Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

مجله سلامت و محیط، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی
انجمن علمی بهداشت محیط ایران
دوره دوم، شماره اول، بهار ۱۳۸۸، صفحات ۷۶ تا ۸۷

سینتیک واکنش تصفیه فاضلاب حاوی آنیلین در راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک

محمد دلنواز[۱]، بیتا آیتی[۲]، حسین گنجی دوست[۳]

نویسنده مسئول: تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی *ayati_bi@modares.ac.ir*

دریافت: ۸۷/۱۰/۲۴ پذیرش: ۸۸/۳/۱۰

چکیده

زمینه و هدف: *در این تحقیق از سیستم نوین هوازی راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک (MBBR) جهت تصفیه فاضلاب حاوی آنیلین استفاده شده است. آنیلین به عنوان یک ترکیب سخت تجزیه پذیر در پساب بسیاری از صنایع وجود دارد. هدف از این تحقیق بررسی کارایی راکتور MBBR برای تصفیه ترکیب سخت تجزیه پذیر آنیلین تحت شرایط مختلف و تعیین سینتیک فرایند می باشد.*

روش بررسی: *در راکتور MBBR جهت بستر رشد میکروارگانیسم ها و تشکیل بیوفیلم از سنگدانه های سبک لیکا استفاده شد. برای بررسی قابلیت سیستم در تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی آنیلین از ۵۰ درصد حجم راکتور به عنوان بستر بیوفیلم استفاده و میزان تصفیه‌پذیری این ترکیب در زمان ماندهای ۸، ۲۴، ۴۸ و۷۲ ساعت و COD های مختلف تعیین گردید. جهت بررسی میزان قابلیت تجزیه بیولوژیکی و جذب ترکیبات توسط توده های بیولوژیکی، میزان غلظت مواد خروجی با استفاده از طیف جذبی آلاینده و نیز آزمایش ناپیوسته لجن تطبیق نیافته فاضلاب شهری در تماس با حجم معینی از آلاینده، تعیین شد.*

یافته ها: *در حالت بارگذاری ناپیوسته بالاترین راندمان حذف ٪۹۱ در بار آلی ورودی با $COD= ۲۰۰۰ mg/L$ پس از ۷۲ ساعت به دست آمد که نشان از قابلیت سیستم برای حذف این ترکیب سخت تجزیه پذیر بود. طیف آزمایش NMR بر روی نمونه های ورودی و خروجی از راکتور نشان از شکسته شدن حلقه بنزنی داشت. نتایج سینتیک واکنش های بیولوژیکی نیز نشان از تبعیت راکتور از مدل مرتبه دوم Grau و مدل اصلاح شده Kincannon-Stover داشت.*

نتیجه گیری: *راکتور MBBR به عنوان یک فرایند تصفیه پیشرفته، قابلیت مناسبی در حذف بیولوژیکی ترکیب سخت تجزیه پذیر آنیلین نسبت به سایر روش های ذکر شده در تحقیقات دارد.*

واژگان کلیدی: آنیلین، سینتیک واکنش، طیف آلاینده، بیوفیلم، NMR

۱- دانشجوی دکترای تخصصی مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
۲- دکترای مهندسی محیط زیست، استادیار بخش مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
۳- دکترای مهندسی محیط زیست، استاد بخش مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

مقدمه

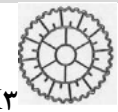
بـــا افزایش آگاهی جوامع از خطرات جبران ناپذیر آلودگی محیط زیســـت در تخلیه پســـاب ها و مواد آلاینده به طبیعت، قوانین حفاظت محیط زیســـت در دو دهه اخیر بسیار جدی و سخت‌تر شده است. رعایت دقیق استانداردهای زیست محیطی منوط بـــه کنترل آلاینده هایی اســـت که به وســـیله فرایندهای معمـــول تصفیه بـــه راحتی حذف نمی‌شـــوند. جهت کم کردن میـــزان آلایندگی صنایـــع مختلف می بایســـت از فناوری های نوین مهندسی اســـتفاده نمود. ترکیبی که توسط سایر روش ها به سختی تصفیه می گردد ترکیب سمی آنیلین است که به طور گسترده در صنایع شیمیایی به عنوان ماده خام و در کارخانجات رنگ، لاســـتیک، تولید دارو، پلاســـتیک ســـازی و آفت کش ها مورد استفاده قرار گرفته و بیش از ۱۵۰ نوع ترکیب از آن مشتق می شوند(۱، ۲ و ۳).

یکی از فرایندهایی که در ۱۰ سال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از راکتورهای بیوفیلمی با بستر متحرک یا Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) بـــرای تصفیه فاضلاب های شـــهری و صنعتی می باشد. این سیستم در اواخر دهه ۱۹۸۰ و اوایل دهه ۱۹۹۰ در کشـــور نروژ گســـترش یافت و در اروپا و آمریکا به ثبت رســـید (۴) و در ســـال های بعد در تصفیه فاضلاب شـــهری و نیز پساب بســـیاری از صنایع مانند نیشـــکر و کاغذ، کارخانه‌های پنیر، پالایشگاه ها، کشتارگاه ها و پساب تجهیزات چاپ به طور موفقیت آمیزی به کار رفت(۵).

در مقایسه با سیستم لجن فعال، در راکتورهای MBBR مشکل حجیم شـــدگی (Bulking) دیده نمی‌شـــود و این سیســـتم ها می توانند با تعداد راکتور بیشـــتری به صورت ســـری با نسبت F/M بالاتـــر و مقدار انتخابی بیومس برای هر مرحله از تصفیه عمل کنند(۶). هســـتهٔ اصلی فرایند هـــای MBBR مربوط به آکنه های موجود در این سیســـتم هاست که معمولاً از اجزایی بـــا جنس پلی اتیلن و چگالی کمتر از آب ســـاخته می شـــوند. این آکنه ها قادر به نگهداری مقدار زیادی میکروارگانیســـم در سطح خود هستند از این رو مهم ترین خصوصیت این آکنه ها این اســـت که ســـطح موثر زیادی داشته باشند تا محیط مناسبی را برای رشـــد میکروارگانیســـم ها فراهم آورنـــد. در جدول ۱ تصویر انواع متداول آکنه های مورد استفاده در فرایند MBBR که توســـط کمپانی kaldnes تولید شـــده و در تصفیه خانه ها مورد استفاده قرار گرفته است همراه با خصوصیات آن ها آمده است(۶).

اگرچه آکنه های kaldnes متداول‌ترین آکنه های مورد استفاده در راکتورهای MBBR می باشـــند ولی اســـتفاده از بسترهای دیگر که قابلیت اســـتفاده به عنوان محیط رشد بیوفیلم را داشته باشـــند، نیز میســـر است که می توان به ســـبکدانه های لیکا که دارای خصوصیات و شـــرایط اقتصادی مناســـب بوده و در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته اند، اشاره نمود.

جدول ۱: خصوصیات آکنه‌های مورد استفاده در فرایند MBBR

پارامتر	آکنه های Kaldnes		
	K۱	K۲	K۳ 
قطر اسمی (mm)	۹/۱	۱۵	۲۵
طول اسمی (mm)	۷/۲	۱۵	۱۲
چگالی (kg/m^3)	۱۵۰	۹۵	۱۰۰
سطح ویژه رشد بیوفیلم (m^2/m^3)	۵۰۰	۳۵۰	۵۰۰

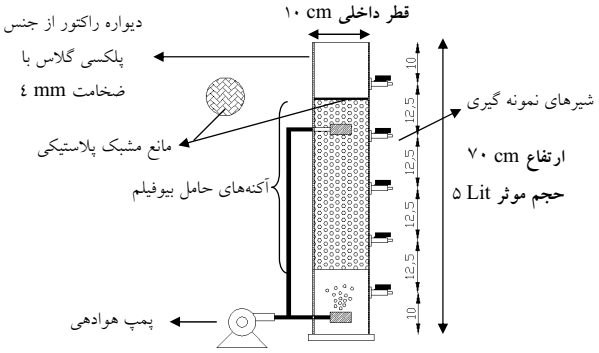
Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

همـان طور که عنوان شـد MBBR در طول دهه گذشـته در مقیاس‌های صنعتی و آزمایشگاهی مورد استفاده و بررسی قرار گرفته اسـت. در تحقیقی راکتور MBBR برای تصفیه هوازی ترموفیلیک پساب فرایند تهیه خمیر کاغذ راندمان حذف ۹۵-۸۵ برای COD محلول داشته است (۷). در سیستم MBBR جهت تصفیه فاضلاب صنایع چاپ در مقیاس پایلوت آزمایشـگاهی ۷۵-۶۵ درصـد COD و ۹۵-۸۵ درصـد BOD در زمان ماند هیدرولیکی ۵-۴ سـاعت حذف شـده اسـت (۸). دسـتیابی بـه راندمـان ۸۰ درصـد در پایلوت های آزمایشـگاهی برای تصفیـه فاضـلاب صنایع لبنـی و راندمان کمتـری بین ۵۰ تا ۷۰ درصـد بـرای فاضـلاب فراوری و بسـته‌بندی گوشـت گزارش شـده اسـت (۹و ۱۰). برای تصفیه فاضلاب خروجی از کشـتارگاه نیـز در مقیاس صنعتی راندمـان ۹۰ درصد و در مـورد دیگر حـدود۶۰ درصد حاصل شـده اسـت(۱۱). در مطالعـات کتابخانـه ای صورت گرفته، اطلاعاتـی در ارتباط با تصفیه فاضلاب حـاوی آنیلین با اسـتفاده از راکتور بیوفیلمی با بسـتر متحرک ملاحظه نشـد، اما تحقیقاتی بر اساس روش های بیولوژیکی و شیمیایی برای تصفیه آنیلین بیان شده است. بـه عنوان نمونه در تحقیقی از باکتری های رشـته‌ای (Strain Bacteria) کـه دارای گونه‌های Pseudomonas بودند برای تجزیه بیولوژیکی پنتیل آمین و آنیلین استفاده شد و در بهترین شـرایط غلظت ۲۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتـر ازآنیلین و پنتیل آمین در دمای $pH=۷،۳۰^{\circ}C$، زمان ماند ۲۴ سـاعت و بیشترین غلظت اکسـیژن محلول به میـزان ، $۶mgO_{۲}/L$ میزان حذف آنیلیـن ۸۹ و بـرای پنتیل آمین ۹۳ درصد به دسـت آمد(۱۲). در تحقیقی در کشـور چیـن از یک واحد تصفیـه لجن فعال هـوازی با زمـان ماند ۱۳ سـاعت و SRTبرابـر ۱۲ روز در محدوده دمایی$^{\circ}C$ ۳۲ - ۳۰جهت تصفیه فاضلاب حاوی آنیلین اسـتفاده شـد و راندمان حذف بیش از۹۵ درصـد برای غلظت تغذیه شـده آنیلین به اندازهmg/L ۳۵۰به دسـت آمد(۱۳). از فرایند های دیگر که برای تصفیه آنیلین اسـتفاده شـده است می‌توان به اسـتفاده از غشـاهای آبی امولوسیونی(Emulsion Liquid Membranes) (۳ و ۱۴)، روش الکتروفنتـون(۱۵)، آب فـوق بحرانـی (Supercritical Water) (۱۶) و جذب- احیای بیولوژیکـی(Adsorption/bio-regeneration) (۱۷) اشاره کرد.

هدف از این تحقیق، بررسـی قابلیت اسـتفاده از سنگدانه های سـبک، ارزان قیمت و قابل دسـترس لیکا بـه عنوان یک آکنه مناسـب برای رشـد بیوفیلم در تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی آنیلیـن بـا اسـتفاده از روش نویـن راکتور بیوفیلمی با بسـتر متحرک اسـت. جهت اطمینـان از تجزیـه بیولوژیکی ترکیب سخت تجزیه پذیر آنیلین با استفاده از فرایند MBBR مکانیسم تصفیه با اندازه‌گیـری میزان COD، غلظت خروجی و آلاینده جذب شـده بر روی توده میکربی مورد بررسـی قرار گرفت و آزمایـش NMR بـرای تکمیل بررسـی خروجـی از راکتور انجام شد. جهت بررسی سینتیک واکنش های بیولوژیکی نیز از مـدل های مرتبـه دوم Grau و مدل اصلاح شـده Stover-Kincannon و روش دیفرانسیلی استفاده گردید.

مواد و روش ها

در ایـن تحقیـق از راکتوری بـه حجم مؤثـر ۵ لیتر برای تصفیـه فاضلاب مصنوعی حاوی آنیلین اسـتفاده شـد. طرح شـماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: طرح شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

بـا توجه به ملاحظـات اقتصـادی و ذکر این نکتـه که عامل تعیین کننده در انتخاب آکنه سـطح ویژه ای اسـت که بیوفیلم امکان رشـد روی آن را خواهد داشـت (و نه شکل آن) (۶) از این رو در این تحقیق جهت محیط رشـد بیوفیلم از سـنگدانه سـبک لیـکا اسـتفاده گردید. لیکا از انبسـاط خـاک رس در کوره های گردان با حرارتی در حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به دسـت می‌آید. از لحاظ شـیمیایی این سبکدانه حاوی ۶۶٪ ترکیـب SiO_2، ۱۷٪ ترکیب Al_2O_3، ۷٪ ترکیب Fe_2O_3، ۲/۵٪ ترکیب CaO و ترکیبات منیزیم، تیتانیم، سدیم و پتاسیم است. مجموعـه ای از ویژگی های قابل توجه مانند سـطح ویژه بالا، وزن کم، هدایت حرارتی پاییـن، مقاومت در برابر آتش، دوام و پایداری شـیمیایی سـبب تولید انبوه و گسـترش کاربرد آن در صنعت سـاختمان، طرح های عمرانی، کشـاورزی، محیط زیسـت، راه سازی و غیره شده است. همچنین دوام و پایداری قابل توجه در برابر مواد شیمیایی و pH نزدیک ۷ باعث کاربرد این سـنگدانه های مصنوعی در فیلترهای چکنده و واحدهای فیلتراسـیون شده اسـت (۱۸). چگالی دانه‌ای سـبکدانه های مورد استفاده در این تحقیق بر اساس C۲۹ ASTM در حدود ۰/۵۵ gr/cm^3 به دست آمد.

جهت تامین اکسـیژن مورد نیاز بـرای واکنش های بیولوژیکی و اختـلاط آکنه های موجود در سراسـر راکتور از سـه پمپ هوا اسـتفاده گردید. هوادهـی از دو ارتفاع صورت گرفت که دو سـنگ هوا در تراز تحتانی راکتور و سـنگ هوای دیگر در ارتفاع ۳۵ سـانتیمتری از کف راکتور قرار داده شد تا علاوه بر یکنواختی در هوادهی، اختلاط کامل آکنه ها در کل سیستم نیز تأمین گردد.

برای راه اندازی بیوراکتورحدود ۱۵ لیتر از لجن جریان برگشتی حوض لجن فعال تصفیه خانه فاضلاب شـهرک اکباتان تهیه و در آزمایشگاه به لجن فرصت ته‌نشینی داده شد. بعد از ته نشینی لجن، آب روی آن تخلیه شده و ۱/۳ حجم راکتور توسط لجن غلیظ پر گردید و مابقی فضای خالی راکتور با محلول گلوکز با COD معادل ۱۰۰ mg /L به حجم ۵ لیتر رسانده شد.

بـا توجه به خصوصیت سـخت تجزیه پذیـری آنیلین، مرحله سـازگاری میکروارگانیسـم ها از اهمیت بالایی برخوردار بود زیرا در صورت خو گرفتن مناسـب میکروارگانیسم ها با ماده مغذی است که فرایند اکسیداسـیون بیولوژیکی روی می دهد (۱۹ و ۲۰). در ایـن مرحلـه آلاینده ها با غلظت بسـیار کم و همراه با ترکیب ساده تجزیه پذیر گلوکز به سیستم افزوده شدند تا میکروارگانیسم های لجن فاضلاب شهری به تدریج توانایی استفاده از آنیلین را به صورت سوبسترا به دست آورند.

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

پـس از افزودن آکنه ها، نرخ بار ورودی به سیسـتم به تدریج افزایش یافت و به میکروارگانیسـم ها فرصت رشـد و تشکیل بیوفیلم روی آکنه‌ها داده شـد. با اضافه کردن آنیلین به راکتور در COD های کـم تا مقدار ۵۰۰ mg /L به تدریج لایه های بیولوژیکی بر روی سـطح آکنه ها تشکیل یافت. از این مرحله به بعد به تدریج میزان COD از غلظت معادل ۵۰۰ mg /L تا غلظت ۴۰۰۰ mg /L افزایش یافت.

با توجه به بالا بودن راندمان حذف MBBR برای ترکیب سخت تجزیه پذیر آنیلین و برای اطمینان از این که آلاینده جذب توده بیولوژیکی نمی‌شـود و عمل تصفیه بیولوژیکی توسط راکتور صورت می‌گیرد، به صورت موازی، میزان مشخصی از آلاینده در ظرفـی بـه حجم یک لیتـر در تماس با لجـن تطبیق نیافته قرار گرفت و شـرایط نسبتاً مشابه با راکتور MBBR در آن به

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

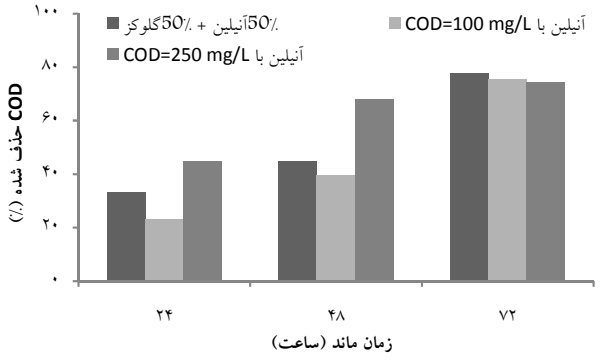
وجود آمد. جهت تماس هر چه بیشتر آلاینده با لجن، ظرف در داخل دستگاه جار تست قرار گرفت تا عمل پره های دستگاه باعث تماس هرچه بیشتر آلاینده با توده میکربی شود. از طرف دیگر برای اطمینان از صحت نتایج راندمان حذف، میزان غلظت آنیلین در خروجی از راکتور نیز اندازه‌گیری و میزان ارتباط آن با COD تعیین گردید. غلظت آنیلین با استفاده از تعیین طیف جذبی در دستگاه اسپکتروفتومتر محاسبه شد.

برای کنترل واکنش های بیولوژیکی در شرایط هوازی و فراهم کردن محیط مناسب برای میکروارگانیسم ها جهت استفاده از خوراک ورودی، پارامترهای(۷/۲-۶/۵= pH)، مواد مغذی (C : N: P=۱۰۰: ۵:۱)، اکسیژن محلول (۰/۵-۲ mg /L) در سیستم به طور مداوم کنترل شدند. COD راکتور Hach با ۱۶ جا لوله‌ای جهت اندازه‌گیری COD به روش آمپول، اسپکتروفتومتر Elmer Perkin مدل EZ Lambda ۱۵۰ دیجیتالی جهت تعیین میزان جذب و COD و طیف جذبی آلاینده ها و میزان غلظت، pH متر Metrohm با الکترود دیجیتالی، DO متر Crison، سانتریفوژ Sigma به منظور جداسازی ذرات معلق و کلوئیدی از محلول، طیف سنج NMR ۵۰۰ از نوع ۵۰۰MHZ-AC (Bruker) و دستگاه جار lytic Aqua از جمله تجهیزات و دستگاه های آزمایشگاهی مورد استفاده در تحقیق بودند. قابل ذکر این که کلیه آزمایش های انجام شده براساس کتاب استاندارد متد آزمایش‌های آب و فاضلاب بوده است(۲۱).

نتایج

بررسی بیوراکتور در مرحله سازگاری

یکی از مهم ترین مراحل در راه اندازی سیستم های بیولوژیکی، مرحله سازگاری میکروارگانیسم ها با فاضلاب می باشد. در این تحقیق در مرحله اول، گلوکز با COD معادل ۱۰۰ mg /L به سیستم تزریق شد و راندمان حذف حدود ۸۵ درصد در زمان ماند ۲۴ ساعت به دست آمد که بیانگر کارایی سیستم برای حذف این ترکیب ساده تجزیه پذیر بود. در مرحله دوم جهت سازگاری سیستم با ترکیب آنیلین، میزان خوراک دهی به تدریج با ترکیبی از گلوکز و آنیلین و به صورت پله‌ای افزایش یافت به نحوی که از COD معادل ۱۰۰ mg /L مقدار ۹۰ mg /L مربوط به گلوکز و ۱۰ mg /L آن مربوط به آنیلین بود. در ادامه این روند خوراک ورودی به راکتور به صورت ۸۰+۲۰،۷۰+۳۰، ۶۰+۴۰ و ۵۰+۵۰ وارد و راندمان حذف در زمان ماندهای ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت اندازه‌گیری شد. افزایش سهم آنیلین به ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد با کاهش راندمان حذف تا ٪۵۰ در زمان ماند ۷۲ ساعت همراه بود که علت اصلی کاهش را می‌توان به عدم تطابق کامل میکروارگانیسم ها برای تجزیه بیولوژیکی این ترکیب دانست. در ادامه با برابر کردن سهم آلاینده و گلوکز در باردهی به راکتور و ادامه این باردهی در طی چند دوره سرانجام میزان راندمان حذف توسط بیوراکتور به ٪۷۸ رسید که بیانگر سازگار شدن میکروارگانیسم های لجن فاضلاب شهری با آنیلین بود. در ادامه با حذف کردن گلوکز، تنها آنیلین با COD معادل ۱۰۰ و ۲۵۰ mg /L به سیستم تزریق گردید که در این مراحل نیز در زمان ماند ۷۲ ساعت راندمان حذف نزدیک به مرحله باردهی ۵۰+۵۰ حاصل شد (شکل ۲). در آخرین مرحله سازگاری میکروارگانیسم ها، آکنه ها با درصد پرشدگی ۵۰ به راکتور اضافه و محلول آنیلین در این مرحله بارگذاری آلی با COD معادل ۵۰۰ mg /L به راکتور تزریق شد. راندمان حذف ۸۲ درصد پس از ۷۲ ساعت بیانگر توانایی سیستم برای اضافه کردن بالاتر آلاینده بود.

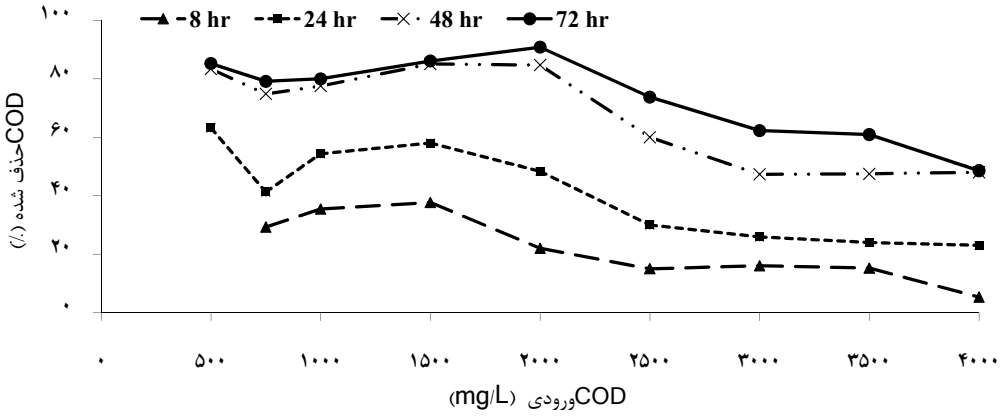


شکل ۲: راندمان حذف COD درمرحله سازگاری

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

بررسی اثر زمان ماندهای مختلف بر عملکرد راکتور

نتایـج حاصل از باردهی به سیسـتم از COD معادل mg /L ۵۰۰ تا mg /L ۴۰۰۰ در شـکل ۳ آمده اسـت. همان طور که مشـاهده می‌شـود بالاترین راندمان حذف به میزان ۹۱ درصد در COD معـادل mg /L ۲۰۰۰ و در زمان ماند ۷۲ سـاعت حاصل شده است. در بارگذاری اولیه تا COD معادل mg /L ۱۵۰۰، راندمان حذف در زمان ماندهای ۸ و ۲۴ سـاعت روند مناسـبی دارد به نحوی که در COD معـادل mg/L ۷۵۰ در مدت ۸ سـاعت ۳۰ درصد و پس از ۲۴ سـاعت ۴۱ درصد از آنیلین حذف شـده اسـت. در ادامه در COD معادل mg /L ۱۰۰۰ راندمـان حذف در زمـان ماندهای ۸ و ۲۴ سـاعت به ترتیـب به انـدازه ۳۵ و ۵۴ درصد حاصل شـده و این مقادیر بـرای COD معـادل mg /L ۱۵۰۰ به انـدازه ۲ درصد برای زمـان ماند ۸ سـاعت افزایش و ۴ درصد بـرای زمان ماند ۲۴ سـاعت کاهش داشته اسـت. همچنین ملاحظه می‌شود که در محدوده COD معادل ۵۰۰ تا ۲۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، افزایش قابل ملاحظه‌ای در راندمان حذف بین زمان ماند ماند ۴۸ و ۷۲ سـاعت وجود ندارد و بیشـترین مقدار این اختلاف در COD معادل mg /L ۲۵۰۰ به اندازه ۱۳ درصد است. افزایش باردهی بـه سیسـتم در راکتور از COD معـادل mg/L ۲۰۰۰ به بعد نشـان از کاهش در راندمان دارد به نحوی که در COD معادل mg /L ۳۵۰۰ پس از ۷۲ ساعت فقط ۶۰ درصد آنیلین حذف و بـا ادامه این روند در زمان مانـد بالاتر تنها افزایش معادل ۴ درصد در راندمان حذف حاصل شده است.

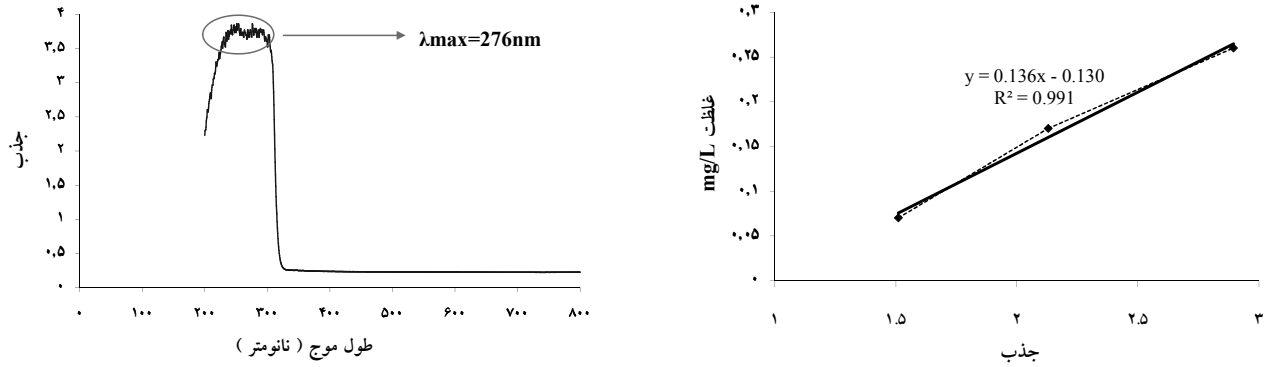


شکل ۳: راندمان حذف آنیلین در زمان های ماند مختلف با پرشدگی ۵۰ درصد

بررسی میزان غلظت آلاینده خروجی

بـا توجه به این که یکی از اهداف این تحقیق تعیین مکانیسـم واکنـش و اطمینان از تجزیه بیولوژیکی ترکیب سـخت تجزیه پذیر آنیلین بوده اسـت از این رو علاوه بر اندازه‌گیری COD، میـزان غلظت خروجـی از راکتور نیز اندازه‌گیـری گردید. در اندازه‌گیـری میزان COD خروجی از راکتور در زمان ماندهای مختلـف با توجه به اینکه میزان COD فیلتر شـده مبنای تمام آزمایـش های بوده اسـت و این مقدار میـزان آلاینده‌ای را که در توده میکربی جذب شـده بود را مشـخص نمی‌کرد از این رو اقـدام به تعییـن غلظت خروجی از راکتـور گردید. جهت اندازه‌گیـری غلظت آلاینـده خروجی از راکتـور، ابتدا طیف جذبی آنیلین تعیین گردید. بـرای این منظور میزان جذب این ماده در طول موج‌های مختلف به دست آمد و طول موج متناظر با بیشترین جذب برای تنظیم دسـتگاه اسپکتروفتومتر و میزان غلظت تعیین شـد. نمودارهای مربوط به این طیف در شکل ۴ نشان داده شده است.

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

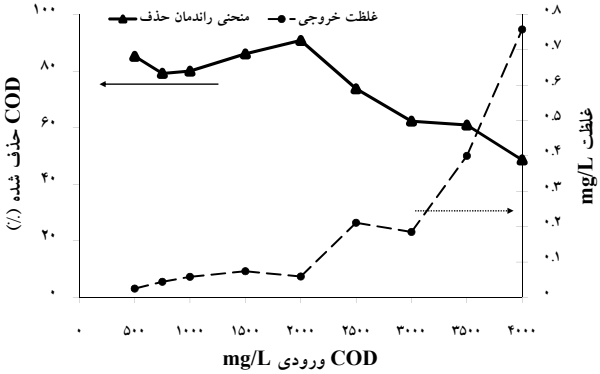


شکل ۴: منحنی استاندارد جذب- غلظت و طیف جذبی آنیلین

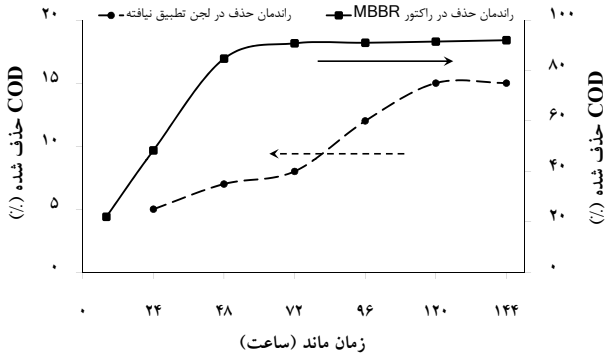
با استفاده از منحنی استاندارد جذب برای آنیلین میزان غلظت خروجی این آلاینده از راکتور در زمان ماند ۷۲ ساعت و برای CODهای مختلف تعیین گردید. نتایج حاصل شده رابطه منطقی بین COD حذف شده و غلظت باقیمانده در راکتور را برای هر مرحله باردهی به سیستم نشان داد. شکل ۵ نتایج مربوط به غلظت آلاینده خروجی از راکتور و میزان COD حذف شده از سیستم را نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌گردد، در مراحل انتهایی که میزان بار اعمالی به سیستم بالا بوده و راندمان سیستم کاهش می‌یابد میزان غلظت آنیلین نیز در خروجی از راکتور افزایش می‌یابد. این روند بطور نسبتاً منظمی در سایر مراحل بارگذاری نیز قابل مشاهده است.

بررسی راندمان حذف آلاینده با لجن تطبیق نیافته

نتایج مربوط به بررسی راندمان حذف آنیلین با لجن تطبیق نیافته فاضلاب شهری در COD اعمالی معادل ۲۰۰۰ mg /L که معادل COD با بالاترین راندمان حذف در زمان ماند ۷۲ ساعت بوده، در شکل ۶ ارایه شده است. مطابق شکل راندمان حذف در زمان ماندهای مختلف بسیار پایین بوده و بعد از ۵ روز تنها ۱۵ درصد راندمان حذف حاصل شده است. این مقدار پایین راندمان حذف نشان از عدم توانایی لجن تطبیق نیافته فاضلاب شهری برای جذب ترکیب آلاینده دارد. به عبارت دیگر در شرایطی که میزان راندمان حذف در راکتور MBBR با لجن تطبیق یافته پس از ۳ روز در حدود ۹۲ درصد است برای لجن تطبیق نیافته در شرایط اختلاط کامل پس از ۵ روز کمتر از ۱۵ درصد می‌باشد از این رو مکانیسم اصلی در حذف آنیلین از فاضلاب سنتزی توسط راکتور MBBR مربوط به تجزیه بیولوژیکی بوده و میزان جذب آلاینده بر توده میکربی بسیار کم است.



شکل ۵: راندمان حذف COD و غلظت خروجی از راکتور در زمان ماند ۷۲ ساعت

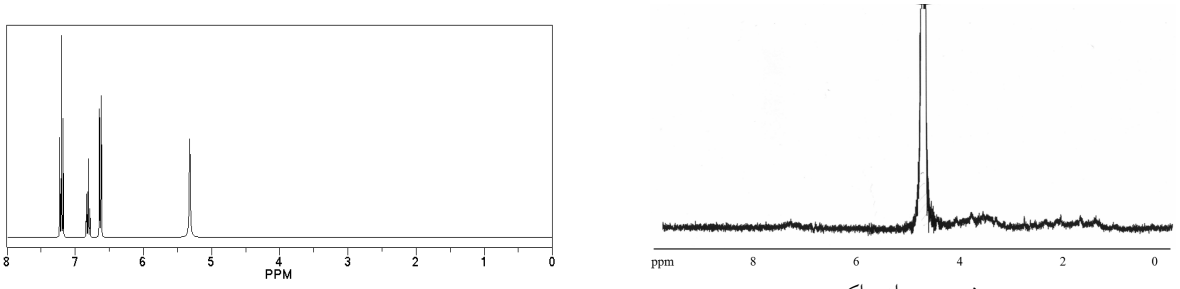


شکل ۶: راندمان حذف آلاینده با لجن تطبیق نیافته در آزمایش ناپیوسته

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

بررسی تجزیه بیولوژیکی ترکیبات با استفاده از آزمایش NMR

برای بررسی و اطمینان از قابلیت عملکرد بیوراکتور در تجزیه بیولوژیکی آنیلین، اقدام به انجام آزمایش NMR (Nuclear Magnetic Resonance) بر روی نمونه‌های خوراک ورودی و فاضلاب تصفیه شده از راکتور گردید (۲۲). با بررسی نتایج طیف نمونه های ورودی و خروجی از راکتور می‌توان به تغییرات صورت گرفته در ساختار مولکولی این ترکیبات پی برد. نتایج حاصل از آزمایش NMR قبل از ورود به راکتور و بعد از آن در شکل ۷ نشان داده شده است.



ورودی به راکتور

خروجی از راکتور

شکل ۷: مقایسه طیف ترکیبات ورودی به راکتور و خروجی از آن با استفاده از آزمایش NMR

بررسی نوع ترکیبات خروجی با استفاده از طیف خروجی و نرم‌افزار Chem. Office۲۰۰۶ (۲۳) نشان می دهد که خروجی از راکتور ترکیبی از مواد آلی است که حلقه بنزنی آن شکسته و به ترکیب آلیفاتیک آلکنی تبدیل شده است.

بررسی سینتیک واکنش های بیولوژیکی

جهت تعیین سینتیک واکنش ها از دو مدل Grau و Stover-Kincannon استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حذف آنیلین در راکتور MBBR به ترتیب با ضرایب همبستگی مناسب ۰/۹۹۶ و ۰/۹۹ از مدل های فوق پیروی می‌کند. رابطه Grau در واقع بیانگر سینتیک درجه دوم می باشد که آن را می توان طبق رابطه ۱ بیان کرد(۲۴):

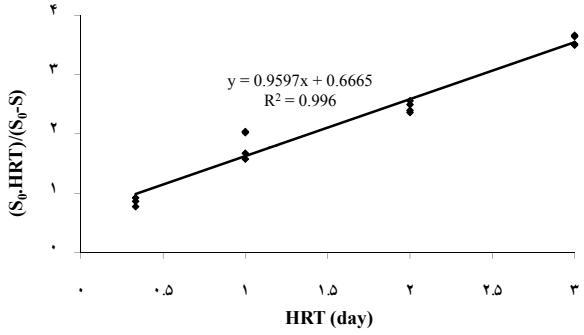
$$-\frac{dS}{dt} = K_s \times X \times \left(\frac{S}{S_0}\right)^2 \qquad (۱)$$

k_s ثابت سرعت حذف (day^{-1}), X غلظت جرم میکربی در راکتور (mg/ L) و S_0 و S به ترتیب غلظت خوراک ورودی به راکتور و خروجی (mg /L) از آن را نشان می‌دهد. با حل معادله دیفرانسیل و ساده سازی آن خواهیم داشت:

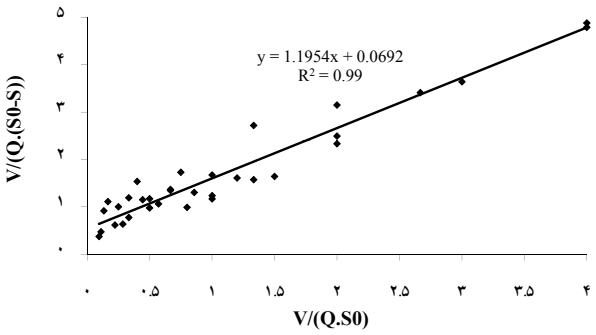
$$\frac{\theta_H}{E} = n \times \theta_H + m \qquad (۲)$$

پارامتر E بیانگر راندمان سیستم و θ_H زمان ماند هیدرولیکی (day) است. با رسم نمودار معادله ۲ مقادیر m و n به ترتیب عرض از مبدأ و شیب خط رسم شده خواهند بود. ثابت سرعت حذف آلاینده یا k_s از رابطه $m = \frac{S_0}{k_s \times X}$ به دست خواهد آمد. مطابق شکل ۸ و با انجام محاسبات برای این تحقیق، مقادیر m و n به ترتیب ۰/۶۷ و ۰/۹۶ و ثابت سرعت حذف آلاینده (k_s) برابر ۱/۲۲ می‌باشد. میزان غلظت جرم میکربی مورد استفاده در محاسبات با استفاده از آزمایش تعیین جامدات معلق در فرایند رشد معلق (MLSS) تعیین شده است.

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018



شکل ۸: تابعیت حذف COD حاصل از آنیلین از مدل Grau



شکل ۹: تابعیت حذف COD حاصل از آنیلین از مدل Stover-Kincannon

مدل اصلاح شده Kincannon–Stover مطابق معادله ۳ بیان می گردد که در آن U_{max} و K_B به ترتیب سرعت حذف حداکثر و میزان ثابت اشباع می باشند (۲۵):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{U_{max}\left(\frac{QS_0}{V}\right)}{K_B + \left(\frac{QS_0}{V}\right)} \qquad (۳)$$

Q دبی حجمی (L/s)، V حجم راکتور (L) و S۰ غلظت خوراک ورودی به راکتور (mg/L) می‌باشد. با نوشتن موازنه جرم در اطراف سیستم خواهیم داشت:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V}(S_0 - S) \qquad (۴)$$

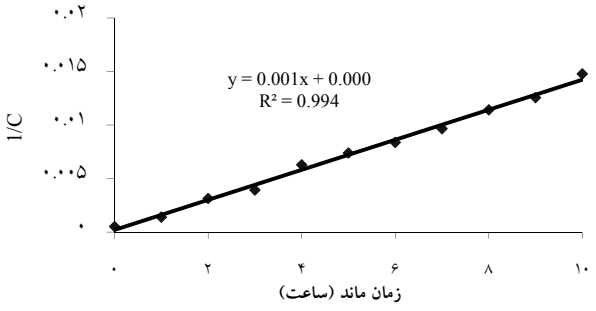
و با مساوی قرار دادن طرفهای دوم معادله فوق و خطی سازی روابط معادله ۵ حاصل می شود:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)^{-1} = \frac{V}{Q(S_0 - S)} = \frac{K_B}{U_{max}}\left(\frac{V}{QS_0}\right) + \frac{1}{U_{max}} \qquad (۵)$$

با رسم $\frac{V}{Q(S_0-S)}$ بر حسب $\frac{V}{Q\times S_0}$ خط راستی حاصل خواهد شد که عرض از مبدأ و شیب این خط به ترتیب مقادیر U_{max} و K_B خواهد بود که با توجه به شکل ۹ برابر ۱۴/۴ و ۱۷/۳ برای این تحقیق می‌باشد.

با توجه به ضرایب همبستگی به دست آمده برای دو مدل ارایه شده ملاحظه می‌گردد که سینتیک واکنش بیولوژیکی آنیلین در راکتور MBBR تابعیت مناسبی از دومدل Grau و مدل اصلاح شده Kincannon–Stover دارد.

برای بررسی بیشتر سینتیک واکنش بیولوژیکی در راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک علاوه بر معادلات فوق، از روش دیفرانسیلی نیز استفاده گردید. برای تعیین مرتبه واکنش با استفاده از روش دیفرانسیلی می بایست با رسم نمودارهای [C]-t برای واکنش مرتبه صفر، ln[C]-t برای واکنش مرتبه اول و ۱/[C]-t برای واکنش مرتبه دوم و با توجه به خطی شدن نمودارها نسبت به تعیین مرتبه واکنش اقدام کرد. نتایج حاصل از این روش نیز بیانگر سینتیک واکنش مرتبه دوم برای آلاینده حاوی آنیلین در راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک بود. نمودارهای مربوط به تعیین مرتبه واکنش با استفاده از روش دیفرانسیلی در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰: تعیین مرتبه واکنش با استفاده از روش دیفرانسیلی

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

بحث و نتیجه گیری

در حالت بارگذاری ناپیوسته بالاترین راندمان حذف ۹۱ ٪ در بار آلی ورودی با COD=۲۰۰۰ mg /L پس از ۷۲ ساعت به دست آمد که نشان از قابلیت سیستم برای حذف این ترکیب سخت تجزیه پذیر بود.

مقایسه راندمان حذف آنیلین در راکتور MBBR با سایر روش های تصفیه بیولوژیکی در تحقیقات دیگران نشان می دهد که در این مطالعه راندمان حذف ۹۱٪ با غلظت ورودی ۷۷۰ppm حاصل شد که بالاتر از سایر روش های بیولوژیکی بود که در منابع ۱۲ و ۱۳ به دست آمده است.

بررسی غلظت آلاینده خروجی از راکتور در باردهی بالا به سیستم که همراه با کاهش راندمان سیستم بود نشان از افزایش میزان غلظت آنیلین در خروجی از راکتور داشت.

بررسی راندمان حذف آلاینده با لجن تطبیق نیافته فاضلاب شهری نشان از عدم کارایی میکروارگانیسم های تطبیق نیافته برای حذف این ترکیب به صورت جذب بر روی توده میکربی داشت به نحوی که بعد از ۵ روز تنها ۱۵٪ راندمان حذف حاصل شد.

نتایج آزمایش NMR بر روی نمونه های ورودی و خروجی از راکتور نشان داد که خروجی از راکتور ترکیبی از مواد آلی است که حلقه بنزنی آن شکسته شده و به ترکیب آلیفاتیک آلکنی تبدیل گردیده است و به عبارت دیگر راکتور MBBR در تجزیه بیولوژیکی این ترکیب موفق بوده است.

نتایج سینتیک واکنش های بیولوژیکی نشان داد که واکنش های بیولوژیکی همبستگی مناسبی با مدل مرتبه دوم Grau و مدل اصلاح شده Kincannon-Stover دارند.

نتیجه آن که با استفاده از فرایند MBBR و با رعایت شرایط بهره برداری فرایندهای بیولوژیکی می توان به نحو مناسبی اقدام به حذف ترکیب سخت تجزیه پذیر آنیلین از فاضلاب نمود. در صورتی که شرایط بهینه برای این فرایند حاصل شود استفاده از این سیستم می تواند جایگزین مناسبی برای فرایندهایی که توانایی تصفیه ترکیبات مشابه با آنیلین را ندارند، بشود.

منابع

1. Brillas Enric, Casado Juan. Aniline degradation by Electro-Fenton_ and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. Chemosphere 2002;47(3):241–248.
2. Qi Xin-Hua, Zhuang Yuan-Yi, Yuan You-Cai, Gu Wen-Xin. Decomposition of aniline in supercritical water. Journal of Hazardous Materials 2002;90(14):51–62.
3. Devulapalli Ramanamurthy, Jones Francis. Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes. Journal of Hazardous Materials 1999;70(3):157–170.
4. Rusten Bjørn, Eikebrokk Bjørnar, Ulgenes Yngve, Lygren Eivind. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. Journal of Aquacultural Engineering 2006;34(3):322–331.
5. Hosseini S.H, Borghei S.M. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor. Journal of Process Biochemistry 2005;40(3-4):1027–1031.
6. Odegaard H. Innovations in wastewater treatment: The moving bed biofilm process. Journal of Water Science and Technology 2006;53(9):17-33.
7. Jahren S.J, Rintala J.A, Odegaard H. Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions. Journal of Water Research 2002;36(4):1067-1075.
8. Broch-Due A, Andersen R, Opheim B. Treatment of integrated newsprint mill wastewater in moving bed biofilm reactors. Journal of Water Science and Technology 1997;35(2-3):173-180.
9. Andreottola G, Foladori P, Ragazzi M. Dairy wastewater treatment in a moving bed biofilm reactor. Journal of Water Science and Technology 2002;45(2):321-328.
10. Grabas M. Organic matter removal from meat

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

processing wastewater using moving bed biofilm reactors. Journal of Environment Protection Engineering 2000;26(1):55-62.

11. Johnson C.H, Page M.W, Blaha L. Full scale moving bed biofilm reactor results from refinery and slaughter house treatment facilities. Journal of Water Science and Technology 2000;41(4-5):401-407.
12. Wang Li, Barrington Suzelle, Kim Jin-Woo. Biodegradation of pentyl amine and aniline from petrochemical wastewater. Journal of Environmental Management 2007;83:191–197.
13. Gheewala Shabbir H, Annachhatre Ajit P. Biodegradation of aniline. Journal of Water Science and Technology 1997;36(10):53-63.
14. Datta S, Bhattacharya P.K, Verma N. Removal of aniline from aqueous solution in a mixed flow reactor using emulsion liquid membrane. Journal of Membrane Science 2003;226(1-2):185–201.
15. Brillas Enric, Casado Juan. Aniline degradation by Electro-Fenton_ and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. Journal of Chemosphere 2002;47(3):241–248.
16. Qi Xin-Hua, Zhuang Yuan-Yi, Yuan You-Cai, Gu Wen-Xin. Decomposition of aniline in supercritical water. Journal of Hazardous Materials 2002;90(14):51–62.
17. Gu Xihui, Zhou Jiti, Zhang Aili, Wang Ping, Xiao Min, Liu Guangfei. Feasibility study of the treatment of aniline hypersaline wastewater with a combined adsorption/bio-regeneration system. Journal of Desalination 2008;227(1-3):139-149.
18. Mohammadi Tehrani F. LECA Guide manuscript 1ed. Tehran: LECA Engineering Office Publisher; 1998. p. 105.
19. Eckenfelder W. Wesley. Industrial Water Pollution Control 3ed. New York: McGraw-Hill; 1999. p. 42.
20. Reynolds Tom D, Richards, Paul A. Unit Operations and Processes in Environmental Engineering 2ed, Brooks Cole; 1995.
21. APHA/AWWA/WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition, Washington DC, USA, 1998.
22. Delnavaz M, Ayati B, Ganjidoust H. Treatment of Wastewater containing aniline using a moving bed biofilm reactor, Water and Wastewater 2009; 19(68): 9-18.
23. Delnavaz M, Ayati B, Ganjidoust H. Biodegradation of aromatic amine compounds using moving bed biofilm reactors, Iranian J. of Environ Health Sci. Eng 2008; 5(4):243-250.
24. Grau P, Dohanyas M, Chudoba j. Kinetic of multhicomponent substrate removal by activated sludge, *J.* water research 1975; 9:637-642.
25. Kincannon Don F, L.Stover Enos. Design methodology for fixed film reactor- RBC>s and biological towers, J. Civil Eng for Practicing and Design Eng 1982; 2:107-124.

Reaction Kinetics of Aniline Synthetic Wastewater Treatment by Moving Bed Biofilm Reactor

Delnavaz M., * Ayati B., Ganjidoust H.
Civil Engineering Department, Environmental Engineering Division, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received 12 February 2009; Accepted 31 May 2009

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir at 15:32 IRST on Wednesday October 31st 2018

ABSTRACT

Background and Objectives: Experiments were conducted to investigate the behavior of Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) as a novel aerobic process for treatment of aniline synthetic wastewater as a hard biodegradable compound is commonly used in number of industrial processes. The objective of this paper is evaluation of MBBR in different conditions for treatment of aniline and determination of reaction kinetics.

Materials and Methods: In the MBBRs, different carriers are used to maximize the active biofilm surface area in the reactors. In this study, the reactor was filled with Light Expanded Clay Aggregate (LECA) as carriers. Evaluation of the reactor efficiency was done at different retention time of 8, 24, 48 and 72 hours with an influent COD from 100 to 3500 mg/L (filling ratio of 50%). After obtaining removal efficiencies, effluent concentration of aniline was measured by adsorption spectrum and maladaptive municipal wastewater treatment plant sludge in batch conditions for confidence of aniline biodegradation and its adsorption to the sludge mass.

Results: The maximum obtained removal efficiencies were 91% (influent COD=2000 mg/L) after 72 hours. Biodegradation of aniline in MBBR has been also approved by NMR spectrum tests. Finally experimental data has indicated that Grau second order model and Stover-Kincannon were the best models to describe substrate loading removal rate for aniline.

Conclusion: MBBR as an advanced biological process had a proper COD removal efficiency for the biological treatment of aniline wastewater compared to other researchers methods.

Keywords: Aniline, Reaction kinetics, Contaminant Spectrum, Biofilm, Nuclear Magnetic Resonance

***Corresponding Author:** *ayati_bi@modares.ac.ir*
***Tel:** +98 21 8288 3328 **Fax:** +98 21 8800 5040*