

بررسی قابلیت راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک در تصفیه فاضلاب محتوی نفت و گازوئیل

محمدقاسم رحیمی^۱، احمد خدادادی^{۲*}، بیتا آیتی^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس
- ۲- دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، بخش معدن، دانشگاه تربیت مدرس
- ۳- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

akdarban@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۳/۰۵
تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۴

چکیده- آب آلوده به هیدروکربن‌های نفتی همواره روی محیط اطراف، آثار منفی و زیان بار زیادی در ابعاد سلامتی جامعه، اقتصادی و محیط زیستی داشته است. بنابراین پژوهش حاضر با هدف مطالعه و بررسی تصفیه‌پذیری این نوع آلاینده‌ها از فاضلاب با استفاده از راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک صورت گرفت. میزان تصفیه‌پذیری هیدروکربن‌های نفتی با محدوده COD های معادل ۲۰۰ تا ۲۵۰۰ میلی گرم بر لیتر (Mحدوده TPH بین ۵۲ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر) در زمان مانده‌های مختلف به راکتور تزریق و راندمان حذف TPH و COD در اثر فعالیت بیولوژیکی تعیین شد. همچنین به بررسی سازوکار غالب تصفیه، سیتیک واکنش‌های بیولوژیکی، اثر میکروگانیسم‌های معلق و درصد پرشدگی آکنه در سیستم MBBR پرداخته شد. نتایج نشان دادند که بهترین راندمان حذف در COD معادل ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به میزان ۸۵ درصد، زمان ماند ۷۲ ساعت و با میزان پرشدگی ۵۰ درصد نتیجه می‌شود. میزان راندمان حذف TPH در محدوده یاد شده روند ملایمی نشان داد به شکلی که در زمان ماند ۷۲ ساعت کاهش در راندمان حذف از ۸۴ درصد در mg/L TPH=۵۰ به ۷۵ درصد در mg/L TPH=۴۰ رسید. نتایج سیتیک واکنش‌های بیولوژیکی نیز نشان از تبعیت راکتور از مدل مرتبه دوم داشت. با بررسی نتایج حاصل مشاهده شد که سیستم MBBR به دلیل داشتن توانایی مناسب در تجزیه هیدروکربن‌های نفتی و راندمان حذف بالای COD و TPH گزینه مناسبی برای تصفیه این نوع آلاینده‌ها است.

واژگان کلیدی: COD، TPH، سیتیک واکنش‌های بیولوژیکی، تجزیه بیولوژیکی

۱- مقدمه

موجودات و گیاهان را به خطر می‌اندازد [۱-۵]. محدودیت

منابع آب، رشد مناطق شهری و نیاز صنایع برای جوابگویی به نیاز مردم منجر به ایجاد نگرانی جهانی در زمینه مسائل زیست‌محیطی تولید فاضلاب شده است. فاضلاب حاوی هیدروکربن‌های نفتی، که به طور معمول در صنایع متعددی

ترکیبات هیدروکربنی در محیط، بیشتر به عنوان مواد سمی، سرطانزا و مخدر اعصاب برای انسان طبقه‌بندی می‌شوند. در غلظت‌های بالای مولکول‌های هیدروکربنی که سازنده اصلی نفت خام و محصولات نفتی است، زندگی انسان‌ها،

جایگزین راکتورهای لجن فعال متعارف، برای تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی مطرح و به طور گسترده‌ای برای ارتقاء و بازسازی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب موجود استفاده شده است [۱۲ و ۱۵].

استفاده از آکنه‌های سرامیکی با درصد پرشدگی ۵۰ درصد در سیستم MBBR، برای تصفیه آب‌های تولید شده در میادین نفتی، منجر به نتایج خوبی در حذف COD، نیتروژن و PAH‌ها شده است به گونه‌ای که میزان راندمان به وسیله‌ی حذف COD در بارگذاری‌های مختلف، بیش از ۷۳ درصد گزارش شده است [۱۶]. در پژوهش انجام شده به وسیله‌ی آیتی و همکاران، تکه لوله‌های خرطومی پلاستیکی به عنوان آکنه سیستم MBBR در تصفیه آب آلوده به فنل و هیدروکینون (با غلظت‌های ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) استفاده شد. آن‌ها توانستند به حذف بیش از ۸۰ درصد COD برستند [۱۷]. دلنواز و همکاران از لیکا به عنوان آکنه سیستم MBBR برای حذف آنیلین استفاده کردند. در این سیستم ۹۰ درصد از COD فاضلاب (۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) پس از گذشت ۳ روز حذف شده است [۱۸]. در بزرگی، فاضلاب یک پالیشگاه نفت خام برای تصفیه تحت یک سیستم تصفیه سه مرحله‌ای که مرحله نخست آن سیستم MBBR بود، قرار گرفت و با حذف ۷۰-۹۰ درصد COD، COD خروجی حدود ۴۰ تا ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد [۱۹].

هدف از این پژوهش، بررسی و ارزیابی قابلیت سیستم MBBR در تصفیه فاضلاب حاوی هیدروکربن‌های نفتی سخت تجزیه‌پذیر (نفت و گازوئیل) و تعیین شرایط بهینه آن بوده است. پس از تعیین مکانیسم تصفیه، نقش میکروارگانیسم‌های معلق، درصد پرشدگی، شوک پذیری و سیستیک واکنش‌های بیولوژیکی سیستم نیز مورد بررسی قرار گرفت.

از جمله پالیشگاه‌ها وجود دارد، به عنوان یک مشکل بسیار جدی برای محیط زیست به شمار می‌رود. امروزه، به موجب تنظیم قانون‌های سختگیرانه‌تری در زمینه آثار زیست محیطی تخلیه آلاینده‌ها، به فناوری‌های مناسب از جمله فرایندهای بیولوژیکی برای تصفیه کامل فاضلاب نیاز است [۶]. فرایندهای بیولوژیکی در مقایسه با فرایندهای شیمیابی تصفیه فاضلاب، مقرون به صرفه‌تر و دوستدار محیط زیست است [۷ و ۸]. سیستم‌های رشد معلق مانند لجن فعال، برای حذف مواد مغذی و کربن آلی در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری موثر و مفید است [۹]. بیش از ۸۰ درصد تاسیسات تصفیه پساب‌های صنعتی و شهری بر پایه سیستم لجن فعال است. در بخش عظیم صنعت ایران به خصوص پالیشگاه‌های ایران برای تصفیه پساب نفتی از سیستم لجن فعال استفاده می‌شود [۱۰]. با توجه به مشکلات عدیده این سیستم نظری تهشیینی لجن، تولید بالای لجن، مقاومت کم در برابر شوک آلی و هیدرولیکی و نیاز به فضای زیاد [۱۱]، برای بهبود بهره‌وری آنها، نیاز به یک جایگزین مناسب است. Odegaard و همکاران (۱۹۹۴) نشان داده‌اند که فرایندهای بیوفیلمی بدون داشتن برخی از مشکلات فرایندهای لجن فعال در حذف کربن آلی و مواد مغذی قابل اعتمادتر است [۱۲]. یک راه حل ممکن، راکتورهای بیوفیلمی با بستر متحرک (MBBR) است که از عناصر پلاستیکی سبک با سطح موثر بالا [۱۳] در داخل راکتور هوازی به عنوان مواد حامل برای رشد چسبیده بیومس استفاده می‌شود. این سیستم سال ۱۹۸۶ میلادی در دانشگاه لاند سوئد مورد بهره‌برداری قرار گرفت؛ و به تدریج در سطح اروپا عمومیت پیدا کرد [۱۲ و ۱۴]. در اواخر دهه ۱۹۸۰ و اوایل دهه ۱۹۹۰ در کشور نروژ گسترش یافت و در اروپا و آمریکا به ثبت رسید [۱۵]. MBBR به عنوان یک جایگزین تصفیه‌ی جمع و جور،

نسبتاً بالا است. از مزایای این نوع حامل معلق می‌توان به قابلیت میزانی از حجم بالای جرم میکروبی، ارزان و در دسترس بودن، تولید در اندازه‌های متفاوت و سطح تماس بالا نام برده. برای جلوگیری از خروج بسترها حامل بالا نام برده. بیوفیلم از مخزن اصلی راکتور از صفحه مشبک استفاده شد.

۲-۲- فاضلاب سنتزی تهیه شده

آلینده‌های نفتی موجود در پساب پالایشگاه شامل انواع هیدروکربن‌ها است که از واحدهای تقطیر نفت خام و آب زدهای نفت پالایشگاه به دست می‌آید. با توجه به مطالعه انجام شده به وسیله‌ی چاوان و همکاران در سال ۲۰۰۸، بیشتر ترکیبات نفتی موجود در پساب پالایشگاه نفت در محدوده $C_{14}-C_{35}$ است [۲۲] که میزان غلظت هیدروکربن‌ها سبک‌بیشتر از هیدروکربن‌های سنگین گزارش شده است. بنابراین برای تصفیه فاضلاب سنتزی از ترکیب گازوئیل ($C_{16}-C_{20}$) با نفت خام (C_8-C_{37}) به نسبت ۱ به ۲ استفاده شد. علاوه بر این، مخلوط قبل از تزریق به سیستم‌ها به مدت ۴۸ ساعت در شرایط هوادهی مشابه با بیوراکتور قرار داده شد تا ترکیبات سبک، همراه با بخار آب (وارد شدن به فاز گاز) از محیط خارج و هیدروکربن‌های گریسی سنگین (سنگین‌تر از C_{35}) به دیواره‌های ظرف بمسد [۲۳]. بنابراین از ورود هیدروکربن‌های خیلی سبک و خیلی سنگین به راکتور جلوگیری شد.

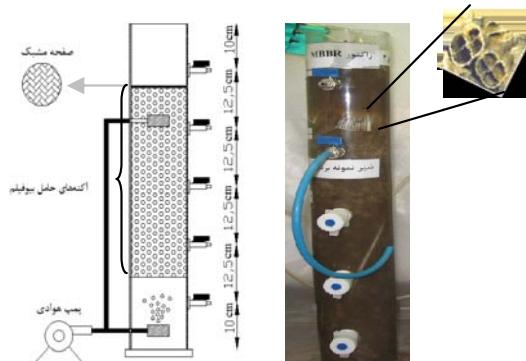
۳- راهبری سیستم

با توجه به سخت تجزیه‌پذیری برخی هیدروکربن‌های نفتی، مرحله سازگاری میکروارگانیسم‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. برای تهیه خوراک سنتزی از گلوكز ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$) و هیدروکربن‌های نفتی به عنوان منبع کربن، بی‌کربنات آمونیوم (NH_4HCO_3) به عنوان منبع

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- راکتور مورد استفاده

در این پژوهش از یک پایلوت استوانه‌ای از جنس پلکسی گلاس (ارتفاع: ۷۰ سانتی‌متر، قطر داخلی: ۱۰ سانتی‌متر، ضخامت دیواره: ۰/۴ سانتی‌متر و حجم مفید ۵ لیتر) استفاده شد. به منظور دسترسی به محتوی داخل بیوراکتور و نمونه‌برداری از آن، ۵ شیر نمونه‌برداری در فواصل ۱۲/۵ سانتی‌متر از هم و ۱۰ سانتی‌متر از بالا و پایین سیستم MBBR در نظر گرفته شد. طرح شماتیک و تصویر سیستم مورد مطالعه در شکل (۱) ارائه شده است.



شکل (۱) پایلوت و طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در پژوهش

اکسیژن مورد نیاز و عمل اختلاط و حرکت بسترها حامل در این راکتور به وسیله‌ی پمپ هواده آکواریومی شرکت RESUN (AC-9906) با شیر قابل تنظیم برای کنترل دبی هوا استفاده و غلظت اکسیژن محلول (DO) در محدوده ۳/۵-۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر حفظ شد [۲۰ و ۲۱]. برای رشد بیوفیلم از آکنه‌های Kaldnes-K1 استفاده شد که شکل ظاهری آن‌ها به صورت استوانه موج‌دار (طول و قطر اسمی به ترتیب ۹/۱ و ۷/۲ میلی‌متر) است. این آکنه به نسبت ارزان قیمت از جنس پلی‌اتیلن با دانسیته کمتر از آب (۰/۹۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب) بوده و سطح ویژه داخلی آن برای رشد بیوفیلم معادل ۵۰۰ متر مربع بر متر مکعب است که

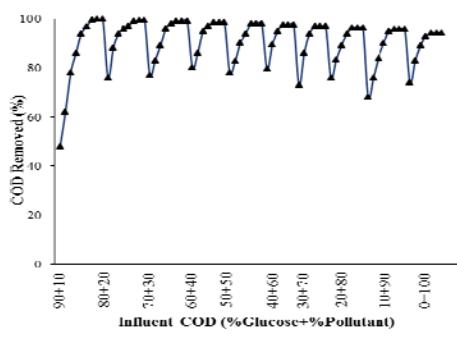
سازوکار غالب تصفیه (جذب، عریان سازی و تجزیه بیولوژیکی) پرداخته شد. برای بررسی تاثیر انفرادی سازوکار جذب، دمای فاضلاب به 4°C رسانده شد زیرا در این محدوده دمایی، حتی میکرووارگانیسم‌های سایکروفیلیک نیز علی‌رغم زنده بودن فعالیت میکروبی خود را از دست داده و قادر به انجام فرایندهای تجزیه بیولوژیکی نیست [۱، ۲۵ و ۲۶]. برای تماس و اختلاط کافی بیومس و فاضلاب، از همنزهای دستگاه جارت است با دور ۱۵rpm استفاده شد [۲۶]. برای بررسی اثر عریان‌سازی، فاضلاب محتوی ترکیبات نفتی بدون حضور میکرووارگانیسم تحت هوادهی قرار گرفت. با کسر دو سازوکار یاد شده، نقش اصلی تجزیه بیولوژیکی در حذف ترکیبات نفتی به دست آمد.

۴-۲- پارامترهای کنترل و بررسی شده

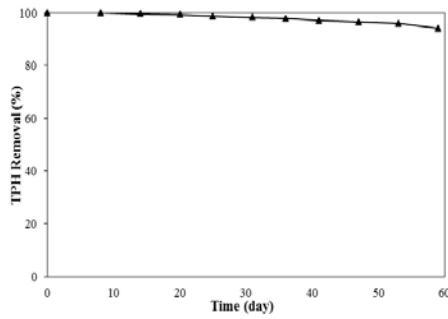
در دوره راهبری سیستم MBBR و برای کنترل واکنش‌های بیولوژیکی در شرایط هوایی و فراهم آوردن محیط مناسب برای میکرووارگانیسم‌ها به منظور استفاده از خوراک ورودی و بهینه شرایط رشد، اندازه‌گیری و کنترل روزانه پارامترهای SVI، MLSS، pH و اکسیژن محلول و دورهای MLVSS و انجام شد. مقدار MLVSS/MLSS در زمان بهره‌برداری برابر با $۰/۰۷۳\pm۰/۰۶$ و مقدار SVI در تمام مدت بهره‌برداری کمتر از ۱۵۰ میلی‌لیتر بر میلی‌گرم و قابل قبول بوده است. همچنین برای اطمینان از وضعیت میکرووارگانیسم‌های چسبیده و معلق بررسی میکروسکوپی به شکل منظم و دورهای انجام شد. مشاهده‌های میکروسکوپی نشان دهنده حضور متنوع میکرووارگانیسم‌ها مانند انواع کوکسی‌های منفرد، زنجیرهای و نیز گونه‌های باسیلی بود. به منظور صاف‌سازی نمونه‌ها برای اندازه‌گیری پارامترهای محلول از صافی غشائی $۰/۴۵$ میکرومتر استفاده شد. کلیه آزمایش‌های انجام یافته براساس استاندارد متدهای آزمایشی انجام شده بود.

نیتروژن و پاتاسیم دی هیدروژن فسفات (KH_2PO_4) به عنوان منبع فسفر استفاده شد تا نسبت COD/N/P=۱۰۰/۵/۱ در خوراک تنظیم شود. مطابق با منابع علمی موجود و به منظور رشد بهتر میکرووارگانیسم‌ها، علاوه بر گلوکز و مواد غذی یاد شده، از سولفات منیزیم ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، کلراید کلسیم ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، کلراید آهن ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، یدید پاتاسیم (KI)، کلراید منگنز ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، مولیبدات سدیم ($\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، سولفات روی ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، کلراید کبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و اسید بوریک (H_3BO_3) به عنوان ریزمعذی در ساخت فاضلاب سنتزی استفاده شد [۱۸ و ۲۴].

در مرحله راهاندازی MBBR، حدود یک سوم از حجم بیوراکتور از لجن تهیه شده از جریان برگشتی حوض لجن فعال تصفیه خانه فاضلاب شهری اکباتان پر شد؛ و باقیمانده حجم بیوراکتور با محلول آب و گلوکز با COD معادل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به حجم رسانده شد. در دوره سازگاری میکرووارگانیسم‌ها، COD معادل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (TPH معادل صفر تا $۲۷/۴$ میلی‌گرم بر لیتر) به سیستم تزریق شد؛ که در اولین باردهی ترکیبات آلاینده به راکتور، سهم بار آلی ترکیبات هیدروکربنی و گلوگز به ترتیب برابر $۱۰/۰$ و $۹/۰$ % انتخاب شد. در ادامه نسبت بار آلی ترکیبات هیدروکربنی به گلوکز به ترتیب به میزان $۲۰+۸۰$ ، $۳۰+۷۰$ ، $۴۰+۶۰$ ، $۵۰+۵۰$ ، $۶۰+۴۰$ ، $۷۰+۳۰$ ، $۸۰+۲۰$ و $۹۰+۱۰$ درصد افزایش داده شد. در این دوره داده‌های COD به صورت روزانه و داده‌های TPH به دلیل هزینه‌بر بودن به صورت دوره‌ای در مقادیر راندمان حذف حداقلی COD انجام پذیرفت. حجم آکنه مورد استفاده در مرحله سازگاری و بهره‌برداری ۵۰ درصد بود که با شروع دوره سازگاری، روی سطح داخلی آکنه‌ها بیوفیلم تشکیل شد. در ادامه به بررسی اثر درصد پرشدگی، شوک و همچنین تعیین

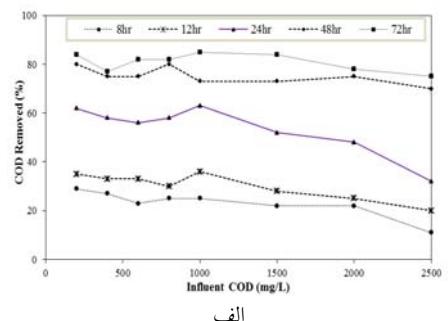


الف

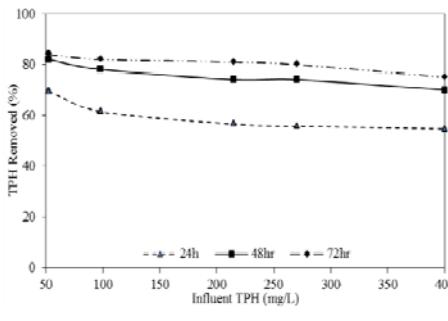


ب

شکل (۲) راندمان حذف در دوره سازگاری (الف)
 $T_{COD_{in}} = ۰ - ۲۷/۴ \text{ mg/L}$ (b) $T_{TPH_{in}} = ۰ - ۱۰۰ \text{ mg/L}$



الف



ب

شکل (۳) تغییرات راندمان حذف (الف) COD در COD های ورودی مختلف (ب) TPH در TPH های ورودی مختلف

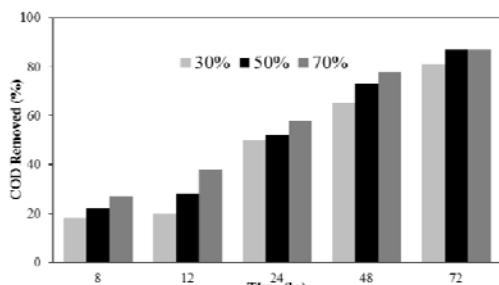
سال ۲۰۰۵ [۲] انجام گرفت. برای اندازه‌گیری پارامترهای اسپکتروفوتومتر Hach مدل DR4000 آنالایزر مدل Infracal pH متر دیجیتالی Hach مدل ۶۹۱ راکتور COD ساخت شرکت Metrohm مدل DRB200، ترازوی دیجیتالی مدل PLS360-3 ساخت HQ30d شرکت Kern با دقیقیت ۰/۰۰۱ گرم و DO متر مدل ۱۰۰۰ استفاده شدند. به منظور اندازه‌گیری COD از روش رفلاکس بسته طبق دستورالعمل D5220 و برای اندازه‌گیری MLSS از روش وزن سنجی طبق دستورالعمل D2540 کتاب استاندارد متدهای صورت پذیرفت [۲]. مواد اصلی مورد استفاده شامل هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) برای تنظیم pH مناسب برای رشد باکتری‌ها (محدوده ۷/۸-۶/۲)، دی‌کرومات پتاسیم ($\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$)، سولفات نقره (Ag_2SO_4)، سولفات جیوه (HgSO_4)، اسید سولفوریک (H_2SO_4) و پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) برای آزمایش COD همگی ساخت شرکت Merck و آب دو بار تقطیر بودند.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- بررسی راندمان حذف در دوره سازگاری

شکل (۲) میزان تغییرات راندمان حذف COD و TPH در دوره سازگاری میکرووارگانیسم‌ها با آلاینده‌های هیدروکربنی را نشان می‌دهد.

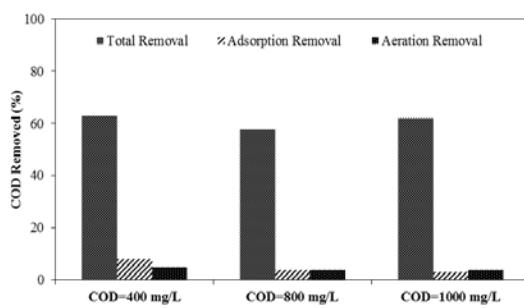
همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، میزان راندمان حذف COD و TPH با زمان ماند یک روز در پایان دوره سازگاری به ترتیب ۹۴/۳ و ۹۴ درصد حذف مواد آلی ورودی به راکتور به دست آمد، شد. به طور کلی زمان ۵۸ مرحله سازگاری و انطباق میکرووارگانیسم‌ها با آلاینده ۸ روز شد.



شکل (۴) راندمان سیستم در درصدهای پرشدگی مختلف (COD=1000 mg/L)

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، میزان راندمان حذف پس از ۷۲ ساعت از ۸۷ به ۸۱ درصد رسیده است. بر اساس نتایج به دست آمده، پرشدگی ۵۰ درصد به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. نتیجه مشابه این پژوهش در مطالعه‌های دیگر گزارش شده است [۴، ۱۴، ۱۶، ۱۷ و ۲۷].

۴-۳- بررسی اثر سازوکار موثر در فرایند تصفیه
به منظور تعیین سازوکار غالب تصفیه، اثر دو فرایند عریان سازی (هوادهی) و جذب سطحی [۳ و ۲۵]، در سه غلظت COD ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ماند ۲۴ ساعت، بر راندمان حذف هیدروکربن‌های نفتی بررسی شد که نتایج آن در شکل (۵) ارائه شده است.



شکل (۵) بررسی اثر سازوکارهای هوادهی، جذب سطحی و تجزیه بیولوژیکی بر راندمان حذف آلاینده

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، راندمان حذف هوادهی و جذب سطحی در سه غلظت COD پایین بوده به شکلی که

۲-۳- بررسی راندمان حذف در دوره افزایش بار

در مرحله بعد راندمان حذف COD در بارگذاری ترکیبات آلی از COD معادل ۲۰۰ تا ۲۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و TPH در بارگذاری از TPH معادل ۵۲ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج به دست آمده در شکل (۳) ارائه شده است.

طبق شکل (۳-الف)، بیشینه راندمان حذف ترکیبات هیدروکربنی ۸۵ درصد در زمان ماند ۷۲ ساعت در COD معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (TPH=۲۷۰ mg/L) به دست آمده است. ملاحظه می‌شود که روند حذف ترکیبات آلی از انتهای دوره سازگاری (COD معادل L ۱۰۰ mg/L) تا معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ماندهای ۸ و ۱۲ ساعت، درصد حذف در محدوده ۶۲ (بیشترین) و ۴۸ (کمترین) درصد تغییر کرده است. مطابق شکل (۳-ب) روند ملائمی در کاهش راندمان در TPH‌های ورودی اعمال شده به سیستم مشاهده شد به شکلی که کاهش راندمان حذف از ۸۴ درصد در TPH=۵۰ mg/L به ۷۵ درصد در TPH=۴۰۰ mg/L در زمان ماند ۷۲ ساعت رسید. میانگین نسبت COD به TPH در فاضلاب ورودی معادل ۳/۸۲ بود که در خروجی در زمان ماندهای ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت به ترتیب در محدوده‌های ۴/۸۰، ۳/۰۹-۴/۸۹ و ۹/۰۰-۱۳/۸۹ ارائه شد. در پژوهش‌های انجام شده روی سیستم MBBR در حذف آنلین، فنل و هیدروکربنون فاضلاب سنتزی با زمان ماند ۲۴ ساعت تحت شرایط بهینه نیز نتایج مشابهی گزارش شده است [۱۷ و ۲۷].

۳-۳- بررسی اثر درصد پرشدگی بر راندمان حذف

نتایج به دست آمده از آزمایش‌های تأثیر حجم پرشدگی ۵۰ و ۳۰ درصد سیستم با آکنه، بر راندمان حذف در COD معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شکل (۴) ارائه شده است.

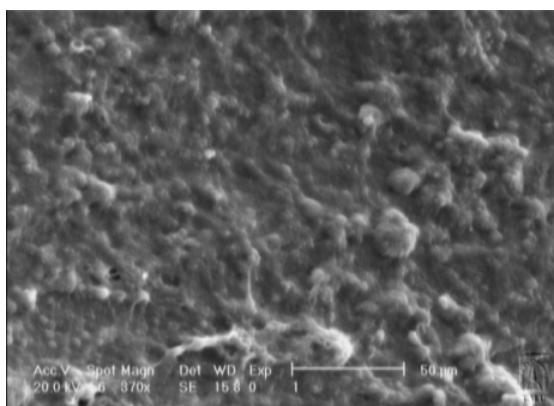
۶-۳- نتایج آزمایش SEM و تشکیل بیوفیلم

با شروع دوره سازگاری در سیستم بیولوژیکی، روی سطح داخلی آکنهای بیوفیلم تشکیل شد که نمایی از آکنهای قبل و بعد از تشکیل بیوفیلم در شکل (۷) ارائه شده است.



شکل ۷- (الف) قبل و (ب) بعد از تشکیل بیوفیلم بر روی آکنهای K در سیستم MBBR

با توجه به شکل ظاهری آکنهای مورد استفاده، ابتدا بیوفیلم در داخل آکنهای تشکیل و به مرور زمان لایه‌های بیوفیلمی نازکی در زوایای سطح خارجی برخی از آکنهای مشاهده شد؛ پس از تشکیل بیوفیلم و در مرحله بهره‌برداری از سیستم، اقدام به تصویربرداری به وسیله‌ی SEM^۱ شد که نمونه‌ای از آن در شکل (۸) ارائه شده است.



شکل (۸) تصویر SEM از سطح بیوفیلم چسبیده به آکنه (x۳۷۰)

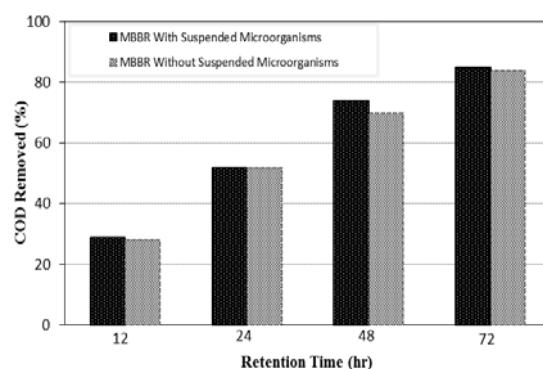
تصویر میکروسکوپی به دست آمده پیوستگی میکروارگانیسم‌ها در لایه بیوفیلمی چسبیده را نشان می‌دهد.

۱- Scanning Electron Microscope

راندمان حذف به وسیله‌ی هوادهی در COD های یاد شده به ترتیب ۸، ۴ و ۳ درصد و برای جذب سطحی به ترتیب ۵، ۴ و ۴ درصد است. بنابراین تجزیه بیولوژیکی به ترتیب با ۵۰، ۵۰ و ۵۵ درصد نقش اصلی در تصفیه ترکیبات نفتی را دارد. نایی نیز تاثیر فرایند جذب سطحی و هوادهی در حذف بیولوژیکی رنگزای اسیدی به وسیله‌ی سیستم SBR را کمتر از ۱۰ درصد گزارش کرده است [۲۶].

۶-۴- بررسی نقش میکروارگانیسم‌های معلق

در ادامه به منظور بررسی اثر میکروارگانیسم‌های معلق بر راندمان سیستم MBBR، فاضلاب (محتوی میکروارگانیسم‌های معلق) از راکتور تخلیه و سپس با جریان بسیار آرام، سیستم با خوراک COD معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بارگذاری شد به طوری که بیوفیلم از آکنهای جدا نشود. با ملاحظه شکل (۹) مشاهده می‌شود، راندمان حذف در زمان ماندهای مختلف راکتور قبل و بعد از تخلیه راکتور با بار آلی ورودی مشابه اختلاف ناچیزی دارد و اختلاف راندمان حذف در زمان ماندهای ۱۲، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت به ترتیب به میزان یک، صفر، چهار و یک درصد می‌باشد؛ به عبارتی میکروارگانیسم‌های چسبیده نقش اصلی در تصفیه فاضلاب را بر عهده دارند.

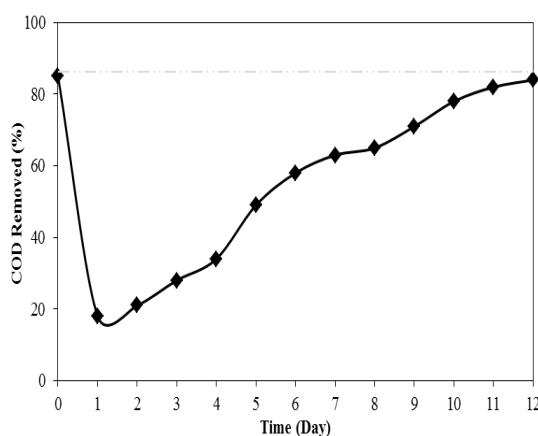


شکل (۹) اثر میکروارگانیسم‌های معلق بر راندمان سیستم (قبل و بعد از تخلیه میکروارگانیسم)

است. نتایج مشابهی نیز در پژوهش‌های دیگر گزارش شده است [۲۸، ۲۵ و ۱۳].

۸-۳- بررسی اثر شوک واردہ بر راندمان سیستم

به منظور بررسی اثر شوک بار آلی بر کارایی بیوراکتور، غلظت هیدروکربن‌های نفتی در خوراک ورودی به یکباره از COD معادل ۱۰۰۰ به ۴۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش داده شد که نتایج آن در شکل (۹) ارائه شده است.



شکل (۹) راندمان حذف سیستم بیولوژیکی پس از اعمال شوک

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، ۲۴ ساعت پس از اعمال شوک، راندمان حذف COD به کمتر از ۲۰ درصد و پس از ۱۲ روز به حالت قبل از اعمال شوک رسید که بیانگر قابلیت خوب سیستم در تحمل شوک است.

همچنین وجود برجستگی‌هایی روی لایه بیوفیلمی را می-توان به پدیده افزایش ضخامت بیوفیلم نسبت داد به طوری که احتمالاً گسترش میکرووارگانیسم‌های موجود در این برجستگی‌ها، لایه بیوفیلمی بالایی را تشکیل خواهد داد.

۷-۳- بررسی سیستیک واکنش

در ادامه پژوهش، سیستیک واکنش‌ها و تابعیت آن‌ها از سه مدل مورد بررسی قرار گرفته‌ند که نتایج آن در جدول (۱) ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، در محدوده بار آلی ۲۰۰ تا ۲۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدل درجه اول، مرتبه دوم Stover-Kincannon و Grau [۲۰ و ۲۸] ضریب همبستگی به ترتیب 0.93 و 0.91 بدست آمده که بیانگر تابعیت نتایج از مدل Stover-Kincannon می‌باشد. در ادامه با توجه به COD بهینه به دست آمده (1000 میلی‌گرم بر لیتر)، اقدام به مقایسه ضرایب همبستگی مدل‌ها در بازه‌های بارگذاری $2000-2500$ ، $2000-2000$ ، $1500-2000$ و $1000-200$ میلی‌گرم بر لیتر شد.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، در صورت حذف داده‌های بارگذاری 2500 ، 2000 و 1500 میلی‌گرم بر لیتر، می‌توان مدل Grau را مدل مناسبی برای بررسی وضع و پیش‌بینی راکتور این پژوهش به حساب آورد. با توجه به تبعیت نتایج از مدل‌های Stover-Kincannon و Grau، مدل‌های سیستیک مرتبه دوم برای حذف آلاینده‌های نفتی مناسب

جدول (۱) مقایسه ضرایب همبستگی مدل‌ها برای راکتور مورد استفاده

ضرایب همبستگی (رابطه)			پارامتر
Stover-Kincannon	Grau	حذف مرتبه اول	مدل بارگذاری (mg/L)
$0.93 (y = 0.8127x - 0.0007)$	$0.81 (y = 1.0272x - 1.0194)$	$0.72 (y = 1.4817x - 1.85/55)$	از ۲۰۰ تا ۲۵۰۰
$0.93 (y = 0.818x - 0.0007)$	$0.96 (y = 1.1368x - 1.1484)$	$0.91 (y = 1.2188x - 1.24/12)$	از ۲۰۰ تا ۲۰۰۰
$0.93 (y = 0.8323x - 0.0008)$	$0.97 (y = 1.1382x - 1.1122)$	$0.90 (y = 1.1157x - 0.77/523)$	از ۲۰۰ تا ۱۵۰۰
$0.93 (y = 0.8518x - 0.001)$	$0.98 (y = 1.1175x - 1.0386)$	$0.98 (y = 0.9598x - 3.9/477)$	از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰

جدول (۲) مقایسه نتایج پژوهش با تحقیقات مشابه گذشته

تحقيق حاضر	Sun و همکاران، [۳۰] ۲۰۱۰	Dvořák و همکاران، [۲۹] ۲۰۱۳	Schneider و همکاران، [۱۹] ۲۰۱۱	Dong و همکاران، [۱۶] ۲۰۱۱	Borghei و Hosseini [۱۴] ۲۰۰۵	مرجع پارامتر
ستزی/ پالایشگاه	ترکیبات نفتی آنیلین، سیانید API پالایشگاه	خروجی پالایشگاه	خروجی پالایشگاه	فنازی ستزی	نوع فاضلاب	
MBBR	Biofilm-MBR	MBBR	MBBR	MBBR	MBBR	فرایند مورد استفاده
نایپوسته	پیوسته	نایپوسته	پیوسته	-	پیوسته	رژیم هیدرولیکی
۲۰۰-۲۵۰۰	۸۵/۲-۳۱۲	-	۱۲۵-۱۰۹۵	۳۴۳-۳۶۵	۲۰۰-۸۰۰	محدوده COD (mg/L)
۸۵	۹۳	۷۵-۹۹ سیانید: ۸۵ آنیلین: ۸۵	۸۹ تا ۶۹	۷۰-۹۰	۹۶	راندمان حذف COD (%)
۷۹-۸۴	-	-	-	-	-	راندمان حذف TPH (%)
۵۰	۶۶	-	۶۰	۵۰	۷۰	مقدار پرشدگی آکنه (%)
Kaldnes (K ₁)	-	Kaldnes (K ₃)	Kaldnes (K ₁)	آکنه سرامیکی	آکنه سرامیکی	نوع آکنه

۵- مراجع

- [1] Bitton, Gabriel. *Wastewater Microbiology*. Wiley. Com, 2005.
- [2] Andrew, D. (Ed.). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington DC, 20th Ed, 2005.
- [3] Eckenfelder W. Wesley. *Industrial Water Pollution Control* 3ed. New York: McGraw- Hill;1999. p. 42.
- [4] Haandel A.C. van and Lubbe J. G. M. van der, *Handbook of Biological Wastewater Treatment; Design and Optimisation of Activated Sludge Systems*, Second Edition, IWA Publishing; 2012.
- [5] Paixão, J.F., Nascimento, I.A., Pereira, S.A., Leite, M. B. L., Carvalho, G.C., Silveira Jr., J.S.C., Rebouças, M., Matias, G.R.A., Rodrigues, I.L.P., Estimating the gasoline components and formulations toxicity to microalgae (*Tetraselmis chuii*) and oyster (*Crassostrea rhizophorae*) embryos: an approach to minimize environmental pollution risk. *Environ. Res.* 2007; 103 (3):365-374.
- [6] Di Trapani, D., Mannina, G., Torregrossa, M., Viviani, G., Comparison between hybrid moving bed biofilm reactor and activated sludge system: a pilot plant experiment. *Water Sci. Technol.* 2010; 61 (4), 891-902.
- [7] Mulkerrins, D., Dobson, A. D. W., & Colleran, E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters, *Environment International*. 2004; 30(2), 249-259.
- [8] Khali Aria F., Ayati B., Ganjdoust H., (2012) Comparison of conventional and packed-cage RBC in hydroquinone removal, *Modares Civil Engineering Journal*, 2012; 12(3): 11-20 (in Persian).

۴- نتیجه‌گیری

در دوره بهره‌برداری، بهترین راندمان حذف COD در صد در بار ورودی L (TPH=۲۷۰ mg/L) COD=۱۰۰۰ mg/L درصد در بار ورودی L (TPH=۲۷۰ mg/L) COD=۱۰۰۰ mg/L پس از ۷۲ ساعت به دست آمد که بیانگر توانایی مناسب سیستم MBBR در تجزیه هیدروکربن‌های نفتی است. در مدت تزریق آلینده به راکتور پارامترهای اصلی TPH و COD اندازه‌گیری شدند که میانگین نسبت COD به TPH در فاضلاب ورودی معادل ۳/۸۲ بود. در مقایسه عملکرد سیستم با و بدون میکرووارگانیسم‌های معلق در زمان ماندهای مختلف، اختلاف راندمان حذف ناچیزی مشاهده شد؛ که می‌توان نقش اصلی تجزیه بیولوژیکی را به میکرووارگانیسم‌های چسیبده نسبت داد. نتایج سیستمیک واکنش‌های بیولوژیکی نشان از تعییت راکتور از مدل مرتبه دوم داشت. با اعمال شوک بار آلی به سیستم پس از گذشت ۱۲ روز، ۸۴ درصد حذف COD به دست آمد. در جدول (۲) نتایج کار این پژوهش با مطالعات مشابه در زمینه تجزیه آلینده‌های نفتی به وسیله‌ی سیستم‌های بیولوژیکی با تأکید بر MBBR ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، راندمان حذف سیستم مورد بررسی با وجود درصد پرشدگی کمتر قابل قیاس با نتایج سایر پژوهش‌ها است.

- [21] Delnavaz M., Treatment of wastewater containing aromatic amine compounds using moving bed biofilm reactor (MBBR), M.Sc. Thesis, Environmental Engineering Department, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, 2007 (in Persian).
- [22] Chavan, A., and Mukherji, S. Treatment of hydrocarbon-rich wastewater using oil degrading bacteria and phototrophic microorganisms in rotating biological contactor: Effect of N:P ratio. *J. of Hazardous Materials.* 2008; 154, 63-72.
- [23] Zolfaghari M., Alamzadeh I., Vosoughi M., Tafti N., Application of hybrid activated sludge reactor to improve activated sludge process for oily wastewater treatment, *Journal of Water & Wastewater.* 2013; 1: 43-52 (in Persian).
- [24] Dale Van Stempvoort, Kevin Biggar., Potential for bioremediation of petroleum hydrocarbons in groundwater under cold climate conditions: A review, *Cold Regions Science and Technology.* 2008; 53:16-41.
- [25] Sayyahzadeh A.H., Effect of natural adsorbents on total petroleum hydrocarbons (TPH) removal efficiency from wastewater using MBBR, Ph.D. Thesis, Environmental Engineering Department, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, 2014 (in Persian).
- [26] Nayebi R., Acid dyes removal by the combination of stabilized nano TiO₂ on concrete and biological processes, M.Sc. Thesis, Environmental Engineering, Tarbiat Modares University; 2011 (in Persian).
- [27] Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H., Reaction kinetics of aniline synthetic wastewater treatment by moving bed biofilm reactor, *Iran. J. Health & Environ.*, 2009; 2(1):76-87 (in Persian).
- [28] Borghei, S. M., Sharbatmaleki, M., Pourrezaie, P., & Borghei, G., Kinetics of organic removal in fixed-bed aerobic biological reactor, *Bioresource Technology*, 2008; 99(5):1118-1124.
- [29] Dvořák, L., Lederer, T., Jirků, V., Masák, J., Novák, L., Removal of aniline, cyanides and Diphenylguanidine from industrial wastewater using a full-scale Moving Bed Biofilm Reactor, *Process Biochemistry*, 2013; 49(1), 102– 109.
- [30] Sun, C., Leiknes, T., Weitzenböck, J., Thorstensen, B., Development of a biofilm-MBR for shipboard wastewater treatment: The effect of process configuration. *Desalination*, 2010; 250(2):745–75.
- [9] Kermani, M., Bina, B., Movahedian, H., Amin, M. M., & Nikaein, M. Application of moving bed biofilm process for biological organics and nutrients removal from municipal wastewater, *American Journal of Environmental Sciences.* 2008; 4(6), 675.
- [10] Tizghadam, M., Dagot, Ch., and Baudu, M. Wastewater treatment in a hybrid activated sludge bafaeed reactor. *J. of Hazardous Materials.* 2008; 154, 550-557.
- [11] Pastorelli, G., Canziani, R., Pedrazzi, L., & Rozzi, A. Phosphorus and nitrogen removal in moving-bed sequencing batch biofilm reactors, *Water science and technology.* 1999; 40(4), 169-176.
- [12] Odegaard, H., Rusten, B., Westrum, T., A new moving bed biofilm reactor—application and results, *Water Sci. Technol.* 1994; 29, 157–165.
- [13] Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoust H., Treatment of wastewater containing aniline Using a moving bed biofilm reactor (MBBR), *Journal of Water and Wastewater.* 2008; 68(1): 9-18 (in Persian).
- [14] Hosseini, S. H., & Borghei, S. M. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor. *Process Biochemistry.* 2005; 40(3), 1027-1031.
- [15] Rusten Bjørn, Eikebrokk Bjørnar, Ulgenes Yngve, Lygren Eivind, Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering.* 2006; 34(3):322–331.
- [16] Dong, Z., Lu, M., Huang, W., & Xu, X., Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier, *Journal of hazardous materials,* 2011; 196:123–30.
- [17] Ayati, B., Ganjidoust, H., Mir Fattah, M., Degradation of aromatic compounds using moving bed biofilm reactor, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering.* 2007; 4(2):107-112 (in Persian).
- [18] Delnavaz, M., Ayati, B., & Ganjidoust, H., Prediction of moving bed biofilm reactor (MBBR) performance for the treatment of aniline using artificial neural networks (ANN). *Journal of hazardous materials,* 2010; 179(1), 769-775.
- [19] Schneider, E. E., Cerqueira, a C. F. P., & Dezotti, M., MBBR evaluation for oil refinery wastewater treatment, with post-ozonation and BAC, for wastewater reuse, *Water Science and Technology: A journal of the International Association on Water Pollution Research,* 2011; 63(1):143–148.
- [20] Borghei M., Hasani A., Amani N., Javid A., Mathematical model of moving bed biofilm reactor (MBBR) in salty wastewater treatment, *Environmental Science and Technology.* 2005; Number 27.

Investigation of Moving Bed Biofilm Reactor Capability in Treating Wastewater Containing Petroleum and Gas oil

M. Gh. Rahimi¹, A.Khodadadi ^{2*}, B.Ayati³

1- M.Sc. of Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University

2- Associate Prof., Dept. of Mines, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

3- Associate Prof., Environmental Eng. Dept., Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University

akdarban@modares.ac.ir

Abstract:

Wastewater contaminated by petroleum compounds includes a wide range of hydrocarbons with different concentrations. Due to high amounts of toxic multiple cyclic aromatics, this type of wastewater may cause significant damages to water resources and human health, which have to be treated before discharging to the environment. Different processes have been applied for treating these kinds of wastewater. The most conventional systems are biological processes especially activated sludge that is being used in the most of the Iranian refineries. In recent years, biofilm processes have been replaced for treating different types of wastewaters because of bulking and foaming problems in the suspended systems. Due to the least deficiencies and restrictions, these processes have been proved as a reliable method for removal of wastewater pollutants. Therefore, in this study, the capability of treating petroleum wastewater was investigated using Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR).

This study was conducted in a lab-scale batch plastic rectangular cube pilot (L: 24 cm, W: 17 cm, H: 9 cm). To get a compound similar to petroleum effluent of Tehran Refinery, the mixture of gasoline (C_{16} - C_{20}) and crude oil (C_8 - C_{37}) by the ratio of 1 to 2 was prepared. At first, sewage sludge was adapted with hydrocarbon compounds at COD equal to 100 mg/L (or TPH of 27.4 mg/L). Then petroleum hydrocarbons was injected to the reactor with a COD range of 200 to 2500 mg/L (TPH of 52 to 400 mg/L); and COD and TPH removal efficiency was measured at different retention time. Also the dominant mechanism, kinetic of biological reactions, the effect of suspended microorganisms and carrier filling ratio were studied. The highest COD removal efficiency of 85 percent was obtained at influent COD = 1000 mg/L, HRT = 72 hr and filling ratio = 50 percent. The removal trend of organic compounds from the end of adaptation stage (COD = 100 to 1000 mg/L) at resident time of 8, 12 and 24 hours has been varied between 62 and 48 percent. TPH removal efficiency in aforementioned range, followed a smooth trend; so that in HRT = 72 hr, the removal efficiency reduced from the initial 84 percent at TPH= 50 mg/L to 75 percent at TPH= 400 mg/L. The ratio of COD to input TPH was 3.82 and the range of ratios of COD to output TPH at resident times of 24, 48 and 72 hours were 3.09 - 4.80, 9.00 - 13.89 and 10.80 - 15.63, respectively. The results have shown that Grau and Stover-Kincannon were the best models for describing the biological kinetic data. The results have shown that MBBR system is a proper method for treating petroleum hydrocarbons, due to adequate ability to decomposition of these kinds of pollutants.

Keywords: COD, TPH, Grau, Stover-Kincannon, Biodegradation.