

تصفیه فاضلاب واقعی پتروشیمی در سیستم بیوراکتور غشایی همراه با اصلاح رفتار گرفتگی غشا با کربن فعال گرانوله: مطالعه موردی

ناصر کریمی^۱، حسین حضرتی^{۲*}، اسماعیل فاتحی^{۳،۴}

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲ استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۳ عضو مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۴ استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

h.hazrati@sut.ac.ir

تاریخ دریافت ۹۷/۱۰/۱۰ تاریخ پذیرش ۹۸/۰۸/۱۷

چکیده

در این پژوهش بیوراکتور غشایی غوطه‌ور برای تصفیه فاضلاب مجتمع پتروشیمی بررسی شد. لجن اولیه در این پژوهش از لجن برگشتی سیستم تصفیه فاضلاب مجتمع پتروشیمی تهیه شد. غشای استفاده شده در این پژوهش، مسطح و از جنس پلی وینیلیدین فلوراید بود. سایز حفره‌ها، تخلخل و میزان سطح برای غشا به ترتیب، ۱ میکرون، ۷۳٪ و ۰/۰۰۴ مترمربع بود. در این مطالعه، توزیع اندازه ذرات، SMP، EPS برای لجن اندازه‌گیری شد. همچنین برای تعیین مشخصات کیک از تست FTIR نیز استفاده شد. میزان فشار بحرانی برای غشای مذکور نیز اندازه‌گیری شد که مقدار آن ۰/۲ kPa بدست آمد. این پژوهش در دو مرحله جداگانه انجام گرفت. در مرحله اول، پایلوت برای ۳۵ روز به صورت پیوسته عمل کرد. نتایج به دست آمده نشان داد که با وجود گرفتگی غشا، شار خروجی غشا از بازده مطلوبی برخوردار بود و بعد از هر دوره ۷ روزه، بازیابی شار خروجی بیشتر از ۹۰ درصد را نشان داد. در این مطالعه حذف COD بیشتر از ۸۵ درصد، در شرایط MLSS و HRT به ترتیب، 300 ± 300 میلی‌گرم بر لیتر و ۱۴-۱۶ ساعت حاصل شد. علاوه بر آن، TSS و کدورت در خروجی به ترتیب، کمتر از ۱ mg/L و ۱۲ NTU حاصل شد. در مرحله دوم از کربن فعال برای کاهش گرفتگی غشا استفاده شد. در راکتور حاوی کربن فعال، میزان افت شار، ۲۲ درصد کمتر صورت گرفت که از جمله دلایل آن می‌توان به افزایش اندازه لخته‌ها، کاهش SMP در لجن و کاهش مقاومت حفره‌های غشا اشاره کرد.

واژگان کلیدی: بیوراکتور غشایی، فاضلاب پتروشیمی، کاهش گرفتگی، جاذب کربن فعال گرانوله،

۱. مقدمه

نتیجه مطالعات اخیر نشان می‌دهد، جهان طی دو دهه آینده با بحران شدید کمبود آب مواجه خواهد شد [1]. به عقیده کارشناسان این بحران در نتیجه آلودگی آب‌های سطحی و منابع زیرزمینی، عدم مشارکت کشورهای جهان در مصرف بهینه آب، سوء مدیریت در ذخیره نزولات آسمانی و بهره‌برداری بیش از اندازه و غیراصولی از منابع آب ایجاد خواهد شد. مجتمع‌های پتروشیمی از مهم‌ترین و بزرگ‌ترین صنایع تولیدی کشور هستند که نسبت به صنایع همدریف خود، به آب مصرفی زیادی احتیاج داشته و در نتیجه فعالیت آنها، مقادیر زیادی پساب صنعتی تولید می‌شود [2]. فاضلاب صنایع پتروشیمی شامل ترکیبات آلی فرار تجزیه پذیر، هیدروکربن‌ها و مواد کلردار است که انتشار این ترکیبات می‌تواند مشکلات محیط زیستی متعددی را ایجاد نماید. کارهای متعددی روی تصفیه فاضلاب‌های پتروشیمی که حاوی ترکیبات مواد فرار آلی بوده انجام شده است که یکی از مهمترین آنها استفاده از سیستم‌های MBR است [3-6]. فلاح و همکاران [4] نشان دادند که در زمان ماند ۱۸ ساعت بازدهی حذف برای استایرن از فاضلاب سنتزی پتروشیمی بالای ۹۹ درصد است و غلظت استایرن در هوای خروجی در حدود ۰/۱ ppm می‌باشد. همچنین حضرتی و همکاران [5] در سال ۲۰۱۶ میلادی نشان دادند حذف استایرن و اتیل بنزن از فاضلاب سنتزی پتروشیمی در زمان ماند هیدرولیکی ۱۵ ساعت نیز بازدهی بالای ۹۸٪ را دارد.

بیوراکتور غشایی (MBR) یکی از فناوری‌های پیشرفته‌ی مورد توجه برای تصفیه فاضلاب و بازیافت آب است. اما مشکل اصلی این سیستم‌ها گرفتگی غشای آنها است [7, 8]. تاکنون مطالعات جامع و وسیعی در رابطه با گرفتگی غشا در MBR انجام گرفته و راه‌کارهای متفاوتی برای کنترل آن ارائه شده است [9, 11]. پارک، مینگ و همکاران [12, 13] در مطالعات خود به مرور گسترده‌ای در خصوص فاکتورهای مؤثر بر آن، از جمله ویژگی‌های لجن، شرایط عملیاتی، جنس غشا و ویژگی‌های خوراک پرداخته و

اطلاعات جامعی در این رابطه ارائه کرده‌اند. در این مطالعات، مقاومت غشا ناشی از برهم‌کنش شیمیایی و فیزیکی بین لجن و غشا بیان شده است که منجر به جذب سطحی ذرات محلول بر روی غشا و تشکیل لایه کیک شده و در نهایت باعث کاهش شار خروجی می‌شود.

گرفتگی پدیده‌ای اجتناب‌ناپذیر است که می‌توان با اصلاح غشا، اصلاح لجن فعال و تمیز کردن غشا به مقدار قابل توجهی کنترل شود. به عنوان نمونه می‌توان با افزودنی آکنه، مواد منعقد کننده (سولفات آلومینیم یا آلوم) و جاذب (به ویژه کربن فعال) ویژگی - های لجن فعال را اصلاح کرد [6, 8, 14]. با اضافه کردن مواد جاذب به ویژه کربن فعال به بیوراکتورهای غشایی می‌توان عملکرد این سیستم‌ها را بدین صورت بهبود داد: ۱- حضور کربن فعال باعث کاهش تاثیر منفی ناشی از نوسان مقدار مواد سمی موجود در فاضلاب می‌شود. ۲- جاذب کربن فعال، سطحی بسیار مناسب را برای چسبیدن ریزاندام‌ها فراهم می‌نماید و باعث تشکیل بیوفیلم بر روی کربن فعال شده و کارایی MBR را از نظر کیفیت پساب خروجی افزایش می‌دهد [15]. روش دیگر برای کاهش گرفتگی، اصلاح غشاها هستند. از جمله روش‌هایی که برای اصلاح غشا استفاده می‌شود، می‌توان به پوشش دهی، پیوند زنی، ترکیب کردن ۶ و ساخت غشاهای نانو کامپوزیتی اشاره نمود [16, 17]. در این پژوهش از کربن فعال برای اصلاح خواص لجن فعال استفاده شده است [18]. با توجه به اینکه در بیشتر موارد، مطالعات بر اساس فاضلاب‌های سنتزی بررسی شده و به موارد اندکی استفاده از MBR در تصفیه فاضلاب‌های واقعی حاصل از صنایع پتروشیمی پرداخته شده است پس در این مقاله هدف اصلی در مرحله اول، ارزیابی عملکرد سیستم پیوسته MBR در مقیاس آزمایشگاهی برای تصفیه فاضلاب واقعی مجتمع پتروشیمی با هدف رعایت استانداردهای تخلیه به محیط زیست است و در مرحله دوم برای کاهش گرفتگی غشا، از کربن فعال در داخل سیستم MBR استفاده شده است.

۴.coating

۵.grating

۶.blending

۱.Membrane Bioreactor

۲. Le_Clech

۳.Meng

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱- بیوراکتور

سیستم بیوراکتور غشایی غوطه‌ور استفاده شده در این پژوهش، شامل یک مخزن تصفیه بیولوژیکی هوازی، یک مخزن خوراک، یک پمپ پرستالتیک ۱۲ ولتی، یک هیتر، یک پمپ خلا و یک ارلن خلا است که در شکل (۱) نشان داده شده است. بیوراکتور شامل یک مخزن پلگسی گلاس، با ابعاد (۱۰cm×۱۰cm و ارتفاع ۳۵cm) با حجم کاری ۱/۳ لیتر است. عملیات هوادهی به وسیله دیفیوزر (افشاننده) شیلنگی از کف مخزن هوادهی از طریق لاین هوای مرکز تأمین شد، به طوری که علاوه بر عمل اکسیژن رسانی و اختلاط زیست توده بتواند بالاترین تنش را روی سطح غشا ایجاد کند. از پمپ خلا برای ایجاد مکش در فشار ثابت استفاده شد. در راکتور به منظور حفظ سطح آب در حجم ۱/۳ لیتر از حسگر سطح استفاده شد. اگر ارتفاع سطح از مقدار ثابت بالاتر می‌رفت، پمپ خوراک دهی قطع و اگر پایین تر می‌رفت، پمپ خلا خاموش می‌شد. تا زمانی که دوباره به سطح مورد نظر برسد. خوراک مورد نیاز برای راه‌اندازی MBR از فاضلاب ورودی به حوضچه هوادهی تصفیه‌خانه فاضلاب پتروشیمی تهیه شد. غشای استفاده شده در این پژوهش از جنس PVDF بوده و از شرکت سپتتا پلیمر شریف تهیه شد. پمپ پرستالتیک ۱۲ ولتی از شرکت نوآوران رباتیک شریف ایران خریداری شد. شایان ذکر است دمای داخل بیوراکتور توسط هیتر در دمای 30 ± 2 درجه سلسیوس ثابت نگه داشته می‌شد.

۲-۲- آنالیزها

مقادیر $MLSS_1$ ، $MLVSS_2$ و COD_3 خروجی بر اساس روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد [19]. مقادیر پروتئین در SMP_4 و EPS_5 با استفاده از روش فولین تخمین زده شد [20]. در حالی که جزء پلی سارکارید SMP و EPS با

روش فنول و اسید سولفوریک تعیین شد [21]. برای توزیع اندازه ذرات از دستگاه Laser Particle Sizer-Analysette 22-NanoTec-FRIT ساخت کشور آلمان استفاده شد. آنالیز FTIR نیز با دستگاهی به مدل Tensor27 ساخت کشور آلمان انجام گرفت.

۲-۳- شرایط عملیاتی

در ابتدای راه‌اندازی، پایلوت به مدت یک هفته بهره‌برداری شد تا به شرایط پایدار برسد و پس از نمونه‌برداری و انجام آزمایش‌های مورد نظر در یک دوره ۳۵ روزه به صورت ۲۴ ساعته بهره‌برداری شد. با بالا رفتن میزان $MLSS$ در راکتور، برای نگهداری و ثابت نگه‌داشتن سن لجن در حدود ۳۰ روز، روزانه مقداری مشخص (حدود ۴۴ میلی لیتر) زیست توده به عنوان لجن مازاد از راکتور خارج می‌شد. پارامترهای عملیاتی بهینه راه‌اندازی سیستم بیوراکتور غشایی در جدول (۱) آورده شده است (مرحله اول). سپس در مرحله دوم برای کاهش گرفتگی غشا از راکتوری شبیه همین راکتور استفاده شد و داخل آن کربن فعال گرانوله اضافه شد. در این مرحله نیز بعد از اینکه دو راکتور یکی حاوی کربن فعال و دیگری بدون کربن فعال به حالت پایدار رسیدند آنالیزهای کاهش گرفتگی به مدت دو هفته انجام شد و در این دو هفته میزان کربن فعالی که از طریق لجن دور ریز کاهش یافت، به سیستم اضافه شد تا مقدار کربن فعال همیشه مقدار ثابت ۲ گرم بر لیتر را داشته باشد.

۲-۴- اندازه‌گیری گرفتگی

گرفتگی کل غشا (TFR_v)، گرفتگی برگشت پذیر (RFR_8)، گرفتگی برگشت ناپذیر (IFR_9) و بازیابی شار (FR_{10}) از طریق روابط (۱ تا ۴) محاسبه شد [16]:

$$TFR = \frac{J_0 - J_1}{J_0} \quad (1) \quad RFR = \frac{J_2 - J_1}{J_0} \quad (2)$$

$$IFR = \frac{J_0 - J_2}{J_0} \quad (3) \quad RF = \frac{J_2}{J_0} \quad (4)$$

۶. Folin method

۷. Total fouling rate

۸. Reversible fouling rate

۹. Irreversible fouling rate

۱۰. Flux recovery

۱. Mixed liquor suspended solid

۲. Mixed liquor volatile suspended solid

۳. Chemical oxygen demand

۴. Soluble microbial product

۵. Extracellular polymeric substance

شکل ۱. شماتیک بیوراکتور طراحی شده

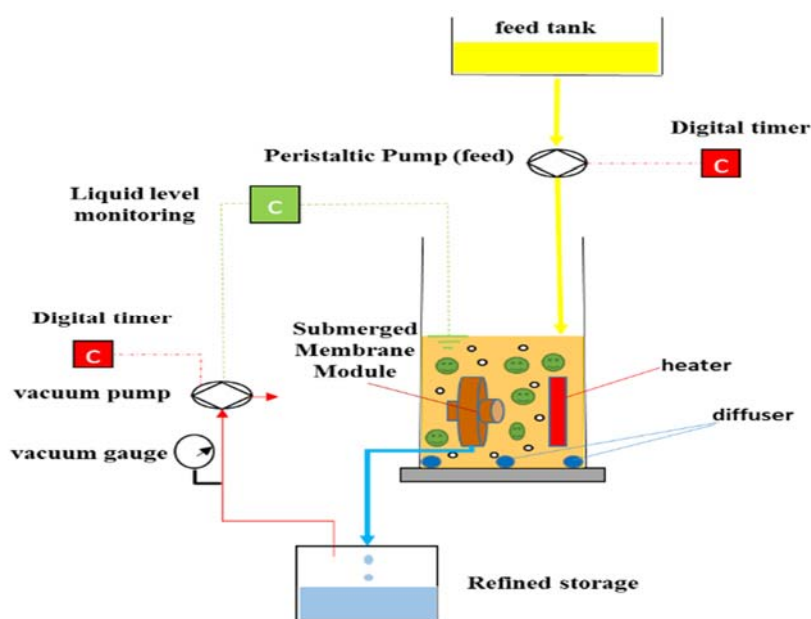


Fig. 1. A schematic of designed bioreactor

حفره‌ها است. مقدار TMP به وسیله شیر سوزنی که قبل از پمپ خلا به سیستم نصب شده است در مقدار مشخصی تنظیم شد و با فشارسنج نصب شده روی سیستم مقدار آن قرائت شد.

جدول ۱. شرایط عملیاتی بیوراکتور غشایی

Parameter	dimension	Value
MLSS	mg/L	3200-3400
MLVSS	mg/L	2100-2700
TMP ^۱	kpa	0.12
T	°C	30±2
pH	-	7±0.5
Q _{air}	L/min	2
COD _{feed}	mg/L	400-500
Volume of bioreactor	L	1.3
A _M ^۲	m ²	0.004
HRT ^۳	hr	14-16
SRT	d	30

Table 1. Operation condition of MBR

در روابط (۱ تا ۴)، J₀ همان میزان شار آب خالص اندازه‌گیری شده برای غشاها قبل از فیلتراسیون غشایی است. پس از اتمام مرحله فیلتراسیون غشایی، غشاها در مخزن آب خالص قرار گرفته و شار آب خالص مجدد گرفته شد (J₁). پس از شستشوی فیزیکی با آب مقطر به مدت پنج دقیقه، میزان شار آب خالص عبوری مجدد اندازه‌گیری شد (J₂). در نهایت پس از انجام عمل شستشو شیمیایی غشا، شار عبوری از غشا با عنوان J₃ اندازه‌گیری شد. مقاومت های غشا با استفاده از روابط ۵ تا ۹ محاسبه شد [10]:

$$R_m = \frac{TMP}{(\mu * J_0)} \quad (5) \quad R_T$$

$$= \frac{TMP}{(\mu * J_1)} \quad (6)$$

$$R_c = R_T - \frac{TMP}{(\mu * J_2)} \quad (7) \quad R''$$

$$= \frac{TMP}{(\mu * J_3)} - R_m \quad (8)$$

$$R_p = R_T - (R_c + R_m + R'') \quad (9)$$

R_m مقاومت ذاتی غشا، R_T مقاومت ناشی از گرفتگی کل غشا،

R_c مقاومت لایه کیک، R'' مقاومت برگشت‌ناپذیر و R_p مقاومت

حتی در انتهای دوره بهره برداری میزان حذف COD به بالای ۹۶ درصد نیز رسید. طبق نتایج به دست آمده در این پژوهش و هماهنگی آن با نتایج گزارش شده در مراجع [4, 5]، کار انجام گرفته پتانسیل بالایی در تصفیه فاضلاب واقعی پتروشیمی داشته است.

شکل ۳. تغییرات COD در ورودی و خروجی بیوراکتور

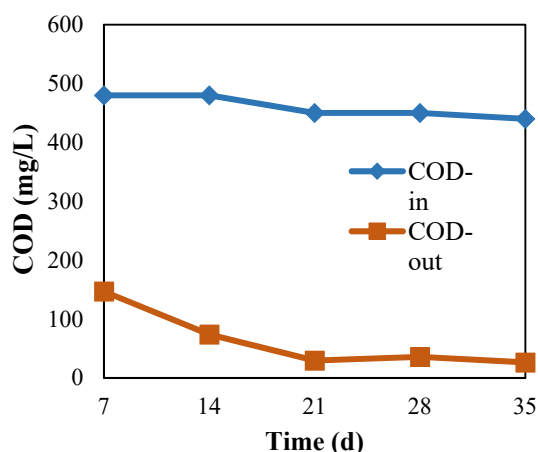


Fig. 3. COD variation in influent and effluent of MBR علاوه بر تغییرات COD، مقادیر خروجی کدورت و TSS (جدول ۲) نیز با استانداردهایی که برای استفاده مجدد از فاضلاب ارائه شده است، هماهنگی دارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت سیستم های MBR، پساب خروجی دارای استاندارد لازم برای استفاده مجدد در برج های خنک کننده و تخلیه به محیط زیست را دارد [23].

جدول ۱. پارامترهای کیفی خروجی و استاندارد محیط زیستی برای برج خنک کننده

Item	in	out	Standard [23]
COD (mg/l)	400-500	30-100	<70
Turbidity (NTU)	40-150	10-12	<10
TSS (mg/L)	500-1000	Na	<10

Table 2. The effluent quality parameter and environmental standard for cooling towers

Na*: ناچیز (زیر ۱ میلی گرم بر لیتر)

۳- نتایج

۳-۱- نتایج مرحله اول

۳-۱-۱- فشار بحرانی

فشار بحرانی، فشاری است که در مقادیر کمتر از آن گرفتگی ناچیز است و به شستشوی کمتری نیاز دارد. پس یافتن مقدار بهینه برای فشار عملیاتی، در زمان شروع فرآیند، ضروری است. با افزایش پله ای فشار، وقتی که حجم نفوذی با زمان به صورت نمایی کاهش یابد، اولین نقطه ناپایدار مشخص می شود که فشار عملیاتی مربوطه نشان دهنده فشار بحرانی است [22]. طبق شکل (۲) برای غشا استفاده شده در این پژوهش مقدار فشار بحرانی ۰/۲ کیلو پاسکال به دست آمده است. در این پژوهش مقدار فشار عملیاتی ثابت، ۰/۱۲ کیلو پاسکال انتخاب شده است، زیرا باید میزان فشار عملیاتی زیر فشار بحرانی و همین طور فرآیند فیلتراسیون تا حد امکان در شارهای پایین انجام می گرفت تا از گرفتگی های مکرر و زود هنگام جلوگیری به عمل آید [22].

شکل ۲. محاسبه فشار بحرانی

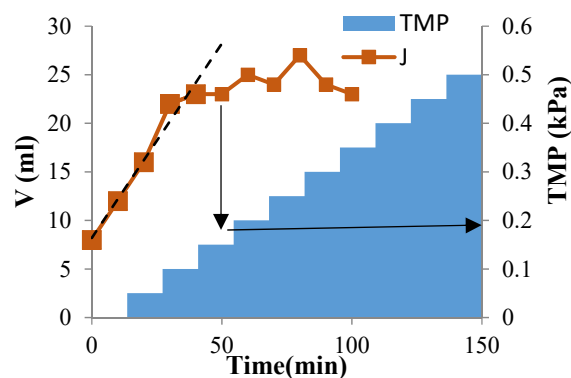


Fig. 2. Calculation of critical pressure

۲-۱-۲- ارزیابی تصفیه فاضلاب پتروشیمی

روند تغییرات COD در جریان های ورودی و خروجی در شکل (۳) نشان داده شده است. بازدهی حذف COD در هفته اول حدود ۶۵ درصد بوده که این نشان دهنده شروع سازگاری ریزاندام ها با خوراک ورودی است. در هفته های بعدی به دلیل سازگاری کامل لجن با خوراک پتروشیمی، فرآیند حذف، پایدارتر شده و مقدار COD به زیر ۱۰۰ mg/L رسیده است که نشان دهنده میزان حذف بالای ۸۰ درصد است. به شکلی که

۳-۱-۳- تغییرات افت شار با زمان

تشخیص تغییرات افت شار با زمان از آنجایی اهمیت می‌یابد که می‌تواند روش مناسب شستشو، که جزء جدایی‌ناپذیر فرآیندهای غشایی است را مشخص کرده و جدول زمانی مناسب بدین منظور را ارائه داد. پایلوت بیوراکتور غشایی غوطه‌ور در مقیاس آزمایشگاهی در شرایط HRT ثابت و فشار عملیاتی ثابت راه‌اندازی شد. با شروع به کار فیلتراسیون، منافذ غشا به تدریج گرفته می‌شوند و این گرفتگی باعث کاهش شار خروجی از غشا می‌شود.

منحنی تغییرات شار خروجی از غشا، در طی عملیات نشان داده شده است. همان‌گونه که در (۴) مشهود است، میزان شار غشا، در انتهای هر دوره، فلاکس خود را در حدود ۷۵٪ از دست داده است و کاهش شار در روزهای اول سرعت گرفته و با شیب زیادی کاهش یافته است. به گونه‌ای که بیش از ۵۰٪ کاهش شار در همان روز اول که ناشی از گرفتگی حفرهای اولیه است، صورت می‌گیرد. سپس با تشکیل لایه کیک و متراکم‌تر شدن لایه، افت شار ادامه یافته است، اما شیب مربوط به افت شار نسبت به مرحله ابتدایی کاهش یافته

است. کاهش شدید شار در ابتدا می‌تواند به جنس غشا و قطر حفره‌ها بستگی داشته باشد. در پژوهش دیگری نیز نشان داده شده است کاهش شار در ابتدا خیلی شدیدتر است [10, 16].

برای مطالعه دقیق‌تر پدیده گرفتگی غشا می‌توان از پارامترهای گرفتگی TFR_1 ، RFR_2 ، IFR_3 و FR_4 استفاده کرد. مقادیر این پارامترها در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل مشاهده می‌شود، طی فیلتراسیون گرفتگی کلی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر با در نظر گرفتن پارامترهای IFR ، RFR مشاهده می‌شود، با افزایش زمان فیلتراسیون RFR غشا در حال کاهش است. در مقابل گرفتگی برگشت‌ناپذیر (IFR) افزایش می‌یابد. به طور کلی می‌توان گفت نفوذپذیری غشا بعد از هر مرحله شستشو

بالای ۹۰٪ قابل بازیابی بوده است که نشان دهنده این است غشا کیفیت خود را تا میزان قابل قبولی حفظ کرده است و گرفتگی غشا بیشتر از نوع برگشت پذیر است و در هر سیکل شستشو، غشا مقدار ۴-۱۵٪ شار را از دست می‌دهد. این امر به دلیل گرفتگی برگشت‌ناپذیر است که طی آن برخی از منافذ غشا، گرفته می‌شوند که حتی پس از شستشوی شیمیایی نیز برطرف نمی‌شود و موجب کاهش شار طی بهره‌برداری می‌شود. نتایج FR هم نشان می‌دهد در هر بار شستشو میزان فلاکس احیا شده نسبت به شستشوی قبلی کاهش پیدا می‌کند.

اما با این حال بعد از پنج بار شستشو میزان آن حدود ۷۲٪ است. این میزان فلاکس احیا شده، نسبت به غشاهای پلی اتیلن خالص بیشتر است [16]. هرچند این نسبت به خوراک و لجن داخل بیوراکتور نیز بستگی دارد اما در حالت کلی می‌توان گفت میزان فلاکس احیا شده در محدوده قابل قبولی است.

شکل ۵. پارامترهای گرفتگی غشا در پنج مرحله شستشو

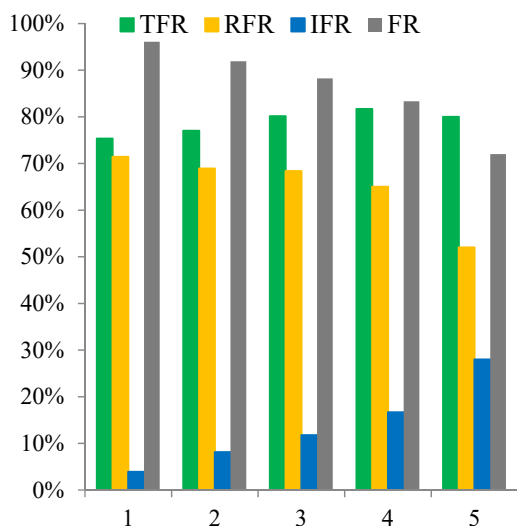


Fig. 5. The membrane fouling parameters in 5 washing phase

۳. Irreversible fouling rate

۴. Flux recovery

۱. Total fouling rate

۲. Reversible fouling rate

شکل ۴. میزان شار خروجی در طی عملیات طولانی مدت فیلتراسیون

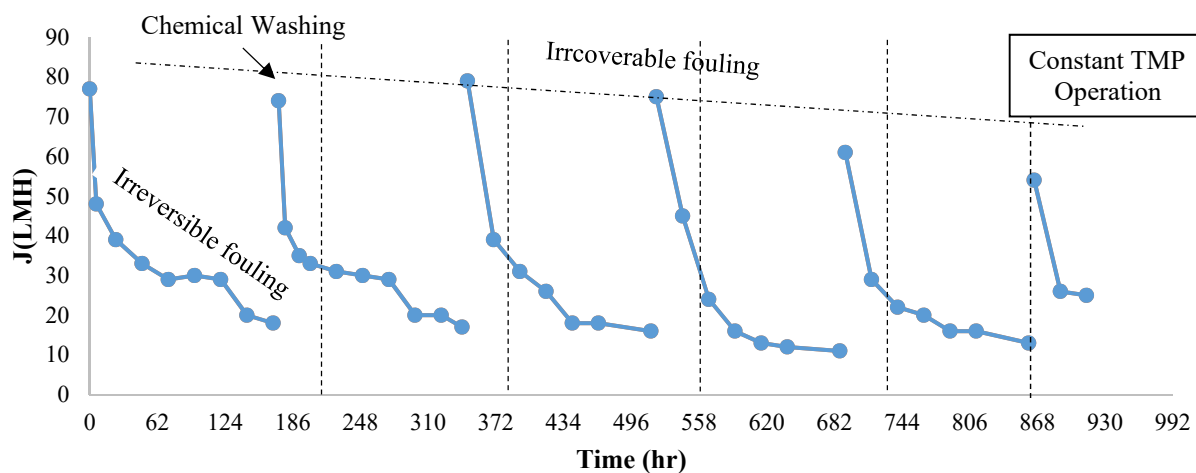


Fig. 4. Permeate flux in during long time operation of filtration

جدول ۳: آنالیز نتایج گرفتگی غشا

Item	R_m	R_p	R_c	R'_f	R_T
Value($10^{-12} m^{-1}$)	40	48 ± 22	14 4 ± 4 1	20 ± 22	25 6 ± 6 7
Percentag (%) e	18 4 ± 5 .1	18. 6 ± 4.8	56 $.8 \pm 6$.4	6. 4 ± 5 5	10 0

Table. 3. The result of membrane fouling

۳-۱-۴- توزیع مقاومت‌ها

مطالعه سازوکارهای گرفتگی غشا به این دلیل حائز اهمیت است که با داشتن علم به آن می‌توان عمر مفید غشاها را افزایش و هزینه عملیاتی را کاهش داد و در نتیجه راندمان فرآیند فیلتراسیون را بهبود بخشید. مقاومت در مقابل جریان شامل: مقاومت ذاتی غشا، مقاومت لایه کیک، مقاومت منافذ و مقاومت انسداد حفرهای برگشت‌ناپذیر است. در این پژوهش اندازه‌گیری مقاومت‌ها در انتهای هر دوره انجام گرفته و میانگین نتایج در [24].

(۳) آورده شده است. از نتایج به‌دست‌آمده، مشخص شد که با افزایش زمان فیلتراسیون مقاومت کلی، بعد از هر دوره شستشو، افزایش می‌یابد. بطورکلی گرفتگی غشا در MBR ها به دلیل مسدود شدن حفرها و تشکیل لایه کیک است که مقاومت هرکدام از آنها به ترتیب برابر با $18 \pm 4/8$ و $56/8 \pm 6/4$ درصد است. مطالعات مینگ و همکارانش نیز نتایج مشابهی گزارش کرده‌اند که عبارت است از: مقاومت خلل و فرج غشا $9/$ ، مقاومت لایه کیک $69/$ ، مقاومت انسداد حفرها $18/$ ، مقاومت برگشت‌ناپذیر $4/$ [24].

۳-۲- مرحله دوم افزودن جاذب کربن فعال

۳-۱-۳- کیفیت خروجی

مقادیر COD برای خروجی هر دو بیوراکتور در شکل (۶) نشان داده شده است. میزان حذف COD، در راکتور بدون کربن فعال (R_1) و دارای کربن فعال (R_2) به ترتیب به $87/$ و $93/$ رسیدند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد راکتور R_2 نسبت به راکتور R_1 ، ترکیبات آلی بیشتری را حذف می‌نماید اما با این وجود میزان غلظت MLSS برای هر دو راکتور تقریباً با هم برابر و در محدوده $3000-3500 mg/L$ است. از اینرو می‌توان نتیجه گرفت جاذب کربن فعال به لجن، باعث اختلال در فعالیت و رشد باکتری‌ها نمی‌شود. دلیل بالاتر بودن درصد

گرم بر لیتر، کاهش شار خروجی دیرتر اتفاق می افتد و دلیل آن را به افزایش اندازه ذرات لجن تعمیم دادند [8]. برای تخمین سازوکار گرفتگی، هر یک از مقاومت ها جداگانه محاسبه شد. همان گونه که در جدول (۴) می توان مشاهده کرد. مقاومت کلی برای راکتور R₁ بیشتر از راکتور R₂ است و دلیل اصلی آن به خاطر بیشتر بودن مقاومت حفره ها است. مقدار این مقاومت در راکتور R₂ برابر با $(1.0 \times 10^{-1} \times 47/4)$ و در راکتور R₁ برابر با $(1.0 \times 10^{-1} \times 29/43)$ می باشد که برای راکتور R₁ حدوداً ۳ برابر بیشتر از راکتور R₂ است.

دلیل کاهش مقاومت حفره ها در راکتور R₂ را می توان این گونه بیان نمود که جاذب کربن فعال باعث جذب SMP شده و باعث کاهش مقدار آن در مایع مخلوط شده است. SMP با پر کردن فضاهای خالی بین سلولی ذرات در لایه کیک باعث کاهش تخلخل لایه کیک می شوند [26].

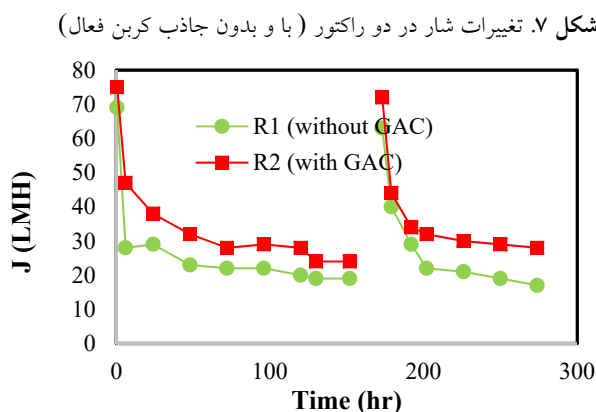


Fig. 7. Flux variation in both MBR (with and without activated carbon adsorbent)

جدول ۴. نتایج مقاومت های گرفتگی غشا

Item (10^{12} m^{-1})	R _m	R _p	R _c	R''	R _T
R ₁	43.89 (25%)	29.43 (16%)	102.76 (58%)	1.78 (1%)	177.86 (100%)
R ₂	43.89 (32%)	7.47 (5%)	96.31 (70%)	1.27 (1.01%)	148.94 (100%)

Table 4. The results of membrane fouling resistance

حذف راکتور R₂ را می توان این گونه تعبیر کرد که جاذب کربن فعال مواد آلی را روی سطح خود جذب کرده و باعث کاهش بار آلی در محیط شده است [25]؛ بنابراین می توان نتیجه گرفت، نه تنها ویژگی های ذاتی جاذب با مواد داخل راکتور سازگار است و اثر سمی ندارد، بلکه باعث بهبود عملکرد ریزاندام ها و افزایش فعالیت آن ها در حذف بار آلی شده است. در پژوهش دیگری نیز نشان داده شده است اضافه کردن کربن فعال به سیستم MBR، بازدهی حذف COD را افزایش می دهد [14,15]. آنها بیان کرده اند در این سیستم ها ترکیبات آلی به روی کربن فعال جذب می شوند و همچنین بیان شده، جاذب کربن فعال، سطح تماس بین آلاینده و بیومس را افزایش می دهد [15].

شکل ۶. COD خروجی برای دو بیوراکتور

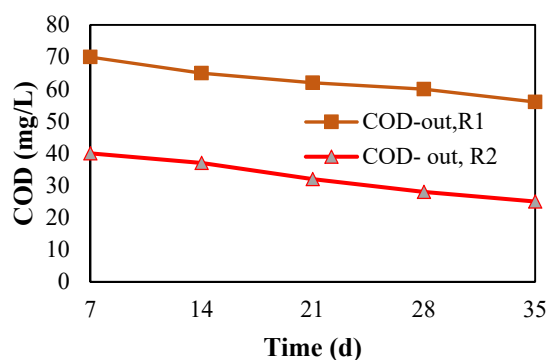


Fig. 6. COD effluent for both bioreactor

۳-۲-۳- مقایسه شار و توزیع مقاومت های گرفتگی

شکل (۷) تغییرات شار خروجی را برای هر دو بیوراکتور نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، در هر دو راکتور شار ابتدا در طول دوره کاهش یافته است و سپس به حالت پایداری رسیده است؛ اما این کاهش در راکتور بدون کربن فعال بیشتر از راکتور با کربن فعال بوده است. برای راکتور R₂، کاهش شار کمتر از راکتور R₁ است. چون هر دو راکتور شبیه هم طراحی و شرایط عملیاتی، هوادهی و خوراک ورودی برای هر دو راکتور یکسان می باشد، پس فقط وجود کربن فعال، علت اصلی کاهش گرفتگی است. شار در راکتور کربن فعال، نسبت به راکتور بدون کربن فعال ۲۲٪ بهبود یافته است. در پژوهش دیگری نیز اشاره شده است با افزودن کربن فعال به میزان ۲

جدول ۵. نتایج SMP و EPS

Item (mg/L)	SMP _{initial}	SMP _{final}	EPS _{initial}	EPS _{final}
R ₁	60	71	58	62
R ₂	60	37	58	59

Table 5. Results of SMP and EPS

۳-۲-۵- توزیع اندازه ذرات و تأثیر آن‌ها بر گرفتگی

برای بررسی بیشتر، توزیع اندازه ذرات لجن دو راکتور اندازه‌گیری شد (شکل ۸). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، متوسط اندازه ذرات لجن راکتور حاوی کربن فعال $65 \mu\text{m}$ و در راکتور بدون کربن فعال $38 \mu\text{m}$ است. دلیل این افزایش را می‌توان به این صورت بسط داد که جاذب اضافه‌شده می‌تواند ترکیبات آلی حل شده، مواد کلوئیدی ریز و باکتری‌های شناور را جذب و به صورت لخته در بیاورد؛ در واقع جاذب نقش یک واسطه برای اتصال بیومس‌ها، رشد و توسعه لخته‌های بزرگ‌تر دارد. از این رو متوسط اندازه ذرات در راکتور R₂ افزایش می‌یابد [29]. این نتایج نشان می‌دهد که وجود کربن فعال در MBR باعث تشکیل لخته‌های بزرگ‌تر شده که این لخته‌ها باعث تشکیل لایه کیک با تخلخل بیشتر روی سطح غشا می‌شود. بنابراین کاهش شار را این‌گونه می‌توان استدلال کرد که ذرات کوچک در لجن دارای تمایل بالایی برای رسوب روی سطح غشا و ذرات بزرگ‌تر به دلیل هوادهی امکان جدا شدن از سطح غشا را دارد. نتایج جدول (۶) نشان می‌دهد که در راکتور R₁، توزیع اندازه ذرات با اندازه ۰ تا ۵۰ میکرومتر حدود ۸۷ درصد و برای سایز ذرات بیشتر از ۵۰ میکرومتر حدود ۱۳ درصد بوده است، اما در راکتور R₂ اکثر ذرات (حدود ۸۲٪ آنها)، دارای سایز بیشتر از ۵۰ میکرومتر هستند. لئو و همکاران نیز اشاره کرده‌اند که ذرات کمتر از ۵۰ میکرون تأثیر چشمگیری در گرفتگی دارند و به‌آسانی می‌توانند بر روی سطح غشا رسوب داده و گرفتگی را افزایش دهند [30].

۳-۲-۴- EPS و SMP مایع مخلوط و تأثیر آن‌ها بر گرفتگی

طبق پژوهش‌های صورت گرفته، EPS و SMP از عوامل مهم گرفتگی غشا است [27, 28]. غلظت EPS و SMP به عنوان مجموعی از پروتئین و کربوهیدرات لجن داخل راکتورها مطرح می‌شوند که در جدول (۵) آورده شده است.

با توجه به جدول (۵)، SMP برای راکتور R₁ از ۶۰ به ۷۱ mg/L و برای راکتور R₂ از ۶۰ به ۳۷ mg/L تغییر کرده است. می‌توان مشاهده نمود که غلظت SMP و اجزای آن (پروتئین و کربوهیدرات) برای راکتور R₁ خیلی تغییر قابل توجهی نداشته است؛ اما برای راکتور R₂ غلظت SMP نزدیک ۴۰ درصد کاهش یافته است. این کاهش را می‌توان به این نسبت داد که وجود کربن فعال در سیستم باعث جذب این مواد شده و در نهایت منجر به کاهش گرفتگی غشا شده است. جدول (۵) تغییرات غلظت EPS را نیز برای هر دو راکتور نشان می‌دهد. محدوده تغییرات EPS در راکتور R₁ از ۵۸ به ۶۲ mg/L و در راکتور R₂ از ۵۸ به ۵۹ mg/L است؛ که با گذشت زمان خیلی تغییر قابل توجهی نکرده است. از این رو می‌توان نتیجه گرفت SMP تأثیر مهمی روی کاهش گرفتگی دارد. نتایج متناقضی در مورد تأثیر EPS و SMP روی کاهش گرفتگی بیان شده است برخی از پژوهشگران SMP را مسئول گرفتگی عنوان کردند و برخی دیگر به EPS مرتبط کرده‌اند. اما اکرم و همکارانش کاهش SMP کل را از مهم‌ترین دلایل کاهش گرفتگی در غشا دانستند [26]. نتایج بدست آمده از این پژوهش نیز مشخص کرد کاهش SMP باعث کاهش گرفتگی شده است. اما با این وجود برخی پژوهشگران بیان کرده‌اند، افزودن کربن فعال با اینکه گرفتگی غشا را کاهش می‌دهد اما دلیل آن کاهش SMP نیست بلکه نسبت پروتئین به کربوهیدرات افزایش می‌یابد، پس توزیع اندازه ذرات افزایش و شار خروجی افزایش می‌یابد [8].

سه پیک مهم در طول موج‌های 1385 ، 1540 و 1650 cm^{-1} در هر دو راکتور حضور داشت؛ که بیانگر حضور آمیدهای نوع سوم نوع دوم و نوع اول است که مربوط به ساختار دوم پروتئین هستند. این نتایج نشان می‌دهد که پروتئین در هر دو راکتور وجود دارد و مقایسه بین شدت‌ها نیز نشان می‌دهد که میزان پروتئین برای راکتور دوم کمتر است. در طول موج 1055 cm^{-1} نیز برای هر دو نمونه پیک مشاهده شده است که نشان می‌دهد ترکیبات کربوهیدرات وجود دارد. مقایسه از نظر میزان جذب هم نشان می‌دهد که این ترکیبات برای راکتور دوم میزان کمتری دارد؛ که در واقع مطابقت دارد با نتایجی که از آزمون SMP و EPS به دست آمده بود.

۴. نتیجه گیری

نتایج مهم حاصل از این پژوهش در زیر اشاره شده است:

۱. با وجود گرفتگی غشا در مرحله اول، شار خروجی از غشا بازدهی مطلوب داشت و بعد از شستشو به روش فیزیکی و شیمیایی، بازیابی غشا به بیشتر از ۹۰ درصد رسید.
۲. حذف COD در MLSS و HRT به ترتیب، 3000 ± 300 میلی گرم بر لیتر و ۱۶-۱۷ ساعت بیشتر از ۸۵ درصد حاصل شد. همچنین TSS و کدورت در پساب خروجی به ترتیب، ناچیز و ۱۲ NTU بود.
۳. در مرحله دوم که راکتور حاوی کربن فعال بود، مشخص شد میزان گرفتگی غشا در حضور کربن فعال کاهش می‌یابد. این پدیده به دلیل افزایش ذرات، کاهش SMP در لجن و در نهایت به دلیل کاهش مقاومت انسداد حفره ها اتفاق افتاد. در راکتور بدون کربن فعال مقاومت انسداد حفره ها حدود ۳ برابر آن در راکتور کربن فعال است.

۴. در آنالیز FTIR مایع مخلوط، برای تعیین گروه‌های عاملی استفاده شد و نتایج حاصل از آن نشان داد که پروتئین و کربوهیدرات اجزای اصلی بودند که مقدارشان در راکتور R2 کمتر از راکتور R1 است. از طرف دیگر نتایج FTIR با نتایج به دست آمده از EPS و SMP کاملاً هماهنگی داشت.

شکل ۸. توزیع اندازه ذرات لخته‌های لجن برای هر دو بیوراکتور

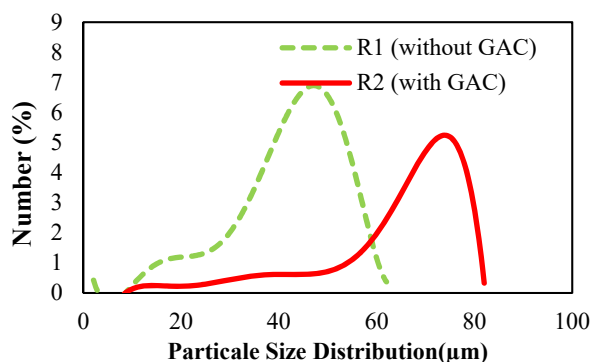


Fig. 8. Particle size distribution for both bioreactor

جدول ۶. توزیع اندازه ذرات لخته‌های لجن برای هر دو بیوراکتور

	Mean size (μm)	Particle size distribution (%)		
		<25 μm	25-50 μm	>50 μm
R ₁	38	20	67	13
R ₂	65	4	14	82

Table 7. Particle size distribution for both bioreactor

۳-۲-۶- آنالیز FTIR مایع مخلوط

آنالیز FTIR برای لجن هر دو راکتور برای تأیید آنالیز EPS انجام گرفت که در جدول (۷) نشان داده شده است. اصولاً پیک‌هایی که برای لجن مشاهده می‌شود عمدتاً این موارد است: پیک در طول موج 3600 ، 3000 و 2945 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی O-H، پیک با طول موج 2926 و 3400 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-H، پیک با طول موج 1650 ، 1652 مربوط به گروه عامل C-N، آمید نوع اول، 1540 و 1550 cm^{-1} مربوط به آمید نوع دوم، 1235 و 1385 cm^{-1} مربوط به آمید نوع سوم، 1405 و 1481 cm^{-1} مربوط به فنول‌ها، 1039 و 1055 cm^{-1} مربوط به گروه عامل C-O (کربوهیدرات‌ها) است [31].

جدول ۷. نتایج FTIR برای لجن هر راکتور R1 و R2

wavenumber	Foulants	Adsorbance	
		R ₁	R ₂
1055	Carbohydrate	0.4	0.18
1385	Protein (amid III)	0.1	0.07
1540	Protein (amid II)	0.18	0.14
1640	Protein (amid I)	0.35	0.3

Table. 8. The results of FTIR for sludge of R₁ and R₂

۵. مراجع

- and solid retention time on membrane fouling in MBR. *MEMBRANE WATER TREATMENT*, 10(2), 179-189.
- [12] Meng F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S., and Yang, F. 2009 Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material. *Water research*, 43(6), 1489-1512.
- [13] Park H.-D., Chang, I.-S., and Lee, K.-J. (2015). Principles of membrane bioreactors for wastewater treatment, CRC Press.
- [14] Alvarino T., Torregrosa, N., Omil, F., Lema, J., and Suarez, S. 2017 Assessing the feasibility of two hybrid MBR systems using PAC for removing macro and micropollutants. *Journal of environmental management*, 203, 831-837.
- [15] Lesage N., Sperandio, M., Cabassud, C. 2008 Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/ membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 303-307.
- [16] Jafarzadeh, Y., and Yegani, R. 2015 Analysis of fouling mechanisms in TiO₂ embedded high density polyethylene membranes for collagen separation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 93, 684-595.
- [17] Behboudi A., Jafarzadeh, Y., and Yegani, R. 2017 Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 534, 18-24.
- [18] Yoon S.-H. (2015). Membrane bioreactor processes: principles and applications, CRC press
- [19] Federation W.E., and Association, A.P.H. 2005 Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA*.
- [20] Lowry O.H., Rosebrough, N.H., Farr, A.L., Randall, R.J. 1951 Protein measurement with the folin phenol reagent. *Journal of Biological chemistry*, 193, 265-275.
- [21] Dubois M., Gilles, K.A., Hamilton, K. Rebers, P.A. 1956 Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28, 350-357.
- [22] Zhao C., Xu, X., Chen, J., Wang, F. 2014 Highly effectively antifouling performance of PVDF/ graphene oxide composite membrane in
- [1] Pearce G. 2008 Introduction to membranes: An introduction to membrane bioreactors. *Filtration & Separation*, 45(1), 32-35.
- [2] Ravanchi M.T., Kaghazchi, T., and Kargari, A. 2009 Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination*, 235(1-3), 199-244.
- [3] Qin J.J., Oo, M.H., Tao, G., and Kekre A. 2007 Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR. *Journal of Membrane Science*, 293, 161-166.
- [4] Fallah N., Bonakdarpour, B., Nasernejad, B., and Moghadam, M.A. 2010 Long-term operation of submerged membrane bioreactor (MBR) for the treatment of synthetic wastewater containing styrene as volatile organic compound (VOC): Effect of hydraulic retention time (HRT). *Journal of hazardous materials*, 178(1-3), 718-724.
- [5] Hazrati H., and Shayegan, J. 2016 Influence of suspended carrier on membrane fouling and biological removal of styrene and ethylbenzene in MBR. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 6459-68.
- [6] Hazrati H., Shayegan, J., and Mojtaba Seyedi, S. 2016 The effect of HRT and carriers on the sludge specifications in MBR to remove VOCs from petrochemical wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(46), 21730-21742.
- [7] Iorhemen O.T., Hamza, R.A., and Tay, J.H. 2017 Membrane fouling control in membrane bioreactors (MBRs) using granular materials. *Bioresource Technology*, 2409-24.
- [8] Satyawali Y., and Balakrishnan, M. 2009 Effect of PAC addition on sludge properties in an MBR treating high strength wastewater. *Water Research*, 43, 1577-1588.
- [9] Hazrati H., Jahanbakhshi, N., and Rostamizadeh, M. 2018 Fouling reduction in the membrane bioreactor using synthesized zeolite nano-adsorbents. *J. Membr. Sci.*, 555, 455-462.
- [10] Jahanbakhshi N., Mousavi, S.A., and Farhadi, F. 2016 Fabrication and characterization of maleic anhydride grafted polypropylene membranes with high antifouling properties. *Journal of Applied Polymer Scienc*, 133, 43857-43869.
- [11] Mirzavandi A., Hazrati, H., and Ebrahimi, S. 2019 Investigation of influence of temperature

- bioreactors. *Journal of membrane science*, 284(1-2), 54-66.
- [28] Judd S. (2010). The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment, Elsevier
- [29] - Akram A., and Stuckey, D.C. 2008 Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC). *Process Biochemistry*, 43(1), 93-102.
- [30] Bai R., and Leow, H. 2002 Microfiltration of activated sludge wastewater—the effect of system operation parameters. *Separation and Purification Technology*, 29(2), 189-198.
- [31] Pollice A., Giordano, C., Laera, G., Saturno, D., and Mininni, G. 2006 Rheology of sludge in a complete retention membrane bioreactor. *Environmental technology*, 27(7), 723-732.
- membrane bioreactor (MBR) system. *Desalination*, 340, 59-66.
- [23] Deputy of planning and supervision of strategic of president, 2008 Classification guidelines of raw water quality, wastewater and reclaimed water for using of industrial and leisure (In Persian)
- [24] Meng F., Zhang, H., Yang, F., and Liu, L. 2007 Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor. *Environmental science & technology*, 41(11), 4065-4070.
- [25] Krzeminski P., Leverette, L., Malamis, S., and Katsou, E. 2017 Membrane bioreactors—a review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. *Journal of Membrane Science*, 527, 207-227.
- [26] Arabi S., and Nakhla, G. 2008 Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, 324(1-2), 142-150.
- [27] Zhang J., Chua, H.C., Zhou, J., and Fane, A. 2006 Factors affecting the membrane performance in submerged membrane

Petrochemical real wastewater treatment by membrane bioreactor with behavior modify of membrane fouling through granule activated carbon: A case study

Naser Karimi¹, Hossein Hazrati^{2,3*}, Esmail Fatehifar^{3,4}

1. Msc Student, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

2. Assistant Professor, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

3. Member of Environmental Engineering Research center, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

4. Full Professor, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

h.hazrati@sut.ac.ir

Abstract

In this study, petrochemical complex wastewater was investigated by submerged membrane bioreactor (MBR). Initial sludge was prepared from returned sludge of petrochemical complex wastewater treatment plant. Applied membrane is of micro-filtration type made of polyvinylidene fluoride with effective surface of 0.004 m², porosity of 73% and nominal pore diameter of 1 μm. Particle size distribution (PSD), soluble microbial products (SMP), and extracellular polymeric substance (EPS) for sludge were measured. In addition Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and EPS analysis were performed for determining the properties of the formed cake. Also was measured critical pressure for membrane in the MBR. The critical pressure value was 0.2 kPa. Therefore, the operating pressure was selected 0.12 kPa. This research was conducted in two phases. In the first phase, the pilot worked for 35 days. The results showed that despite the membrane fouling in initial days, the permission of the membrane still had a good efficiency, and after each 7 days, the membrane was cleaned physically and chemically, which showed a recovery of permeate more than 90%. The COD removal efficiency was achieved more than 85% in MLSS=3000±300 mg / L and HRT=14-16 hours. In addition, the TSS and turbidity in the output were below 1 mg/L and 12 NTU, respectively. In the second phase, for reducing fouling, the granule activated carbon was added in the sludge. In the reactor containing activated carbon (R₂), membrane fouling was carried out with lower rate and also flux drop was lower about 22% compared to reactor without activated carbon. This phenomenon was due to increasing sludge particle size, SMP reduction. The variation range of SMP was 60-71 mg/l and 60-37 mg/l for the R1 and R2, respectively; Their EPS varied between 58 to 62 mg/l and 58 to 59 mg/l for R1 and R2, respectively. SMP and EPS variations had nearly constant trend for R1 and showed no significant increase during treatment process. While, for R2, SMP concentrations had descending trend and their values were less than R1 throughout the process. The PSD results show that inclusion of activated carbon in the system causes the flocs to grow bigger. It can be seen that average particle size in R2 (65 μm) is larger than R1 (38 μm). Therefore, larger flocs create higher porosity which cause less membrane fouling and as a result, cake resistance is decreased. , FTIR analysis was carried out. The obtained results show that the foulants in the cake layer were typically polysaccharides or polysaccharides-like substance and proteins (Amid I, II, III). Three peaks at the wavelengths of 1385, 1540 and 1640 cm⁻¹ corresponded to the presence of Amide III, II and I, respectively. Further, the peaks of 1055 and 2930 cm⁻¹ are peaks due to polysaccharide-like substances. As it can be seen, organic compounds such as polysaccharides, proteins, aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons exist in both cakes. On the other hand, it can be seen that in activated carbon-containing reactor, all the peaks have lower intensity in comparison with the R1.

Keywords: MBR, petrochemical wastewater, fouling reduction, granule activated carbon