

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

پذیرش: ۸۸/۳/۱۰

دریافت: ۸۷/۱۰/۲۴

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 تصفیه پذیری این ترکیب در زمان ماند های ۸، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ 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 $COD=2000\text{mg/L}$ 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 دکتری 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

مقدمه

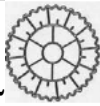


پس از افزایش آگاهی جوامع از خطرات جبران ناپذیر آلودگی محیط زیست در تخلیه پساب ها و مواد آلاینده به طبیعت، قوانین حفاظت محیط زیست در دو دهه اخیر بسیار جدی و سخت تر شده است. رعایت دقیق استانداردهای زیست محیطی منوط به کنترل آلاینده هایی است که به وسیله فرایندهای معمول تصفیه به راحتی حذف نمی شوند. جهت کم کردن میزان آلاینده های صنایع مختلف می بایست از فناوری های نوین مهندسی استفاده 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، لاستیک، تولید دارو، پلاستیک سازی 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) برای تصفیه فاضلاب های شهری و صنعتی می باشد. این سیستم در اواخر دهه ۱۹۸۰ و اوایل دهه ۱۹۹۰ در کشور نروژ گسترش یافت و در اروپا و آمریکا به ثبت رسید (۴) و در سال های بعد در تصفیه فاضلاب شهری و نیز پساب بسیاری از صنایع مانند نیشکر و کاغذ، کارخانه های پنیر، پالایشگاه ها، کشتارگاه ها و

پس از افزایش تجهیزات چاپ به طور موفقیت آمیزی به کار رفت (۵). در مقایسه با سیستم لجن فعال، در راکتورهای MBBR مشکل حجیم شدگی (Bulking) دیده نمی شود و این سیستم ها می توانند با تعداد راکتور بیشتری به صورت سری با نسبت F/M بالاتر و مقدار انتخابی بیومس برای هر مرحله از تصفیه عمل کنند (۶). هسته اصلی فرایند های MBBR مربوط به آکنه های موجود در این سیستم هاست که معمولاً از اجزایی با جنس پلی اتیلن و چگالی کمتر از آب ساخته می شوند. این آکنه ها قادر به نگهداری مقدار زیادی میکروارگانیسم در سطح خود هستند از این رو مهم ترین خصوصیت این آکنه ها این است که سطح موثر زیادی داشته باشند تا محیط مناسبی را برای رشد میکروارگانیسم ها فراهم آورند. در جدول ۱ تصویر انواع متداول آکنه های مورد استفاده در فرایند MBBR که توسط کمپانی kaldnes تولید شده و در تصفیه خانه ها مورد استفاده قرار گرفته است همراه با خصوصیات آن ها آمده است (۶).

اگرچه آکنه های kaldnes متداول ترین آکنه های مورد استفاده در راکتورهای MBBR می باشند ولی استفاده از بسترهای دیگر که قابلیت استفاده به عنوان محیط رشد بیوفیلیم را داشته باشند، نیز میسر است که می توان به سبکدانه های لیکا که دارای خصوصیات و شرایط اقتصادی مناسب بوده و در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته اند، اشاره نمود.

جدول ۱: خصوصیات آکنه های مورد استفاده در فرایند MBBR

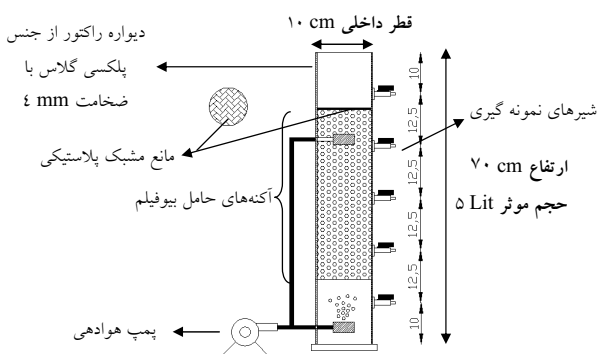
آکنه های Kaldnes			پارامتر
K _۳	K _۲	K _۱	
			قطر اسمی (mm)
۲۵	۱۵	۹/۱	طول اسمی (mm)
۱۲	۱۵	۷/۲	چگالی (kg/m ^۳)
۱۰۰	۹۵	۱۵۰	سطح ویژه رشد بیوفیلیم (m ^۲ /m ^۳)
۵۰۰	۳۵۰	۵۰۰	

(Liquid Membranes) (۳ و ۱۴)، روش الکتروفوتون (۱۵)، آب فوق بحرانی (Supercritical Water) (۱۶) و جذب- احیای بیولوژیکی (Adsorption/bio-regeneration) (۱۷) اشاره کرد.

هدف از این تحقیق، بررسی قابلیت استفاده از سنگدانه های سبک، ارزان قیمت و قابل دسترس لیکا به عنوان یک آکنه مناسب برای رشد بیوفیلم در تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی آنیلین با استفاده از روش نوین راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک است. جهت اطمینان از تجزیه بیولوژیکی ترکیب سخت تجزیه پذیر آنیلین با استفاده از فرایند MBBR مکانیسم تصفیه با اندازه گیری میزان COD، غلظت خروجی و آلاینده جذب شده بر روی توده میکربی مورد بررسی قرار گرفت و آزمایش NMR برای تکمیل بررسی خروجی از راکتور انجام شد. جهت بررسی سینتیک واکنش های بیولوژیکی نیز از مدل های مرتبه دوم Grau و مدل اصلاح شده Stover-Kincannon و روش دیفرانسیلی استفاده گردید.

مواد و روش ها

در این تحقیق از راکتوری به حجم مؤثر ۵ لیتر برای تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی آنیلین استفاده شد. طرح شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: طرح شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق

همان طور که عنوان شد MBBR در طول دهه گذشته در مقیاس های صنعتی و آزمایشگاهی مورد استفاده و بررسی قرار گرفته است. در تحقیقی راکتور MBBR برای تصفیه هوازی ترموفیلیک پساب فرایند تهیه خمیر کاغذ راندمان حذف ۸۵-۹۵ برای COD محلول داشته است (۷). در سیستم MBBR جهت تصفیه فاضلاب صنایع چاپ در مقیاس پیلوت آزمایشگاهی ۶۵-۷۵ درصد COD و ۸۵-۹۵ درصد BOD در زمان ماند هیدرولیکی ۴-۵ ساعت حذف شده است (۸). دستیابی به راندمان ۸۰ درصد در پیلوت های آزمایشگاهی برای تصفیه فاضلاب صنایع لبنی و راندمان کمتری بین ۵۰ تا ۷۰ درصد برای فاضلاب فراوری و بسته بندی گوشت گزارش شده است (۹ و ۱۰). برای تصفیه فاضلاب خروجی از کشتارگاه نیز در مقیاس صنعتی راندمان ۹۰ درصد و در مورد دیگر حدود ۶۰ درصد حاصل شده است (۱۱). در مطالعات کتابخانه ای صورت گرفته، اطلاعاتی در ارتباط با تصفیه فاضلاب حاوی آنیلین با استفاده از راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک ملاحظه نشد، اما تحقیقاتی بر اساس روش های بیولوژیکی و شیمیایی برای تصفیه آنیلین بیان شده است. به عنوان نمونه در تحقیقی از باکتری های رشته ای (Strain Bacteria) که دارای گونه های Pseudomonas بودند برای تجزیه بیولوژیکی پنتیل آمین و آنیلین استفاده شد و در بهترین شرایط غلظت ۲۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر از آنیلین و پنتیل آمین در دمای 30°C ، $\text{pH}=7$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و بیشترین غلظت اکسیژن محلول به میزان $6\text{mgO}_2/\text{L}$ ، میزان حذف آنیلین ۸۹ و برای پنتیل آمین ۹۳ درصد به دست آمد (۱۲). در تحقیقی در کشور چین از یک واحد تصفیه لجن فعال هوازی با زمان ماند ۱۳ ساعت و SRT برابر ۱۲ روز در محدوده دمایی 30°C - 32°C جهت تصفیه فاضلاب حاوی آنیلین استفاده شد و راندمان حذف بیش از ۹۵ درصد برای غلظت تغذیه شده آنیلین به اندازه 350mg/L به دست آمد (۱۳). از فرایندهای دیگر که برای تصفیه آنیلین استفاده شده است می توان به استفاده از غشاهای آبی امولسیون (Emulsion)

با توجه به ملاحظات اقتصادی و ذکر این نکته که عامل تعیین کننده در انتخاب آکنه سطح ویژه ای است که بیوفیلم امکان رشد روی آن را خواهد داشت (و نه شکل آن) (۶) از این رو در این تحقیق جهت محیط رشد بیوفیلم از سنگدانه سبک لیکا استفاده گردید. لیکا از انبساط خاک رس در کوره های گردان با حرارتی در حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به دست می آید. از لحاظ شیمیایی این سبکدانه حاوی ۶۶٪ ترکیب SiO_2 ، ۱۷٪ ترکیب Al_2O_3 ، ۷٪ ترکیب Fe_2O_3 ، ۲/۵٪ ترکیب CaO و ترکیبات منیزیم، تیتانیم، سدیم و پتاسیم است. مجموعه ای از ویژگی های قابل توجه مانند سطح ویژه بالا، وزن کم، هدایت حرارتی پایین، مقاومت در برابر آتش، دوام و پایداری شیمیایی سبب تولید انبوه و گسترش کاربرد آن در صنعت ساختمان، طرح های عمرانی، کشاورزی، محیط زیست، راه سازی و غیره شده است. همچنین دوام و پایداری قابل توجه در برابر مواد شیمیایی و pH نزدیک ۷ باعث کاربرد این سنگدانه های مصنوعی در فیلترهای چکنده و واحدهای فیلتراسیون شده است (۱۸). چگالی دانه ای سبکدانه های مورد استفاده در این تحقیق بر اساس ASTM C۲۹ در حدود 0.55 gr/cm^3 به دست آمد.

جهت تامین اکسیژن مورد نیاز برای واکنش های بیولوژیکی و اختلاط آکنه های موجود در سراسر راکتور از سه پمپ هوا استفاده گردید. هوادهی از دو ارتفاع صورت گرفت که دو سنگ هوا در تراز تحتانی راکتور و سنگ هوای دیگر در ارتفاع ۳۵ سانتیمتری 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 بیوراکتور حدود ۱۵ لیتر از لجن جریان برگشتی حوض لجن فعال تصفیه خانه فاضلاب شهرک اکباتان تهیه و در آزمایشگاه به لجن فرصت ته نشینی 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 100 mg/L به حجم ۵ لیتر رسانده شد.

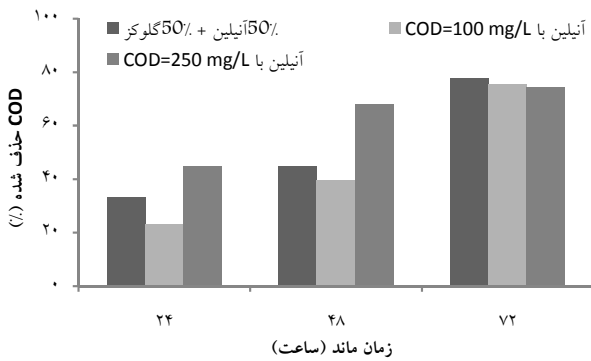
با توجه به خصوصیت سخت تجزیه پذیری آنیلین، مرحله سازگاری میکروارگانیسم ها از اهمیت بالایی برخوردار بود زیرا در صورت خو گرفتن مناسب میکروارگانیسم ها با ماده مغذی است که فرایند اکسیداسیون بیولوژیکی روی می دهد (۱۹ و ۲۰). در این مرحله آلاینده ها با غلظت بسیار کم و همراه با ترکیب ساده تجزیه پذیر گلوکز به سیستم افزوده شدند تا میکروارگانیسم های لجن فاضلاب شهری به تدریج توانایی استفاده از آنیلین را به صورت سوبسترا به دست آورند.

پس از سازگاری 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 سطح آب شناور می شدند. برای کنترل موقعیت استقرار 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 سانتیمتری از سطح فاضلاب در راکتور قرار گرفت تا امکان نمونه گیری از این بخش فراهم گردد.

پس از افزودن آکنه ها، نرخ بار ورودی به سیستم به تدریج افزایش یافت و به میکروارگانیسم ها فرصت رشد و تشکیل بیوفیلم روی آکنه ها داده شد. با اضافه کردن آنیلین به راکتور در COD های کم تا مقدار 500 mg/L به تدریج لایه های بیولوژیکی بر روی سطح آکنه ها تشکیل یافت. از این مرحله به بعد به تدریج میزان COD از غلظت معادل 500 mg/L تا غلظت 4000 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 نمی شود و عمل تصفیه بیولوژیکی توسط راکتور صورت می گیرد، به صورت موازی، میزان مشخصی از آلاینده در ظرفی به حجم یک لیتر در تماس با لجن تطبیق نیافته قرار گرفت و شرایط نسبتاً مشابه با راکتور MBBR در آن به

دهی به تدریج با ترکیبی از گلوکز و آنیلین و به صورت پله‌ای افزایش یافت به نحوی که از COD معادل 100 mg/L مقدار آنیلین 90 mg/L مربوط به گلوکز و 10 mg/L آن مربوط به آنیلین بود. در ادامه این روند خوراک ورودی به راکتور به صورت $50+50$ ، $40+60$ ، $30+70$ ، $20+80$ وارد و راندمان حذف در زمان ماند های 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 میکروارگانیسم‌ها برای تجزیه بیولوژیکی این ترکیب دانست. در ادامه با برابر کردن سهم آلایند 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 میکروارگانیسم‌های لجن فاضلاب شهری با آنیلین بود. در ادامه با حذف کردن گلوکز، تنها آنیلین با COD معادل 100 و 250 mg/L به سیستم تزریق گردید که در این مراحل نیز در زمان ماند ۷۲ ساعت راندمان حذف نزدیک به مرحله باردهی $50+50$ حاصل شد (شکل ۲). در آخرین مرحله سازگاری میکروارگانیسم‌ها، آکنه‌ها با درصد پرشدگی ۵۰ به راکتور اضافه و محلول آنیلین در این مرحله بارگذاری آلی با COD معادل 500 mg/L به راکتور تزریق شد. راندمان حذف ۸۲ درصد پس از ۷۲ ساعت بیانگر توانایی سیستم برای اضافه کردن بالاتر آلایند بود.



شکل ۲: راندمان حذف COD در مرحله سازگاری

وجود آمد. جهت تماس هر چه بیشتر آلایند با لجن، ظرف در داخل دستگاه جار تست قرار گرفت تا عمل پره‌های دستگاه باعث تماس هرچه بیشتر آلایند 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 واکنش‌های بیولوژیکی در شرایط هوازی و فراهم کردن محیط مناسب برای میکروارگانیسم‌ها جهت استفاده از خوراک ورودی، پارامترهای (pH=۶/۵-۷/۲)، مواد مغذی (C : N : P=۱۰۰ : ۵ : ۱)، اکسیژن محلول ($2-0.5 \text{ mg/L}$) 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 آلایندها و میزان غلظت، pH متر Metrohm با الکتروود دیجیتالی، DO متر Crison، سانتریفوژ Sigma به منظور جداسازی ذرات معلق و کلونیدی از محلول، طیف‌سنج NMR ۵۰۰ از نوع ۵۰۰MHZ-AC (Bruker) و دستگاه جار lytic Aqua از جمله تجهیزات و دستگاه‌های آزمایشگاهی مورد استفاده در تحقیق بودند. قابل ذکر این که کلیه آزمایش‌های انجام شده براساس کتاب استاندارد متد آزمایش‌های آب و فاضلاب بوده است (۲۱).

نتایج

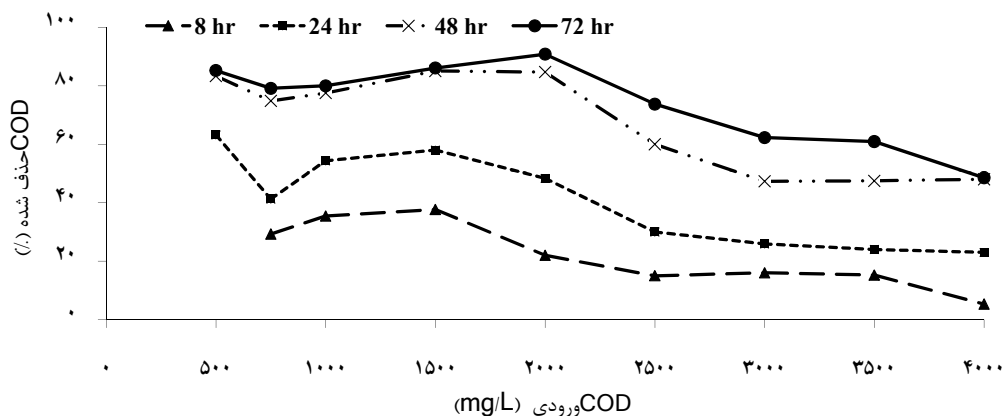
بررسی بیوراکتور در مرحله سازگاری

یکی از مهم‌ترین مراحل در راه‌اندازی سیستم‌های بیولوژیکی، مرحله سازگاری میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب می‌باشد. در این تحقیق در مرحله اول، گلوکز با COD معادل 100 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

بررسی اثر زمان ماند‌های مختلف بر عملکرد راکتور

نتایج حاصل از باردهی به سیستم از COD معادل mg/L ۵۰۰ تا mg/L ۴۰۰۰ در شکل ۳ آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود بالاترین راندمان حذف به میزان ۹۱ درصد در COD معادل mg/L ۲۰۰۰ و در زمان ماند ۷۲ ساعت حاصل شده است. در بارگذاری اولیه تا COD معادل mg/L ۱۵۰۰، راندمان حذف در زمان ماند‌های ۸ و ۲۴ ساعت روند مناسبی دارد به نحوی که در COD معادل mg/L ۷۵۰ در مدت ۸ ساعت ۳۰ درصد و پس از ۲۴ ساعت ۴۱ درصد از آنیلین حذف شده است. در ادامه در COD معادل mg/L ۱۰۰۰ راندمان حذف در زمان ماند‌های ۸ و ۲۴ ساعت به ترتیب به اندازه ۳۵ و ۵۴ درصد حاصل شده و این مقادیر

برای COD معادل mg/L ۱۵۰۰ به اندازه ۲ درصد برای زمان ماند ۸ ساعت افزایش و ۴ درصد برای زمان ماند ۲۴ ساعت کاهش داشته است. 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 ساعت وجود ندارد و بیشترین مقدار این اختلاف در COD معادل mg/L ۲۵۰۰ به اندازه ۱۳ درصد است. افزایش باردهی به سیستم در راکتور از COD معادل mg/L ۲۰۰۰ به بعد نشان از کاهش در راندمان دارد به نحوی که در COD معادل mg/L ۳۵۰۰ پس از ۷۲ ساعت فقط ۶۰ درصد آنیلین حذف و با ادامه این روند در زمان ماند بالاتر تنها افزایش معادل ۴ درصد در راندمان حذف حاصل شده است.

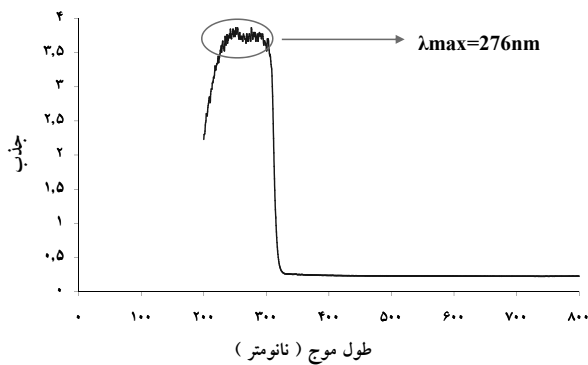


شکل ۳: راندمان حذف آنیلین در زمان‌های ماند مختلف با پرشدگی ۵۰ درصد

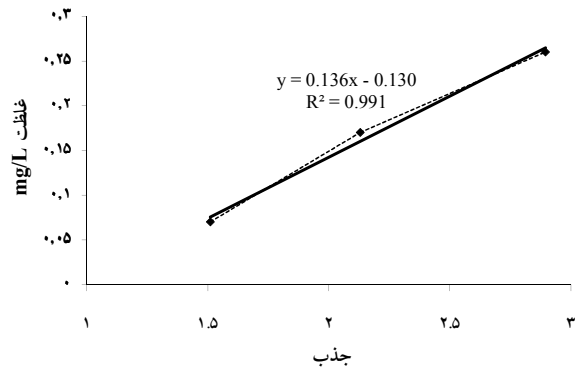
در توده میکربی جذب شده بود را مشخص نمی‌کرد از این رو اقدام به تعیین غلظت خروجی از راکتور گردید. جهت اندازه‌گیری غلظت آلاینده خروجی از راکتور، ابتدا طیف جذبی آنیلین تعیین گردید. برای این منظور میزان جذب این ماده در طول موج‌های مختلف به دست آمد و طول موج متناظر با بیشترین جذب برای تنظیم دستگاه اسپکتروفتومتر و میزان غلظت تعیین شد. نمودارهای مربوط به این طیف در شکل ۴ نشان داده شده است.

بررسی میزان غلظت آلاینده خروجی

با توجه به این که یکی از اهداف این تحقیق تعیین مکانیسم واکنش و اطمینان از تجزیه بیولوژیکی ترکیب سخت تجزیه پذیر آنیلین بوده است از این رو علاوه بر اندازه‌گیری COD، میزان غلظت خروجی از راکتور نیز اندازه‌گیری گردید. در اندازه‌گیری میزان COD خروجی از راکتور در زمان ماند‌های مختلف با توجه به اینکه میزان COD فیلتر شده مبنای تمام آزمایش‌های بوده است و این مقدار میزان آلاینده‌ای را که



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

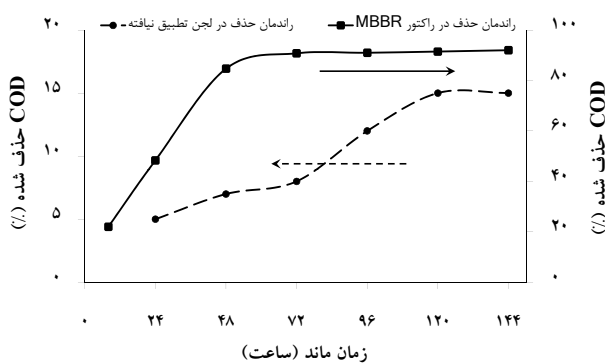


نیافته فاضلاب شهری در COD اعمالی معادل 2000 mg/L که معادل COD با بالاترین راندمان حذف در زمان ماند ۷۲ ساعت بوده، در شکل ۶ ارایه شده است. مطابق شکل راندمان حذف در زمان ماندهای مختلف بسیار پایین بوده و بعد از ۵ روز تنها ۱۵ درصد راندمان حذف حاصل شده است. این مقدار پایین راندمان حذف نشان از عدم توانایی لجن 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 می باشد از این رو مکانیسم اصلی در حذف آنیلین از فاضلاب سستزی توسط راکتور MBBR مربوط به تجزیه بیولوژیکی بوده و میزان جذب آلاینده بر توده میکروبی بسیار کم است.

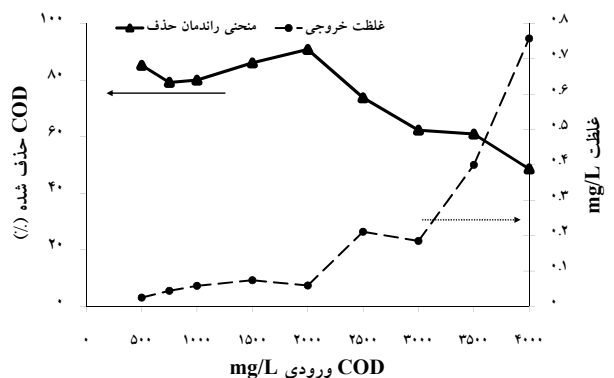
با استفاده از منحنی استاندارد جذب برای آنیلین میزان غلظت خروجی این آلاینده از راکتور در زمان ماند ۷۲ ساعت و برای CODهای مختلف تعیین گردید. نتایج حاصل شده رابطه منطقی بین COD حذف شده و غلظت باقیمانده در راکتور را برای هر مرحله باردهی به سیستم نشان داد. شکل ۵ نتایج مربوط به غلظت آلاینده خروجی از راکتور و میزان COD حذف شده از سیستم را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می گردد، در مراحل انتهایی که میزان بار اعمالی به سیستم بالا بوده و راندمان سیستم کاهش می یابد میزان غلظت آنیلین نیز در خروجی از راکتور افزایش می یابد. 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



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

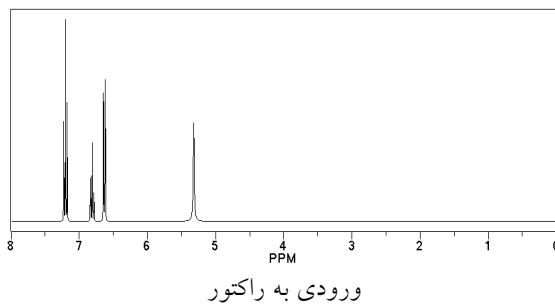


شکل ۵: راندمان حذف COD و غلظت خروجی از راکتور در زمان ماند ۷۲ ساعت

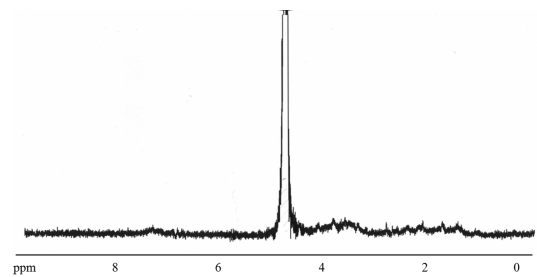
بررسی تجزیه بیولوژیکی ترکیبات با استفاده از آزمایش NMR

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 نمونه‌های 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

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:

$$\frac{\theta_H}{E} = n \times \theta_H + m \quad (2)$$

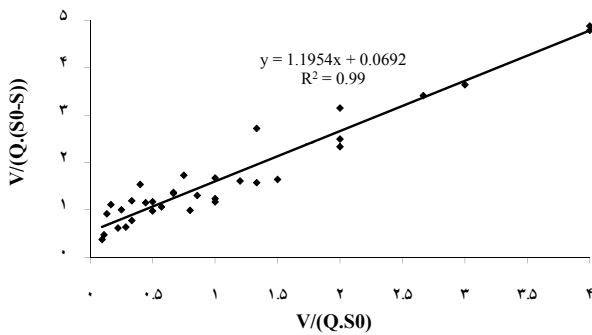
پارامتر E بیانگر راندمان سیستم و θ_H زمان ماند هیدرولیکی (day) است. با رسم نمودار معادله ۲ مقادیر m و n به ترتیب عرض از مبدأ و شیب خط رسم شده خواهند بود. ثابت سرعت حذف آلاینده یا k_s از رابطه $m = \frac{S_0}{k_s \times X}$ به دست خواهد آمد. مطابق شکل ۸ و با انجام محاسبات برای این تحقیق، مقادیر m و n 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.

بررسی نوع ترکیبات خروجی با استفاده از طیف خروجی و نرم‌افزار Chem. Office ۲۰۰۶ (۲۳) نشان می‌دهد که خروجی از راکتور ترکیبی از مواد آلی است که حلقه بنزنی آن شکسته و به ترکیب آلفاتیک آلکنی تبدیل شده است.

بررسی سینتیک واکنش‌های بیولوژیکی

جهت تعیین سینتیک واکنش‌ها از دو مدل Stover-Grau و 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 مدل‌های فوق پیروی می‌کند. رابطه Grau در واقع بیانگر سینتیک درجه دوم می‌باشد که آن را می‌توان طبق رابطه ۱ بیان کرد (۲۴):

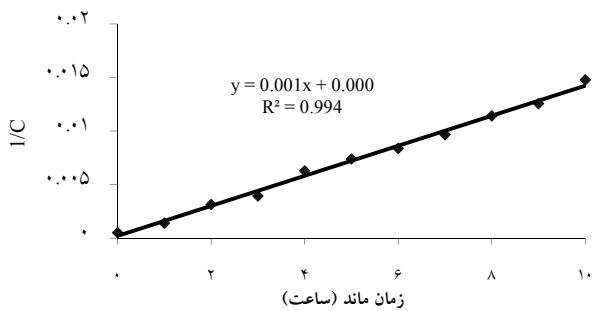
$$-\frac{dS}{dt} = K_s \times X \times \left(\frac{S}{S_0} \right)^2 \quad (1)$$



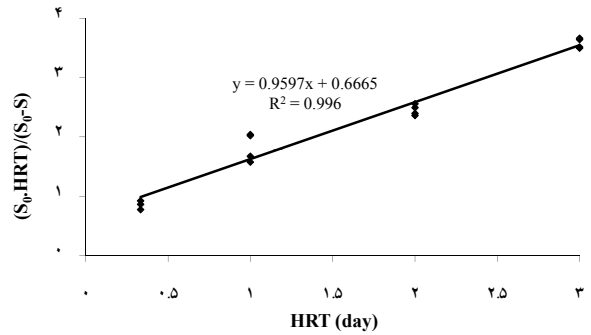
شکل ۹: تابعیت حذف COD حاصل از آنیلین از مدل Stover-Kincannon

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 دو مدل 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 می‌بایست با رسم نمودارهای $\ln[C]-t$ برای واکنش مرتبه اول و $1/[C]-t$ 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 آلایندة 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



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

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

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

Q دبی حجمی (s/L) ، V حجم راکتور (L) و S_0 غلظت خوراک ورودی به راکتور (mg/L) می‌باشد. با نوشتن موازنه جرم در اطراف سیستم خواهیم داشت:

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

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

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

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 $14/4$ و $17/3$ برای این تحقیق می‌باشد.

بحث و نتیجه گیری

در حالت بارگذاری ناپیوسته بالاترین راندمان حذف ۹۱٪ در بار آلی ورودی با $COD=2000 \text{ mg/L}$ 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 770 ppm 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. Jähren S.J, Rintala J.A, Odegaard H. Aerobic moving bed biofilm reactor treating 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

- 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, Annachatre 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 multicomponent 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

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