

تصفیه فاضلاب حاوی آنیلین با استفاده از راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک

محمد دلنواز^۱ بیتا آیتی^۲ حسین گنجی دوست^۳

(دریافت ۸۶/۶/۱۸ پذیرش ۸۷/۶/۲۰)

چکیده

در این تحقیق کارایی راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک یا MBBR در تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی آنیلین که در پساب صنایع شیمیایی، کارخانه‌های رنگ، لاستیک، تولید دارو، پلاستیک‌سازی و آفت‌کش‌ها یافت می‌شود، بررسی شده است. در MBBR ایده اصلی بر تطابق بهترین ابزار و قابلیت‌های فرایند لجن فعال و فرایندهای بیوفیلتر و به‌کار گرفتن آنها به موازات هم و کنار نهادن معایب هر یک از آنها می‌باشد. در این تحقیق از راکتوری به حجم تقریبی ۵ لیتر برای تصفیه آنیلین استفاده شد. برای بستر رشد میکروارگانیسم‌ها از سنگدانه‌های سبک لیکا با درصد پرشدگی ۵۰ و ۳۰ به عنوان محیط رشد بیوفیلیم در راکتور استفاده گردید. میزان تصفیه‌پذیری این ترکیب در زمان ماند های ۸، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت و CODهای مختلف تعیین شد و بالاترین راندمان حذف در COD برابر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به میزان ۹۱ درصد، در زمان ماند ۷۲ ساعت و با میزان پرشدگی ۵۰ درصد به دست آمد. نتایج آزمایش طیف سنجی NMR نیز توانایی تجزیه بیولوژیکی راکتور را تأیید کرد. در ادامه، راندمان راکتور با کاهش حجم آکنه‌ها به ۳۰ درصد و نحوه عملکرد سیستم در شرایط باردهی پیوسته بررسی شد. راندمان حذف شوک آلی وارده، کارایی بالای سیستم در این شرایط را اثبات کرد. نتایج سینتیک واکنش‌های بیولوژیکی نیز نشان از تبعیت راکتور از مدل مرتبه دوم گراو و مدل اصلاح شده استور-کینکانن داشت.

واژه‌های کلیدی: لیکا، آنیلین، بیوفیلیم، شوک آلی، طیف سنجی NMR، مدل بیولوژیکی.

Treatment of Wastewater Containing Aniline Using a Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)

Mohammad Delnavaz¹

Bitā Ayati²

Hossein Ganjidoust³

(Received Sep. 8, 2007 Accepted Sep. 10, 2008)

Abstract

In this research, the capability of the moving bed biofilm reactor (MBBR) for the treatment of aniline wastewater has been investigated. This compound is found in effluents from chemical, dye, pigment, herbicide, pharmaceutical, plastic, and paint industries. The moving bed biofilm reactor was developed to adopt the best features of the activated sludge process as well as those of the biofilter processes. In this study, a cylindrical moving bed biofilm reactor with an approximate capacity of 5 liters was used. The effects of LECA (Light Expanded Clay Aggregate) filling ratio and retention times (RT) of 8, 24, 48, and 72 hr were investigated on removal efficiency for different influent COD values. The best removal efficiency of 91% was obtained for a COD level of 2000 mg/L after 72 hour. Other experiments were conducted to evaluate the removal efficiency of the reactor under a decreased carrier volume of 30% and under continuous loading. NMR test results confirmed the capability of the reactor in the biodegradation of aniline. The capability of the reactor was also evaluated by feeding an organic shock that resulted in satisfactory performance of MBBR. The results showed that Grau and Stover-Kincannon were the best models to describe the biological kinetic data in this study.

Keywords: LECA, Aniline, Biofilm, Organic Shock, NMR, Biological Model.

1. M.Sc. Student of Civil Eng. Dept., Tarbiat Modares University, Tehran

2. Assist. Prof. of Civil Eng. Dept., Tarbiat Modares University, Tehran,
(Corresponding Author) (+98 21) 82883328 ayati_bi@modares. ac.ir

3. Prof. of Civil Eng. Dept., Tarbiat Modares University, Tehran

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲- استادیار بخش مهندسی عمران، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مسئول)
ayati_bi@modares. ac.ir (۰۲۱) ۸۲۸۸۳۳۲۸

۳- استاد بخش مهندسی عمران، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

برخلاف اکثر راکتورهای بیوفیلمی، MBBR از تمام حجم تانک برای رشد بیومس استفاده می‌نماید و می‌تواند هوازای بی‌هوازی و یا آنوکسیک باشد [۷]. در فرایند هوازای، حرکت آکنه‌های بیوفیلیم به واسطه تلاطم ناشی از جریان هوا توسط سیستم هوادهی با حبابهای درشت به دست می‌آید. در حالی که در سیستم‌های غیر هوازای یا آنوکسیک، از یک همزن با پره چرخان برای حرکت آکنه‌ها استفاده می‌شود.

از امتیازات راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک، امکان تغییر ظرفیت پذیرش بار آلی به سیستم با تغییر کسر پر شده^۵ راکتور (حجم آکنه‌ها در راکتور خالی)، به وسیله آکنه‌های بیوفیلیم است. برای اینکه آکنه‌ها به راحتی در محیط راکتور حرکت کنند، پیشنهاد شده است تا درصد پرشدگی کمتر از ۷۰ باشد [۷]. بیوفیلیم ایدئال در فرایند بستر متحرک نازک بوده و به طور یکنواخت در سطح حامل توزیع شده است. برای دستیابی به این مهم، آشفتگی^۶ در راکتور هم از نظر انتقال سوبسترا^۷ به بیوفیلیم و هم برای حفظ ضخامت کم بیوفیلیم با ایجاد نیروی برشی وارد بر آن، از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است.

در طول دهه گذشته این سیستم برای تصفیه فاضلاب شهری و پساب بسیاری از صنایع مانند نیشکر، کاغذ، لبنی، پالایشگاه‌ها، کشتارگاه‌ها و تجهیزات چاپ به طور موفقیت آمیزی به کار رفته است [۶].

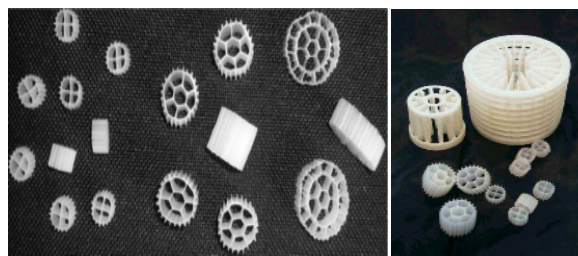
در تحقیقی که در سال ۲۰۰۲ انجام شد، استفاده از راکتور MBBR برای تصفیه هوازای توسط میکروارگانیسم‌های گرمادوست^۸، در پساب فرایند تهیه خمیر کاغذ، موجب شد تا راندمان حذف ۸۵ تا ۹۵ درصد برای COD محلول به دست آید [۸]. به کارگیری سیستم MBBR برای تصفیه فاضلاب صنایع چاپ، در مقیاس پایلوت آزمایشگاهی و در زمان ماند هیدرولیکی ۴ تا ۵ ساعت، موجب حذف ۶۵ تا ۷۵ درصد COD و همچنین حذف ۸۵ تا ۹۵ درصد BOD شده است [۹]. برای تصفیه فاضلاب صنایع لبنی، راندمان ۸۰ درصد در پایلوت‌های آزمایشگاهی و راندمان کمتری بین ۵۰ تا ۷۰ درصد برای فاضلاب فراوری و بسته‌بندی گوشت گزارش شده است [۱۰ و ۱۱]. برای تصفیه فاضلاب خروجی از کشتارگاه نیز در مقیاس صنعتی، راندمان ۹۰ درصد و در مورد دیگر حدود ۶۰ درصد حاصل شده است [۱۲].

در مطالعات کتابخانه‌ای صورت گرفته، اطلاعاتی در ارتباط با تصفیه فاضلاب حاوی آنیلین با استفاده از راکتور بیوفیلمی با بستر

کشور ایران به دلیل در اختیار داشتن منابع عظیم نفتی دارای مجتمع‌های متعدد پتروشیمی و صنایع وابسته به آن است. یکی از مهم‌ترین مسائل در مورد این صنایع، فاضلاب تولیدی آنها است. به نحوی که تخلیه آنها بدون در نظر گرفتن شرایط استاندارد زیست‌محیطی، اثرات مخرب محیطی در پی دارد. استفاده از راکتورهای جدید برای تصفیه پساب با راندمان مناسب و هزینه بهره‌برداری پایین، زمینه مناسبی را برای رسیدن به این هدف ایجاد کرده است.

ترکیبات حلقوی آمینی در صنایع پتروشیمی، رنگ‌سازی، تولید آفت‌کش، داروسازی و لاستیک‌سازی کاربرد دارند. در این تحقیق، تصفیه آنیلین که یکی از مهم‌ترین ترکیبات این گروه است، مورد بررسی قرار می‌گیرد. آنیلین ترکیبی سمی است که به عنوان ماده خام یا واسطه در صنایعی مانند تولید پلاستیک، رنگ، آفت‌کش و تولیدات دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱، ۲ و ۳]. این ماده به میزان ۳/۵ درصد در آب حل شده و این قابلیت حل شدن در آب، احتمال حضور آلودگی آن را در آب افزایش می‌دهد [۴].

راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک^۱ که در این تحقیق استفاده شده است از سیستم‌های نوینی است که با استفاده از روشهای بیولوژیکی فاضلاب را تصفیه می‌نماید. این راکتور در اواخر دهه ۱۹۸۰ و اوایل دهه ۱۹۹۰ در کشور نروژ گسترش یافت و در اروپا و آمریکا به ثبت رسید^۲ و به تدریج در سطح اروپا عمومیت پیدا کرد [۵، ۶ و ۷]. در طراحی فرایند MBBR، ایده اصلی بر تطابق بهترین ابزار و قابلیت‌های فرایند لجن فعال و همچنین فرایندهای بیوفیلتر و به کار گرفتن آنها به موازات هم و کنار نهادن معایب هر یک از آنها بوده است. در MBBR از اجزای آکنه^۳ که دارای سطح مؤثر بالایی می‌باشند، به عنوان بیوفیلیم برای محیط رشد میکروارگانیسم‌ها و یک تانک برای رشد بیومس استفاده می‌شود. نوع متداول آکنه‌های مورد استفاده در فرایند MBBR در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- آکنه‌های موسوم به کالدنس^۴ مورد استفاده در راکتورهای MBBR

⁵ Filling Fraction or Filling Ratio

⁶ Turbulence

⁷ Substrate

⁸ Thermophilic

¹ Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)

² European Patent No. 575,314, US Patent No. 5,458,779

³ Carrier

⁴ Kaldnes

و آب فوق بحرانی^۴ اشاره کرد [۱۵-۱۸].

۲- مواد و روشها

۲-۱- روش کار

در این تحقیق از راکتوری به حجم مؤثر ۵ لیتر برای تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی آنیلین استفاده شد. انتخاب قطر و ارتفاع پایلوت ساخته شده با توجه به محدودیتهایی مانند قرار گرفتن مخزن اصلی در زیر هود آزمایشگاه، فراهم کردن شرایط هوادهی برای پایلوت به منظور اختلاط و ایجاد شرایط هوازی صورت گرفت. خلاصه‌ای از مشخصات بیوراکتور در جدول ۱ و طرح شماتیک و اصلی آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

مطالعات انجام گرفته توسط اودگارد^۵ در سال ۲۰۰۰ نشان داده است که عامل تعیین کننده در انتخاب آکنه، سطح ویژه آن است که بیوفیلم امکان رشد بر روی آن را خواهد داشت و نه شکل آکنه. به عبارت روشن تر هر چه سطح ویژه رشد بیوفیلم بیشتر باشد، راندمان حذف نیز افزایش خواهد یافت [۱۹]. در این تحقیق برای فراهم کردن محیط رشد بیوفیلم با توجه به ملاحظات اقتصادی، در دسترس بودن و دارا بودن سطح مخصوص بالا، از سنگ‌دانه‌های

متحرک ملاحظه نشد. اما تحقیقات سایر محققان نشان می‌دهد که از روشهای بیولوژیکی و شیمیایی برای تصفیه آنیلین استفاده شده است. در تحقیقی، از باکتری‌های رشته‌ای^۱ برای تجزیه بیولوژیکی پنتیل آمین و آنیلین استفاده شده و شرایط بهینه برای این فرایند به دست آمده است. نتایج نشان دادند که این باکتری‌های رشته‌ای که دارای گونه‌های سودوموناس^۲ هستند، قادر به تجزیه پنتیل آمین و آنیلین بوده‌اند. در بهترین شرایط برای تجزیه مخلوط آنیلین و پنتیل آمین در شرایطی که غلظت آلاینده‌ها به ترتیب ۲۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده، در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد در راکتور، pH برابر ۷، زمان ماند ۲۴ ساعت و بیشترین غلظت اکسیژن محلول به میزان ۶ mgO₂/L، میزان حذف آنیلین ۸۹ درصد و برای پنتیل آمین ۹۳ درصد به دست آمد [۱۳].

در تحقیقی دیگر برای تصفیه فاضلاب حاوی آنیلین، از یک واحد تصفیه لجن فعال هوازی با زمان ماند ۱۳ ساعت و سن لجن برابر ۱۲ روز در محدوده دمایی ۳۰ تا ۳۲ درجه سانتی‌گراد استفاده شد و راندمان حذف بیش از ۹۵ درصد برای غلظت تغذیه شده آنیلین به اندازه ۳۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد [۱۴].

از فرایندهای دیگری که برای تصفیه آنیلین استفاده شده است می‌توان به استفاده از غشاهای آبی امولسیون^۳، روش الکتروفتون

⁴ Supercritical Water

⁵ Odegaard

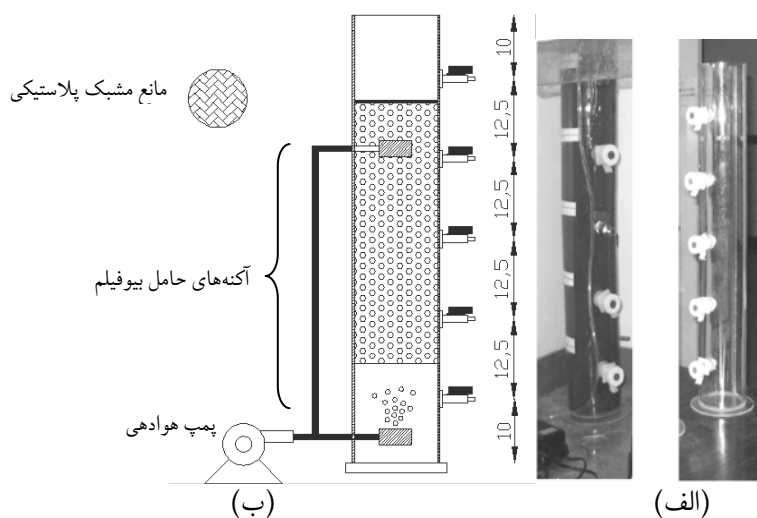
¹ Strain Bacteria

² Pseudomonas

³ Emulsion Liquid Membranes

جدول ۱- مشخصات راکتورهای مورد استفاده در تحقیق

جنس راکتور	ضخامت دیواره (میلی‌متر)	قطر داخلی (سانتی‌متر)	ارتفاع (سانتی‌متر)	حجم مؤثر (لیتر)
پلکسی گلاس	۴	۱۰	۷۰	۵



شکل ۲- الف) نمایی از راکتور راه اندازی شده، ب) طرح شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق

لیکا^۱ استفاده گردید (شکل ۳). لیکا دانه رس سبک و منبسط شده می باشد که از انبساط خاک رس در کوره های گردان با حرارتی در حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به دست می آید. از لحاظ شیمیایی این سبک دانه حاوی ۶۶ درصد ترکیب SiO_2 ، ۱۷ درصد ترکیب Al_2O_3 ، ۷ درصد ترکیب Fe_2O_3 ، ۲/۵ درصد ترکیب CaO و ترکیبات منیزیم، تیتانیم، سدیم و پتاسیم است. مجموعه ای از ویژگی های قابل توجه مانند سطح ویژه بالا، وزن کم، هدایت حرارتی پایین، مقاومت در برابر آتش، دوام و پایداری شیمیایی سبب تولید انبوه و گسترش کاربرد آن در صنعت ساختمان، طرح های عمرانی، کشاورزی، محیط زیست و راه سازی شده است. همچنین دوام و پایداری قابل توجه در برابر مواد شیمیایی و pH نزدیک به ۷، باعث کاربرد این سنگ دانه های مصنوعی در فیلترهای چکنده و واحدهای فیلتراسیون شده است [۲۰]. چگالی دانه ای سبک دانه های مورد استفاده در این تحقیق بر اساس ASTM C29 در حدود 0.55 gr/cm^3 به دست آمده است [۲۱].



شکل ۳- سنگ دانه های مصنوعی لیکا مورد استفاده به عنوان آکنه

به منظور تأمین اکسیژن مورد نیاز برای واکنش های بیولوژیکی و اختلاط آکنه های موجود در سراسر راکتور از سه پمپ هوا در راکتور استفاده گردید. هوادهی از دو ارتفاع صورت گرفت که دو سنگ هوا، یکی در تراز تحتانی راکتور و سنگ هوای دیگر در ارتفاع ۳۵ سانتی متری از کف راکتور قرار داده شد تا علاوه بر یکنواختی در هوادهی، اختلاط کامل آکنه ها در کل سیستم نیز تأمین گردد.

برای راه اندازی بیوراکتور حدود ۱۵ لیتر لجن جریان برگشتی حوض لجن فعال تصفیه خانه فاضلاب شهری اکباتان تهیه و در آزمایشگاه به لجن، فرصت ته نشینی داده شد. بعد از ته نشینی لجن، آب روی آن تخلیه شد و ۱/۳ حجم راکتور توسط لجن غلیظ پر گردید و باقی مانده فضای خالی راکتور با محلول گلوکز با COD معادل ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به حجم ۵ لیتر رسانده شد.

با توجه به خصوصیت تجزیه پذیری سخت آنیلین، مرحله سازگاری میکروارگانیسم ها از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا در صورت خو گرفتن مناسب میکروارگانیسم ها با محیط است که اکسیداسیون بیولوژیکی روی می دهد [۲۲ و ۲۳]. در مرحله اول سازگاری، گلوکز با COD معادل ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به سیستم تزریق شد. راندمان حذف گلوکز در این مرحله در حدود ۸۵ درصد در زمان ماند ۲۴ ساعت به دست آمد. این مطلب، بیانگر کارایی سیستم برای حذف این ترکیب ساده تجزیه پذیر است. در مرحله دوم میزان خوراک دهی به صورت پله ای افزایش یافت به نحوی که از COD معادل ۱۰۰ میلی گرم در لیتر مقدار ۹۰ میلی گرم در لیتر مربوط به گلوکز و ۱۰ میلی گرم بر لیتر آن مربوط به آنیلین بود. با ادامه این روند، خوراک دهی به صورت $40+60$ ، $30+70$ ، $20+80$ و $50+50$ و در نهایت آنیلین خالص به سیستم وارد و راندمان حذف در زمان ماندهای ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت اندازه گیری شد. روند کاهش میزان COD و افزایش راندمان حذف در باردهی های مختلف در زمان ماندهای مختلف نشان از تطبیق میکروارگانیسم ها برای حذف این ترکیب می داد.

پس از سازگاری میکروارگانیسم ها با فاضلاب حاوی آنیلین، آکنه ها به اندازه ۵۰ درصد حجم راکتور به سیستم افزوده شدند. از آنجا که چگالی آکنه ها از آب کمتر بود طبیعتاً آکنه های افزوده شده به فاضلاب به سمت بالا حرکت کرده و نزدیک به سطح آب شناور می شدند. برای کنترل موقعیت استقرار آکنه ها در سیستم، یک صفحه مشبک در عمق نزدیک به ۱۰ سانتی متری از سطح فاضلاب موجود در راکتور تعبیه گردید تا از حرکت آکنه ها به طرف بالا جلوگیری نماید. طراحی راکتور به صورتی انجام شد که یکی از شیرهای نمونه گیری در محدوده خالی از آکنه در فاصله ۵ سانتی متری از سطح فاضلاب در راکتور، قرار گرفت تا امکان نمونه گیری از این بخش فراهم گردد.

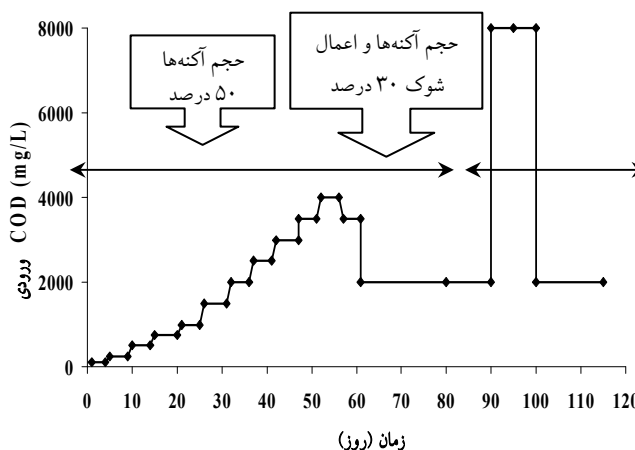
پس از افزودن آکنه ها، نرخ بار ورودی به سیستم به تدریج افزایش یافت و به میکروارگانیسم ها فرصت رشد و تشکیل بیوفیلم روی آکنه ها داده شد. با اضافه کردن آنیلین به راکتور در COD های کم تا مقدار ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر به تدریج لایه های بیولوژیکی بر روی سطح آکنه ها تشکیل یافت.

از این مرحله به بعد مقدار COD معادل آنیلین از غلظت معادل ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر تا غلظت ۴۰۰۰ میلی گرم بر لیتر افزایش یافت. آزمایش ها در درصد پرشدگی ۳۰ درصد برای بالاترین راندمان حذف تکرار شد و راندمان سیستم در شرایط باردهی به صورت پیوسته و پس از اعمال شوک آلی بررسی گردید. در انتها نقش میکروارگانیسم های معلق در راندمان حذف، تعیین گشت. روند افزایش بار به سیستم در شکل ۴، نشان داده شده است.

¹ Light Expanded Clay Aggregate (LECA)

روش آمپول؛

- اسپکتروفتومتر: ساخت شرکت پرکین المر^۲ مدل Lambda EZ 150 دیجیتالی به منظور تعیین میزان جذب، COD، طیف جذبی آلاینده‌ها و میزان غلظت؛
- pH متر: ساخت شرکت متروم^۳ با الکتروود دیجیتالی؛
- DO متر: ساخت شرکت کرایسن^۴؛
- سانتریفوژ: ساخت شرکت سیگما^۵ به منظور جداسازی ذرات معلق و کلوئیدی از محلول؛
- میکروسکوپ نوری دو چشمی: ساخت شرکت زیس^۶ با بزرگ‌نمایی حداکثر ۱۰۰۰ برابر؛
- طیف سنج NMR ساخت شرکت بروکر^۷ مدل DRX500-Avance.



شکل ۴- روند افزایش بار برای راکتور حاوی آنیلین در درصد پرشدگی ۵۰ و ۳۰ درصد

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی بیوراکتور در مرحله سازگاری

در اولین باردهی ترکیبات آلاینده به راکتورها که ۱۰ درصد بار مربوط به آنیلین و ۹۰ درصد مربوط به گلوکز بود، راندمان حذف در زمان ماند ۲۴ ساعت، برابر ۸۲ درصد به دست آمد. در ادامه با افزایش سهم آنیلین به ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد، میزان راندمان حذف کاهش یافت و در زمان ماند ۷۲ ساعت به ۵۰ درصد رسید که علت اصلی کاهش را می‌توان به عدم تطابق کامل میکروارگانیسم‌ها برای تجزیه بیولوژیکی این ترکیب دانست. در ادامه با برابر کردن سهم آلاینده و گلوکز در باردهی به راکتور و ادامه این باردهی در طی چند دوره سرانجام میزان راندمان حذف توسط بیوراکتور به ۷۸ درصد رسید که بیانگر سازگار شدن میکروارگانیسم‌های لجن فاضلاب شهری با ترکیب حلقوی آمینی بود.

در آخرین مرحله سازگاری میکروارگانیسم‌ها، آکته‌ها با درصد پرشدگی ۵۰ به راکتور اضافه و محلول آنیلین در این مرحله بارگذاری آلی با COD معادل ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به راکتور تزریق شد. راندمان حذف ۸۲ درصد پس از ۷۲ ساعت بیانگر توانایی سیستم برای اضافه کردن میزان آلاینده بیشتر بود.

۳-۲- بررسی اثر زمان ماند های مختلف بر عملکرد راکتور

باردهی به سیستم از COD معادل ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر شروع شد و تا COD معادل ۴۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ادامه یافت (غلظت آنیلین معادل ۱۷۵ ppm تا ۱۴۰۰ ppm). نتایج حاصل از این

برای کنترل واکنش‌های بیولوژیکی در شرایط هوایی و فراهم کردن محیط مناسب برای میکروارگانیسم‌ها به منظور استفاده از خوراک ورودی، پارامترهای pH، مواد مغذی، اکسیژن محلول و ... مطابق الگوی زیر به طور مداوم در سیستم اندازه‌گیری شدند.

- pH در محدوده ۶/۵ تا ۷/۲ با استفاده از اسید (اسید فسفریک) و یا قلیا (هیدروکسید سدیم)؛
- میزان مواد مغذی برای تأمین نسبت ۱ : ۵ : ۱۰۰ = C : N : P؛
- اکسیژن محلول در محدوده ۰/۵ تا ۲ میلی‌گرم بر لیتر؛
- بررسی میکروسکوپی به طور دوره‌ای برای مطالعه وضعیت سیستم‌ها. این بررسی‌ها حضور باکتری‌های کوکسی منفرد و زنجیره‌ای و تعداد محدودی میکروارگانیسم میله‌ای را نشان داد.
- میزان COD فیلتر شده و راندمان حذف آن به طور روزانه: با توجه به وجود ذرات جامد به خصوص در قسمت پایینی راکتور و احتمال ایجاد خطا، COD_{soluble} محلول اندازه‌گیری می‌شد. به این ترتیب که نمونه در ابتدا از کاغذ واتمن شماره ۴۲ عبور کرده و نمونه فیلتر شده برای آنالیز COD استفاده می‌شد. لذا در بخش نتایج، منظور از COD در تمام موارد COD فیلتر شده است.
- درجه حرارت راکتور برای بررسی تغییرات دمایی در سیستم.

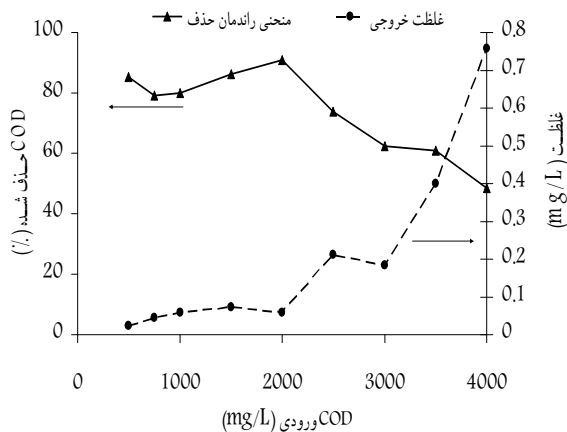
۲-۲- تجهیزات

تمامی آزمایش‌های انجام شده براساس کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب بوده است [۲۴]. تجهیزات و دستگاه‌های آزمایشگاهی مورد استفاده در طی مراحل آزمایش‌ها به شرح زیر می‌باشند.

- COD راکتور هک^۱ با ۱۶ جالوله‌ای برای اندازه‌گیری COD به

² Perkin Elmer
³ Metrohm
⁴ Crison
⁵ Sigma
⁶ Zeiss
⁷ Bruker

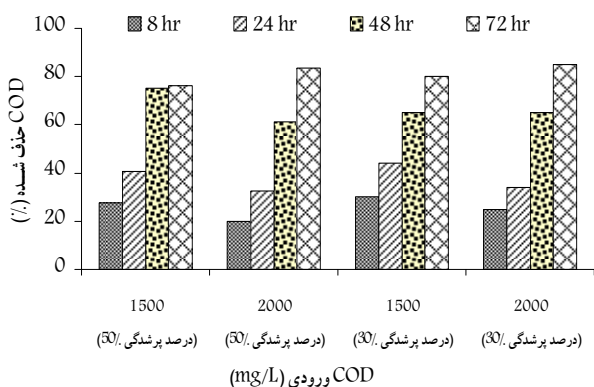
¹ Hach



شکل ۶- نمودار راندمان حذف COD حاصل از آنیلین و غلظت خروجی آن از راکتور در زمان ماند ۷۲ ساعت

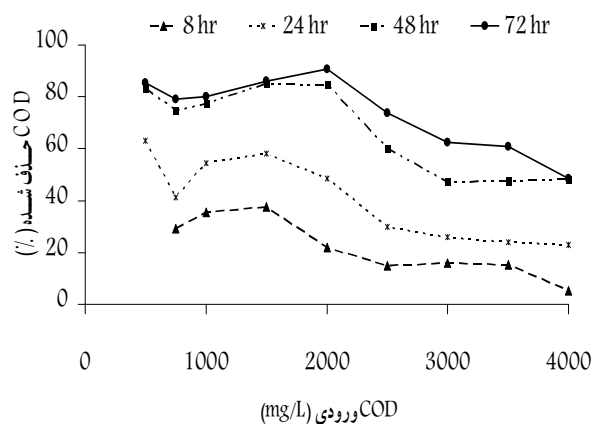
۳-۳- بررسی تأثیر درصدهای مختلف پرشدگی راکتور با آکنه

برای بررسی نقش آکنه‌ها در راندمان حذف، حجم آکنه‌های موجود در راکتور به ۳۰ درصد تقلیل داده شد و میزان باردهی که بالاترین راندمان حذف را داشت (COD برابر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) ملاک عمل قرار گرفت تا میزان راندمان حذف با درصد آکنه‌های جدید موجود در راکتور تعیین شود. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، در مقایسه عملکرد سیستم‌ها در درصد پرشدگی‌های ۵۰ و ۳۰ درصد، میزان راندمان حذف در COD معادل ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۸۳ و ۸۵ درصد به دست آمد. شرایط مشابه در COD معادل ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیز تکرار گردید و این افزایش در راندمان حذف از ۷۶ به ۸۳ درصد رسید که نتایج راندمان بالاتر را در درصد پرشدگی ۳۰ درصد نشان می‌دهد. علت اصلی افزایش راندمان حذف مربوط به تطابق بیشتر میکروارگانیسم‌ها با ترکیبات آلاینده نسبت به درصد پرشدگی ۵۰ درصد با توجه به گذشت زمان می‌باشد.



شکل ۷- راندمان حذف COD حاصل از آنیلین در زمان ماندهای مختلف با درصد پرشدگی ۳۰ و ۵۰ درصد

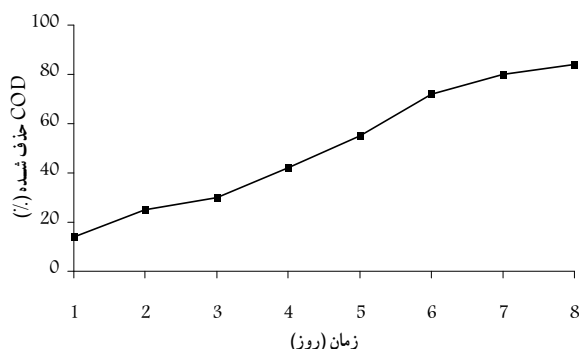
مرحله تحقیق، در شکل ۵ آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود بالاترین راندمان حذف به میزان ۹۱ درصد در COD معادل ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ماند ۷۲ ساعت حاصل شده است. در بارگذاری اولیه تا COD معادل ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف در زمان ماندهای ۸ و ۲۴ ساعت روند مناسبی دارد به نحوی که در COD معادل ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدت ۸ ساعت ۳۰ درصد و پس از ۲۴ ساعت ۴۱ درصد از آنیلین حذف شده است. در ادامه در COD معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف در زمان ماندهای ۸ و ۲۴ ساعت به ترتیب به اندازه ۳۵ و ۵۴ درصد حاصل شد و این مقادیر برای COD معادل ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به اندازه ۲ درصد برای زمان ماند ۸ ساعت افزایش و ۴ درصد برای زمان ماند ۲۴ ساعت کاهش داشته است.



شکل ۵- راندمان حذف COD حاصل از آنیلین در زمانهای ماند مختلف با پرشدگی ۵۰ درصد

همچنین ملاحظه می‌شود که در محدوده COD معادل ۵۰۰ تا ۲۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش قابل ملاحظه‌ای در راندمان حذف بین زمان ماند ۴۸ و ۷۲ ساعت وجود ندارد و بیشترین مقدار این اختلاف در COD معادل ۲۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به اندازه ۱۳ درصد است.

افزایش باردهی به سیستم در راکتور از COD معادل ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به بعد، نشان دهنده کاهش راندمان است. به نحوی که در COD معادل ۳۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پس از ۷۲ ساعت فقط ۶۰ درصد COD حاصل از آنیلین حذف شده و با ادامه بررسی تا ۱۲۰ ساعت تنها افزایشی معادل ۴ درصد حاصل شده است. مقایسه بین راندمان حذف COD حاصل از آنیلین و غلظت خروجی آنیلین در شکل ۶ ارائه شده است. ملاحظه می‌گردد که بین کاهش راندمان حذف COD و افزایش غلظت آنیلین خروجی روند منطقی وجود دارد.



شکل ۹- راندمان حذف COD حاصل از آنیلین پس از اعمال شوک بار آلی

۳-۶- بررسی اثر میکروارگانسیم‌های معلق راکتور

به منظور بررسی اثر میکروارگانسیم‌های معلق و چسبیده در حذف آنیلین، با تخلیه فاضلاب، میکروارگانسیم‌های معلق از راکتور خارج و راندمان حذف، توسط بیوفیلم متصل به آکنه‌ها بررسی شد. در این مرحله، راندمان حذف ۷۲ ساعته در راکتور حدود ۸۰ درصد به دست آمد. با توجه به راندمان حذف در شرایط پیش از تخلیه راکتور با بار آلی ورودی مشابه، ۸ درصد کاهش در راندمان حذف مشاهده شد که بیانگر نقش اصلی میکروارگانسیم‌های چسبیده در حذف آنیلین بود.

۳-۷- بررسی تجزیه بیولوژیکی ترکیبات با استفاده از آزمایش طیف‌سنجی NMR^۱

برای بررسی و اطمینان از نحوه عملکرد بیوراکتور در تجزیه بیولوژیکی آنیلین، اقدام به انجام طیف‌سنجی NMR بر روی نمونه‌های ورودی و خروجی از راکتور گردید. با بررسی نتایج طیف می‌توان به تغییرات صورت گرفته در ساختار مولکولی این ترکیبات پی برد. نتایج حاصل از آزمایش طیف‌سنجی NMR قبل از ورود به راکتور و بعد از آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. برای بررسی نوع ترکیبات خروجی با استفاده از طیف خروجی و نرم‌افزار Chem Office 2006 نوع ترکیبات خروجی حدس زده شد. نتایج این نرم‌افزار نشان می‌دهد که خروجی راکتور، ترکیبی از مواد آلی است که حلقه بنزنی آن شکسته و به ترکیب آلیفاتیک آلکنی تبدیل شده است.

۳-۸- بررسی سینتیک واکنش‌های بیولوژیکی

سینتیک واکنش‌ها و تابعیت آنها با استفاده از دو مدل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که حذف آنیلین در راکتور MBBR از مدل‌های گراو^۲ و استور-کینکانن^۳ به ترتیب با ضریب همبستگی مناسب ۰/۹۹۶ و ۰/۹۹ پیروی می‌کند.

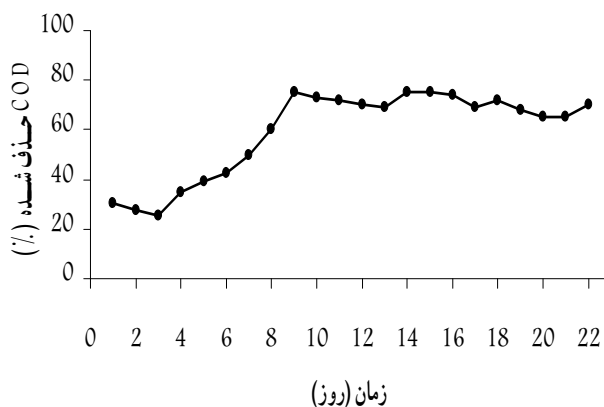
^۱ Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

^۲ Grau

^۳ Stover-Kincannon

۳-۴- بررسی راندمان راکتورها در شرایط بارگذاری پیوسته

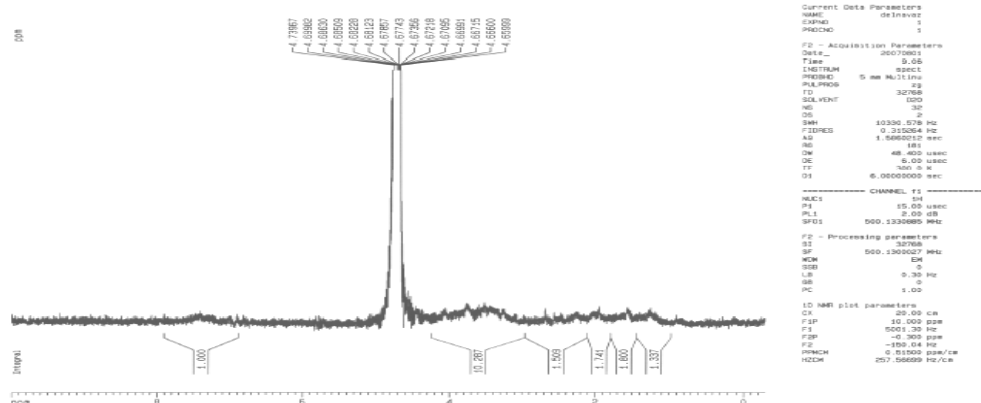
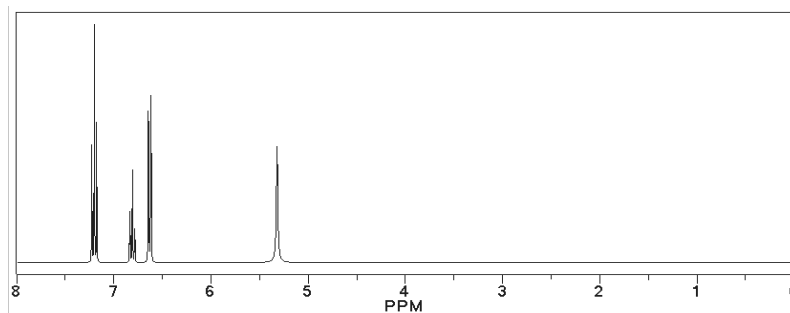
برای ایجاد شرایط بارگذاری در حالت پیوسته از یک شناور در مخزن خوراک استفاده شد و جریان موجود در راکتور، از یکی از شیرهای خروجی به بیرون انتقال داده شد. با قرار دادن شناور در مخزن خوراک امکان وارد کردن دبی ثابت آلاینده‌ها با میزان COD مشخص به داخل راکتورها فراهم شد. در شکل ۸، نتایج حذف COD حاصل از آنیلین در این حالت نشان داده شده است. میزان COD تزریق شده به سیستم معادل بالاترین راندمان حذف در حالت باردهی ناپیوسته (۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) همراه با زمان ماند ۲۴ ساعت بود، همچنین میزان غلظت آنیلین ورودی نیز معادل بالاترین راندمان در حالت بارگذاری ناپیوسته یعنی به میزان ۷۰۰ ppm بوده است. در روزهای اولیه باردهی، راندمان حذف پایین بود ولی رفته رفته افزایش یافت به گونه‌ای که روند ثابت در راندمان حذف پس از ۱۴ روز حاصل شد. بالاترین مقدار راندمان حذف نیز در روز هفدهم برابر ۸۲ درصد به دست آمد مقایسه بین راندمان در حالت بارگذاری ناپیوسته و پیوسته نشان می‌دهد که راندمان راکتورها در حالت باردهی پیوسته ۸ درصد کمتر از حالت باردهی ناپیوسته است.



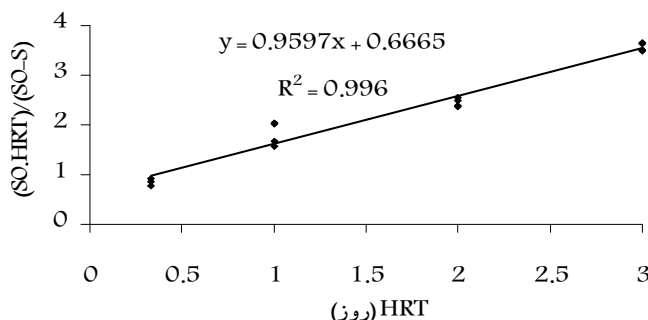
شکل ۸- راندمان حذف COD حاصل از آنیلین در حالت باردهی پیوسته

۳-۵- بررسی اثر شوک بار آلی وارده در کارایی راکتور

برای اعمال شوک بار آلی به راکتور، COD ورودی به اندازه چهار برابر مقدار بهینه راندمان حذف (۸۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) تزریق شد. نتایج این دوره از تحقیق در شکل ۹ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، حذف بار آلی ورودی در این شرایط در راکتور در زمان ماند طولانی‌تری انجام پذیرفت. به نحوی که ۸۴ درصد راندمان حذف پس از گذشت هشت روز به دست آمد که ۷ درصد کمتر از بالاترین راندمان حذف برای COD برابر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ماند ۷۲ ساعت بود.



شکل ۱۰- مقایسه طیف ترکیبات ورودی به راکتور و خروجی از آن با استفاده از آزمایش NMR



شکل ۱۱- تابعیت حذف COD حاصل از آنیلین از مدل Grau

$$\frac{\theta_H}{E} = n \times \theta_H + m \quad (2)$$

$$E = \frac{S_0}{S_0 - S} \quad (3)$$

که در آن

پارامتر E بیانگر راندمان سیستم و θ_H زمان ماند هیدرولیکی است. با رسم نمودار رابطه ۲، مقادیر m و n به ترتیب عرض از مبدأ و شیب خط رسم شده خواهند بود. ثابت سرعت حذف آلاینده یا k_s از رابطه ۴ به دست خواهد آمد.

$$K_s = \frac{S_0}{m \times X} \quad (4)$$

مطابق شکل ۱۱ و با انجام محاسبات، مقادیر m و n به ترتیب

۳-۸-۱- مدل گراو

رابطه گراو در واقع بیانگر سینتیک درجه دوم می باشد که آن را می توان طبق رابطه ۱ بیان کرد [۲۵].

$$-\frac{dS}{dt} = k_s \times X \times \left(\frac{S}{S_0} \right)^2 \quad (1)$$

که در آن

k_s ثابت سرعت حذف، X غلظت جرم میکروبی در راکتور، S_0 و S نیز به ترتیب غلظت خوراک ورودی به راکتور و خروجی از آن را نشان می دهد. با حل معادله دیفرانسیل و ساده سازی آن خواهیم داشت:

۰/۶۷ و ۰/۹۶ و ثابت سرعت حذف آلاینده برابر ۱/۲۲ به دست می‌آید.

۳-۸-۲- مدل اصلاح شده استور-کینکانن
این مدل به صورت زیر بیان می‌گردد [۲۶].

$$\frac{dS}{dt} = \frac{U_{\max} \left(\frac{QS_0}{V} \right)}{K_B + \left(\frac{QS_0}{V} \right)} \quad (5)$$

که در آن

K_B میزان ثابت اشباع، U_{\max} سرعت حذف حداکثر، Q دبی حجمی، V حجم راکتور و S_0 غلظت خوراک ورودی به راکتور می‌باشد. با نوشتن موازنه جرم در اطراف سیستم خواهیم داشت:

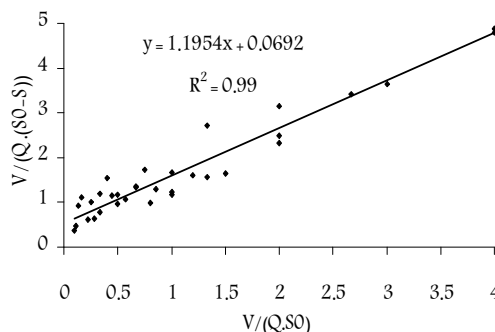
$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V} (S_0 - S) \quad (6)$$

با مساوی قرار دادن طرفهای دوم معادله فوق و خطی سازی روابط خواهیم داشت:

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)^{-1} = \frac{V}{Q(S_0 - S)} = \frac{K_B}{U_{\max}} \left(\frac{V}{QS_0} \right) + \frac{1}{U_{\max}} \quad (7)$$

با رسم $\frac{V}{Q(S_0 - S)}$ برحسب $\frac{V}{Q \times S_0}$ خط راستی حاصل خواهد

شد که عرض از مبدأ و شیب این خط به ترتیب مقادیر U_{\max} و K_B خواهد بود که با توجه به شکل ۱۲، برابر ۱۴/۴ و ۱۷/۳ است.



شکل ۱۲- تابعیت حذف COD حاصل از آنیلین از مدل استور-کینکانن

۴- نتیجه‌گیری

• در راکتور حاوی آنیلین بهترین راندمان حذف برابر ۹۱ درصد در بار آلی ورودی با COD برابر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پس از ۷۲

۵- مراجع

- 1- Datta, S., Bhattacharya, P. K., and Verma, N. (2003). "Removal of aniline from aqueous solution in a mixed flow reactor using emulsion liquid membrane." *J. Membrane Science*, 226(1-2), 185-201.
- 2- Qi, X. H., Zhuang, Y. Y., Yuan, Y. C., and Gu, W. X. (2002). "Decomposition of aniline in supercritical water." *J. Hazardous Materials*, 90(14), 51-62.

ساعت به دست آمد. با مقایسه راندمان حذف این راکتور با سایر روشهای تصفیه بیولوژیکی مشاهده می‌گردد که آنیلین با غلظت ۷۷۰ ppm راندمان حذف ۹۱ درصد داشته است. در تحقیقات صورت گرفته با استفاده از باکتری‌های رشته‌ای برای تجزیه بیولوژیکی آنیلین با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به میزان ۸۹ درصد و با استفاده از واحد تصفیه لجن فعال هوازی برای غلظت تغذیه شده آنیلین به اندازه ۳۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف بیش از ۹۵ درصد به دست آمده است [۱۳ و ۱۴].

• در حالت بارگذاری ناپیوسته بالاترین راندمان حذف ۹۱ درصد در بار آلی ورودی COD برابر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پس از ۷۲ ساعت به دست آمد که نشان از قابلیت سیستم برای حذف این ترکیب سخت تجزیه پذیر بود.

• در مقایسه عملکرد سیستم در درصد پرشدگی‌های ۵۰ و ۳۰ درصد، میزان راندمان حذف در COD معادل ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۸۳ و ۸۵ درصد به دست آمد. شرایط مشابه در COD معادل ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیز تکرار گردید و این افزایش در راندمان حذف از ۷۶ درصد به ۸۳ درصد رسید که علت این افزایش در راندمان حذف، سازگاری بیشتر میکروارگانیسم‌ها با ترکیبات آلاینده بود.

• با اعمال شوک بار آلی به سیستم پس از گذشت هشت روز، ۸۴ درصد راندمان حذف به دست آمد که بیانگر نیاز به زمان کم برای رسیدن به حالت پایداری در MBBR است.

• نتایج آزمایش طیف سنجی NMR بر روی نمونه‌های ورودی و خروجی از راکتور نشان داد که خروجی راکتور، ترکیبی از مواد آلی است که حلقه بنزنی آن شکسته و به ترکیب آلیفاتیک آلکنی تبدیل شده است.

• نتایج راندمان سیستم در شرایط باردهی به صورت پیوسته نشان از کارایی سیستم داشت به نحوی که با اعمال COD پیوسته معادل ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف در روز هفدهم برابر ۸۲ درصد به دست آمد. مقایسه بین راندمان در حالت بارگذاری ناپیوسته و پیوسته نشان داد که راندمان راکتور در حالت باردهی پیوسته ۸ درصد کمتر از حالت باردهی ناپیوسته است.

• نتایج سینتیک واکنش‌های بیولوژیکی نشان از تبعیت راکتور از مدل مرتبه دوم گراو و مدل اصلاح شده استور-کینکانن داشت.

- 3- O'Neill, F. J., Bromley-Challenork, K. C. A., Greenwood, R. J., and Knapp, J. S. (2000). "Bacterial growth on aniline: implication for the bio treatment of industrial wastewater." *J. Water Research*, 34(18), 4397-4409.
- 4- Devulapalli, R., and Jones, F. (1999). "Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes." *J. Hazardous Materials*, 70(3), 157-170.
- 5- Chen, S., Sun, D., and Chung, J. S. (2007). "Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment." *J. Hazardous Materials*, 144(1-2), 577-584.
- 6- Hosseini, S. H., and Borghei, S. M. (2005). "The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor." *J. Process Biochemistry*, 40(3-4), 1027-1031.
- 7- Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y., and Lygren, E. (2006). "Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors." *J. Aquacultural Engineering*, 34(3), 322-331.
- 8- Jahren, S. J., Rintala, J. A., and Odgaard, H. (2002). "Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions." *J. Water Research*, 36(4), 1067-1075.
- 9- Broch-Due, A., Andersen, R., and Opheim, B. (1997). "Treatment of integrated newsprint mill wastewater in moving bed biofilm reactors." *J. Water Science and Technology*, 35(2-3), 173-180.
- 10- Andreattola, G., Foladori, P., and Ragazzi, M. (2002). "Dairy wastewater treatment in a moving bed biofilm reactor." *J. Water Science and Technology*, 45(2), 321-328.
- 11- Grabas, M. (2000). "Organic matter removal from meat processing wastewater using moving bed biofilm reactors." *J. Environment Protection Engineering*, 26(1), 55-62.
- 12- Johnson, C. H., Page, M. W., and Blaha, L. (2000). "Full scale moving bed biofilm reactor results from refinery and slaughter house treatment facilities." *J. Water Science and Technology*, 41(4-5), 401- 407.
- 13- Wang, L., Barrington, S., and Kim, J. (2007). "Biodegradation of pentyl amine and aniline from petrochemical wastewater." *J. Environmental Management*, 83, 191-197.
- 14- Gheewala, S. H., and Annachhatre, A. P. (1997). "Biodegradation of aniline." *J. Water Science and Technology*, 36(10), 53-63.
- 15- Datta, S., Bhattacharya, P. K., and Verma, N. (2003). "Removal of aniline from aqueous solution in a mixed flow reactor using emulsion liquid membrane." *J. of Membrane Science*, 226 (1-2), 185-201.
- 16- Devulapalli, R., and Jones, F. (1999). "Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes." *J. of Hazardous Materials*, 70 (3), 157-170.
- 17- Brillas, E., and Casado, J. (2002). "Aniline degradation by electro-fenton_ and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment." *J. Chemosphere*, 47 (3), 241-248.
- 18- Qi, X. H., Zhuang, Y. Y., Yuan, Y. C., and Gu, W. X. (2002). "Decomposition of aniline in supercritical water." *J. of Hazardous Materials*, 90 (14), 51-62.
- 19- Odgaard, H. (2006). "Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process." *J. Water Science and Technology*, 53(9), 17-33.
- ۲۰- محمدی تهرانی، ف. (۱۳۷۷). *راهنمای جامع لیکا. دانه رس منبسط شونده و فرآورده‌های آن*، چاپ اول، انتشارات دفتر فنی لیکا، تهران.
- 21- American Society for Testing and Materials. (1992). "ASTM C29: Standard Test Method for Unit Weight and Voids in Aggregate." 04,02.
- ۲۲- اکن فلدر، و. (۱۳۸۰). *تصفیه فاضلاب‌های صنعتی*، جلد اول، ترجمه: ترکیان، ا.، انتشارات شرکت شهرک‌های صنعتی تهران.
- ۲۳- رنلذ، ت. (۱۳۷۹). *واحدهای عملیاتی و فرایندی در مهندسی محیط زیست*، ترجمه: ترکیان، ا.، انتشارات شرکت شهرک‌های صنعتی تهران.
- 24- Eaton, A. D., Clesceri, L., and Greenbery, A. E., eds. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th Ed., APHA, AWWA, WEF, Washigton, D.C.
- 25- Grau, P., Dohanyas, M., and Chudoba, J. (1975) "Kinetic of multicomponent substrate removal by activated sludge." *J. Water Research*, 9, 637-642.
- 26- Kincannon, D. F., and Stover, E. L. (1982). "Design methodology for fixed film reactor-RBC's and biological towers." *J. Civil Eng. for Practicing and Design Eng.*, 2, 107-124.