غلظت از ماده آلی قابل تجزیه زیستی و فنل با غلظت ثابت، ۵ زمان ماند (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ روز) برای راکتورها در نظر گرفته شد. تمامی مراحل نمونه‌برداری و انجام آزمایش‌ها در این پژوهش مطابق با دستورالعمل‌های کتاب روش‌های استاندارد انجام شد. در هر پنج راکتور با گذشت زمان، غلظت اولیه فنل و COD کاهش بیوسته‌ای نشان داد، ولی برای هر زمان ماند مشخص با افزایش غلظت COD اولیه، میزان حذف آن کاهش یافت. افزایش غلظت COD اولیه تا یک محدوده مشخص با افزایش مواد آلی اکسیژن خواه همراه بود و بعد از این محدوده، از میزان حذف COD به آرامی کاسته شد. این پژوهش نشان داد میزان حذف فنل نیز با افزایش زمان ماند افزایش دارد، ولی با افزایش غلظت ماده قابل تجزیه زیستی متناسب نیست. پس از گذشت ۵۰ روز در مجاورت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر ساپسارتیت کمکی، میزان حذف فنل در راکتورها به ۹۸/۶۲ درصد رسید. نتیجه بررسی نشان داد که بالاترین میزان حذف فنل در راکتورها در زمان ماند ۵۰ روز و در غلظت‌های ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD قابل تجزیه زیستی، رخ می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** فنل، ملاس، COD، راکتور بی‌هوایی

## Effect of Molasses on Phenol Removal Rate Using Pilot-Scale Anaerobic Reactors

A. Dargahi<sup>۱</sup>  
P. Zarei<sup>۴</sup>

A. Almasi<sup>۲</sup>  
A.H. Hashemian<sup>۵</sup>

M. Soltanian<sup>۳</sup>  
H. Golestanifar<sup>۶</sup>

(Received Nov. 28, 2012 Accepted Oct. 19, 2013)

## Abstract

With the growing industrial and social development through time, toxic substances such as phenol and its derivatives are increasingly released into the environment from a variety of sources. The present study aims to investigate the effects of molasses on phenol removal. For this purpose, five pilot scale batch reactors (5 Erlenmeyer flasks equipped with the air and gas diffusion control system) were used in the laboratory scale. The volumes of the reactors were kept constant with a final volume content of 550 ml in each reactor. Phenol with a fixed concentration of 100 mg/l was tested under anaerobic conditions in each reactor in contact with beet molasses (organic matter used as the auxiliary substrate) with COD concentrations of 10000, 5000, 2000, 1000, and 500 mg/l over 5 retention times (10, 20, 30, 40, and 50 days). All the sampling and testing procedures were

1. Faculty Member of Environmental Health Eng., Khalkhal Medical Faculty, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran
  2. Prof. of Environmental Eng., Social Development and Health Promotion Research Center, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah (Corresponding Author) 09181317314 aalmasi@kums.ac.ir
  3. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah
  4. Grad. BS. of Environmental Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah
  5. Assist. Prof. of Biostatistics, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah
  6. Grad. MSc. of Environmetnal Health Eng., HSE Exploration Directate NIOC, Tehran, Iran
- ۱- مریمی و عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پزشکی خلخال، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
  - ۲- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، عضو مرکز تحقیقات توسعه اجتماعی و ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه (نوسنده مسئول) ۰۹۱۸۱۳۱۷۳۱۴ aalmasi@kums.ac.ir
  - ۳- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
  - ۴- دانش آموخته کارشناسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
  - ۵- استادیار گروه آمار زیستی، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
  - ۶- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، HSE مدیریت اکتشاف شرکت

e performed according to the standard methods. The results showed that in all the five experimental reactors, increasing retention time was accompanied by a continuous decline in initial phenol and COD concentrations. However, for each retention time, increasing COD concentration led to a decrease in COD removal efficiency such that increasing the initial COD concentration up to a certain level was associated with an increase in chemical oxygen demanding materials, but beyond this range, COD removal decreased slowly. It was also found that phenol removal increased with increasing retention time but it was not proportional to the concentration of the biodegradable COD. After 50 days of contact with 1000 mg/l of the supporting substrate, phenol removal in the reactors reached 98.62%. Another finding of the study was the fact that the highest phenol removal was achieved when 1000-2000 mg/l of biodegradable COD was used over 50 days of retention time

**Keywords:** Phenol, Molasses, COD, Anaerobic Reactor.

آشامیدنی که با ترکیبات کلره گندزدایی می‌شوند، سبب ایجاد ترکیبات کلروفنل می‌شود که خود مشکلات مهم محیط زیستی و بهداشتی به همراه دارد؛ به طوری که این مواد باعث ایجاد طعم و بوی نامناسب در آب شده و آب را برای مصرف، نامناسب می‌سازند<sup>[۷]</sup> و <sup>[۸]</sup> بنابراین، تشخیص، شناسایی و تعیین میزان ترکیبات فنلی در محیط زیست و بهویژه منابع آب و پایش محیط زیستی متعاقب آن، اهمیت زیادی در کنترل و انتشار این مواد و کاهش اثرات این آلاینده‌ها بر محیط زیست دارد.

برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل، روش‌های متعددی نظری اکسیداسیون شیمیایی، جذب سطحی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، تقطیر با بخار و تصفیه بیولوژیکی وجود دارد<sup>[۹-۱۱]</sup>. در بین روش‌های بیان شده، سیستم‌های بیولوژیکی به دلیل مزایای خاصی که نسبت به سایر روش‌ها دارند، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از مزایای عده این روشها، سازگاری بیشتر با محیط زیست است [۱۲]. همچنین در این روش، هیچگونه ماده شیمیایی زیان‌آوری برای محیط زیست مصرف نمی‌شود، لذا دفع پساب و لجن حاصل از این فرایندها نسبت به فرایندهای شیمیایی، اثرات سوء کمتری در منابع پذیرنده به دنبال دارد [۱۳]. هدف عده از تصفیه بیولوژیکی، استفاده از میکروارگانیسم‌ها برای تبدیل مواد آلی به محصولات دیگر، حذف یا کاهش مواد مغذی (نیتروژن و فسفر) و سایر آلاینده‌ها است. علی‌رغم اینکه تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های آلاینده‌ها است. می‌تواند با سیستم‌های هوایی نظیر لجن فعال متعارف انجام شود، اما مشاهده شده که این فرایندها به دلیل نوسانات در بارهای فنلی زیاد، که در برخی صنایع از جمله واحدهای روغن و زیتون وجود دارد، دچار مشکل شده و کارایی خوبی ندارند<sup>[۱۴]</sup>. بنابراین برای رفع این مشکل می‌توان از سیستم‌های بی‌هوایی نظیر فرایند بستر بی‌هوایی لجن با جریان رو به بالا<sup>۴</sup> استفاده نمود. از بین روش‌های تصفیه بیولوژیکی متدائل، بیوراکتورهای بی‌هوایی می‌توانند از هزینه اثربخشی مطلوبی برخوردار باشند. این بیوراکتور غالباً در راهاندازی اولیه و بهره‌برداری و نگهداری احتیاج به پرورش

## ۱- مقدمه

روند رو به توسعه صنایع، بهویژه صنعت نفت و پتروشیمی مسئله گسترش آلاینده‌های حلقوی در محیط زیست را جدی کرده است. با توجه به کمبود آب و بروز مشکلات محیط زیستی که در نتیجه تخلیه فاضلاب و پساب به آبهای پذیرنده ایجاد شده، تصفیه فاضلاب و بررسی امکان استفاده مجدد از آن مورد توجه است که با استفاده از فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌شود و تا حصول کیفیت پساب خروجی به سطح استانداردهای موجود ادامه می‌یابد.

در میان ترکیبات مختلف آلاینده آب، فنل دارای اهمیت ویژه‌ای است [۱۱]. فنل یا هیدروکسی بنزن<sup>۱</sup> یکی از هیدروکربن‌های آروماتیک سمی است که سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۲</sup> آن را در گروه آلاینده‌های درجه اول<sup>۳</sup> قرار داده است [۲]. این ماده و مشتقات آن در صنایع متعددی از جمله صنایع پتروشیمی، پالایشگاه‌های نفت، تولید رزین و پلاستیک، صنعت فولاد و آلومنیوم، سوموم دفع آفات، قارچ‌کش، علف کش، محصولات بهداشتی و پزشکی نظیر روغن‌های نرم کننده، پمادهای روغنی، اسپری و لوسيون‌های ترمیم زخم و صنایع مختلف دیگری کاربرد دارد و از طریق دفع غیر بهداشتی فاضلاب صنایع مذکور باعث آلودگی محیط زیست و بهخصوص منابع آب می‌شود [۳-۵]. فنل و مشتقات آن به طور بالقوه عامل سرطان‌زا است و حتی در غلظت‌های پایین نیز به طور قابل توجهی برای سلامتی نگران کننده است. اثرات سوء ناشی از فنل از طریق نفوذ در غشاء سلولی و ورود به سیتوپلاسم و آسیب به سلول‌های حساس ایجاد می‌شود و باعث ایجاد مشکلات جدی برای سلامت انسان و محیط زیست می‌شود. سمیت حاد ناشی از فنل باعث ایجاد اختلالات جدی در سیستم گوارش، آسیب به کلیه‌ها، کبد، نقص در عملکرد دستگاه گردش خون، ادم ریه‌ها و تشنج می‌شود. فنل در مقداری بالا و کشنده از طریق پوست جذب بدن می‌شود<sup>[۶]</sup>. ورود فنل به منابع آب

<sup>1</sup> Benzene Hydroxy

<sup>2</sup> U.S Environmental Protection Agency (USEPA)

<sup>3</sup> Priority Pollutants

<sup>4</sup> Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB)

قابل تجزیه زیستی به عنوان سابستریت کمکی، تأثیر غاظت این مواد بر میزان حذف فنل و همچنین زمان لازم برای تجزیه فنل، تحت شرایط بی‌هوایی انجام شد. در این پژوهش، پنج راکتور بسته (۵ فلاکس ارلن مایر مجهر به سیستم کنترل نفوذ هوا و گاز) در مقیاس آزمایشگاهی مطابق شکل ۱ مورد استفاده قرار گرفت. حجم راکتورها ثابت و حجم نهایی محتویات هر راکتور ۵۵۰ میلی لیتر بود. مشخصات و مقادیر مواد مورد استفاده در راکتورها در جدول ۱ ارائه شده است. بذرحاوی میکروارگانیسم‌های بی‌هوایی، از لاکون بی‌هوایی پایلوت موجود در دانشکده بهداشت، تأمین و پس از غنی‌سازی در محیط کشت حاوی ملاس و میکرونوتربینت‌های ضروری مندرج در جدول ۲، به راکتورها اضافه شد. راهاندازی اولیه راکتورها بهدلیل استفاده از بذر از پیش آماده شده (بذر پایلوت برکه بی‌هوایی) و بهکارگیری میکروارگانیسم‌های مناسب، به راحتی و تا اندازه‌ای سریع انجام گرفت. این سرعت عمل دو دلیل عمدۀ داشت:

۱- حضور مقدار کافی از موادی که به سرعت، قابل تجزیه بیولوژیکی بود؛ ۲- حضور جرم بیولوژیکی بی‌هوایی انتخاب شده و آشنا بودن این جرم با آنچه که باید مورد تجزیه قرار می‌گرفت. بذر تهیه شده برای تجزیه آنچه که در اختیارش قرار می‌گرفت، کاملاً سازگار شده بود زیرا حدود سه ماه در سیستم برکه بی‌هوایی بود و با



شکل ۱- نمایی از راکتورهای بی‌هوایی استفاده شده در این پژوهش

میکروارگانیسم‌های تطابق یافته‌ای دارند که بتوانند به طور مؤثری فنل و مشتقات آن را تجزیه و تثبیت نمایند [۱۵ و ۱۶]. قابلیت بارگذاری بسیار بالاتر، مصرف کمتر مواد مغذی و انرژی، تولید لجن کمتر و لذا کاهش مشکلات دفع آن، تولید بیوگاز با ارزش اقتصادی خوب، راهاندازی مجدد سریع‌تر پس از وقفه‌های طولانی، نیاز به فضای کم و هزینه‌های نگهداری کمتر و کاربری، برخی از مزایای سیستم‌های بی‌هوایی است [۱۷ و ۱۸]. به نظر می‌رسد در محیط‌های کشت مخلوط که مواد قابل تجزیه زیستی و مواد سمی و مقاوم به تجزیه زیستی هم زمان وجود داشته باشد، میکروارگانیسم‌ها می‌توانند بر مقاومت‌های موجود غلبه کرده و مولکول‌های مواد سمی و مقاوم را تجزیه نمایند. چنین ترکیباتی به عنوان سابستریت کمکی در راکتورهای مختلف از قبیل فرایند بستر بی‌هوایی لجن با جریان رو به بالا (UASB)، برای حذف فنل و کلروفیل‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۹ و ۲۰]. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، اسیدهای چرب فرار، ساکاروز، گلوکز، استات و ترکیبات مشابه که به راحتی قابل تجزیه زیستی هستند، به عنوان سوبسکترهای مناسبی از کربن، مورد مصرف میکروارگانیسم‌ها قرار گرفته و در تسريع عمل و کاهش زمان راهاندازی و آماده‌سازی راکتورها برای تجزیه مواد مقاوم مؤثر معرفی شده‌اند [۲۱-۲۷]. چنین رویکردهایی به‌ویژه می‌تواند زمان ماند هیدرولیکی راکتورها را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد. در پژوهش حاضر نیز بررسی حذف فنل در شرایط بی‌هوایی و در حضور غلظت‌های متفاوتی از ملاس که قابلیت تجزیه زیستی بالایی دارد، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به عدم وحدت رویه در انتخاب سوبسکترای کمکی و ابهام در میزان و روش استفاده از آن در راهاندازی بیوراکتورهای بی‌هوایی، پژوهش حاضر با هدف تعیین سوبسکترای کمکی ارزان، قابل دسترس و به میزان مشخص برای راهاندازی و بهره‌برداری مؤثر بیوراکتورهای مورد نظر انجام شد.

## ۲- روش بررسی

این پژوهش به‌منظور حذف فنل از فاضلاب، در مجاورت مواد آلی

جدول ۱- مشخصات و مقادیر مواد مورد استفاده در راکتورهای مورد پژوهش (غلظت فنل ۱۰۰ و غلظت بذر ۱۲۰ میلی گرم در لیتر، حجم محلول فنل و حجم بذر به ترتیب ۵/۵ و ۱ میلی لیتر است)

شماره راکتور	COD فنل (mg/L)	COD ملاس (mg/L)	COD کل (mg/L)	حجم ملاس (ml)	حجم آب مقطر (ml)	حجم کل (ml)
۱	۳۴۴	۵۰۰	۹۶۴	۵/۵	۵۳۸/۰	۵۵۰
۲	۳۴۴	۱۰۰۰	۱۴۶۴	۱۱	۵۳۲/۵	۵۵۰
۳	۳۴۴	۲۰۰۰	۲۴۶۴	۲۲	۵۲۱/۵	۵۵۰
۴	۳۴۴	۵۰۰۰	۵۴۶۴	۵۵	۴۸۸/۵	۵۵۰
۵	۳۴۴	۱۰۰۰۰	۱۰۴۶۴	۱۱۰	۴۳۳/۵	۵۵۰

شد. یعنی در هر مرحله آزمایش، ۲۰ نمونه در آزمایشگاه آزمایش شد. درجه خلوص فتل مورد استفاده در این پژوهش ۹۹ درصد بود و از شرکت مرک<sup>۳</sup> آلمان تهیه شد. تمامی مراحل نمونه برداری و انجام آزمایش‌ها در این پژوهش مطابق با دستورالعمل‌های کتاب روش‌های استاندارد انجام شد [۲۸]. در مورد بیوگاز تولید شده، آزمایشی انجام نشد.

### ۳- روش اندازه‌گیری غلظت فتل

غلظت فتل با استفاده از روش کالریمتری موجود در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های شیمیایی آب و فاضلاب چاپ بیستم، بخش ۵۵۳۰D تعیین شد [۲۸]. این روش تمام ترکیبات فتلی موجود در محیط را اندازه‌گیری نمی‌کند، خود فتل به عنوان استاندارد ترکیبات فتلی برای روش‌های رنگ‌سنجی، انتخاب و به صورت اندازه‌گیری غلظت فتل انجام گرفت. فتل موجود در نمونه به واسطه واکنش-۴-آمینو آنتی پیرین در حضور فروسیانید پتابسیم به عنوان سوبستای تولید کننده، رنگ تعیین شد و مقادیر جذب در طول موج ۵۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر ساخت کمپانی Shimadzo اندازه‌گیری و غلظت فتل با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد. تولید رنگ در این طول موج مستقیماً با غلظت ترکیبات فتلی در محلول تناسب دارد. برای تهیه منحنی استاندارد غلظت-جذب، غلظتها متفاوتی از محلول فتل تهیه شد و به هر کدام از آنها مقدار مشخصی از معرف-۴-آمینو آنتی پیرین اضافه و در انتهای منحنی غلظت-جذب برای غلظتها مختلف فتل رسم شد.

### ۴- اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی

این اندازه‌گیری با استفاده از روش هضم ۲ ساعته اسید سولفوریک و دی کرومات پتابسیم انجام شد [۲۸].

### ۵- نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده در جدولهای ۳ و ۴ و شکل‌های ۲ تا ۵ خلاصه شده است. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، در هر پنج راکتور با گذشت زمان، غلظت اولیه فتل و COD محلول کاهش پیوسته‌ای را نشان می‌دهد. به عنوان مثال، اطلاعات ردیف اول جدول ۳ مربوط به عملکرد راکتور شماره ۱ با غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD محلول و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر فتل است. همان‌طور که در جدول ملاحظه می‌شود، میزان حذف COD اولیه به طور میانگین از ۳۲/۷۲ درصد (در زمان ماند

جدول ۲- ترکیب میکرونوتربینت‌های اساسی مورد استفاده در آماده‌سازی بذر و راه اندازی اولیه راکتورها

ترکیب شیمیایی (mg/L)	غلظت
۰/۰۵	ZnCl <sub>2</sub>
۰/۰۵	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
۰/۰۵	(NH <sub>4</sub> )MO <sub>7</sub> O <sub>24</sub> . 4H <sub>2</sub> O
۰/۰۵	CoCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
۰/۰۳	CuCl <sub>2</sub>
۰/۰۱	Cysteine hydrochloride

محیط بی‌هوای منطبق شده بود.

در راکتورها، فتل با غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر (COD ۳۴۴ میلی‌گرم در لیتر) در مجاورت ملاس چغندر قند (ماده آلی قابل تجزیه زیستی به عنوان سابسترات کمکی) با غلظت‌های COD معادل ۱۰۰۰۰، ۵۰۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۵۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تحت شرایط بی‌هوایی مورد آزمایش قرار گرفت. برای هر غلظت از ماده آلی قابل تجزیه زیستی و فتل با غلظت ثابت، ۵ زمان ماند (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ روز) برای راکتورها در نظر گرفته شد. اندازه‌گیری COD فتل با روش رفلکس بسته بر اساس کتاب روش‌های استاندارد با استفاده از راکتور حرارتی ساخت کمپانی هج<sup>۱</sup> و با روش تیریمتری و اندازه‌گیری غلظت فتل با روش اسپکتروفوتومتری و با استفاده از اسپکتروفوتومتر ساخت کمپانی Shimadzo<sup>۲</sup> انجام شد.

در راه اندازی اولیه راکتورها، با توجه به نحوه پیشرفت فرایند و لزوم اضافه نمودن مواد مغذی ضروری و تا زمان تولید گاز، به هر کدام از راکتورها دو قطره محلول غذایی مندرج در جدول ۲ اضافه شد. اختلاط محتویات راکتورها به وسیله همزن مغناطیسی تأمین شد. سرعت اختلاط ثابت و دما  $30 \pm 5$  درجه سلسیوس یعنی دمای آزمایشگاه بود. pH راکتورها در محدوده ۷-۶/۵ با استفاده از بافر دی پتابسیم منوهیدروژن فسفات ثابت نگه داشته شد. قلیائیت مورد نیاز راکتورها در زمان کاهش بیش از حد pH به وسیله سدیم کربنات تأمین شد. ارزیابی عملکرد راکتورها بر اساس میزان حذف COD محلول و میزان حذف فتل انجام شد. تهیه نمونه‌های COD محلول با استفاده از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۶۰۰۰ rpm صورت گرفت.

تعداد کل نمونه‌های اندازه‌گیری شده در این پژوهش ۵۰۰ نمونه بود. این تعداد نمونه با استفاده از یک پژوهش پیش آهنگ در مورد میزان حذف COD با انحراف معيار ۵/۶ میلی‌گرم در لیتر و خطای معیار ۲۵/۰ و با اطمینان ۹۵ درصد تعداد نمونه مورد نیاز انجام مرحله آزمایش برای سنجش هر دو پارامتر COD و فتل محاسبه

<sup>3</sup> Merck

<sup>1</sup> Hach  
<sup>2</sup> Shimadzo

**جدول ۳- نتایج حاصل از عملکرد راکتورها در حذف همزمان COD قابل تجزیه زیستی و فنل**

نام ماده	نام محل	تاریخ	میانگین حذف فنل (%)	میانگین غلظت فنل باقیمانده (mg/L)	غلظت اولیه فنل باقیمانده (mg/L)	COD <sub>s</sub> (%)	میانگین حذف COD <sub>s</sub> (%)	CODs باقیمانده (mg/L)	میانگین غلظت COD <sub>s</sub> اوایلیه (mg/L)	غلظت COD <sub>s</sub> اوایلیه (mg/L)	زمان ماند (روز)	زیستی (ملاس) (mg/l COD <sub>s</sub> )	غلظت ماده قابل تجزیه
۲۵/۱۷		۷۴/۸۳			۳۲/۷۲		۶۴۸/۵۸				۱۰		
۳۲/۲۱		۶۷/۷۹			۳۹/۴۴		۵۸۳/۸۳				۲۰		
۴۱/۳۹		۵۸/۶۱	۱۰۰		۵۲/۰۷		۴۶۲/۰۵		۹۶۴		۳۰		۵۰۰
۴۷/۵۶		۵۲/۴۴			۶۲/۳۷		۳۶۲/۷۵				۴۰		
۵۲/۳۰		۴۷/۷۰			۶۷/۳۱		۳۱۵/۱۰				۵۰		
۲۰/۱۸		۷۹/۸۲			۲۲/۵۶		۱۱۳۳/۷۲				۱۰		
۳۵/۳۱		۶۴/۶۹			۳۷/۱۹		۹۱۹/۵۹				۲۰		
۴۴/۱۲		۵۵/۸۸	۱۰۰		۳۹/۷۵		۸۸۲/۰۶		۱۴۶۴		۳۰		۱۰۰۰
۹۲/۷۳		۷/۲۷			۷۰/۶۹		۴۲۹/۱۰				۴۰		
۹۸/۸۲		۱/۳۸			۸۴/۵۱		۲۲۶/۸۲				۵۰		
۱۵/۸۱		۸۴/۱۹			۲۷/۸۸		۱۷۷۷/۰۴				۱۰		
۴۰/۶۷		۵۹/۲۴			۵۰/۱۷		۱۲۲۷/۷۳				۲۰		
۴۰/۱۰		۵۴/۹۰	۱۰۰		۵۵/۳۶		۱۰۹۹/۸۵		۲۴۶۴		۳۰		۲۰۰۰
۹۲/۸۰		۷/۲۰			۷۵/۷۵		۵۹۷/۵۲				۴۰		
۹۵/۲۹		۴/۷۱			۷۸/۰۳		۵۴۱/۲۶				۵۰		
۱۴/۱۶		۸۵/۸۴			۲۶/۴۴		۴۰۱۹/۳۲				۱۰		
۲۱/۱۵		۷۸/۵۰			۴۰/۶۸		۳۲۴۱/۰۷				۲۰		
۳۰/۱۸		۶۹/۸۲	۱۰۰		۵۴/۱۵		۲۵۰۵/۲۴		۵۴۶۴		۳۰		۵۰۰۰
۴۷/۴۰		۵۲/۸۰			۷۱/۹۶		۱۵۳۱/۹۲				۴۰		
۵۰/۹۹		۴۹/۰۱			۷۴/۷۳		۱۳۸۰/۷۵				۵۰		
۱۱/۸۷		۸۸/۱۳			۱۸/۸۵		۸۴۹۱/۰۴				۱۰		
۱۸/۹۲		۸۱/۰۸			۲۹/۸۱		۷۷۴۴/۳۳				۲۰		
۳۳/۳۵		۶۶/۶۰	۱۰۰		۴۸/۴۹		۰۳۹۰/۳۶		۱۰۴۶۴		۳۰		۱۰۰۰۰
۴۵/۳۲		۵۴/۶۸			۵۷/۷۸		۴۴۱۸/۲۵				۴۰		
۵۷/۲۸		۴۲/۷۲			۷۱/۱۵		۲۰۲۸/۷۰				۵۰		

جدول ۴- میانگین و انحراف معیار حذف فنل و COD در راکتورها با زمان ماندهای مختلف و غلظت‌های متفاوت ماده آلی قابل تجزیه زیستی

رآکتور شماره	تجزیه زیستی (ملاس) غلظت اولیه ماده قابل	(mg/L COD)	زمان ماند									
			(۵۰ روز)	(۴۰ روز)	(۳۰ روز)	(۲۰ روز)	(۱۰ روز)	زمان ماند	زمان ماند	زمان ماند	زمان ماند	زمان ماند
	حذف فنل (درصد)	COD (درصد)	حذف فنل (درصد)	COD (درصد)	حذف فنل (درصد)	COD (درصد)	حذف فنل (درصد)	COD (درصد)	حذف فنل (درصد)	COD (درصد)	حذف فنل (درصد)	COD (درصد)
۱	۵۰/۳۰±۰/۶۶	۶۷/۳۱±۲/۹۶	۴۷/۵۶±۱/۸۱	۶۲/۳۷±۱/۸۶	۴۱/۳۹±۰/۷۷	۵۲/۰/۷±۳/۰۶	۳۲/۲۱±۲/۹۷	۳۹/۴۴±۱/۵۱	۲۵/۱۷±۳/۵۸	۳۲/۷۲±۰/۵۶	۵۰۰	
۲	۵۰/۳۰±۰/۶۶	۸۴/۵۱±۱/۳۱	۹۲/۷۳±۰/۵۳	۷۰/۶۹±۲/۵۴	۴۴/۱۲±۱/۳۱	۳۹/۷۵±۰/۸۷	۳۵/۳۱±۱/۸۷	۳۷/۱۹±۲/۷۳	۲۰/۱۸±۱/۵۶	۲۲/۵۶±۲/۸۱	۱۰۰۰	
۳	۹۸/۶۲±۰/۵۶	۷۸/۰/۳±۲/۳۱	۹۲/۸۰±۱/۴۶	۷۵/۷۵±۱/۴۶	۴۵/۱۰±۱/۸۰	۵۵/۳۶±۲/۳۳	۴۰/۶۷±۲/۰۰	۵۰/۱۷±۲/۵۲	۱۵/۸۱±۳/۲۲	۲۷/۸۸±۱/۷۲	۲۰۰۰	
۴	۵۰/۹۹±۰/۹۵	۷۴/۷۳±۲/۳۶	۴۷/۴۰±۱/۲۷	۷۱/۹۶±۳/۰۹	۳۰/۱۸±۱/۱۰	۵۴/۱۵±۲/۴۲	۲۱/۱۵±۱/۷۳	۴۰/۶۸±۰/۹۲	۱۴/۱۶±۱/۸۸	۲۶/۴۴±۱/۶۴	۵۰۰۰	
۵	۵۷/۲۸±۱/۲۵	۷۱/۱۵±۱/۷۷	۴۵/۳۲±۱/۴۲	۵۷/۷۸±۱/۴۹	۳۳/۳۵±۱/۲۳	۴۸/۴۹±۱/۶۹	۱۸/۹۲±۱/۰۰	۲۹/۸۱±۳/۳۰	۱۱/۸۷±۲/۲۵	۱۸/۸۵±۲/۱۶	۱۰۰۰۰	

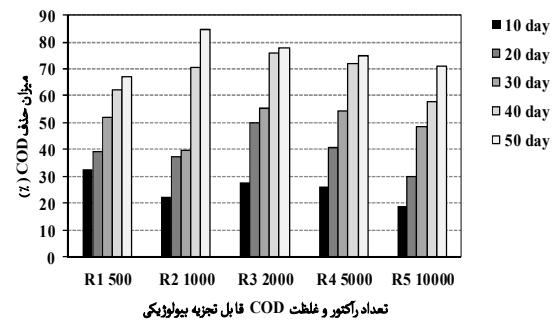
۱۰ روز) به ۶۷/۳۱ درصد (در زمان ماند ۵۰ روز) رسید. به موازات آن، میزان حذف فنل اولیه به طور میانگین از ۲۵/۱۷ درصد (در زمان ماند ۱۰ روز) به ۵۲/۳۰ درصد (در زمان ماند ۵۰ روز) رسید.

میزان حذف COD محلول بر اساس غلظت COD قابل تجزیه زیستی و زمان ماند و میزان حذف فنل بر اساس غلظت COD قابل تجزیه زیستی و زمان ماند راکتورها به ترتیب در شکلهای ۲ و ۳ را نشان داده است. با توجه به شکلهای ۲ و ۳، در تمام راکتورها با افزایش زمان ماند، حذف COD محلول و فنل نیز افزایش داشته است، همچنین نحوه تغییرات حذف COD محلول و فنل با زمان ماند راکتورها در مجاورت مواد آلی قابل تجزیه زیستی در شکلهای ۴ و ۵ به صورت خطی نشان داده شده است. بر اساس شکل ۴، افزایش زمان ماند، موجب حذف مقدار بیشتری از مواد آلی اکسیژن خواه شده است، ولی برای هر زمان ماند مشخص، اولاً با افزایش غلظت COD میزان حذف آن کاهش می یابد؛ ثانیاً افزایش غلظت COD اولیه تا یک محدوده مشخص با افزایش حذف مواد آلی اکسیژن خواه همراه است و بعد از این محدوده، حذف این مواد به آرامی کاهش می یابد. شکل ۵ نشان می دهد که با افزایش زمان ماند، میزان حذف فنل افزایش یافته است. همچنین در بین غلظت های ۵۰۰ تا ۱۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر COD اولیه، دامنه غلظت های ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر COD قابل تجزیه زیستی (سابستریت کمکی)، حداقل میزان حذف برای فنل بدست آمد. به طوری که بیشترین میزان حذف فنل برای غلظت های ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر COD قابل تجزیه زیستی به ترتیب ۹۸/۶۲ و ۹۵/۲۹ درصد در زمان ماند ۵۰ روز بدست آمد.

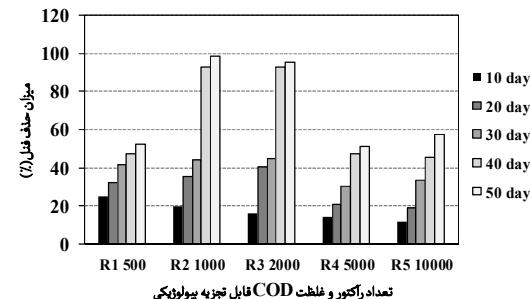
جدول ۴ نیز میانگین و انحراف معیار حذف فنل و COD در راکتورها با زمان ماندهای مختلف و غلظت های متفاوت ماده آلی قابل تجزیه زیستی را نشان می دهد.

بعد از راه اندازی اولیه و با آزمایش هایی که متعاقب آن انجام شد، عملکرد راکتورها در تجزیه همزمان ملاس و فنل قطعی است. تمام آزمایش ها، در انتهای ۵ زمان ماند مختلف انجام شد. در پژوهش حاضر بیشترین و کمترین میزان راندمان حذف COD برای بار آلی ۱۰۰۰-۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر (۹۸/۶۲-۹۵/۲۹) درصد) و ۵۰۰۰ میلی گرم در لیتر (۵۰/۹۹ درصد) بدست آمد که نشان دهنده این است که افزایش بیش از حد نیاز سابستریت های قابل تجزیه، برای کمک به تسهیل تجزیه مواد مقاوم، می تواند نقش باز دارنده داشته باشد.

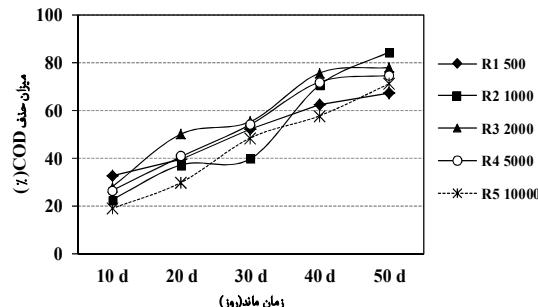
در پژوهشی که مونتالوو و همکاران برای تصفیه فاضلاب



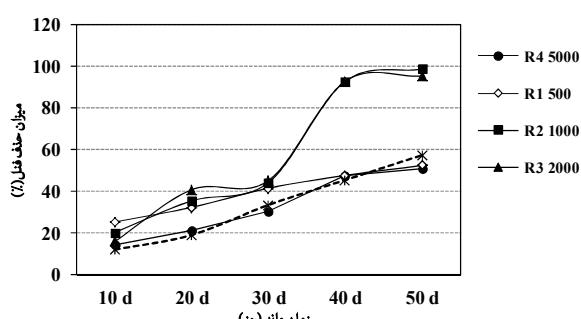
شکل ۲- حذف COD<sub>s</sub> بر اساس غلظت COD قابل تجزیه زیستی و زمان ماند راکتورها



شکل ۳- حذف فنل بر اساس غلظت COD قابل تجزیه زیستی و زمان ماند راکتورها



شکل ۴- حذف COD<sub>s</sub> بر اساس زمان ماند و غلظت های مختلف قابل تجزیه زیستی در راکتورها



شکل ۵- حذف فنل بر اساس زمان ماند و غلظت های مختلف قابل تجزیه زیستی در راکتورها

پژوهش شوی ژو و همکاران مطابقت دارد [۳۴]. در پژوهش شوی ژو با افزایش میزان بار آلی از  $6000\text{ میلی گرم در لیتر}$  COD، میزان حذف فنل از  $88/8$  به  $32/5$  درصد کاهش پیدا کرده است. پژوهش اسکالی و همکاران نشان داد که تحت شرایط  $9/5$  درجه سیلیسیوس، بعد از  $415$  روز، میزان حذف فنل به بالاترین حد ( $99$  درصد) رسید [۳۵]. در پژوهش هندریکسن و همکاران با افزایش گلوگز به راکتور بی‌هوایی فیلم ثابت<sup>۱</sup>، میزان راندمان حذف فنل از  $95$  درصد به  $70$  درصد کاهش یافته است [۳۶]. همچنین پژوهش اسریکانس و همکاران که از سیستم UASB در مقیاس آزمایشگاهی برای حذف ترکیبات فنلی از فاضلاب استفاده کرده‌اند، نشان داد که میزان حذف ترکیبات فنلی توسط این سیستم با افزایش زمان ماند و کاهش سوبسترا، افزایش یافته است [۳۷]. این نتایج با پژوهش حاضر مطابقت دارد.

در پژوهش حاضر، راندمان حذف فنل در راکتورها پس از  $50$  روز و در حضور  $1000$  تا  $2000\text{ میلی گرم در لیتر}$  COD و دمای اتاق،  $98/62$  تا  $95/29$  درصد است. افزایش در غلظت سابسترتیت کمکی نیز اثر خود را در کاهش حذف فنل و نیاز به زمانی طولانی‌تر برای پایداری عملکرد راکتورها نشان داده است. پژوهش ژویانگ ژوا و همکاران که فنل با غلظت  $210\text{ میلی گرم در لیتر}$  همراه با گلوکز به عنوان سابسترتیت کمکی در یک راکتور IALR<sup>۲</sup> را مورد استفاده قرار داده‌اند، نشان داد که میزان راندمان حذف فنل در مدت  $50$  روز حدود  $99$  درصد است [۱۹]. این نتایج با پژوهش حاضر مطابقت دارد. در این پژوهش معلوم شد افزودن سوبستراتی کمکی ملاس در را اندازی بیوراکتورهای بی‌هوایی نقش تقویتی در کاهش مقادیر فنل دارد، لیکن در دراز مدت به علت رقابت با فنل که ماده‌ای مقاوم است، فعالیت زیستی را به خود سوق داده و باعث عدم حذف فنل گردیده است.

پژوهش الیاس و همکاران که تجزیه پذیری ترکیبات فنلی را تحت شرایط بی‌هوایی در سیستم‌های بسته و بیوپسته مورد پژوهش قرار داده بودند، نشان داد که سیستم UASB توانایی حذف COD کل (با میزان بار آلی بالای  $7$  کیلوگرم COD بر متر مکعب در روز) با راندمان بالای  $90$  درصد را دارد و ترکیبات فنلی می‌توانند به صورت همزمان طی تصفیه بی‌هوایی از پساب‌های پتروشیمی حذف گردد [۳۸]. در خصوص عملکرد فرایندهای بیولوژیکی در شرایطی که تغذیه راکتور به صورت پیوسته و یا منقطع انجام شده باشد، نتایج متفاوت است. در پژوهش حاضر تغذیه راکتور در یک مرحله انجام شده است، لذا نتایج آن به پژوهش مشابه نزدیک است.

<sup>2</sup> Fixed-Film Reactors

<sup>3</sup> Internal Airlift Loop Reactor (IALR)

مشروبات الكلی از راکتورهای بی‌هوایی بستر سیال<sup>۱</sup> انجام داده بودند، نشان داده شده که میزان راندمان حذف COD با افزایش میزان بار آلی قابل تجزیه زیستی کاهش می‌یابد. در پژوهش مونتالوو و همکاران با افزایش بار آلی تا  $1900\text{ میلی گرم در لیتر}$ ، میزان راندمان حذف COD حالت صعودی داشته ولی بعد از آن میزان حذف کاهش یافته است [۲۹]. پژوهش حاجی‌آبادی و همکاران که از راکتور ناپیوسته متوالی در بارهای آلی ورودی مختلف برای تصفیه فاضلاب حاوی شیر انجام داده‌اند، نشان داد که بیشترین و کمترین میزان راندمان حذف COD به ترتیب در بار آلی  $3261$  و  $6633\text{ میلی گرم COD}$  بر متر مکعب در روز ( $82$  درصد) به دست آمده است [۳۰]. همچنین پژوهش رستاخیز و همکاران نشان داد که با افزایش میزان بار آلی قابل تجزیه زیستی، میزان حذف COD کاهش می‌یابد، همان‌طوری که با افزایش بار آلی از  $1708\text{ به }7203\text{ میلی گرم در لیتر}$ ، میزان حذف COD از  $75$  به  $59$  به درصد کاهش یافته است [۳۱].

پژوهش سانکار و همکاران نشان داد که با افزایش میزان بار آلی، میزان حذف فنل کاهش می‌یابد. به‌طوری که با افزایش بار آلی از  $160/0$  به  $41/00$  میلی گرم بر متر مکعب در روز، میزان حذف فنل از  $93/07$  به  $95/80$  درصد می‌رسد [۳۲]. احمدی‌زاد و همکاران تصفیه پسابهای صنعتی حاوی فنل با استفاده از راکتورهای بی‌هوایی با بستر ثابت و بهره‌گیری از جریان‌های رو به بالا و رو به پایین را بررسی نمودند و در غلظت COD معادل  $500$  تا  $1000\text{ میلی گرم در لیتر}$  و زمان ماند  $72$  ساعت، به راندمان حذف درصدی فنل دست یافتند [۳۳]. در پژوهش مذکور بیشترین میزان حذف فنل در غلظت COD معادل  $1000\text{ میلی گرم در لیتر}$  و زمان ماند  $50$  روز ( $62/98$  درصد) به دست آمده است.

نتایج پژوهش فنگ و همکاران که از راکتور بی‌هوایی UASB برای تصفیه غلظت نسبتاً بالایی از فنل ( $630\text{ میلی گرم در لیتر}$ ) در فاضلابی حاوی  $1500\text{ میلی گرم در لیتر}$  COD با استفاده از ساکاروز به عنوان سابسترتیت کمکی استفاده کرده‌اند، نشان می‌دهد که راندمان حذف فنل توسط این سیستم  $99$  درصد بعد از زمان ماند  $40$  ساعت است [۲۰]. زمان ماند کوتاه در پژوهش فنگ پس از یک دوره مراقبت طولانی چندان دور از انتظار نیست، زیرا ساکاروز یک پشتیبانی کننده خوب است. نتایج به دست آمده با مطالعات الماسی و درگاهی همخوانی دارد [۱۵].

با توجه به نتایج ارائه شده، در راکتورهای مورد پژوهش با افزایش میزان بار COD، میزان حذف فنل کاهش یافته است، که با

<sup>1</sup> Anaerobic Fluidized Bed Reactors

نسبت‌های یک به سه (۱۰۰۰:۳۳۴) تا یک به شش (۲۰۰۰:۳۳۴) فنل به سوبسترات ملاس و زمان ماند ۵۰ روز، بیشترین کارایی در حذف COD و فنل را داشته است. در نسبت‌های کمتر و بیشتر از دامنه مذکور، کارایی پایین است. نتایج این تجربه می‌تواند راه حلی برای بیوتکنولوژیست‌های محیط زیستی باشد.

## ۸- پیشنهاد

پیشنهاد می‌شود، با توجه به نتایج این پژوهش، قبل از به کارگیری گزینه اختلاط، نسبت مناسب ماده قابل تجزیه زیستی کمکی و ماده مقاوم تجزیه زیستی در مقیاس آزمایشگاهی تعیین و به کارگرفته شود. سودمندی این تجربه شاید راهکاری برای آن گروه از دست‌اندرکاران صنعت تصفیه آب و به خصوص تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و بیوتکنولوژیست‌های محیط‌زیستی فراهم آورد که به طور مداوم با فاضلاب‌های تجزیه‌پذیر و تجزیه‌ناپذیر مواجه هستند و فکر اختلاط این دو نوع فاضلاب متفاوت، همواره مورد توجه و دغدغه ذهنی ایشان است.

## ۹- قدردانی

نویسنده‌گان لازم می‌دانند مراتب تشکر و تقدیر خود را از سرکار خانم مهندس سپیده سلطانیان و سرکار خانم جیبیه مسکینی کارشناسان آزمایشگاه‌های شیمی و میکروبیولوژی گروه مهندسی بهداشت محیط ابراز نمایند.

مطالعات کاریاجو و همکاران که حذف فنل در مجاورت غلظت‌های متفاوتی از اسیدهای چرب فرار<sup>۱</sup> به عنوان سوبسترات کمکی انجام داده‌اند، نشان داد که کارایی راکتور برای حذف ۹۵ درصد فنل پس از گذشت ۲۱۲ روز بدست آمده است. در حالی که بر اساس همین پژوهش وقتی که راکتور با رژیم منقطع تغذیه شود، رسیدن به حذف ۹۵ درصد فنل در مدت ۳۲ روز بدست می‌آید که به نتایج پژوهش حاضر نزدیک است [۳۹].

پژوهش چارست و همکاران که برای حذف ترکیبات فنلی فاضلاب پالایشگاه پتروشیمی از یک سیستم بیولوژیکی بسته تحت شرایط بی‌هوایی استفاده کردند، نشان داد که بیشترین میزان حذف فنل در این سیستم پس از گذشت ۱۳ روز (۹۷ درصد) بدست آمده است [۴۰]. در حالی که در پژوهش حاضر بیشترین میزان حذف فنل در زمان ماند ۵۰ روز (۹۸/۶۲ درصد) به دست آمده است.

به طور کلی با توجه به نتایج پژوهش‌های انجام شده و پژوهش حاضر، تجزیه زیستی ترکیبات مقاوم در حضور سوبسترات‌های کمکی در صورتی که این سابسترات‌ها، خود قابلیت تجزیه زیستی بالای داشته باشند، راحت‌تر انجام می‌شود، اما نتیجه پژوهش حاضر موضوع دیگری را مشخص می‌کند: به این معنی که افزایش بیش از حد نیاز سابسترات‌های قابل تجزیه، برای کمک به تسهیل تجزیه مواد مقاوم، می‌تواند نقش باز دارنده داشته باشد.

## ۷- نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر نشان می‌دهد که راندمان بیوراکتور بی‌هوایی در

<sup>1</sup> Volatile Fatty Acid (VFA)

## ۱۰- مراجع

1. Akbal, F., and Nur Onar, A. (2003). "Photocatalytic degradation of phenol." *J. Environmental Monitoring and Assessment*, 83, 295-302.
2. John, B., Sullivan, Jr., and Krieger, G.R .(2001). *Clinical environmental health and toxic exposures*, 2<sup>nd</sup> Ed., Lippincott Williams and Wilkins Inc., USA.
3. Eula , B.M., Barbar, C., Charles, H., and Patty, S. (2001). *Toxicology*, 8<sup>th</sup> Ed., John Wiley and Sons Inc., New York.
4. Karel , V. (2000). *Handbook of environmental data on organic chemicals*, Vol 2, 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley and Sons Inc., Canada.
5. Bayramoglu, G., and Arica, M.Y. (2008). "Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: Horseradish peroxidase immobilized on magnetice beads." *J. Hazard Mater*; 164(2-3), 148-155.
6. Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., and Arrighi, L. (2008). "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments." *J. of Hazardous Materials*, 160, 265-288.
7. Idris, A., and Sade, K. (2002). "Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution." *Global Nest*, 4, 139-144.

8. Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A. (2008). "Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode." *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 140-149.
9. Ersoz, D., Adil, S., Izzet, A., Ayca, D., and Sibel, S.R. (2004 ). "Removal of phenolic compounds with nitrophenol- imprinted polymer based and hydrogen- bonding interactions." *Separation and Purification Technology*, 38, 173- 179.
10. Khosravi, R., Moussavi, G.R., and Roudbar Mohammadi, Sh. (2011). "Removal of high concentration of phenol from synthetic solutions by fusarium culmorum granules." *J. Health and Environ.*, 4(4), 452-459. (In Persian)
11. Wang, L., Li, Y., Yu, P., Xie, Z., Luo, Y., and Lin, Y. (2010). "Biodegradation of phenol at high concentration by a novel fungal strain Paecilomyces variotii JH6." *J. of Hazardous Materials*, 183(1-3), 366-371.
12. Kehma, H., and Reed, G. (1999). *Biotechnology*, 2<sup>nd</sup> Ed., Vol. 11a., WIEY- VCH, Weinheim, Germany.
13. Tchobanoglou, G. (2003). *Wastewater engineering*, McGraw- Hill, USA.
14. Rao, J.R., and Viraraghavan, T. (2002). Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass." *Bioresource Technology*, 85(2),165-171.
15. Almasi, A., and Dargahi, A. (2013). "The effect of different concentrations of phenol on anaerobic stabilization pond performance in treating petroleum refinery wastewater." *J. Water and Wastewater*, 23(85), 61- 68. (In Persian)
16. Soltaneian, M. (1998). "A survey on the technical points and the efficiency of upflow anaerobic sludge blanket in biological treatment of oil industries wastewater [dissertation]." Ph.D. Thesis, Tehran University of Medical Science, Tehran. (In Persian)
17. Lee long- de Valliere, C., Petracci, S., Zurrer, D., Baier, V., and Dunn, I. J. (1989). "Methods of anaerobic degradation of toxic compounds in chemical and industrial wastewater." Avshalom Mizrahi, Alan R. Liss., *Biological waste treatment*, 4<sup>th</sup> Ed., New York, 35- 72.
18. Ganjidoost, H., Borghee, M., Badkobi, B., and Ayati, B. (2005). "Performance of hybrid reactors in wastewater treatment plant fiber board." *J. of Engineering Modarres*, 21, 49-57.(In Persian)
19. Zhouyang, Zh., Guoqiang, J., Shengyang, J., and Fuxin, D. (2009). "Integrated anaerobic/aerobic biodegradation in an internal airlift loop reactor for phenol wastewater treatment." *Korean J. Chem. Eng.*, 26(6), 1662-1667.
20. Fang, H.H.P., Lianga, D.W., Zhang, T., and Liub, Y. (2006). "Anaerobic treatment of phenol in wastewater under thermophilic condition." *Water Res.*, 40, 427-434.
21. Kennes, C., Mendez, R., and Lema, J.M. (1997). "Methanogenic degradation of p- cresol in batch and in continuous UASB reactors." *Water Res.*, 31(7), 1549-1554.
22. Zhou, G.M., and Fang, H.H.P. (1997). "Co- degradation of phenol and m-cresol in a UASB reactor." *Bioresource Technol*, 61(1), 47-52.
23. Fang, H.H.P., and Zhou, G.M. (2000). "Degradation of phenol and p-cresol in reactors." *Water Sci. Technol.*, 42(5,6), 237-244.
24. Tay, J.H., He, Y.X., and Yan, Y.G. (2000). "Anaerobic biogranulation using phenol as the sole carbon source." *Water Environ. Res.*, 72(2), 189-207.
25. Tay, J.H., He, Y.X., and Yan, Y.G. (2001). "Improved anaerobic degradation of phenol with supplemental glucose." *J. Environ. Eng*, 127(1), 38-45.
26. Fang, H.H.P., Liu, Y., Ke, S.Z., and Zhang, T. ( 2004). "Anaerobic degradation of phenol in wastewater at ambient temperature." *Water Sci. Tech.*, 49 (1), 95-102.

27. Razo-Flores, E., Iniesta-Gonzalez, M., Field, J.A., Olguin-Lora, P., and Puig-Grajales, L. (2003). "Biodegradation of mixtures of phenolic compounds in an upward-flow anaerobic sludge blanket reactor." *J. Environ. Eng.*, 129(11), 999-1006.
28. APHA, AWWA, and WPCF. (2005). *Standard method for the examination of water and wastewater*, 20<sup>th</sup> Ed., Washington. D.C.
29. Montalvo, S.L., Borja, R., Sánchez, E., and Colmenarejo, M.F. (2010). "Effect of the influent COD concentration on the anaerobic digestion of winery wastewaters from grape-red and tropical fruit (Guava) wine production in fluidized bed reactors with chilean natural zeolite for biomass immobilization." *J of Chem. Biochem. Eng.*, 24 (2), 219-226.
30. Hajiabadi, H., Alavi Moghadam, S. M., and Hashemi, S. H. (2009). "The effect of organic loading rate on milk wastewater treatment using sequencing batch reactor (SBR)." *J. Water and Wastewater*, 71, 50- 56. (In Persian)
31. Rastakhiz, N., Borghhei, M., and Tajrobehka, Sh. (2008). "Design and performance of a strong load biofilter system for degrading organic load in industrial effluents on the lab scale." *J. Water and Wastewater*, 65, 63- 67. (In Persian).
32. Sankar, Ch., and Swaminathan, G. (2012). "Effect of substrate concentration on biodegradation of phenol using continuous reactor." *International Journal of Engineering Research and Technology (IJERT)*, 1(5), 1-5.
33. Ahmadizad, S., Borghaei, M., and Hasani, H. (2005). "Phenol-containing industrial effluents using anaerobic fixed bed reactor and flows upward and downward using." *8<sup>th</sup> National Conference on Environmental Health*, Tehran University of Medical Sciences. (In Persian).
34. Shui- zhou, K.E., Zhou, S.H.J., Tong, Zh., Herbert, H., and Fang, P. (2004). "Degradation of phenol in an upflow anaerobic sludge blanket(UASB) reactor at ambient temperature." *J. Environmental Sciences*, 16(3), 525-528.
35. Scully, C., Collins, G., and O'Flaherty, V. (2006). "Anaerobic biological treatment of phenol at 9.5–15 °C in an expanded granular sludge bed (EGSB) - based bioreactor." *Water Res.*, 40(20), 3737-3744.
36. Hendriksen, H. V., Larsen, S., and Ahring, B. K. (1991). "Anaerobic degradation of PCP and phenol in fixed-film reactors: The influence of an additional substrate." *Water Science and Technology*, 24(3-4), 431-436.
37. Sreekanth, D., Sivaramakrishna, D., Himabindu V., and Anjaneyulu Y. (2008). "Biodegradation of phenolic compounds using mixed consortia in lab scale up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor." *J. of Environmental Sciences*, 8, 280-291.
38. Elías, R. F., Margarita, I. G., Jim, A. F., Patricia, O. L., and Laura P. G. (2003). "Biodegradation of mixtures of phenolic compounds in an upward-flow anaerobic sludge blanket reactor." *J. of Environmental Engineering*, 129(11), 999-1006.
39. Carbajo, J.B., Boltes, K., and Leton, P. (2010). "Treatment of phenol in an anaerobic fluidized bed reactor(AFBR):Continuous and batch regime." *Biodegradation*, 21(4), 603-613.
40. Charest, A., Bisaillon, J. G., Lépine, F., and Beaudet, R. (1999). "Removal of phenolic compounds from a petrochemical effluent with a methanogenic consortium." *Canadian J. of Microbiology*, 45(3), 235-241.