

# ارزیابی عملکرد سیستم تصفیه پساب واحد تولید اکریلونیتریل بوتادین

## استاین (ABS)

زهرا اکبری<sup>۱</sup>، محمد شاکر خطیبی<sup>۲\*</sup>، محمد مسافری<sup>۳</sup>، سیاوش درفشی<sup>۴</sup>، اسماعیل فاتحی فر<sup>۵</sup>، میرمحمد چاوشباشی<sup>۶</sup>، علی بهنامی<sup>۱</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز
۲. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز
۳. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز
۴. امور HSE، شرکت پتروشیمی تبریز
۵. استاد دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست، دانشگاه صنعتی سهند

shakerkhatibim@tbzmed.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۴/۶/۱۰]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۴/۲/۲]

**چکیده**- این مطالعه به منظور ارزیابی عملکرد سیستم تصفیه پساب واحد تولید رزین اکریلونیتریل بوتادین استاین (ABS) انجام شده است. سیستم تصفیه شامل ۳ آشغال گیر ریز، یک حوض دانه گیر، یک حوض متعادل ساز، سیستم شناورسازی با هوای محلول (DAF)، یک واحد بیولوژیکی لجن فعال و واحد زلال ساز است. این سیستم پیش تصفیه به منظور کاهش مواد جامد معلق و COD پساب واحد ABS قبل از ورود به واحد تصفیه مرکزی شرکت پتروشیمی طراحی شده است. نمونه‌های ترکیبی متناسب با دبی در ۴ نوبت در طی ۶ ماه برداشته شده و پارامترهای COD، TSS، BOD<sub>5</sub>، اکریلونیتریل، اکریلامید، اکریلیک اسید، سیانید و آمونیاک مطابق با روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شده‌اند. ساختار جمعیت میکروبی سیستم لجن فعال نیز بررسی شده است. تحت بار سطحی ۲/۷۶ m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h اعمال شده به سیستم DAF، راندمان حذف COD و SS به ترتیب ۲۴ و ۴۳ درصد به دست آمد. در مقادیر بار آلی ۰/۷۹±۰/۰۶ kg COD/m<sup>3</sup>.d اعمال شده به سیستم لجن فعال، راندمان حذف COD و BOD<sub>5</sub> به ترتیب ۵۹ و ۶۸ درصد بوده است. در مجموع، راندمان حذف COD، BOD<sub>5</sub> و TSS در کل سیستم پیش تصفیه به ترتیب ۹۰، ۸۰ و ۸۱ بوده است. به علاوه، راندمان حذف اکریلونیتریل در سیستم ۹۱ درصد بوده که ۲۶ درصد حذف در واحد بیولوژیکی رخ داده است. در میان باکتری‌های جداسازی شده از لجن فعال، جنس‌های *Bacillus Pseudomonas Alcaligenes* و *Moraxella* به عنوان باکتری‌های نیتریفایر هتروتروف شناسایی شده‌اند.

**واژگان کلیدی:** ارزیابی عملکرد، فاضلاب صنعتی، ABS، لجن فعال

### ۱- مقدمه

امر باعث بروز مشکل در دستیابی به استانداردهای مورد نیاز پساب خروجی شده و آثار منفی بهداشتی و زیست محیطی جدی به دنبال خواهد داشت. از این رو، ارزیابی کارایی واحدهای تصفیه فاضلاب موجود با اهداف دستیابی به نیازهای تصفیه بالاتر و یا امکان‌سنجی اعمال بارگذاری آلی و یا هیدرولیکی بالاتر انجام می‌گیرد [۲]. حتی برای سیستم‌های تصفیه با طراحی متناسب با فاضلاب مورد نظر نیز، بررسی دوره‌ای عملکرد و بررسی راهکارهای ارتقاء و بهینه‌سازی به منظور افزایش کارایی و پاسخگویی به نیازهای استانداردهای تخلیه سختگیرانه‌تر اجتناب-ناپذیر است [۳].

با توجه به اینکه در بیشتر تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، اندازه‌گیری‌های کمی و کیفی به صورت روتین محدود به فاضلاب ورودی و

با توجه به ویژگی‌های فاضلاب‌های صنعتی و نیازهای استفاده دوباره یا تخلیه و دفع آن، سطوح مورد نیاز تصفیه تعیین شده و واحدهای عملیاتی و فرایندی مورد نیاز برای دستیابی به استانداردهای تخلیه یا استفاده مجدد طراحی می‌شود. در این میان، با توجه به ویژگی‌های متنوع کمی و کیفی فاضلاب‌های صنعتی، به منظور دستیابی به اهداف تصفیه، انتخاب واحدهای تصفیه مورد نیاز متناسب با ویژگی‌های فاضلاب صنعتی از اجزای کلیدی به‌شمار می‌رود [۱]. بطور کلی، کارایی یک واحد تصفیه فاضلاب به طراحی مناسب و راهبری و نگهداری مطلوب اجزای مختلف آن وابسته است. راندمان پایین یک سیستم تصفیه ممکن است ناشی از طراحی ضعیف و یا راهبری ضعیف آن باشد. در هر حال، این

صنعتی در اصفهان [۱۰]، مطالعه Kamel و همکاران در سال ۲۰۰۸ بر روی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب با رویکرد امکان‌پذیر بودن استفاده مجدد از پساب در اردن [۱۱] و مطالعه Wakode و Sayyad در سال ۲۰۱۴ روی تصفیه‌خانه فاضلاب شهر Kalyan در هند [۱۲] اشاره نمود.

پساب خروجی از یک واحد تولید رزین اکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS) حاوی مقادیر بالای COD و TKN بوده با این-حال، تصفیه بیولوژیکی به‌عنوان یکی از گزینه‌های اولویت‌دار به منظور تصفیه این پساب استفاده شده است [۲۱-۱۳]. ویژگی‌های مهم پساب خروجی از یک واحد تولید ABS در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به اینکه تصفیه بیولوژیکی این نوع پساب با روش‌های متداول نیاز به زمان ماند طولانی دارد و اینکه ۸۰ درصد نیترژن آلی موجود در پساب یک واحد تولید ABS ناشی از وجود اکریلونیتریل است، کاربرد سیستم‌های بیولوژیکی متداول از جمله سیستم لجن فعال متعارف در تصفیه ترکیبات آروماتیک و نیتریل‌های مقاوم نیازمند تمهیداتی از جمله استفاده از فرایندهای نوین و میکروارگانیسم‌های سازگار شده به این ترکیبات است [۲۱].

واحد تولید ABS شرکت پتروشیمی تبریز با ظرفیت تولید ۳۵۰۰۰ تن در سال دارای یک واحد پیش‌تصفیه پساب به منظور کاهش COD و TSS پساب قبل از تخلیه به واحد تصفیه‌خانه مرکزی است. این واحد پیش‌تصفیه دارای واحدهای عملیاتی متعدد و واحد بیولوژیکی از نوع لجن فعال است. با توجه به ویژگی‌های پساب و ضرورت پیش‌تصفیه موثر آن قبل از تصفیه نهایی در واحد تصفیه مرکزی، این مطالعه به‌منظور ارزیابی عملکرد واحدهای مختلف پیش‌تصفیه در کاهش آلاینده‌های پساب واحد ABS انجام شده است.

پساب خروجی از تصفیه‌خانه است، پس با داده‌های موجود نمی‌توان در خصوص عملکرد واحدهای مختلف تصفیه اظهار نظر نمود. این داده‌ها تنها برای ارزیابی کلی عملکرد تصفیه‌خانه مفید بوده و به‌منظور تصمیم‌گیری در خصوص ارتقای کارایی تصفیه‌خانه کافی نخواهد بود. بر این اساس، لازم است با توجه به اهداف موردنظر از هر یک از واحدهای تصفیه‌خانه، آنالیزهای کمی و کیفی در ورودی و خروجی تک‌تک واحدهای موجود در یک تصفیه‌خانه فاضلاب انجام و از نتایج حاصل از آنالیز آماری داده‌های بدست آمده، به منظور شناسایی مشکلات احتمالی، ارائه راهکارهای اصلاحی و مهندسی مجدد استفاده نمود [۴]. در این خصوص مطالعات متعددی در نقاط مختلف دنیا انجام شده است. در مطالعه‌ای در هند عملکرد تصفیه‌خانه فاضلاب از نوع لجن فعال ارزیابی شده است. بر اساس نتایج، میزان حذف BOD و TSS به ترتیب ۹۴/۵۶ و ۹۳/۷۲ درصد گزارش شده است [۲]. در مطالعه دیگری که در یک واحد تصفیه پساب صنعت لبنی انجام شده، راندمان حذف COD، BOD و TSS به ترتیب ۹۴، ۹۵ و ۹۳ درصد گزارش شده است [۵]. همچنین، Belhaj و همکاران در سال ۲۰۱۴ عملکرد واحد لخته‌ساز تصفیه‌خانه فاضلاب صنعتی در حذف فلزات سنگین را ارزیابی کرده‌اند [۶]. در مطالعه دیگری، Kassim و Loan در سال ۲۰۱۴ ارزیابی عملکرد ۷ واحد تصفیه فاضلاب را با هدف شناسایی موثرترین واحد تصفیه بیولوژیکی در حذف پساب خروجی از صنعت فراوری روغن پالم انجام داده‌اند [۷]. از مطالعات دیگر در خصوص ارزیابی عملکرد تصفیه‌خانه‌های فاضلاب می‌توان به مطالعه حیاتی و همکاران در سال ۲۰۱۳ روی برکه تثبیت فاضلاب شهری در بیرجند [۸]، مطالعه Patel و همکاران در سال ۲۰۱۳ روی واحد تصفیه فاضلاب صنعت نساجی در هند [۹]، مطالعه خدابخشی و همکاران در سال ۲۰۱۵ روی یک واحد تصفیه پیشرفته اولترافیلتراسیون در تصفیه پساب

جدول ۱- ویژگی‌های پساب واحد تولید ABS

پارامتر					مرجع
اکریلونیتریل (mg/l)	TKN (mg/l)	BOD <sub>5</sub> (mg/l)	COD (mg/l)	دما (°C)	
	۶۲۹-۹۴۹	۷۵-۳۷۰۰	۴۲۸۲-۶۹۸۵		شاکر خطیبی و همکاران (۲۰۱۰) [۱۹]
		۱۲۰۰-۱۶۰۰	۲۹۵۰-۴۴۱۰	۲۵-۳۵	Chang et al. (2006a, b) [۲۰ و ۲۱]
	۵۴۰±۱۲۰		۳۹۷۰±۱۳۲۰	۲۹±۳	Chang et al. (2011) [۱۷]
۱۸۵-۲۹۲	۸۰-۱۰۰	۴۰۰-۵۰۰	۱۱۰۰-۱۳۰۰		Lai et al. (2012) [۱۳]

Table 1. Typical characteristics of ABS effluents

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۱-۲- سایت مورد مطالعه

فلودیاگرام واحد پیش‌تصفیه پساب واحد تولید ABS مجتمع پتروشیمی تبریز در شکل ۱ نشان داده شده است. در این واحد پیش‌تصفیه، ۳ واحد آشغالگیر، ۱ حوض دانه‌گیر، ۱ حوض متعادل‌ساز، ۱ واحد شناورسازی هوای محلول (DAF)، ۱ واحد بیولوژیکی لجن فعال و یک واحد زلال‌ساز فعال است. این واحد پیش‌تصفیه به منظور متعادل‌سازی پارامترهای کمی و کیفی، حذف مواد جامد معلق و تصفیه بیولوژیکی ترکیبات آلی برای کاهش COD طراحی شده است. پساب خروجی از این واحد به منظور تصفیه نهایی به واحد بازیافت مرکزی مجتمع پتروشیمی تبریز منتقل می‌شود.

### ۲-۲- نمونه‌برداری، آنالیز و تجهیزات استفاده شده

نمونه‌برداری مرکب ساعتی متناسب با دبی (ترکیب ۸ ساعته) در ۴ نوبت طی ۶ ماه مطابق با روش‌های استاندارد نمونه‌برداری آب و فاضلاب انجام شده است. نمونه‌برداری از ۶ نقطه شامل فاضلاب ورودی، پساب خروجی آشغالگیر، پساب خروجی از حوض متعادل‌ساز، پساب خروجی آشغالگیر ریز، پساب خروجی از DAF و پساب خروجی از زلال‌ساز انجام شده است. در تمامی نمونه‌ها، پارامترهای اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی ( $BOD_5$ )، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، کل مواد جامد معلق (TSS)، کل نیتروژن کجدال (TKN)، فسفات، سولفات، نترات، نیتروژن آمونیاکی و سیانید بر اساس روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب اندازه‌گیری شده است [۲۲]. دما، DO و pH به صورت لحظه‌ای با استفاده از دستگاه‌های پرتابل ترمومتر، DO متر (AQUALYTIC مدل AL200XI) و pH متر (EDT RE

357-Microprocessor) در محل اندازه‌گیری شده و به منظور تعیین مقادیر MLSS و MLVSS از کاغذ صافی فایبرگلاس با قطر منافذ  $0.45 \mu$  استفاده شده است. غلظت اکریلونیتریل، اکریلامید و اکریلیک‌اسید با استفاده از کروماتوگرافی گازی مدل (Varian CP 3800) مجهز به آشکارساز FID و ستون مویی (Capillary Column: CP-WAX 52 CB)  $25m \times 0.32mm \times 1.2\mu m$  تعیین شده است.

### ۳-۲- بررسی ساختار میکروبی

به منظور انجام آزمایش‌های جداسازی و شناسایی میکروبی، نمونه برداری از لجن فعال در ۴ نوبت از ۲ نقطه از حوض هوادهی (۸ نمونه) با استفاده از بطری‌های استریل انجام شده و در دمای  $4^\circ C$  به آزمایشگاه منتقل شد. از محیط‌های کشت R2A, PCA به منظور کشت عمومی باکتری‌ها استفاده شد. کلنی‌های تشکیل شده روی هر یک از محیط‌ها پس از ۲ روز انکوباسیون در  $37^\circ C$  برای خالص‌سازی باکترهای هتروتروف، به محیط کشت نوترینت آگار منتقل شده و به منظور شناسایی باکتری‌های جداسازی شده، از روش‌های استاندارد شناسایی باکتری‌ها با بهره‌گیری از کشت‌های اختصاصی و آزمون‌های بیوشیمیایی استفاده شده است [۲۳، ۲۴].

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ویژگی‌های کمی و کیفی پساب

بر اساس نتایج اندازه‌گیری‌های انجام شده، ویژگی‌های کمی و کیفی پساب تولیدشده در واحد ABS تعیین شده و به صورت میانگین و انحراف معیار در جدول ۲ ارائه شده است.

شکل ۱- فلودیاگرام واحد پیش‌تصفیه پساب واحد ABS

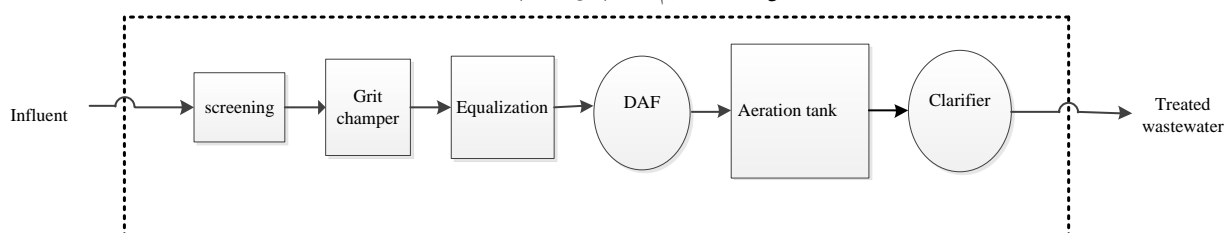


Fig 1. Flow diagram of ABS wastewater treatment plant

جدول ۲- ویژگی های پساب واحد ABS

پارامتر	واحد	مقدار
Q	m <sup>3</sup> /d	۴۶۹±۵۸
دما	°C	۳۴/۴۶±۲/۹
pH	---	۶/۳۷±۰/۰۱۶
COD	mg/l	۱۳۴۵±۴۱۴
BOD <sub>5</sub>	mg/l	۷۸۳±۴۷۳
BOD <sub>5</sub> /COD	---	۰/۵۶±۰/۱۱
TSS	mg/l	۶۴۹±۵۷۴
اکریلونیتریل	mg/l	۲۵۳±۱۰۰
سیانید	ppb	۷۶±۳۱
سولفات	mg/l	۲۰۸۹±۱۵۴
فسفات کل	mg/l	۲۵±۱۴
TKN	mg/l	۶۱±۲
نیترژن آمونیاکی	mg/l	۳۵±۲۱

Table 2. Characteristics of ABS effluent from Tabriz petrochemical complex

متعادل ساز از سوی دیگر می تواند منجر به افزایش انتشار ترکیبات آلی فرار (VOCs) از پساب به هوای محیط شده و باعث آلودگی هوای محیط تصفیه خانه شود. بررسی نتایج ارائه شده در جدول ۲ نشان می دهد که میانگین و انحراف معیار COD ورودی به واحد تصفیه ۱۳۴۵ ± ۴۱۴ mg/l محاسبه شده و در ۲۶ درصد موارد (۱۴) روز از ۵۳ روز مورد مطالعه، مقدار COD پساب ورودی بیش از ۱۷۱۷ mg/l (بیشینه مقدار طراحی تصفیه خانه) بوده است. همچنین، با توجه به جدول ۲ ملاحظه می شود که مقادیر COD و TKN پساب ورودی به واحد پیش تصفیه، کمتر از مقادیر گزارش شده در مطالعات مشابه (جدول ۱) است [۲۰، ۱۹، ۱۷]. با این حال، غلظت اکریلونیتریل اندازه گیری شده در این مطالعه، بالاتر از مقدار گزارش شده در مطالعه Lai و همکاران بوده است [۱۳]. با توجه به نسبت BOD<sub>5</sub>/COD پساب ورودی در این مطالعه که بالای ۰/۵ محاسبه شده است، به نظر می رسد تجزیه بیولوژیکی این پساب امکان پذیر بوده با این حال، این پساب با توجه به ویژگی های ارائه شده در جدول ۲ دارای محدودیت هایی برای تصفیه بیولوژیکی است. در این میان می توان به بالا بودن غلظت سیانید اشاره نمود. به منظور ارزیابی عملکرد واحدهای مختلف عملیاتی و فرایندی موجود در واحد پیش تصفیه، مقادیر غلظت پارامترهای مهم در پساب خروجی هریک از واحدها اندازه گیری شده و پس از آنالیز آماری، به صورت میانگین و انحراف معیار در جدول ۳ ارائه شده و با مقادیر استاندارد خروجی طراحی واحد پیش تصفیه مقایسه شده است.

با توجه به جدول ۲ ملاحظه می شود که میانگین دبی ورودی به واحد پیش تصفیه ۴۶۹±۵۸ m<sup>3</sup>/d بوده که در مقایسه با دبی طراحی (۸۰۰ m<sup>3</sup>/d) به مراتب کمتر است. این امر باعث افزایش زمان ماند هیدرولیکی در تمامی واحدهای تصفیه به جز واحد بیولوژیکی شده است. عدم افزایش زمان ماند هیدرولیکی در واحد بیولوژیکی به دلیل جبران کاهش دبی ورودی از طریق جریان برگشتی است. افزایش زمان ماند هیدرولیکی از یک سو و دمای بالای پساب و وجود اختلاط در واحدهای تصفیه از جمله واحد

جدول ۳- مقادیر غلظت پارامترها به صورت میانگین و انحراف معیار در واحدهای تصفیه خانه

غلظت (mg/l)											محل نمونه- برداری	
اکریلامید	اکریلیک اسید	ACN	CN(ppb)	TKN	NH <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	COD	BOD <sub>5</sub>	TSS	
۳۲±۳/۹	۶/۴±۱/۸	۲۵۳±۱۰۰	۷۶±۳۱	۶۱±۲	۳۵±۲۱	۱۷۱±۱۰۳	۲۵±۱۴	۲۰۸۹±۱۵۴	۱۳۴۵±۴۰۴	۷۸۳±۴۷۳	۶۴۹±۵۷۴	پساب ورودی
									۱۰۲۵±۵۰۴		۴۸۵±۴۴۵	خروجی دانه گیر
۳۷±۵/۲	۲۹±۲/۶	۱۰۹±۳۳	۴/۳±۰/۵۴	۴۱±۲۰		۵۰±۱۳			۹۱۳±۴۷۲	۶۱۶±۳۳۶	۴۵۵±۴۱۷	خروجی متعادل- ساز
						۴۰±۱۳			۸۳۸±۴۰۸	۴۰۴±۷۴	۳۵۷±۳۴۲	خروجی آشغالگیر ریز
۲۵±۴/۱	۳۵±۴/۴	۸۷±۲۹	۳/۰۲±۰/۳۴	۳۴±۶/۷		۱۸۷±۶۰			۶۳۷±۴۰۷	۲۳۶±۴۷	۲۰۵±۱۹۰	خروجی DAF
۲۹±۱۰/۵	۷۴±۱۷	۲۲±۸/۸	۲/۳۸±۰/۳۶	۲۴±۷/۶	۷۶±۲۲	۳۱۸±۱۶۷	۲۵±۱۰	۱۹۳۵±۱۷۷	۲۶۰±۴۵	۷۴±۱۳	۷۴±۳۷	خروجی زلال ساز
			۲						۶۰۰	۲۰۰	۵۰	استاندارد طراحی

Table 3. Measured data from individual units of the wastewater treatment plant

شکل ۲- مقادیر میانگین روزانه COD پساب ورودی و خروجی از واحد تصفیه

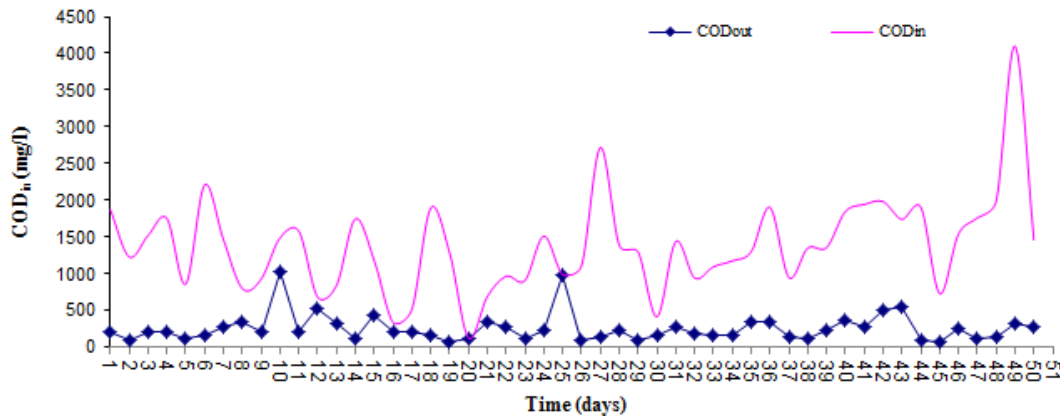


Fig 2. Daily variations of influent and effluent COD

شکل ۳- کارایی واحدهای مختلف تصفیه‌خانه در حذف COD و BOD<sub>5</sub>

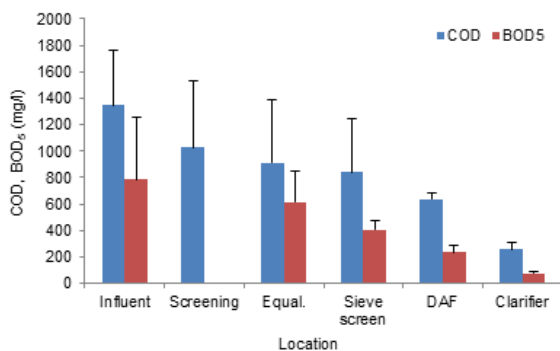


Fig 3. COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies in individual units

شکل ۴- مقادیر میانگین و انحراف معیار سولفات، TSS و TDS پساب

خروجی از واحدهای مختلف تصفیه

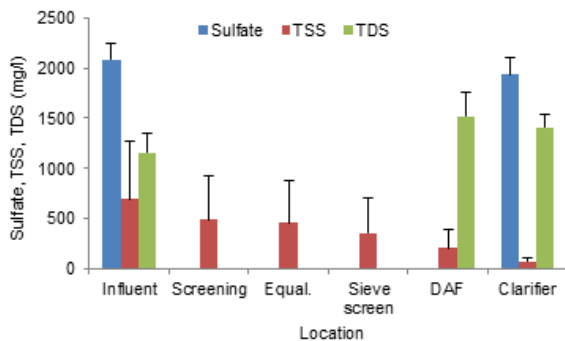


Fig 4. The mean plus SD values of sulfate, TSS and TDS in various effluents

۲-۳- ارزیابی عملکرد واحد پیش تصفیه

مقادیر میانگین روزانه COD پساب ورودی و خروجی واحد پیش تصفیه، در شکل ۲ نشان داده شده است. بر این اساس، ملاحظه می‌شود که مقادیر COD پساب خروجی در بیشتر موارد از استاندارد تخلیه طراحی واحد پیش تصفیه پایین تر است. بررسی نتایج اندازه‌گیری‌های بلندمدت نشان می‌دهد که مقدار میانگین و انحراف معیار COD پساب خروجی  $255 \pm 20$  mg/l بوده است. نتایج اندازه‌گیری‌ها در این مطالعه نشان‌دهنده میانگین پساب خروجی  $265 \pm 45$  mg/l بوده است. بر اساس نتایج، تنها در ۲ روز از ۵۳ روز مورد بررسی (در ۳/۸ درصد مواقع)، مقدار COD پساب خروجی بیش از  $600$  mg/l (استاندارد تخلیه طراحی واحد پیش تصفیه) بوده است.

کارایی واحدهای مختلف تصفیه‌خانه در حذف COD و BOD<sub>5</sub> در شکل ۳ نشان داده شده است (مقادیر مربوط به پساب خروجی از واحدهای تصفیه است). بر این اساس ملاحظه می‌شود که بطور میانگین به ترتیب حدود ۵۳ و ۷۰ درصد COD و BOD<sub>5</sub> پساب ورودی به تصفیه‌خانه قبل از رسیدن پساب به واحد بیولوژیکی حذف شده است. این در حالی است که واحدهای ابتدایی تصفیه-خانه با هدف حذف TSS و یکنواخت‌سازی پارامترهای کمی و کیفی پساب ورودی طراحی شده و مقادیر بالای حذف BOD<sub>5</sub> و COD در این واحدها ممکن است ناشی از فرارشدن VOCs موجود در پساب ورودی باشد.

تصفیه در مدت فرآیند Air stripping از فاز مایع حذف شده و به فاز گاز بالای مایع منتقل می‌شود [۱۷]. به علاوه، حذف اکریلونیتریل همراه با افزایش غلظت اکریلیک اسید به عنوان یکی از محصولات نهایی تجزیه اکریلونیتریل بوده و همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است، مقدار آمونیاک پساب خروجی نیز بیشتر از مقدار آن در پساب ورودی بوده که این موضوع نیز ناشی از تجزیه اکریلونیتریل است. غلظت اکریلامید (یکی از ترکیبات میانی ناشی از تجزیه اکریلونیتریل) نیز در فعل و انفعالات انجام شده در واحدهای مختلف تقریباً بدون نوسان بوده و مقادیر ثابتی داشته است که ناشی از تجزیه متعاقب این ترکیب به اکریلیک اسید و آمونیاک بوده است.

شکل ۵- مقادیر غلظت اکریلونیتریل، اکریلامید، اکریلیک اسید و سیانید پساب خروجی از واحدهای مختلف تصفیه‌خانه

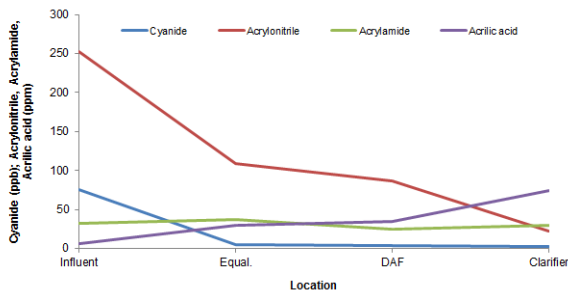


Fig 5. Concentrations of acrylonitrile, acrylamide acrylic acid and cyanide in the treatment units effluent

شکل ۶- مقادیر میانگین غلظت آمونیاک، نیترات، قلیانیت، TKN و pH

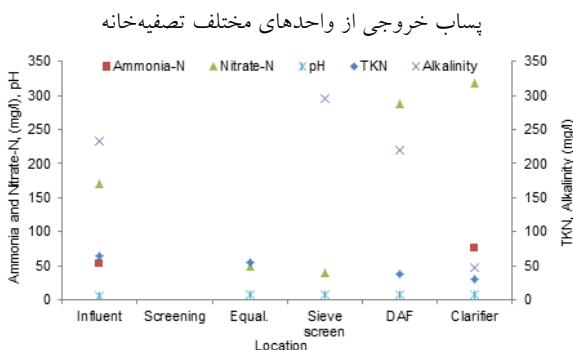


Fig 6. Concentrations of ammonia, nitrate, alkalinity, TKN and pH in the treatment units effluent

سیانید باقی مانده در پساب خروجی برای انسان و محیط‌زیست خطرناک بوده و کیفیت ورودی و خروجی پساب حاوی ترکیبات سیانیددار نیاز به کنترل دقیق دارد [۱۸]. در این مطالعه، کارایی حذف سیانید در واحد پیش‌تصفیه ۹۷ درصد محاسبه شده که

مقادیر میانگین و انحراف معیار پارامترهای سولفات، TSS و TDS پساب خروجی از واحدهای مختلف تصفیه‌خانه در شکل ۴ نشان داده شده است. بر این اساس، ملاحظه می‌شود واحدهای آشغالگیر کارایی مطلوبی در حذف TSS از پساب ندارند و این موضوع باعث شده تا میانگین TSS پساب خروجی از مقادیر طراحی فراتر رود. همچنین، بر اساس شکل ۴ ملاحظه می‌شود که فرایندها و عملیات تصفیه به‌کار گرفته شده، تاثیر چندانی در کاهش سولفات پساب ورودی نداشته است.

در خصوص پارامترهای COD، BOD<sub>5</sub> و TSS (شکل ۳ و ۴)، نتایج حاکی از تاثیر محسوس سیستم DAF در کاهش مقادیر TSS و BOD<sub>5</sub> است. درصد بالای راندمان حذف COD، BOD<sub>5</sub> و TSS در سیستم DAF می‌تواند ناشی از طبیعت نامحلول آلاینده‌های پساب واحد ABS باشد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، کاهش قابل توجهی در مقادیر TSS، BOD<sub>5</sub> و COD در واحد DAF به- ترتیب معادل ۴۱، ۴۸ و ۱۸ درصد رخ داده است که در این میان، کاهش غلظت BOD<sub>5</sub> در نتیجه وجود جامدات فعال بیولوژیکی و شرایط مطلوب هوازی در فرآیند DAF است [۲۵]. به علاوه، راندمان حذف COD و BOD<sub>5</sub> در واحد تصفیه بیولوژیکی به- ترتیب ۵۹ و ۶۸ درصد بوده طوری‌که، مقادیر غلظت هردو پارامتر در پساب خروجی پایین‌تر از مقادیر استاندارد خروجی در طراحی است. نسبت BOD<sub>5</sub>/COD در پساب ABS بیش از ۰/۵ محاسبه شده است که نشان‌دهنده قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی آن است [۲۶]. بر اساس نتایج، مقادیر pH، DO، MLSS و MLVSS در حوض بیولوژیکی به ترتیب ۷/۰۵±۰/۱۳ mg/l، ۳/۰۴±۰/۴۷ mg/l و ۱۴۰۸ mg/l و ۱۸۱۶±۲۳۶

مقادیر میانگین غلظت اکریلونیتریل، اکریلامید، سیانید و اکریلیک اسید پساب در نقاط مختلف واحد تصفیه پساب در شکل ۵ نشان داده شده است. بر این اساس، ملاحظه می‌شود که ۵۷ درصد اکریلونیتریل موجود در پساب ورودی، در خروجی واحد متعادل- ساز حذف شده است که این امر هم‌زمان با حذف ۹۴ درصدی سیانید در این محدوده از تصفیه‌خانه رخ داده است. اکریلونیتریل ماده خام اصلی در تولید رزین ABS است که بسیار فرار بوده و دارای نقطه جوش ۶۵°C است [۲۰]. نتایج مطالعات مشابه نشان داده است که اکریلونیتریل در اثر اختلاط و هوادهی در سیستم

سیستم MBR بی‌هوای / هوای دو مرحله‌ای گردش، حذف ۹۷ درصدی BOD<sub>5</sub> و ۸۹ درصدی COD و حذف بالای TKN در مقادیر بارگذاری آلی ۸۷ kg.COD/m<sup>3</sup>.d را گزارش کرده است [۱۷]. از سوی دیگر، استفاده از ازن برای پیش‌تصفیه پساب مصنوعی ABS نشان داده است که در صورت پیش‌تصفیه این پساب با ازن، سرعت حذف COD بیشتری در فرآیند بیولوژیکی نسبت به نمونه‌هایی که پیش‌تصفیه ازن روی آنها انجام نشده بود، حاصل شده است [۲۸].

### ۳-۳- ساختار میکربی لجن فعال

از مجموع ۲۰ جنس باکتری جداسازی شده از لجن فعال واحد بیولوژیکی سیستم پیش‌تصفیه ABS، ۷ جنس به‌عنوان باکتری‌های غالب شامل جنس‌های *Neisseria*، *Pseudomonas*، *Bacillus*، *Alcaligenes*، *Moraxella* و *Shigella* شناسایی شدند. اطلاعات مربوط به باکتری‌های جداسازی شده در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴- باکتری‌های جداسازی شده از لجن فعال

جنس	تعداد کلنی‌های جداسازی شده	درصد از کل جداسازی
<i>Shigella</i>	۱۰۵	۲۴/۹
<i>Neisseria</i>	۱۱۰	۲۶/۱
<i>Pseudomonas</i>	۱۳۱	۳۱/۱
<i>Alcaligenes</i>	۲۱	۴/۹
<i>Staphylococcus</i>	۲۳	۵/۵
<i>Moraxella</i>	۱۳	۳/۲
<i>Bacillus</i>	۱۸	۴/۳
کل	۴۲۱	۱۰۰

Table 4. Isolated bacteria from activated sludge

تجزیه بیولوژیکی اکریلونیتریل در دو مرحله متوالی انجام می‌شود که نتیجه مرحله نخست، تولید اکریلامید در اثر ترشح آنزیم نیتریل هیدراتاز به وسیله باکتری‌های تجزیه کننده و حاصل مرحله دوم، تولید اکریلیک اسید و آمونیاک در اثر ترشح آنزیم آمیداز می‌باشد [۱۶]. باتوجه به نتایج ملاحظه می‌شود که همزمان با حذف اکریلونیتریل، غلظت اکریلیک اسید و آمونیاک افزایش یافته و غلظت اکریلامید تغییرات کمتری داشته است. از میان جنس‌های

حدود ۹۶ درصد حذف، قبل از واحد تصفیه بیولوژیکی و بعد از واحد یکنواخت‌سازی رخ داده است که این امر بیش از آنکه به دلیل تجزیه بیولوژیکی سیانید باشد، ناشی از فرارشدن آن از سطح واحدهای دارای اختلاط به‌ویژه حوض متعادل‌ساز می‌باشد.

میانگین مقادیر پارامترهای نیتروژن آمونیاکی و نیتراتی به همراه قلیائیت، TKN و pH در نقاط مختلف واحد پیش‌تصفیه در شکل ۶ نشان داده شده است. بر این اساس، مقدار نسبت TKN/COD در پساب ورودی به واحد بیولوژیکی حدود ۰/۱۱ محاسبه شده که به‌طور قابل توجهی بیش از مقدار مورد نیاز برای رشد بهینه در یک سیستم لجن فعال است [۲۶]. با این حال، افزایش غلظت آمونیاک ناشی از تجزیه اکریلونیتریل و افزایش غلظت نیترات در طول تصفیه‌خانه ناشی از انجام نیتریفیکاسیون است که با مصرف قلیائیت همراه بوده است.

بر اساس نتایج، در مقادیر بارگذاری آلی kg COD/m<sup>3</sup>.d ۰/۷۹±۰/۰۶، راندمان حذف COD و BOD<sub>5</sub> به ترتیب ۵۹ و ۶۸ درصد به دست آمد. به‌علاوه، در مقادیر بارگذاری اکریلونیتریل kg ACN/m<sup>3</sup>.d ۰/۰۶±۰/۰۰۸، راندمان حذف اکریلونیتریل در کل سیستم ۹۱ درصد بوده که ۲۶ درصد حذف در واحد بیولوژیکی رخ داده است. براساس نتایج به دست آمده از یک مطالعه با استفاده از سیستم بیولوژیکی رشد چسبیده هوای، عملکرد مناسبی در حذف ترکیبات آلی موجود در پساب ABS گزارش شده است طوری‌که، راندمان حذف اکریلونیتریل در محدوده بارگذاری آلی ۰/۸-۲/kg.ACN/m<sup>3</sup>.d بین ۹۵-۹۹ درصد بوده است. نتایج این مطالعه نشان‌دهنده کارایی سیستم مذکور به عنوان یک روش موثر در تصفیه پساب حاوی ۴۰۰mg/l اکریلونیتریل در زمان ماند هیدرولیکی حدود ۴ ساعت بوده است [۱۹]. همچنین در مطالعه انجام شده با استفاده از بیوفیلتر غوطه‌ور هوای، کارایی این سیستم در حذف کامل اکریلونیتریل در محدوده بارگذاری ۲-۲/kg.ACN/m<sup>3</sup>.d گزارش شده است [۲۷]. در مطالعه دیگری، امکان سنجی و کارایی تصفیه پساب ABS با استفاده از سیستم ASMBR مورد ارزیابی قرار گرفته که بر اساس نتایج، میزان حذف BOD<sub>5</sub> و COD توسط بیوراکتور غشایی در مقایسه با روش‌های بیولوژیکی متداول بیشتر بوده است [۲۱]. همچنین نتایج مطالعه انجام شده به وسیله‌ی Chang و همکاران با استفاده از

## ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از امور HSE و آزمایشگاه مرکزی شرکت پتروشیمی تبریز به دلیل حمایت‌های آنان تشکر و قدردانی می‌نمایند.

شناسایی شده، جنس‌های *Pseudomonas*، *Alcaligenes*، *Bacillus* و *Moraxella* به عنوان باکتری‌های نیتریفایر هتروترف است، این باکتری‌ها اکریلونیتریل و اکریلامید را به عنوان منبع کربن و نیتروژن استفاده می‌شود [۱۴، ۱۵].

## ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، عملکرد یک سیستم پیش تصفیه شامل واحدهای عملیاتی شامل آشغالگیر، دانه‌گیر، متعادل‌ساز، DAF و زلال‌ساز و واحد فرایندی بیولوژیکی از نوع لجن فعال در تصفیه پساب یک واحد تولید رزین ABS مورد ارزیابی قرار گرفته است. بر اساس نتایج:

- در مقادیر بارگذاری آلی  $0.79 \pm 0.06$  kg COD/m<sup>3</sup>.d، راندمان حذف COD و BOD<sub>5</sub> به ترتیب ۵۹ و ۶۸ درصد به دست آمد. به علاوه، در مقادیر بارگذاری اکریلونیتریل kg ACN/m<sup>3</sup>.d  $0.67 \pm 0.008$ ، راندمان حذف اکریلونیتریل در کل سیستم ۹۱ درصد بوده که ۲۶ درصد حذف در واحد بیولوژیکی رخ داده است.

- راندمان حذف COD، BOD<sub>5</sub> و TSS در واحد پیش تصفیه پساب ABS به ترتیب ۸۰، ۹۰ و ۸۸ درصد بوده که مقادیر پارامترهای COD و BOD<sub>5</sub> در محدوده استاندارد خروجی طراحی این واحد است، با این حال، غلظت TSS پساب خروجی بیش از مقدار استاندارد طراحی بوده است.

- نسبت BOD<sub>5</sub>/COD در پساب واحد ABS مورد مطالعه  $0.57$  محاسبه شده که نشان‌دهنده قابلیت تصفیه بیولوژیکی آن است.

- راندمان حذف سیانید ۹۷ درصد به دست آمده با این حال، غلظت سیانید در پساب خروجی بیش از مقدار طراحی این واحد است.

- بر اساس نتایج، باکتری‌های نیتریفایر حوض بیولوژیکی نقش مهمی در واحد هوادهی تصفیه پساب ABS ایفا نموده و در تجزیه اکریلونیتریل دارای اهمیت است.

- بخش قابل توجهی از کاهش غلظت COD و اکریلونیتریل در طول واحد پیش تصفیه قبل از واحد بیولوژیکی اتفاق افتاده است. پس، مطالعات آتی به منظور تعیین سهم فرایندهای مختلف در حذف COD و اکریلونیتریل از پساب واحد ABS ضروری است.

## ۶- مراجع

## References

- [1] Flores-Alisna, X., Gallego, A., Feijoo, G., Rodriguez-Roda, I. "Multiple-objective evaluation of wastewater treatment plant control alternatives", *Journal of Environmental Management*, 91, 2010, 1193-1201.
- [2] Kumar, K., Kumar, P., Babu, M. "Performance Evaluation of Waste Water treatment Plant", *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2, 2010, 7785-7796.
- [3] Barber, J. B., ET AL. "Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal", USA, MC Graw Hill, 2008.
- [4] Puig, S., Vanloosdrecht, M., Colprim, J., Meijer, S. "Data evaluation of full-scale wastewater treatment plants by mass balance", *Water Research*, 42, 2008, 4645-4655.
- [5] Chaiudhari, D., Dhoble, R. "Performance evaluation of effluent treatment plant of dairy industry", *Current World Environment*, 5, 2010, 373-378.
- [6] Belhaj, D., Ghrab, S., Medhioub, M., Kallel, M. "Performance evaluation of an industrial wastewater treatment plant in South-Eastern Tunisia", *Desalination and Water Treatment*, 52, 2014, 2174-2179.
- [7] Loan, L. W., Kassim, M. A. "Performance Evaluation of Industrial Effluent Treatment Systems (IETSS) - An Insight for Biotechnology Advances in Agro-Based Wastewater Treatment", *World Applied Sciences Journal* 30 (Innovation Challenges in Multidisciplinary Research & Practice), 2014, 316-325.
- [8] Hayati, H., Doosti, M., Sayadi, M. "Performance evaluation of waste stabilization pond in Birjand, Iran for the treatment of municipal sewage", *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 3 (1), 2013, 52-58.
- [9] Patel, S., Rajor, A., Jain, B. P., Patel, P. "Performance Evaluation of Effluent Treatment Plant of Textile Wet Processing Industry: A Case Study of Narol Textile Cluster, Ahmedabad, Gujarat", *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology*, 2 (4), 2013, 290-296.
- [10] Khodabakhshi, A., Heidari, M., Amin, M. M., Momeni, S. A. R., Ebrahimi, H. "Performance evaluation of tertiary treatment through ultrafiltration: Case study in Isfahan-industrial wastewater treatment plant", *International Journal of Environmental Health Engineering*, 4 (1), 2015, 1-6.
- [11] Kamel, A. Z., Nada, A. A. "Performance of wastewater treatment plants in Jordan and suitability for reuse", *African Journal of Biotechnology*, 7 (15), 2008, 2621-2629.
- [12] Wakode, P. N., Sayyad, S. U. "Performance Evaluation of 25MLD Sewage Treatment Plant (STP) at



- [21] Chang, J., Chang, C., Chen, A., Erdei, L., Vigneswaran, S. "Long-term operation of submerged membrane bioreactor for the treatment of high strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) wastewater: effect of hydraulic retention time", *Desalination*, 191, 2006b, 45-51.
- [22] Eaton, A. D., Clesceri, L., Geenbergh, A. "Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association", Washington, DC, 2005, 20001-3710.
- [23] Boone, D., Castenholz, R., Garrity, G., Brenner, D., Krieg, N., Staley, J. "Bergey's Manual of Systematic Bacteriology", Springer Science and Business Media, 2005.
- [24] Gerhardt, P., Murray, R., Costiow, R., Nester, E., Wood, W., Krieg, N., Phillips, G. "Manual of methods for general bacteriology", American Society for Microbiology, Washington, DC, 1981.
- [25] AL-Mutairi, N., AL-Sharifi, F., AL-Shammari, S. "Evaluation study of a slaughterhouse wastewater treatment plant including contact-assisted activated sludge and DAF", *Desalination*, 225, 2008, 167-175.
- [26] Chang, C.N., Chen, H.R., Huang, C.H. and Chao, A. "Using sequencing batch biofilm reactor (SBBR) to treat ABS wastewater", *Water Science and Technology*, 41(4-5), 2000, 433-440.
- [27] Hu, H.Y., Fujie, K., Nozawa, M., Makabe, T. and Urano, K. "Effects of biodegradable substrates and microbial concentration on the acclimation of microbes to acrylonitrile in aerobic submerged biofilter", *Water Science and Technology*, 38(7), 1998, 81-89.
- [28] Chang, C., Lin, J., Chao, A., Cho, B., Yo, R. "The pretreatment of acrylonitrile and styrene with the ozonation process", *Water Science and Technology*, 36(2-3), 1997, 263-270.
- Kalyan", *American Journal of Engineering Research*, 3 (3), 2014, 310-316.
- [13] Lai, B., Zhou, Y., Yang, P., Wang, K. "Comprehensive analysis of the toxic and refractory pollutants in acrylonitrile-butadiene-styrene resin manufacturing wastewater by gas chromatography spectrometry with a mass or flame ionization detector", *Journal of Chromatography*, 1244, 2012, 161-167.
- [14] Hu, T., Kung, K. "Study of heterotrophic nitrifying bacteria from wastewater treatment systems treating acrylonitrile, butadiene and styrene resin wastewater", *Water Science and Technology*, 42, 2000, 315-321.
- [15] Emmanuel johua jebasingh, S., Lakshmikandan, M., Rajesh, R., Raja, P. "Biodegradation of acrylamide and purification of acrylamidase from newly isolated bacterium-Moraxella osloensis- MSU11", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 85, 2013, 120-125.
- [16] Li, T., Liu, J., Bai, R., Ohandja, D., Wong, F. "Biodegradation of organonitriles by adapted activated sludge consortium with acetonitrile-degrading microorganisms", *Water Research*, 41, 2007, 3465-3473.
- [17] Chang, C., Tanong, K., Chiemchaisri, C., Vigneswaran, S. "Feasibility study of a cyclic anoxic/aerobic two-stage MBR for treating ABS resin manufacturing wastewater", *Bioresource Technology*, 102, 2011, 5325-5330.
- [18] Dovark, L., Ledrer, T., Jirku, V., Masak, J., Novak, L. "Removal of aniline, cyanides and diphenylguanidine from industrial wastewater using a full-scale moving bed biofilm reactor", *Process Biochemistry*, 49, 2014, 102-109.
- [19] Shakerkhatibi, M., Ganjidoust, H., Ayati, B., Fatehifar, E. "Performance of aerated submerged fixed-film bioreactor for treatment of acrylonitrile-containing wastewater", *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 7, 2010, 327-336.
- [20] Chang, C., Chang, J., Lin, Y., Erdei, L., Vigneswaran, S. "Quantification of air stripping and biodegradation of organic removal in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) industry wastewater during submerged membrane bioreactor operation", *Desalination*, 191, 2006a, 162-168.

## Evaluation of operating performance of ABS wastewater treatment system

Z. Akbari<sup>1</sup>, M. Shakerkhatibi<sup>2\*</sup>, M. Mosafari<sup>3</sup>, S. Derafshi<sup>4</sup>, E. Fatehifar<sup>5</sup>, M.M. Chavoshbashi<sup>4</sup>, A. Behnami<sup>1</sup>

1 MSc student, Student Research Committee, Tabriz University of Medical Sciences

2 Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Tabriz University of Medical Sciences

3 Professor, Department of Environmental Health Engineering, Tabriz University of Medical Sciences

4 HSE, Tabriz Petrochemical Complex

5 Professor, Faculty of Chemical Engineering, Environmental Engineering Research Center, Sahand University of Technology

shakerkhatibim@tbzmed.ac.ir

### Abstract:

The treatment of wastewater generated from acrylonitrile butadiene styrene (ABS) resin manufacturing industry have a great importance due to its high chemical oxygen demand (COD) and some other toxic substances. Activated carbon adsorption, chemical oxidation and biodegradation are the most conventional methods to the treatment of ABS effluents. Among them, the biological treatment as an environmentally friendly technology is highly regarded in the bio treatment and biotransformation of the toxic compounds of ABS wastewater to the intermediate and final compounds such as CO<sub>2</sub> and water. This study was conducted to evaluate the performance of an activated sludge system for pretreating ABS manufacturing effluents. The wastewater pretreatment plant is consisted of 3 fine screens, a grit chamber, an equalization basin, dissolved air floatation (DAF) system, an activated sludge reactor and a final clarifier. This system was operated to reduce the TSS and COD values in the effluent in order to obtain to interior discharge permits to the central wastewater treatment utility operated by Tabriz petrochemical complex. Four runs weighed average sampling was conducted during 6 months according to the standard methods of the examination of water and wastewater. The parameters including COD, BOD<sub>5</sub>, TSS, TDS, sulfate, total kjeldahl nitrogen (TKN), ammonia-N, nitrate-N, alkalinity, cyanide, phosphate and pH were measured in wastewater samples according to the standard methods. The concentrations of acrylonitrile, acrylamide and acrylic acid in wastewater samples were determined using gas chromatography (GC) equipped with flame ionization detector (FID) with capillary column. Microbial structure of activated sludge was also evaluated using R2A, PCA and Nutrient Agar culture media as well the biochemical standard tests. According to the results, at surface loading rate of 2.76 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h applied to DAF, the COD and TSS removal efficiencies of 24 and 43% were obtained, respectively. The ratio of BOD<sub>5</sub>/COD in the influent was 0.57 indicated the moderate biodegradability of ABS wastewater. In addition, the COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies in biological reactor were 59 and 68% respectively, at the organic loading rates (OLR) of 0.79 ± 0.06 kgCOD/m<sup>3</sup>.d. Totally, the COD, BOD<sub>5</sub> and TSS removal efficiencies in the pretreatment system were 80, 90 and 88%, respectively. In addition, at the acrylonitrile loading rates of 0.067 ± 0.008 kg ACN/ m<sup>3</sup>.d, the removal efficiency of acrylonitrile was 91% which 26% of that has occurred in the biological reactor. Also, the removal efficiency of cyanide was 97% which only 4% of that has occurred in the biological reactor. Twenty bacterial strains were isolated and identified from the activated sludge samples. Among the isolated bacterial strains, four strains include *Alcaligenes sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.* and *Moraxella sp.* were identified as heterotrophic nitrifiers. Based on the results, the nitrifier bacteria have played an important role in the degradation of acrylonitrile in the biological activated sludge system. The results of parameters analysis, performance evaluation and microbial assessment revealed the satisfactory performance of COD removal as well nitrification. However, it seems that a significant portion of the volatile organic compounds (VOCs) are removed from the influent wastewater by stripping.

**Keywords:** Performance evaluation, Industrial effluent, ABS, Activated sludge