

قابلیت سیستم SBAR در حذف متیل ترشیاری بوتیل اتر: مشخصات بیوگرانول‌ها

بیبا آیتی^۱، مینا رضایی^۲

۱- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۲۸ (۰۲۱) ayati_bi@modares.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

(دریافت ۹۳/۸/۱۰ پذیرش ۹۴/۳/۳۱)

چکیده

افزایش مصرف MTBE به‌عنوان جانشین تترا اتیل سرب و آثار سوء آن بر محیط زیست، تصفیه فاضلاب حاوی آن را ضروری می‌نماید. با وجود کاربرد روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای حذف MTBE، به دلایلی از جمله هزینه‌بر بودن، تولید محصولات جانبی و راندمان کم، روش بیولوژیکی می‌تواند جایگزین مناسبی باشد. هدف از این تحقیق، بررسی قابلیت سیستم SBAR و بیوگرانول‌های هوازی در حذف ترکیب MTBE بود. فاضلاب به‌کار رفته سنتزی و شامل مواد مورد نیاز میکروارگانیسم‌ها بود. pH در محدوده ۷ تا ۸ و DO بین ۲ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر تنظیم شد. برای بررسی مشخصات گرانول‌های تولید شده از TEM استفاده شد. نتایج حاصل بیانگر حذف بالغ بر ۹۰ درصد COD اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر پس از چهار ساعت بود که ۲۸ و ۱/۵ درصد آن به ترتیب مربوط به نقش مکانیسم عریان‌سازی و جذب سطحی بود. گرانول‌های تشکیل شده رنگ قهوه‌ای، اندازه ۶ تا ۲۶ میلی‌متر، متوسط سرعت سقوط ۶۵/۰ سانتی‌متر بر ثانیه و دانسیته ۰/۰۵۵ گرم در میلی‌لیتر داشتند که بالاتر از فلوک‌ها بوده و در نتیجه فرایند ته‌نشینی در راکتور بهبود یافت. طبق نتایج حاصل از TEM، گونه‌های سیلیاته و روتیفر جمعیت غالب در گرانول‌ها را تشکیل می‌دادند.

واژه‌های کلیدی: COD، گرانول هوازی، متیل ترشیاری بوتیل اتر، عریان‌سازی، جذب

۱- مقدمه

جذب توسط کربن فعال، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (استفاده از یون فلوئور، O_3 و H_2O_2)، فنتون و شبه فنتون، UV-Fenton و استفاده از H_2O_2 در حضور کاتالیست Fe-zeolites است [۲ و ۱۲-۱۹]. روش‌های فیزیکی و شیمیایی به‌علت هزینه‌بر بودن، تولید محصولات جانبی و راندمان کم، نیاز به مواد شیمیایی و روش‌های تصفیه مکمل به‌منظور دستیابی به راندمان بهتر و تصفیه ناکافی آلاینده مورد نظر، روش تجزیه بیولوژیکی می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های فیزیکی و شیمیایی حذف MTBE باشد [۲۰]. تولید بیوگرانول‌های هوازی به‌منظور تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های با نرخ بار آلی بالا یا محتوی آلاینده‌های آروماتیک سمی نظیر فنل، تولوئن، پیریدین، رنگ ناشی از کارخانجات صنایع نساجی و نیز نیتروژن، فسفر و سولفات توسعه یافته است [۲۱]. گرانول‌ها حاوی توده غلیظی از گونه‌های مختلف میکروارگانیسم‌ها هستند که ساختار مورفولوژی آنها نسبت به لجن فعال متعارف دارای امتیازاتی از قبیل قابلیت ته‌نشینی بالا و همچنین توانایی تحمل توده زیستی بالا است. این امر منجر به کاهش ظرفیت

متیل ترشیاری بوتیل اتر^۱ یکی از ترکیبات نفتی با فرمول شیمیایی $C_5H_{12}O$ است که به‌عنوان مکمل سوخت اکسیژن‌دار برای بهسوزی و نیز جایگزینی تترا اتیل سرب به‌منظور دستیابی به احتراق بهتر استفاده می‌شود [۱]. از ویژگی‌های MTBE می‌توان به سخت تجزیه‌پذیر بودن، حلالیت بالا در آب و قابلیت نفوذپذیری در آب‌های زیرزمینی اشاره کرد [۲]. روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای تصفیه MTBE وجود دارد که از آن جمله می‌توان فرایندهای غشایی، پرتو افکنی اولتراسونیک با ازن، اکسیداسیون هیبرید، از ناسیون، فرایندهای الکتروفتوکاتالیست مثل TiO_2 و اکسیداسیون با پرسولفات به‌منظور تولید کربن فعال در راستای حذف MTBE را نام برد [۳-۱۱]. روش‌های رایج حذف MTBE از آب‌های آشامیدنی شامل هوادهی، کاربرد دیاتومه‌های طبیعی و اصلاح شده، تجزیه نوری با ترکیبات نانوذرات ZnO .

^۱ MTBE

در لیتر بوده است [۲۴]. وانگ و همکاران^۷ از گرانول‌های هوازی ۱ تا ۲ میلی‌متری برای احیای بیولوژیکی ۲۰۴ دی-کلروفل با غلظت اولیه ۴/۸ میلی‌گرم در لیتر به حذف ۹۵ درصد COD و ۹۴ درصد دی‌کلروفل دست یافتند [۲۹]. ادواردو و همکاران^۸ در سال ۲۰۱۲، توسط GSBAR حذف نیترژن و فسفر با غلظت‌های ۱۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر را بررسی کردند و نتایج حاصل راندمان حذف نیترژن ۷۵ درصد و نیز تجمع نمک‌های فسفات در روزهای ۱۵۰ تا ۳۰۰ را به دنبال داشت [۳۰]. رضایی و همکاران در سال ۲۰۱۲، راندمان حذف COD فاضلاب سنتزی با منبع کربنی گلوکز در ۶ سیکل ۴ ساعته با نرخ بارگذاری ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر در سیستم SBAR توسط گرانول‌های هوازی (۵/۰ تا ۵ میلی‌متر و SVI، ۱۰۰ میلی‌لیتر بر گرم) را ۹۵ درصد گزارش کردند [۲۵]. قادری و همکاران در سال ۲۰۱۱، کارایی سیستم‌های SBR در حذف فرمالدئید را بررسی کردند. طبق نتایج راندمان حذف ۱۰۰ درصد در CODهای ورودی کمتر از ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و بیش از ۹۰ درصد در CODهای بین ۲۰۰ تا ۴۵۰ میلی‌گرم در لیتر پس از ۴۸ ساعت در هر دو سیستم به دست آمد [۳۱]. شاه‌منصوری و همکاران در سال ۱۳۸۵ حذف MTBE با فنتون را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که این ترکیب در غلظت‌های کمتر از ۵۰ ppb راندمان حذف تقریباً کامل را دارا است [۳۲].

با توجه به قابلیت سیستم SBAR و ناتوانی سیستم‌های فیزیکی و شیمیایی در تصفیه MTBE، هدف از این تحقیق، بررسی قابلیت سیستم SBAR در مقیاس آزمایشگاهی به منظور بررسی تأثیر آن در تصفیه ماده سرطانزای MTBE با تأکید بر مشخصات بیوگرانول‌های هوازی بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- پایلوت مورد استفاده و روش کار

در این مطالعه سیستم SBAR از جنس پلکسی‌گلاس با مقطع استوانه‌ای با ابعاد ۸×۱۱۰ سانتی‌متر مورد استفاده قرار گرفت. حجم مفید سیستم ۳/۵ لیتر و ارتفاع آزاد آن ۶ سانتی‌متر بود. دوره کار راکتور ۶ سیکل ۴ ساعته انتخاب شد که شامل زمان ۲ دقیقه تزریق، ۲۱۰ دقیقه هوادهی (واکنش)، ۵ دقیقه ته‌نشینی، ۸ دقیقه تخلیه و ۱۵ دقیقه سکون در نظر گرفته شد. بذر میکربی به‌منظور راه‌اندازی سیستم SBAR از لجن فعال برگشتی حوض هوادهی تصفیه‌خانه فاضلاب شهری اکباتان تهران تهیه شد. شماتیک و عکس سیستم در شکل ۱ ارائه شده است.

راکتور مورد نیاز و امکان تصفیه فاضلاب با نرخ بارگذاری بالا می‌شود [۲]. بافت صاف و ضخیم گرانول‌ها، حذف مؤثر مواد مغذی (ازت و فسفر) و زمان ماند لجن از دیگر محاسن آن است [۲۲]. بعضی از محققان بیوگرانول‌ها را مانند یک بیوفیلم معلق کروی که شامل سلول‌های میکربی، ذرات خنثی، ذرات تجزیه‌پذیر و مواد پلیمری برون سلولی می‌باشند، در نظر می‌گیرند [۲۳]. کاربرد این تکنولوژی به خصوص در سیستم‌های تصفیه فاضلاب سیستم راکتور ناپیوسته متوالی^۲ گزارش شده است [۲۴]. SBR به همراه یک riser داخلی که در کل تحت عنوان SBAR^۳ نامیده می‌شود، ساختار کاملاً مشابهی با SBR دارد و با سیکل زمانی مشخص و در یک راکتور منفرد عمل تصفیه فاضلاب را انجام می‌دهد. سیستم SBAR به همراه گرانول‌ها با نام GSBAR^۴ شناخته می‌شود. استفاده از این سیستم برای تجزیه بیولوژیکی نیازمند وجود غلظت بالایی از بیومس است [۱ و ۲۵]. در ادامه به برخی از این تحقیقات اشاره شده است. موسوی و همکاران، به حذف فنل با غلظت اولیه بیش از ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از فاضلاب شور با گرانول‌های هوازی (۲ میلی‌متر) پرداختند. نتایج نمایانگر قابلیت حذف فنل با راندمان ۹۹ درصد بوده است [۲۶]. بائو و همکاران^۵، تأثیر دما در تشکیل گرانول‌های هوازی و نیز حذف مواد مغذی توسط سیستم SBAR را بررسی کردند. گرانول‌ها دارای قطر متوسط ۳ تا ۴ میلی‌متر، دانسیته ۱/۰۳۶ گرم در میلی‌لیتر، شاخص حجمی ۳۷ میلی‌گرم در لیتر و سرعت ته‌نشینی ۱۸/۶ تا ۶۵/۱ سانتی‌متر بر دقیقه بودند. میزان بار ورودی COD، NH₄-N، PO₄-P به ترتیب Kg/m³d ۲/۴-۱/۲، ۰/۱۲۲-۰/۰۲۴ و ۰/۰۱۲-۰/۰۰۱۲ و راندمان حذف در ماه‌های پایین به ترتیب ۹۵/۴-۹۰/۶ درصد، ۸۲/۱-۷۲/۸ درصد و ۹۷/۹-۹۵/۸ درصد بوده است [۲۷]. نتایج تحقیقات لی و همکاران^۶، بر روی تصفیه فاضلاب‌های شور توسط SBR، نشان داد که سه نوع مختلف از گرانول‌ها با رنگ زرد، سفید و سیاه با قطر ۱/۱۲، ۳/۷۴ و ۲/۸۳ میلی‌متر با سرعت ته‌نشینی ۳۸، ۴۹ و ۹۲ متر بر ساعت تشکیل شده که نتایج نمایانگر این است که گرانول‌های غیرباکتریایی دارای فشردگی بیشتر و تخلخل کمتر نسبت به گرانول‌های باکتریایی بوده است [۲۸]. طاهری و همکاران، تشکیل گرانول هوازی را برای تصفیه فاضلاب شور مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق اندازه گرانول‌ها ۳ تا ۷ میلی‌متر با سرعت سقوط ۰/۹ تا ۱/۳۵ متر بر ثانیه و دانسیته ۶۰ و ۳۲ گرم

¹ Sludge Retention Time (SRT)

² Sequencing Batch Reactor (SBR)

³ Sequencing Batch Airlift Reactor (SBAR)

⁴ Granule Sequencing Batch Airlift Reactor (GSBAR)

⁵ Bao et al.

⁶ Li et al.

⁷ Wang et al.

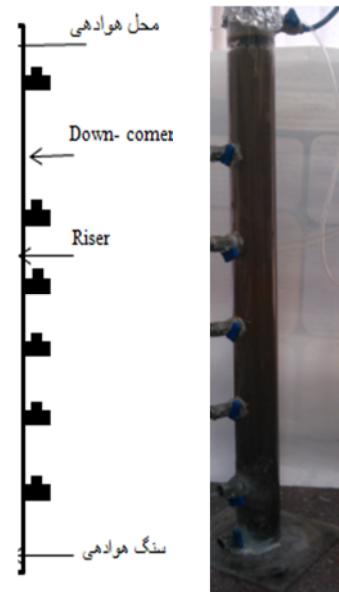
⁸ Eduardo et al.

بیولوژیکی در دمای ۴ درجه سلسیوس (به منظور غیرفعال کردن فعالیت میکروارگانیسم‌ها) و در سه غلظت ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر MTBE با اختلاط منظم توسط دستگاه جار مطالعه شد.

۲-۲- آزمایش‌ها

به منظور تعیین مشخصات گرانول‌های تشکیل شده در راکتور از تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور عکس‌برداری ابتدا گرانول‌ها به صورت تصادفی انتخاب شدند و پس از شستشو با بافر فسفات، ۱ میلی‌لیتر محلول گلوکز آلدئید ۲/۵ درصد به نمونه افزوده شد و به مدت یک ساعت و نیم در دمای اتاق نگهداری و در نهایت با استفاده از دستگاه، عکس‌برداری صورت گرفت. برای محاسبه دانسیته گرانول‌های بیولوژیکی تشکیل شده ابتدا تعدادی از گرانول‌ها به مدت ۳:۳۰ دقیقه از صافی عبور کرده تا آبگیری شوند، سپس گرانول‌ها در استوانه مدرج حاوی آب مقطر قرار گرفته و حجم آن‌ها تعیین شد. در مرحله بعد نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس قرار داده شد و پس از توزین، دانسیته نمونه گرانول‌ها محاسبه شد [۳]. به منظور تعیین سرعت سقوط گرانول‌ها، از استوانه مدرج حاوی آب مقطر استفاده شد [۳۳]. برای بررسی گرانول‌های تشکیل شده در طی دوره بهره‌برداری از روش‌های Barplot، Boxplot به رسم نمودار آماری به منظور تعیین تعداد میانگین گرانول‌ها پرداخته شد. تعداد دفعات نمونه‌برداری هر سه روز یکبار از روز هفتم راهبری سیستم با آغاز تشکیل گرانول‌ها شروع شد. این آنالیز آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS صورت گرفت.

میزان pH، MLSS، MLVSS، F/M، SVI₅، SVI₃₀، ORP و DO راکتور به طور منظم در طول دوره راهبری سیستم اندازه‌گیری می‌شد. pH ورودی و اکسیژن محلول در محدوده ۷ تا ۸ و ۲ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر تنظیم شد [۱۲]. تغییرات ORP و DO نسبت به هم متناسب بود. همچنین روند تغییر اندازه گرانول‌ها، سرعت ته‌نشینی و نحوه توزیع و پراکنش گرانول‌ها در طی دوره بهره‌برداری به طور دوره‌ای و منظم مورد آنالیز قرار گرفت. به طور منظم در طی دوره راهبری سیستم، میزان MLVSS، MLSS و همچنین SVI مورد پایش قرار گرفت، به طوری که میزان متوسط MLSS در حدود ۳۴۸۰ میلی‌گرم در لیتر، MLVSS ۲۶۲۳ میلی‌گرم در لیتر، میزان SVI ۱۰۲ میلی‌گرم در لیتر و نسبت 1/d.F/M ۰/۳۱-۰/۲۵ به دست آمد. نکته قابل ذکر اینکه کلیه آزمایش‌ها بر اساس روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شد [۳۴].



شکل ۱- شماتیک و عکس سیستم مورد استفاده در تحقیق

دما در طی دوره آزمایش در ۲۵ درجه سلسیوس تنظیم و میزان اکسیژن محلول در محدوده ۲ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر و pH بین ۷ تا ۸ به طور دوره‌ای تنظیم و بررسی شد. پس از انتقال فاضلاب از تصفیه‌خانه فاضلاب شهری اکباتان تهران، میکروارگانیسم‌ها با آلاینده مذکور در مدت ۲ ماه با COD معادل ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سازگار شدند. در اولین مرحله تمام COD ورودی شامل گلوکز بود که به تدریج از غلظت آن کاسته شده و بر غلظت MTBE افزوده شد به این صورت که از میزان گلوکز تزریقی به سیستم ۳ درصد کم شد و MTBE به خوراک اضافه شد تا همان ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD تأمین شود و آزمایش تا دستیابی به میزان حذف COD به یک مقدار ثابت تکرار شد. در ادامه با افزایش MTBE به ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد و کاهش گلوکز به ۸۰، ۹۰ و ۷۰ درصد مشابه قبل، COD معادل ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به سیستم تزریق شد. این عملیات تا مدت زمانی ادامه پیدا کرد که ۱۰۰ درصد خوراک تزریقی به سیستم حاوی MTBE با COD معادل ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. پس از مرحله سازگاری میزان بار آلی وارد شده بر سیستم بعد از رسیدن به شرایط پایدار به صورت پله‌ای افزایش پیدا کرد، این افزایش بار تا غلظت COD ورودی ۷۰۰ میلی‌گرم در لیتر هر بار ۲۵ میلی‌گرم در لیتر بود و از غلظت ۷۰۰ میلی‌گرم در لیتر هر بار ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تا غلظت ۹۰۰ میلی‌گرم در لیتر به آن افزوده شد. برای تعیین نقش مکانیسم جریان‌سازی^۱ در تجزیه بیولوژیکی، سه دمای مختلف ۴، ۲۲ و ۴۵ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر فرایند جذب

^۱ Air Stripping

۳-۲- مواد و تجهیزات

از گلوکز و MTBE به عنوان منبع کربن و نیز مواد مغذی برای تنظیم نسبت کربن به ازت در سیستم، معادل ۱:۵:۱۰۰ = C: N: P و همچنین مواد ریز مغذی شامل $20/5 \text{ mg/L CaCl}_2$ ، $10 \text{ MgSO}_4/\text{L}$ ، $0/25 \text{ mg/L ZnCl}_2$ ، $0/208 \text{ mg/L V}_2\text{H}_2\text{O}$ ، $37/1 \text{ mg/L Urea}$ و $80/15 \text{ mg/L FeSO}_4$ به مقدار لازم استفاده شد [۳۵، ۳۶ و ۳۷].

به منظور انجام آزمایش‌ها و تعیین پارامترهای اصلی و کنترلی، اسپکتروفتومتر هچ مدل DR۴۰۰۰، برای تعیین COD، راکتور هچ مدل DRD۲۰۰ با ۱۶ جالوله‌ای، DO متر برای اندازه‌گیری اکسیژن محلول با مارک Hach مدل HQ30D، pH متر به منظور اندازه‌گیری pH ساخت شرکت مترام با مدل PJ۳۰۰، GC-Mass به منظور تعیین نوع ترکیبات حاصل از تجزیه بیولوژیکی مارک آجیلنت^۱ مدل A/5975CV۸۹۰، EM TEM، LEO906، Zeiss ساخت کشور آلمان برای تهیه تصاویر میکروارگانیزم‌ها، ترازوی دیجیتالی برای تعیین مقدار مواد شیمیایی مورد نیاز ساخت شرکت متلر^۲ با مدل PJ300، سانتریفوژ به منظور جداسازی ذرات معلق و کلونیدی از محلول ساخت شرکت سیگما^۳ و آون و کوره برای تعیین MLSS و MLVSS استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

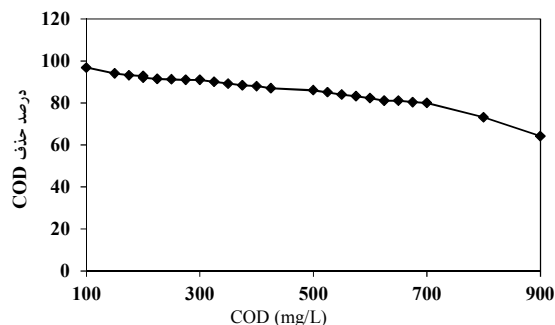
۳-۱- تغییرات حذف COD در مرحله افزایش بار

نتایج حاصل از بارگذاری از ۱۰۰ تا ۹۰۰ میلی‌گرم در لیتر طی ۳ ماه در شکل ۲ ارائه شده است. با توجه به نمودار نحوه تغییرات درصد حذف COD نسبت به COD اولیه نشان می‌دهد که پروسه تا 700 mg/L COD دارای روند یکنواختی بوده و از آن به بعد به دلیل افزایش بار، سیر نزولی داشته است. به طوری که بیشترین کمترین راندمان حذف در COD معادل ۱۰۰ و ۹۰۰ میلی‌گرم در لیتر معادل $97/3$ و 67 به دست آمد و با توجه به نتایج به دست آمده، COD معادل 500 میلی‌گرم در لیتر با راندمان حذف ۹۰ درصد به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

مشابه نتیجه فوق در مطالعه‌ای که توسط کریمی نیک و همکاران در سال ۲۰۱۳ انجام شد، پس از ۲۰ روز بهره‌برداری، MTBE با غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر توسط سوبه باسیلوس با راندمان $97/97$ درصد حذف شد [۳۸].

نجفی و همکاران در سال ۱۳۹۳ با استفاده از سیستم لجن فعال

به حذف آلاینده‌های نفتی اقدام کردند. طبق نتایج میکروارگانیزم‌ها طی ۵ روز در محدوده pH خنثی سطح TPH را از مقدار اولیه ۸۳ میلی‌گرم در لیتر به ۳۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش دادند. این امر نشان دهنده کارایی ۶۳ درصد باکتری‌ها در حذف هیدروکربن‌های نفتی است [۳۹].



شکل ۲- تغییرات حذف COD در طول دوره تحقیق

۳-۲- تعیین مشخصات گرانول‌های تشکیل شده

یک هفته بعد از راه‌اندازی سیستم، تحت شرایط مشابه و تغذیه آن با گلوکز و MTBE، گرانول‌سازی شروع شد و گرانول‌های ریزی با قطر $0/4$ میلی‌متر مشاهده شد (شکل ۳).

بذر لجن در ابتدای کار سیستم، دارای ساختار کرکی و پر مانند، نامنظم، سست با رنگ خاکستری بود اما در ادامه و بعد از گذشت یک ماه و با تولید گرانول‌ها به رنگ قهوه‌ای تبدیل شد [۲۵].

در طی دوره سازگاری که به مدت ۶۵ روز به طول انجامید، اندازه گرانول‌های تشکیل شده به $4/2$ میلی‌متر رسید. با گذشت زمان و افزایش بار آلی در هر دو سیستم، گرانول‌ها تحت تأثیر قرار گرفته و تغییراتی در اندازه و نیز در رنگ آن‌ها پدیدار شد به طوری که بعد از ۳ ماه اندازه گرانول‌ها به $4/6$ و $4/4$ میلی‌متر تغییر یافت که در نهایت به حداکثر قطر 6 میلی‌متر رسید (شکل ۴). در مطالعه یوما و همکاران^۴ در سال ۲۰۱۱ اندازه گرانول‌ها ۲ تا ۴ میلی‌متر بود [۴۰].

با توجه به نتایج ملاحظه شده دانسیته گرانول‌ها با گذشت زمان و افزایش اندازه گرانول‌ها افزوده شده و متوسط دانسیته آن‌ها $0/055$ گرم بر میلی‌متر بود (شکل ۵). در تحقیق طاهری و همکاران در سال ۲۰۱۲ محدوده دانسیته $0/0598$ گرم در لیتر بود [۲۴]. سرعت ته‌نشینی با افزایش اندازه گرانول‌ها افزایش پیدا می‌کند. به طوری که متوسط سرعت سقوط گرانول‌ها $0/65$ سانتی‌متر بر ثانیه به دست آمد (شکل ۶). در مطالعات بائو و همکاران^۵ در سال ۲۰۰۹ محدوده سرعت ته‌نشینی $0/31$ تا

¹ Agilent

² Mettler

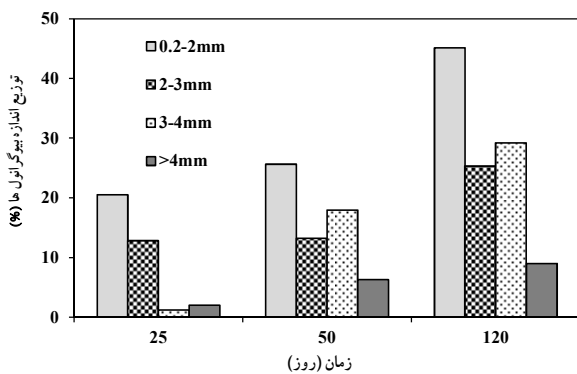
³ Sigma

⁴ Yuema et al.

⁵ Bao et al.

۳-۳- تعیین درصد توزیع گرانول‌ها

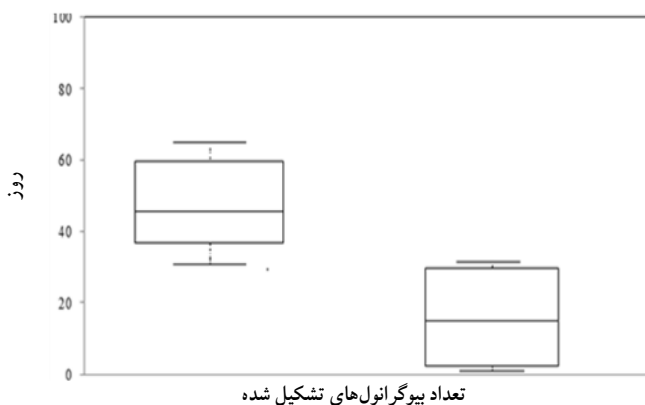
طبق شکل ۷، بعد از ۲۵ روز از دوره بهره‌برداری ۲۰/۵ درصد از گرانول‌ها دارای اندازه ۰/۲ تا ۲ میلی‌متر و فقط ۲ درصد از گرانول‌ها دارای اندازه ۴ میلی‌متر بودند. به همین ترتیب بعد از ۲ ماه بهره‌برداری ۵۴/۷ و ۴۵/۱ درصد از گرانول‌ها ۴ میلی‌متر و ۴/۷ و ۹ درصد دارای اندازه ۰/۲ تا ۲ میلی‌متر بودند که گویای این است که با گذشت زمان اندازه گرانول‌ها رو به رشد است. متوسط اندازه گرانول‌ها در تحقیق فرناندز و همکاران^۱ برای حذف فنل، ۲۰۰ میکرومتر بود [۴۱].



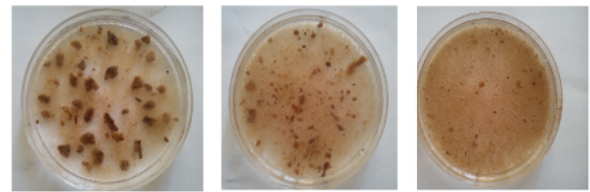
شکل ۷- تغییرات توزیع اندازه بیوگرانول‌ها در سیستم

۳-۴- آنالیز آماری گرانول‌های تشکیل شده

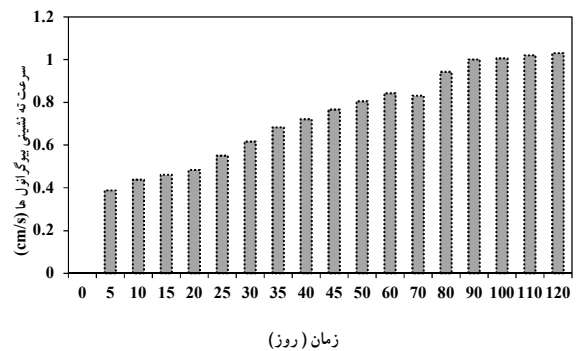
به منظور بررسی گرانول‌های تشکیل شده در طی دوره بهره‌برداری از روش‌های Boxplot و Barplot برای رسم نمودار آماری تعیین تعداد میانگین گرانول‌ها استفاده شد. در این روش نمونه‌ها به صورت تصادفی در روزهای مختلف برداشته شد و با استفاده از نرم‌افزار SPSS رسم شدند.



شکل ۸- تعداد بیوگرانول‌های تشکیل شده در سیستم در ۵۰ cc نمونه در روزهای ۱۵۰ام و ۱۹۵ام

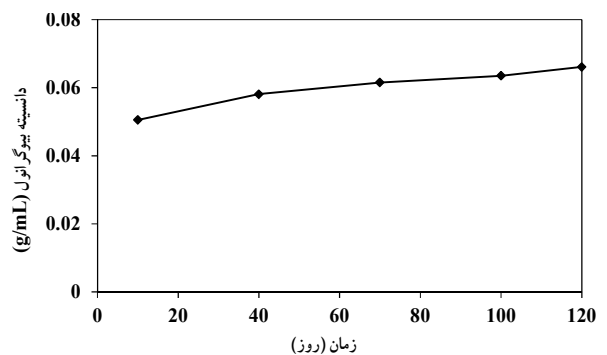


شکل ۳- توزیع پراکندگی اندازه بیوگرانول‌ها در سیستم در زمان‌های مختلف

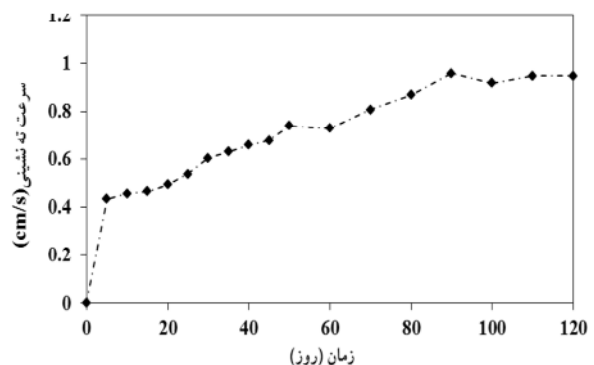


شکل ۴- تغییرات اندازه بیوگرانول‌ها در سیستم

۱/۰۸۵ سانتی‌متر بر ثانیه و همچنین در تحقیق طاهری و همکاران در سال ۲۰۱۲، سرعت ته‌نشینی گرانول‌های تشکیل شده در فاضلاب شور ۱/۳۵ و ۰/۹۷ سانتی‌متر بر ثانیه بود [۶ و ۲۴].



شکل ۵- تغییرات دانسیته بیوگرانول در سیستم



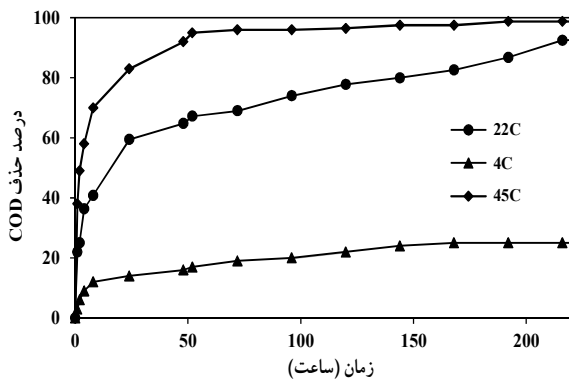
شکل ۶- تغییرات سرعت ته‌نشینی بیوگرانول‌ها در سیستم

¹ Fernandez et al.

سیلیاته و روتیفر به طور غالب موجود باشد که تصاویر به دست آمده این امر را تأیید می کند [۳۳].

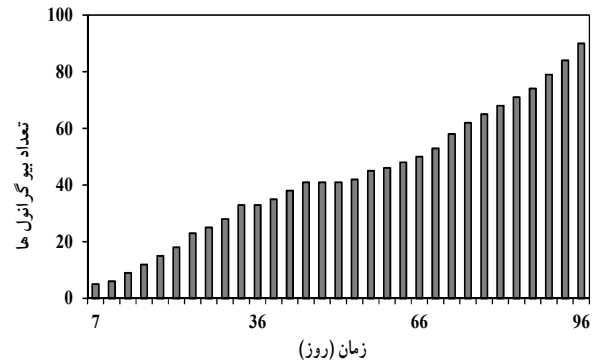
۳-۶- بررسی نقش مکانیسم های حذف MTBE

در فرایند تصفیه بیولوژیکی، مواد آلی طی سه مکانیسم جذب، عریان سازی یا تجزیه بیولوژیکی حذف می شوند [۳۱]. در این تحقیق این سه مکانیسم به منظور بررسی سهم هر یک در تجزیه MTBE مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۱۱ راندمان حذف COD در مدت زمان های مختلف و همچنین در دمای ۴، ۲۲ و ۴۵ درجه سلسیوس تحت تأثیر پدیده عریان سازی در مدت زمان های ۴ تا ۲۴۰ ساعت در COD معادل ۵۰۰ میلی گرم در لیتر راندمان حذف به ترتیب در سه دمای مذکور ۹/۱ تا ۲۵/۲ و ۳۶/۳۹ تا ۹۳ و ۵۸ تا ۹۸/۸ درصد به دست آمد که می توان به این نتیجه رسید که افزایش دما در حذف MTBE مؤثر بوده و با افزایش دما راندمان حذف افزایش می یابد. اما لازم به ذکر است که با در نظر گرفتن توجیحات اقتصادی تأمین دمای ۲۲ درجه سلسیوس نسبت به دو دمای دیگر راحت تر بوده و با توجه به سیکل ۴ ساعته، همان طور که در نمودار ملاحظه می شود، راندمان حذف از طریق هوادهی ۲۸ درصد بود. سیاحت زاده و همکاران در جذب سطحی هیدروکربن های نفتی به نتایج مشابهی دست یافتند و دمای ۲۳ درجه سلسیوس را به عنوان دمای بهینه در نظر گرفتند [۴۲].



شکل ۱۱- درصد حذف MTBE توسط عریان سازی

نتایج حاصل از جذب سطحی در رابطه با حذف MTBE در لجن اداپته شده با غلظت های ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم در لیتر ۰/۶۵، ۰/۷۴ و ۰/۸۳ درصد به دست آمد (شکل ۱۲). این مطلب بیانگر نقش ناچیز جذب (۱/۵ درصد) به خصوص با توجه به زمان ماند ۳ ساعته سیستم در حذف آلاینده است. در تحقیق سیاحت زاده و



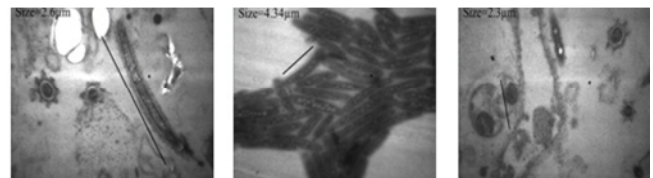
شکل ۹- روند رو به رشد بیوگرانول ها در سیستم طی دوره

بهره برداری به روش Barplot

همان طور که در شکل های ۸ و ۹ ملاحظه می شود، نتایج بیانگر بیشترین میزان گرانول های تشکیل شده در ۵۰ سی سی نمونه در روزهای ۵۰ و ۹۵ است که به طور میانگین ۱۵ گرانول با قطر بالای ۱/۵ میلی متر در روز ۵۰ ام و ۴۳ گرانول با قطر بالای ۱/۵ میلی متر در روز ۹۵ ام در ۵۰ سی سی نمونه وجود داشت. در کل تعداد گرانول ها با گذشت زمان افزایش یافت.

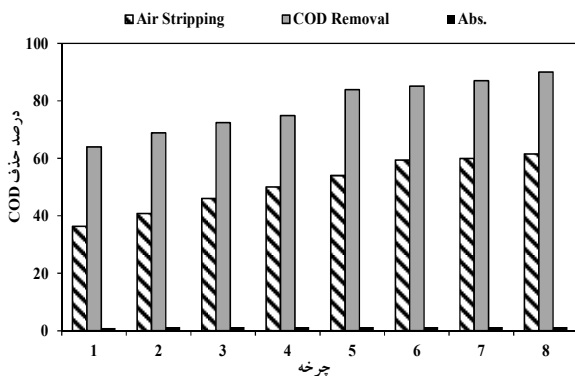
۳-۵- تعیین مورفولوژی بیوگرانول ها

به منظور تعیین مورفولوژی گرانول های هوازی تولید شده در سیستم SBAR از تصاویر تهیه شده توسط TEM استفاده شد (شکل ۱۰).

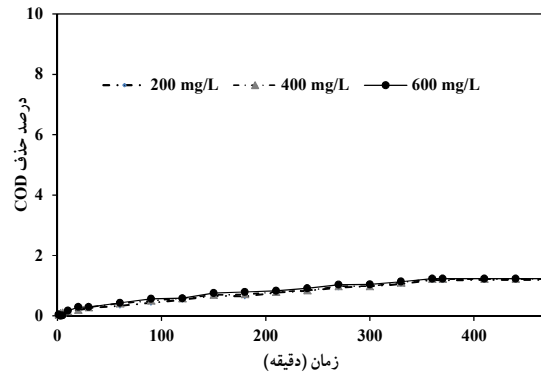


شکل ۱۰- تصاویر TEM به دست آمده از بیوگرانول ها

نمونه مورد نظر در دوره افزایش بار آلی، COD معادل ۵۰۰ میلی متر تهیه شد. بنابر تصاویر به دست آمده، توده های بیولوژیکی در انواع ثابت و متحرک (سیلیاته های شناور، چسبیده و متحرک) و همچنین انواع باکتری های رشته ای و لخته ای در نمونه های به دست آمده قابل تشخیص است. در داخل لخته ها انواع باکتری های رشته ای به عنوان اسکلت و باکتری های لخته ای به طور غالب قابل مشاهده بود. در مایع مخلوط محاط کننده لخته ها انواع پروتوزوئاها، سیلیاته های شناور، تخم کرم، باکتری های کوکسی، فلاژل ها، روتیفرها و در نهایت جلبک ها به صورت ذرات پراکنده مشاهده شد. به دلیل اینکه طراحی عملکرد سیستم SBAR به صورت ناپیوسته است، بنابراین انتظار می رود از لحاظ میکروبیولوژی گونه های



شکل ۱۳- نقش مکانیسم‌های هوادهی، جذب سطحی و تجزیه بیولوژیکی بر راندمان حذف



شکل ۱۲- درصد حذف MTBE توسط جذب سطحی

در میلی‌لیتر، حذف بیش از ۹۰ درصد COD اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر طی مدت ۴ ساعت به دست آمد. طبق نتایج حاصل از TEM گونه‌های سیلیاته و روتیفر، جمعیت غالب در گرانول‌ها را که در تولید گرانول‌هایی منسجم مؤثر هستند، تشکیل می‌دادند. لذا نتایج تحقیق، روش SBAR می‌تواند سیستم مناسبی در حذف ترکیب MTBE باشد.

۵- قدردانی

از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و معاونت محترم پژوهشی دانشگاه قدردانی می‌شود.

همکاران بر روی جذب آلاینده‌های محلول نفتی بر روی کربن فعال، جذب سطحی نزدیک به ۹۵ درصد در مدت زمان ۳۰ دقیقه گزارش شده است [۴۲]. در شکل ۱۳ سه فرایند هوادهی، جذب سطحی و تجزیه بیولوژیکی با هم مقایسه شده و نتایج حاکی از نقش اصلی تجزیه بیولوژیکی در حذف MTBE بوده است.

۴- نتیجه‌گیری

تشکیل سریع گرانول‌هایی با رنگ قهوه‌ای بعد از یک هفته بهره‌برداری از ویژگی‌های خاص سیستم SBAR است. با رشد تدریجی اندازه گرانول‌ها تا محدوده ۲ تا ۶ میلی‌متر، متوسط سرعت سقوط و دانسیته به ترتیب ۰/۶۵ سانتی‌متر بر ثانیه و ۰/۰۵۵ گرم

۶- مراجع

1. Aivalioti, M., Despina, P., Panagiotis, P., and Evangelos, G. (2012). "Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite." *J. Hazardous Material*, 207-208, 136-146.
2. Adave, S.S., Lee, D-J., and Lai, J-Y. (2009). "Treating chemical industries influent using aerobic granular sludge: Recent Development." *J. the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, 333-336.
3. Beun, J.J., Hendriks, A., van Loosdrecht, M.C.M., Morgenroth, E., Wilderer, P.A., and Heijnen, J.J. (1999). "Aerobic granulation in a sequencing batch reactor." *J. Water Research*, 33 (10), 2283-2290.
4. Baus, C., Sona, M., and Brauch, H.J. (2007). "Ozonation and combined ozone/H₂O₂, UV/ozone and UV/H₂O₂ for treatment of fuel oxygenates MTBE, ETBE, TAME, and DIPE from water — a comparison of removal efficiencies." *J. Water Sci. Technol.*, 55, 307-311.
5. Gogate, P.R., and Pandit, A.B. (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods." *J. Adv. Environ. Re.*, 8, 553-597.
6. Mehrjouei, M., Siegfried, M., and Detlev, M. (2014). "Catalytic and photocatalytic ozonation of tert-butyl alcohol in water by means of falling film reactor: Kinetic and cost-effectiveness study." *J. Chemical Engineering*, 33(14), 521-528.

7. Nien Wua, T., Ting-Chung, P., and Lung-Chuan, C. (2012). "Electrophotocatalysis of aqueous methyl tert-butyl ether on a titanium dioxide coated electrode." *J. Electrochimica Acta*, 86, 170-176.
8. Safari, M., Manouchehr, N., and Mitra, D. (2013). "Photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by Fe-TiO₂ nanoparticles." *J. Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1697-1702.
9. Mohebbali, S. (2013). "Degradation of methyl t-butyl ether (MTBE) by photochemical process in nanocrystalline TiO₂ slurry: Mechanism, by-products and carbonate ion effect." *J. Environmental Chemical Engineering*, 1, 1070-1078.
10. Hutson, A., Saebom, Ko. Sc., and Huling, G. (2012). "Persulfate oxidation regeneration of granular activated carbon: Reversible impacts on sorption behavior." *J. Chemosphere*, 89, 1218-1223.
11. Deng, D., Libin, P., Mengyun, G., and Yuan, K. (2014). "Impact of activation methods on persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether." *J. Hazardous Materials*, 264, 521-528.
12. Irina, L., and Amit Bhatnagar, M. S. (2014). "Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water." *J. the Total Environment*, 476-477, 415-433.
13. Zadaka-Amir, D., Ahmed, N., Shlomo, N., and Yael, G.M. (2012). "Removal of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) from water by polymer-zeolite composites." *J. Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 216-222.
14. Zaki, S., Seddigi, A.B., Shahid, P., Ansari, S. A., Ahmed, E. Y., Danish, N. H., and Yarkandi, S.A. (2014). "Preparation and characterization of Pd doped ceria-ZnO nanocomposite catalyst for methyl tert-butyl ether (MTBE) photodegradation." *J. Hazardous Materials*, 264, 71-78.
15. Redding Adam, M., and Fred, S.C. (2014). "The role of mesopores in MTBE removal with granular activated carbon." *J. Water Research*, 255, 511-515.
16. Hwang, S., Scott, G., and Huling, S. (2010). "Fenton-like degradation of MTBE: Effects of iron counter anion and radical scavengers." *J. Chemosphere*, 78, 563-568.
17. Babuponnsami, A., and Muthukumar, K. (2014). "A review on fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment." *J. Environmental Chemical Engineering*, 2, 557- 572.
18. Li, W., Yong, W., and Angelidaki, I. (2014). "Effect of pH and H₂O₂ dosage on catechol oxidation in nano-Fe₃O₄ catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species." *J. Chemical Engineering*, 244, 1-8.
19. Olmos, R., Gonzalez, U., Roland, H., Toufar, F.D., and Kopinke, A.G. (2009). "Fe-Zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H₂O₂." *J. Environmental*, 89, 356-364.
20. Keller, A.A. (2000). "Cost and performance evaluation of treatment technologies for MTBE-contaminated water." *J. Chemical Engineering*, 17(4), 245-259.
21. Qiang, K., Jian, Z., HuuHao, N., Shouqing, N., Rongshu, F., and Wenshan, G. (2013). "Nitrous oxide emission in an aerobic granulation sequencing batch airlift reactor at ambient temperatures." *J. Biodeterioration and Biodegradation*, 3, 1-6.
22. Torregrossa, M., and Bella Gaetano, D. (2013). "Simultaneous nitrogen and organic carbon removal in aerobic granular sludge reactors operated with high dissolved oxygen concentration." *J. Bioresource Technology*, 142, 706-713.
23. Thanh, B.X. (2005). "Aerobic granulation coupled membran bioreactor." MSc Thesis, Ho Chi Minh City University of Technology, Thailand.
24. Taheri, E., Khiadani, M., Amin, H., Nikaeen, M., and Hassanzadeh, C.A. (2012). "Treatment of saline wastewater by a sequencing batch reactor with emphasis on aerobic granule formation." *J. Bioresource Technology*, 111, 21-26.

25. Sirros Rezaei, L., and Ayati, B. (2012). "Cultivation of aerobic granules in a novel configuration of sequencing batch airlift reactor." *J. Environmental Technology*, 33(20), 2273- 2280.
26. Moussavi, G., Barikbin, B., and Mahmoudi, M. (2010). "The removal of high concentration of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR." *J. Chemical Engineering*, 158 (3), 498-504.
27. Bao, R., Shuili, Y., Wenxin, Sh., Xuedong, Z., and Yulan, W. (2009). "Aerobic granules formation and nutrients removal characteristics in sequencing batch airlift reactor (SBR) at low temperature." *J. Hazardous Material*, 168 (2-3), 1334-1340.
28. Li, N., Ly, Z., Zhang, T., and Wang, X. (2010). "Granulation of filamentous microorganisms in a sequencing batch reactor with saline wastewater." *J. Environmental Sciences*, 22 (1), 62-67.
29. Wang, S.G., Liu, X.W., Zhang, H.Y., Gong, W.X., Sun, X.F., and Gao, B.Y. (2007). "Aerobic granulation for 2, 4- dichlorophenol biodegradation in a sequencing batch reactor." *J. Chemosphere*, 69 (5), 769-775.
30. Eduardo, I., María, E., Suárez, O., Ángeles, V.R., Nicolás, M., Julio, P., and Julián, C. (2012). "Long term operation of a granular sequencing batch reactor at pilot scale treating a low-strength wastewater." *J. Chemical Engineering*, 198-199, 163-170.
31. Ghadri, F., Ayati, B., and Ganjidoust, H. (2011). "Role of MBBR and SBR in biological degradation of formaldehyde wastewater." *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 8(4), 295-306.
32. ShahMansouri, A., Khodadadi Darban, A., and Ganjidoust, H. (2006). "Removal of methyl tertiary butyl ether from water using chemical oxidation with Fenton reaction." *The First Conference of Environmental Engineering*, Tehran. (In Persian)
33. Muda, K., Aris, A., Salim, M.R., Ibrahim, Z., Yahya, A., van Loosdrecht, M.C.M., Ahmad, A., and Nawahwi, M.Z. (2010). "Development of granular sludge for textile wastewater treatment." *J. Water Research*, 44 (15), 4341-4350.
34. APHA., AWWA., WEF. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22nd Ed., USA.
35. Xia, S., Li, J., Wang, R., Li, J., and Zhang, Z. (2010). "Tracking composition and dynamics of nitrification and denitrification microbial community in a biofilm reactor by PCR-DGGE and combining FISH with flow cytometry." *J. Biochemical Engineering*, 49 (3), 370-378.
36. Baloch, M.I., Akunna, J.C., Kierans, M., and Collier, P.J. (2008). "Structural analysis of anaerobic granules in a phase separated reactor by electron microscopy." *J. Bioresource Technology*, 99 (5), 922-929.
37. Smolders, G.J.F., Klop, J., van Loosdrecht, M.C.M., and Heijnen, J.J. (1995). "A metabolic model of the biological phosphorus removal process. I. Effect of the sludge retention time." *J. Biotechnol. Bioeng.*, 48, 222-233.
38. Kariminik, A., Amini, J., and Saeidi, K. (2013). "Biodegradation of methyl tert-butyl ether by isolated bacteria from contaminated soils to gasoline." *J. Applied and Basic Sciences*, 5 (12), 1566-1569.
39. Najafi, S. A. (2014). "Removal of petroleum contaminant using microorganisms." *J. Scientific Exploration and Production of Oil and Gas*, 110, 27-31. (In Persian).
40. Yue Ma, D., Hua Wang, X., Song, C., Guang Wang, S., Hong Fan, M., and Ming Li, X. (2011). "Aerobic granulation for methylene blue biodegradation in a sequencing batch reactor." *J. Desalination*, 276, 233-238.
41. Fernandez, I., Eugenia Suárez, M., Julio Pérez, O., and Carrera, J. (2013). "Aerobic biodegradation of a mixture of monosubstituted phenols in a sequencing batch reactor." *J. Hazardous Materials*, 260, 563-568.
42. Sayyazadeh, A.H., Ganjidoust, H., and Ayati, B. (2012). "Optimization of activated carbon production from almond shell for adsorption of soluble oil contaminants." *J. of Water and Wastewater*, Vol. 25, No. 5, (93), 108- 116. (In Persian)