

Treatability of Petrochemical Waste Using a Pilot Scale SBR System

Parviz Monajemi *, Hassan Kazemi *

بررسی تصفیه پذیری فاضلاب‌های صنعتی حاوی نیتروژن بالا به روش SBR در مقیاس پایلوت

پرویز منجمی * حسن کاظمی **

(دریافت ۸۳/۲/۶ پذیرش ۸۴/۱/۱۷)

Abstract

This study was carried out to investigate treatability of the effluent from Ammonium Nitrate Unit at Shiraz petrochemical complex via a sequencing batch reactor (SBR) system. The study included six months of data collection on petrochemical wastes treatability and characterization of the effluent from Ammonium Nitrate unit and four months of pilot scale lab experiments. Qualitative experiments showed that the effluent contained high Ammonia and Ammonium Nitrate but no essential nutrients or minerals. Pilot scale laboratory modeling with four 4-liter reactors containing different loading schemes was used. In the preliminary phase, the high pH value of the effluent (about 11) was reduced to normal using H_3PO_4 . To supply the nutrient, CH_3OH and K_2HPO_4 were used as C and P sources, and mineral materials such as $NaCl$, $MgSO_4$ and $CaCl_2$ were added. The acclimation process took about 40 days. In the pilot scale treatability experiments, the optimum sludge to waste ratio was calculated, and using this ratio, various retention times for aerobic and anaerobic phases were tested to determine the optimum retention time for these phases. The results show that the Ammonium Nitrate unit effluent at Shiraz Petrochemical Complex is biologically treatable. The application of SBR system fits well with an efficiency of 97% in Ammonia and Ammonium nitrate removal. The Ammonia and Ammonium Nitrate concentrations are found to less than 100mg/l.

Key words : Nitrogen, Nitrate, Ammonium Nitrate, SBR, Nitrification-denitrification.

چکیده

این تحقیق به منظور بررسی تصفیه پذیری پساب‌های حاوی نیتروژن بالا به روش بیولوژیک، و مطالعه موردی بر روی واحد نترات آمونیم مجتمع پتروشیمی شیراز، با بهره‌گیری از راکتور ناپیوسته متوالی (SBR) انجام گردید. تحقیق شامل دو دوره شش ماهه و چهارماهه بود. در یک دوره شش ماهه، از تصفیه‌پذیری پساب‌های پتروشیمی که به روش بیولوژیکی انجام می‌شد، اطلاعات لازم جمع‌آوری شد و برای تعیین کیفیت پساب مورد نظر آزمایش‌های لازم انجام گرفت. در دوره چهار ماهه در مقیاس پایلوت مطالعات آزمایشگاهی انجام شد براساس مطالعات تصفیه‌پذیری در مقیاس پایلوت، و با به کارگیری ۴ واحد راکتور طی آزمایش‌های انجام شده، مشخص شد که پساب مورد نظر دارای نیتروژن بسیار بالا به شکل آمونیاک و نترات آمونیم و فاقد هرگونه مواد مغذی و معدنی دیگر است. این مطالعات با بکارگیری ۴ واحد راکتور از جنس پلکسی گلاس با گنجایش مفید ۴ لیتر و با بارگذاری‌های مختلف، در آزمایشگاه محیط زیست دانشکده مهندسی دانشگاه شیراز انجام شد. با توجه به pH بالای پساب (حدود ۱۱)، در ابتدای کار، خنثی‌سازی فاضلاب با اسید فسفریک انجام گرفت. برای تأمین منبع کربن و فسفر به ترتیب از متانول (CH_3OH) و دی پتاسیم هیدروژن فسفات (K_2HPO_4) استفاده شد. مواد معدنی افزوده شده به پساب نیز شامل $CaCl_2$ ، $NaCl$ ، $MgSO_4$ ، $FeSO_4$ بود. مرحله سازگار سازی و رشد باکتری‌ها حدود ۴۰ روز به طول انجامید. در آزمایش‌های پایلوتی، ابتدا نسبت بهینه لجن به پساب به دست آمد و سپس با اعمال این نسبت در راکتورها، زمان‌های مختلف جهت فاز هوازی و بی‌هوازی مورد آزمایش قرار گرفت و زمان مناسب در سیستم مشخص شد. سپس چرخه بهینه به دست آمده، تا شش مرتبه به طور متوالی بر سیستم اعمال شد و راندمان سیستم در حذف نیتروژن در هر مرحله از اعمال چرخه به دست آمد. نتایج به دست آمده از این تحقیق، نشان داد که پساب واحد نترات آمونیم مجتمع پتروشیمی شیراز از نظر بیولوژیکی قابل تصفیه است و با استفاده از سیستم SBR، آمونیاک و نترات آمونیم این پساب با راندمان حذفی حدود ۹۷ درصد به کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد.

واژه‌های کلیدی : نیتروژن، نترات، نترات آمونیم، سیستم SBR، نیتریفیکاسیون-دینیتریفیکاسیون.

*Assistant Professor, and Former, Grad. Student of Civil Engineering, respectively, Shiraz University

* استادیار دانشکده مهندسی، بخش مهندسی عمران، دانشگاه شیراز
** کارشناس ارشد دانشکده مهندسی، بخش مهندسی عمران، دانشگاه شیراز

سه ترکیب آزرگازی بوده و می‌توان آن‌ها را وارد هوا کرد.

در راکتور SBR، می‌توان پدیده‌های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون را انجام داد. روش راکتور ناپیوسته با عملیات متوالی (SBR)، یکی از روش‌های تصفیه بیولوژیکی فاضلاب و نیز یکی از سیستم‌های اصلاح شده لجن فعال است. فرآیند اولیه SBR، در اوایل سال ۱۹۷۰ در آمریکا توسط ایروین^۲ برای اولین بار به کار گرفته شد. اما در سایر کشورها تا سال ۱۹۸۰ توجه کافی به آن نشد. در چین، اولین فرآیند SBR در سال ۱۹۸۵ برای تصفیه فاضلاب خانگی و فاضلاب صنایع گوشت به کار برده شد [۲].

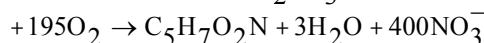
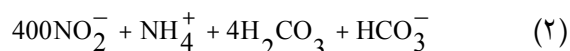
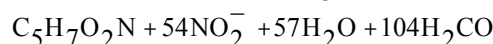
یک سیستم SBR، ممکن است به صورت یک تانک منفرد و یا چند تانک به صورت موازی، به کار برده شود. در شکل ۱ یک راکتور SBR با مراحل مختلف در آن، نشان داده شده است. که این مراحل عبارت‌اند از:

- ۱- پر کردن؛ ۲- واکنش؛ ۳- ته‌نشینی؛ ۴- تخلیه؛ ۵- سکون.

مراحل مختلف یک سیستم SBR عبارت‌اند از: مرحله پر کردن که مرحله دریافت فاضلاب خام است؛ مرحله واکنش که در آن واکنش‌های بیولوژیکی انجام می‌گیرد، و می‌تواند شامل دو فاز هوازی و غیر هوازی گردد؛ مرحله ته‌نشینی که مرحله جدا شدن میکروارگانیسم‌ها و توده بیولوژیکی از فاضلاب ته‌نشین شده است؛ مرحله تخلیه که مرحله خروج پساب تصفیه شده بوده؛ و مرحله سکون یا استراحت که مرحله بعد از تخلیه پساب و قبل از پر کردن مجدد می‌باشد [۳].

در این سیستم، عمل نیتریفیکاسیون در طول پر کردن با هوادهی و مرحله واکنش اتفاق می‌افتد. با فراهم آوردن شرایط آنوکسیک توسط قطع هوازی و مخلوط کردن، می‌توان عمل دنیتریفیکاسیون را انجام داد. این عمل در فاز پر کردن، با حالت پر کردن - هم‌زدن^۳ و در فاز واکنش، به واکنش به همراه هم‌زدن^۴ قابل انجام می‌باشد [۴].

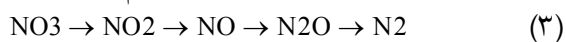
دو فرآیند اصلی جداسازی نیتروژن، جذب و نیتریفیکاسیون - دنیتریفیکاسیون می‌باشد. فرآیند نیتریفیکاسیون - دنیتریفیکاسیون در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول ازت آلی و آمونیاک موجود در محیط، ابتدا به نیتريت و نهایتاً به نیترات تبدیل می‌شود؛ اما نیتروژن فقط تغییر شکل داده و حذف نمی‌شود. در مرحله دوم نیترات در نهایت به ازت تبدیل می‌شود تا حذف گردد. نیتریفیکاسیون توسط دو گونه باکتری نیتروزوموناس و نیتروباکتر انجام می‌گیرد. واکنش‌های این دو باکتری به صورت زیر است.



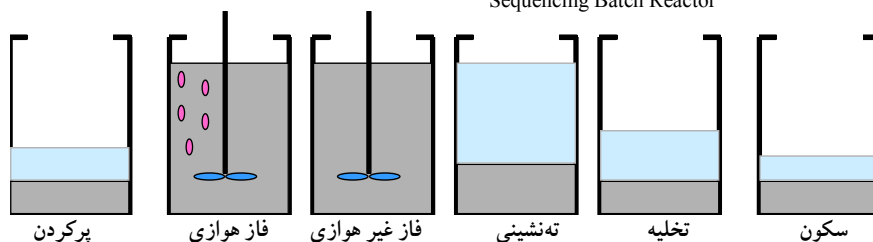
واکنش ۱ توسط نیتروزوموناس و واکنش ۲ توسط نیتروباکتر انجام می‌گیرد.

فرآیند نیتریفیکاسیون در pH بین ۷/۵ تا ۸/۵ انجام می‌گیرد. غلظت‌های بالاتر از ۱ mg/l اکسیژن، برای نیتریفیکاسیون ضروری است. اگر DO به کمتر از این برسد، نیتریفیکاسیون کند یا متوقف می‌شود [۱].

فرآیند نیتریفیکاسیون در حالت راهبری هوازی اتفاق می‌افتد، در حالی که دنیتریفیکاسیون در یک وضعیت آنوکسیک (فقر اکسیژن) به وقوع می‌پیوندد. حالت آنوکسیک زمانی که غلظت DO به زیر ۰/۵ mg/l برسد، اتفاق می‌افتد. چون در این شرایط، میکروارگانیسم‌های هوازی، اکسیژن کافی در اختیار ندارند و ترجیح می‌دهند از نیترات به عنوان الکترون گیرنده استفاده کنند، باکتری‌هایی که قادر به انجام دنیتریفیکاسیون هستند، عبارت‌اند از: آکروموباکتر، آئروباکتر، آکالی ژنس، باسیلوس، فلاوباکتریوم، پسونودوموناس، لاکتوباسیلوس، میکروکوکوس، پروتئوس و اسپرویلوم که از میان این گونه‌ها اکثر آن‌ها در سیستم SBR^۱ یافت می‌شود. دنیتریفیکاسیون به صورت واکنش زیر انجام می‌گیرد.



^۱ Sequencing Batch Reactor



شکل ۱- مراحل عملیاتی نمونه‌وار برای یک راکتور SBR

² Irvine
³ Mixed Fill
⁴ Mixed React



شکل ۲- راکتورها و مخازن مورد استفاده برای روش SBR

۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- راکتورهای مورد استفاده

در این تحقیق، چهار واحد پایلوت مورد استفاده قرار گرفت. هر واحد، از یک راکتور و یک مخزن که پساب مورد نیاز را به راکتور وارد می‌نمود، تشکیل می‌شد. راکتورها، از جنس پلکسی گلاس و به ظرفیت مفید ۴ لیتر بودند. مخازن نیز، از جنس پلاستیک و به ظرفیت مفید ۱۵ لیتر بودند. راکتورها و مخازن مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده است.

هوادهی، با استفاده از یک کمپرسور هوا تأمین می‌گردید که با استفاده از شیرهای پلاستیکی میزان آن کنترل می‌شد. برای ورود هوا به داخل راکتورها، از دیفیوزرهای سنگی استفاده می‌شد. برای تخلیه و نمونه‌برداری پساب، از شیرهای پلاستیکی تعبیه شده استفاده می‌گردید.

فاضلاب مورد استفاده، فاضلاب خروجی واحد نیتراژ آمونیم مجتمع پتروشیمی شیراز بود.

۲-۲- آماده‌سازی فاضلاب

در ابتدای کار آزمایش‌های کیفی روی فاضلاب انجام شد و نشان داد میانگین، حداکثر و حداقل میزان آمونیاک در فاضلاب واحد برابر 2830 mg/l ، 4760 mg/l و 850 mg/l می‌باشد. میانگین، حداکثر و حداقل میزان نیتراژ آمونیم در فاضلاب واحد برابر 1830 mg/l ، 3040 mg/l و 960 mg/l اندازه‌گیری گردید.

میزان pH در این فاضلاب، به طور متوسط ۱۰ بود. حداکثر میزان pH، $10/8$ و حداقل آن، $9/1$ اندازه‌گیری شده بود. آمونیاک در بالا رفتن pH این پساب مؤثر است.

با توجه به بالا بودن pH پساب واحد نیتراژ آمونیم، ابتدا کار خنثی سازی پساب انجام گرفت. این کار با افزودن اسید فسفریک $8/5$ درصد انجام شد و pH تا حدود $8/5$ - 8 کاهش داده شد. طی آزمایش‌های انجام شده، مشخص گردید که پساب مورد نظر، دارای نیتروژن بسیار بالا به شکل آمونیاک و نیتراژ آمونیم و فاقد هرگونه مواد مغذی از جمله کربن و فسفر و مواد معدنی دیگر است.

با توجه به این که در این پساب منبع کربن وجود نداشته و میزان فسفر موجود هم ناچیز بود، می‌بایستی این مواد (C و P) به آن افزوده گردند. ترکیبات آلی از قبیل متانول، اتانول، اسید استیک، شربت ذرت، گلوکز، ساکاروز، سلولز و دامنه وسیعی از ترکیبات آلی پیچیده تاکنون به عنوان منبع کربن فرآیند هتروتروف حذف نیتراژ مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵].

سه مورد منبع کربنی شامل متانول، اتانول و اسید استیک دارای ضریب بازدهی لجن (توده سلولی) کمی بوده، که این خود از نقطه نظر نگهداری و دفع لجن تولید شده پر فایده است. به نظر خیلی از محققین، متانول اصلی‌ترین منبع کربن است [۶].

در رابطه با تعیین مقدار کربن مورد نیاز برای فرآیند شوره‌زدایی، مقدار کربن مورد نیاز بر حسب C/N (میلی‌گرم کربن مورد نیاز به ازای میلی‌گرم نیتراژ ورودی) بیان شده است. مقدار C/N برای دنیتریفیکاسیون کامل بین ۲ تا ۵ متغیر است، عموماً C/N بین ۲ تا ۳ قادر خواهد بود که ۹۵ درصد حذف نیتراژ را انجام دهد.

معمولاً هر چه مواد آلی کربنی در فاضلاب زیادتر شود، راندمان حذف نیتروژن افزایش می‌یابد. در این تحقیق، از میزان حداکثر C/N یعنی ۵ استفاده شد، با توجه به نسبت مورد نیاز C/N/P

۳-۱- تعیین چرخه مناسب جهت بهینه کردن راندمان حذف

نیترژن

برای پی بردن به یک وضعیت مناسب در سیستم SBR مورد استفاده، که پاسخ‌گوی تصفیه فاضلاب مورد نظر باشد، چرخه‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفتند. تفاوت این چرخه‌ها در زمان در نظر گرفته شده برای فاز هوایی و فاز بی‌هوایی بودند.

در مرحله اول، تأثیر زمان فاز هوایی بر راندمان، مورد بررسی قرار گرفت. فاز هوایی در زمان‌های ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت بررسی شد. در این مرحله زمان فاز پر کردن و زمان فاز بی‌هوایی ثابت نگه داشته شد.

در مرحله دوم، تأثیر زمان فاز بی‌هوایی بر راندمان مورد بررسی قرار گرفت. فاز غیر هوایی در زمان‌های ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت بررسی شد. در این مرحله، زمان فاز پر کردن و زمان فاز هوایی ثابت نگه داشته است.

شکل‌های ۳ و ۴ نتایج مربوط به تأثیر زمان فاز هوایی و بی‌هوایی بر راندمان حذف نیترژن را نشان می‌دهند.

مطابق شکل، زمان مناسب برای فاز هوایی ۱۵ ساعت و برای فاز غیر هوایی ۹ ساعت می‌باشد.

۳-۲- اثر مراحل اعمال چرخه بر راندمان سیستم

مراحل اعمال چرخه تا هفت دوره ادامه یافت و میزان آمونیاک و نیترات آمونیم در هر مرحله اندازه‌گیری شد (شکل ۵). جدول ۱ اثر مراحل اعمال چرخه بر راندمان سیستم SBR را نشان می‌دهد. با توجه به جدول مورد نظر، با افزایش مراحل اعمال چرخه، راندمان حذف نیترژن نیز افزایش می‌یابد، اما نرخ افزایش بسیار کم است.

برای تأمین منبع کربن و فسفر، به ترتیب از متانول (CH_3OH) و دی پتاسیم هیدروژن فسفات (K_2HPO_4) استفاده شد. مواد معدنی افزوده شده به فاضلاب نیز، شامل NaCl ، MgSO_4 ، FeSO_4 و CaCl_2 بود.

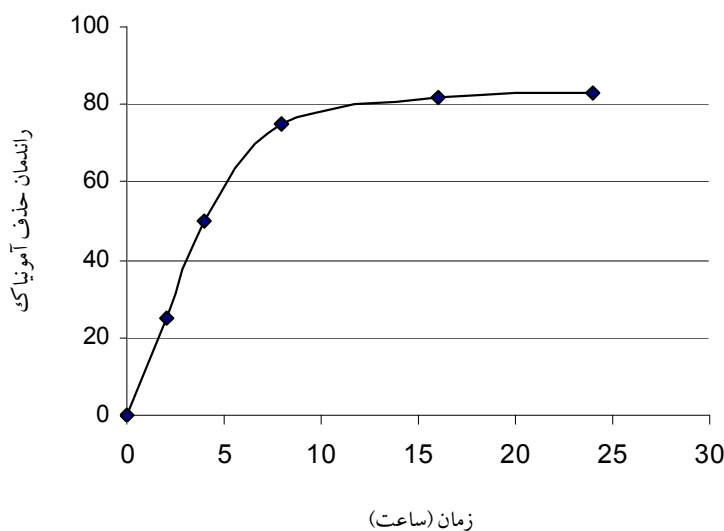
۳-۲- راه‌اندازی پایلوت‌ها

در ابتدای کار لازم بود که میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب فوق سازگاری پیدا کنند. برای سازگاری در هر راکتور، میزان ۲ لیتر فاضلاب خانگی در هر یک از پایلوتها ریخته شد. سپس میزان ۲ لیتر فاضلاب مورد نظر به آن اضافه شده و چرخه آغاز گردید. چرخه مربوطه شامل دو ساعت فاز پر کردن، شش ساعت فاز هوایی، شش ساعت فاز غیر هوایی، فاز ته‌نشینی و تخلیه روآب بود. بعد از هر چرخه، میزان آمونیاک و نیترات آمونیم هر یک از راکتورها آزمایش و نتایج ثبت شد، این کار حدود چهار روز یعنی تا هنگامی که میزان آمونیاک و نیترات آمونیم در آخر هر دوره ثابت شد، ادامه یافت. پس از این مدت میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب با غلظت مربوطه سازگار شده بودند.

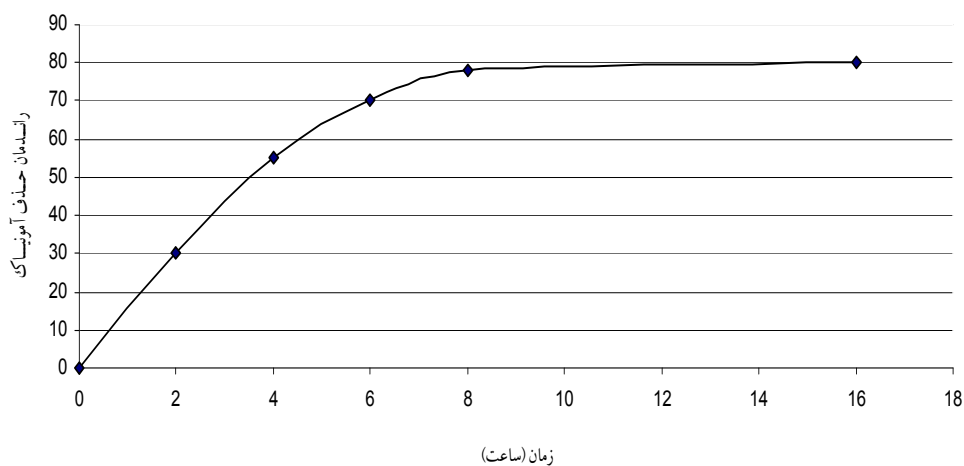
پس از سازگار سازی میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب، مرحله اصلی اجرای راکتورها شروع شد. این مراحل شامل تعیین زمان بهینه برای فاز هوایی و فاز غیر هوایی و اثر تعداد مراحل اعمال چرخه بر راندمان حذف آمونیاک و نیترات آمونیم بود.

۳- نتایج و بحث

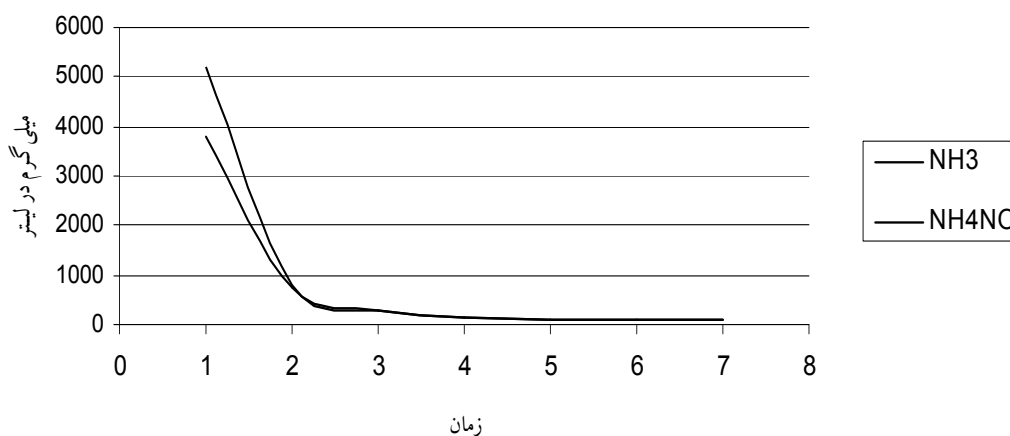
نتایج آزمایش‌های به دست آمده از این تحقیق و بحث‌های مربوطه در قسمت زیر آمده است:



شکل ۳- راندمان حذف آمونیاک در فاز هوایی



شکل ۴- راندمان حذف نیترات آمونیم در فاز بی‌هوازی



شکل ۵- اثر دفعات اعمال چرخه بر غلظت آمونیاک و نیترات آمونیم فاضلاب

جدول ۱- تأثیر مراحل اعمال چرخه بر راندمان سیستم SBR

مرحله اعمال چرخه	غلظت آمونیاک (mg/L)	راندمان حذف (%)	غلظت نیترات آمونیم (mg/L)	راندمان حذف (%)
شروع	۵۲۰۰		۳۸۰۰	
مرحله اول	۸۲۰	۸۴	۷۶۰	۸۰
مرحله دوم	۲۶۰	۶۸	۲۸۵	۶۲/۵
مرحله سوم	۱۳۶	۴۸	۱۳۰	۵۴
مرحله چهارم	۱۰۰	۲۶	۹۱	۳۰
مرحله پنجم	۸۵	۱۵	۸۰	۱۲
مرحله ششم	۷۶	۱۰	۷۵	۷
راندمان کل (%)		۹۸/۵		۹۸

۴- نتیجه گیری

مطالعات این تحقیق نشان می‌دهد که فاضلاب‌های حاوی آمونیاک و نیترات آمونیم بالا، از نظر بیولوژیکی تصفیه پذیر بوده و پس از خنثی‌سازی و افزودن مواد مغذی، قادر به کاهش آمونیاک و نیترات آمونیم در حد ۹۷ درصد می‌باشد. درصد کاهش آمونیاک و نیترات آمونیم، بستگی به زمان اعمال فازها و تعداد دفعات اعمال چرخه دارد و برای فاضلابی با غلظت

آمونیاک حدود ۵۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و نیترات آمونیم حدود ۳۸۰۰، می‌توان با اعمال یک چرخه شامل دو ساعت فاز پرکردن، ۱۵ ساعت فاز هوازی، ۹ ساعت فاز غیر هوازی میزان آمونیاک را با راندمانی حدود ۸۴ درصد به حدود ۸۲۰ و میزان نیترات آمونیم را با راندمانی حدود ۸۰ درصد به حدود ۷۶۰ میلی‌گرم بر لیتر رساند و در صورت اعمال همین چرخه تا هفت مرتبه، می‌توان راندمان آمونیاک و نیترات آمونیم را به حدود ۹۷ درصد رساند.

۵- مراجع

- 1- Benefield, L.D., and Randal, W.C. (1980). "Biological Process Design for Wastewater Treatment ." Printice Hall International Inc.
- 2- Arora, M. L., Barth, E. F., and Umphres, M. B. (1985). "Technology Evaluation of Sequencing Batch Reactors." Journal WPCF, (51), 749-758.
- 3- Irvin, R. L., and Busch, A. W. (1979). "Sequencing Batch Biological Reactors: An Overview." J. WPCF, 51 (2), 235-243.
- 4- Hoxin B., and Bute C. (1991). "Treatment of High Ammonia Containing Organic Wastewater Using Sequencing Batch Reactor." Conference Proceeding of Development and Water Pollution Control, Shanghai, China, (3), 20-24.
- 5- APHA-AWWA-WPCF, (1995). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater." 19th Edition, American Public Health Association, Washington D.C.
- 6- Copeland, J. (1998). "Biological Denitrification an Option for Small System." Journal Water Technology, (9), 112-120.