

تصفیه فاضلاب مصنوعی آلوده به فرمالدئید به وسیله ی راکتور متوالی ناپیوسته بی هوازی بیوفیلمی

مهدی فرزاد کیا: دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
سهند جرفی: دانشجوی دوره دکترا، گروه بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران - نویسنده رابط: sahand359@yahoo.com
مریم اصطبار: کارشناس ارشد، گروه مهندسی محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات اهواز، اهواز، ایران
تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۵/۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۲/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: فرمالدئید یکی از مواد شیمیایی آلی است که کاربرد بسیار گسترده ای به عنوان ماده خام در بسیاری از صنایع دارد. پساب های خروجی صنایعی که حاوی غلظت های بالایی فرمالدئید می باشند، به دلیل خطرات احتمالی سرطان زایی و جهش زایی آن باید تصفیه شوند. هدف از این مطالعه تعیین کارایی راکتور متوالی ناپیوسته بی هوازی بیوفیلمی Anaerobic sequence batch biofilm reactor (ASBBR) در تجزیه زیستی فرمالدئید می باشد.

روش کار: یک راکتور متوالی ناپیوسته بی هوازی بیوفیلمی در مقیاس آزمایشگاهی به حجم کل ۶ لیتر در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. کارایی راکتور طی ۹ مرحله از بار آلی ورودی معادل $0.54 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ الی $7.09 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ بررسی شد. نتایج: بهترین بازده حذف در بار آلی معادل $0.54 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ به میزان ۹۴ درصد برای COD و ۹۹ درصد برای فرمالدئید و کمترین بازده در بار آلی $7.09 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ به مقدار ۴۸ درصد برای COD و ۶۳/۱ درصد برای فرمالدئید به دست آمد. نتیجه گیری: نتایج این مطالعه نشان می دهد که راکتور متوالی ناپیوسته بی هوازی بیوفیلمی می تواند به عنوان یک فناوری اجرایی، کارآمد و قابل اعتماد برای تصفیه فاضلاب های صنعتی آلوده به فرمالدئید به کار گرفته شود.

واژگان کلیدی: فرمالدئید، راکتور متوالی ناپیوسته بی هوازی بیوفیلمی، تصفیه فاضلاب

مقدمه

عنوان یکی از مواد خام استفاده می کنند، ممکن است غلظت های بالایی از فرمالدئید در گستره ی ۰/۲ تا ۱۰ گرم بر لیتر یافت شود (Pereira and Zaiat 2009). چنین پساب غنی از فرمالدئید می تواند مانع از فعالیت میکروبی در واحد زیستی تصفیه فاضلاب شود (Gonzalez-Gil et al. 1999). فرمالدئید می تواند به صورت مستقیم با DNA و RNA پروتئین ها واکنش داده، ضمن آسیب رساندن به سلول به مرگ میکروارگانیسم ها منجر شود (Moteleb et al. 2002). به دلیل اثرات جهش زایی و

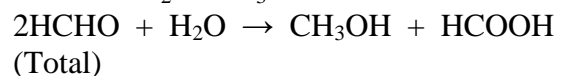
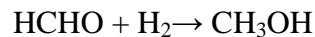
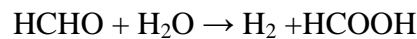
در بسیاری از فعالیت های صنعتی، فرمالدئید به عنوان ماده کلیدی تولید رزین های مصنوعی، محصولات کاغذی، رنگ، کالاهای چوبی، اتیلن گلیکول و دارو مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین فرمالدئید به عنوان یک ماده گندزدا جهت کشتن باکتری و قارچ مورد استفاده قرار گرفته است (Priya et al. 2009). سازمان حفاظت محیط زیست امریکا، فرمالدئید را به عنوان یک سرطان-زای احتمالی معرفی کرده است (Moustafa et al. 2002). در پساب خروجی صنایعی که از فرمالدئید به

متشکل از اسیدهای چرب فرار مورد مطالعه قرار دادند. تجزیه قابل توجه فرمالدئید در حضور ماده غذایی محرک متابولیسم همراه به ویژه استات مشاهده شد (Omil et al. 1999). پریا و همکاران حذف فرمالدئید با بار آلی $0.18-3/61 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ را در یک فیلتر بی هوازی روبه بالا بررسی کردند. بازده حذف به ترتیب در محدوده ۲۴ الی ۹۲ درصد بود (Priya et al. 2009). پریا و همکاران (2009) حذف فرمالدئید را در یک راکتور متوالی ناپیوسته بی هوازی بیوفیلمی در غلظت های mg/L $110.4/4 - 31/6$ بررسی کردند. بیشترین بازدهی حذف ۹۹ درصد بود (Pereira and Zaiat 2009). راکتور های مبتنی بر فیلم میکروبی برای تصفیه پساب های حاوی مواد آلی کند تجزیه پذیر و مقاوم به تجزیه، قابلیت مناسبی دارند. تثبیت میکروارگانیسم ها به عنوان بیوفیلم منجر به حفظ مقادیر قابل توجهی جرم سلولی فعال می شود که به نوبه خود قابلیت راهبری سیستم را در بارگذاری های آلی و هیدرولیکی بالا افزایش می دهد. بیوفیلم چسبیده به عنوان یک بافر برای کاهش غلظت ترکیبات سمی در حین بهره برداری فرایند عمل می کند و لذا قادر به تصفیه پساب های صنعتی حاوی مواد مقاوم به تجزیه ی زیستی می باشد (Gonzalez et al. 2009). هدف از این مطالعه تعیین قابلیت تجزیه زیستی فرمالدئید به وسیله یک راکتور ناپیوسته متوالی بی هوازی بیوفیلمی (ASBBR) در مقادیر بار آلی بالا و بیش از مقادیر به کار رفته در مطالعات مشابه و مشاهده عملکرد سیستم در شرایط انجام این پژوهش بود.

روش کار

راکتور ناپیوسته متوالی بی هوازی بیوفیلمی در مقیاس آزمایشگاهی (Leonardo et al. 2007): راکتور ناپیوسته متوالی بی هوازی بیوفیلمی شامل یک استوانه به قطر ۲۰ و ارتفاع ۷۰ سانتیمتر با حجم کل ۶ لیتر بود (شکل ۱). $4/5$ لیتر پایین راکتور به منظور انجام واکنش زیستی و $1/5$ لیتر بالایی آن جهت تجمع بیوگاز در نظر

سرطانزایی احتمالی فرمالدئید، تخلیه آن به اکوسیستم های آبی بدون تصفیه قبلی می تواند آسیب های جدی به جانداران موجود در آن اکوسیستم وارد کند (Pereira Lars-Flemming et al. ; and Zaiat 2009). روش های تصفیه بی هوازی به دلیل مصرف انرژی کم و مقدار لجن تولیدی اندک به عنوان یک روش عملی برای تجزیه ترکیبات سمی نظیر فرمالدئید مد نظر قرار گرفته اند. محققان قابلیت تجزیه ی زیستی فرمالدئید را به کمک روش های بی هوازی تایید کرده اند (Oliveira et al. 2004; Eiroa et al. 2005). نتایج مطالعات مختلف نشان می دهد که فرمالدئید به وسیله روش های بی هوازی کاملاً قابل حذف است، ولی مقادیر قابل توجهی اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (COD) در پساب خروجی باقی می ماند که به دلیل تشکیل ترکیبات واسطه نظیر اسید فرمیک و متانول بنا بر رابطه زیر است (Priya et al. 2009):



در مطالعات متعددی، فرمالدئید به عنوان تنها منبع کربن به وسیله انواع راکتور های بی هوازی نظیر راکتور متوالی ناپیوسته بی هوازی بستر ثابت (Pereira and Zaiat 2009)، راکتور بستر آکنده جریان رو به بالا (Priya et al. 2009)، صافی چکننده بی هوازی (Prado et al. 2006)، راکتور بی هوازی لایه لجن رو به بالا (Vidal et al. 1999) و راکتور بی هوازی بستر گسترده (Gonzalez-Gil et al. 1999) در غلظت ها و شرایط بهره برداری گوناگون تصفیه شده است. در بیشتر این مطالعات، تجزیه ی موفقیت آمیز زیستی فرمالدئید در صورت تغذیه ی پیوسته راکتور و کاربرد زمان ماند بالای سلولی، گزارش شده است. امیل و همکاران تجزیه زیستی فرمالدئید را در شرایط بی هوازی بررسی کردند. آنها تجزیه فرمالدئید با بار $0.16 \text{ gCOD} / \text{gVSS} \cdot \text{d}$ را در هاضم های ناپیوسته در حضور و عدم حضور ماده غذایی محرک متابولیسم همراه

ترتیب ۳۵ درصد در روز صفر، ۴۰ درصد در روز دهم، ۵۰ درصد در روز بیستم، ۶۰ درصد در روز سی ام، ۷۵ درصد در روز چهلم، ۹۰ درصد در روز پنجاهم، ۹۵ درصد در روز شصتم و ۱۰۰ درصد در روز ۶۳ بود. در انتهای روز ۶۳ کل COD ورودی به راکتور ناشی از فرمالدئید بود. غلظت مواد معلق فرار (VSS) در انتهای این دوره به ۲۸۹۵ میلیگرم بر لیتر رسید. سپس این مدیا و لجن خودهی شده به راکتور ناپیوسته متوالی بی هوازای بیوفیلمی منتقل شد.

فاضلاب مصنوعی: راکتور با فاضلاب مصنوعی حاوی فرمالدئید به عنوان منبع کربن و محیط معدنی تغذیه شد. فرمالدئید از یک محلول ۶۵ درصد فرمالین و ۱۰ درصد متانول به عنوان عامل تثبیت کننده تهیه گردید. این مخلوط مایع به منظور ثابت نگه داشتن خصوصیات فاضلاب مصنوعی در ۴ درجه سلسیوس نگه داشته شده و پیش از تزریق به راکتور تا دمای ۲۵ درجه سلسیوس حرارت داده شد. راکتور در دمای اتاق در محدوده ۲۷-۲۲ درجه سلسیوس راهبری گردید. مقادیر مورد استفاده برای تهیه فاضلاب مصنوعی، با توجه به درجه خلوص ترکیبات در جدول ۱ نشان داده شده است.

راهبری راکتور: راهبری راکتور ناپیوسته متوالی بی هوازای بیوفیلمی در غلظت های COD افزایشی ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰، ۳۵۰۰، ۴۵۰۰، ۵۵۰۰ و ۶۵۰۰ میلی گرم بر لیتر (بار آلی ۰/۵۴ الی $\text{kgCOD/m}^3\cdot\text{d}$ ۷/۰۹) طی ۹ فاز انجام شد. در هر مرحله راکتور تا زمان دستیابی به شرایط پایدار مورد راهبری قرار می گرفت و سپس غلظت COD ورودی به میزان مورد نظر افزایش می یافت. شرایط پایدار به صورت عدم بروز تغییرات بیش از ۵-۷ درصدی در نتایج راهبری و عملکردی راکتور طی ۵ الی ۱۰ روز راهبری پیوسته راکتور تعریف شد. مراحل یک چرخه کامل به ترتیب شامل پر کردن (۳/۰ ساعت)، واکنش و اختلاط (۲۲ ساعت)، ته نشینی (۱/۴ ساعت) و سکون (۳/۰ ساعت) و تخلیه بود. زمان یک چرخه کامل ۲۴ ساعت بود. طی ۲۷۶ روز راهبری راکتور و با کسر چرخه های تکمیل نشده به دلایل نقص فنی، در مجموع ۲۵۸ چرخه

گرفته شد. به منظور تأمین بستر مورد نیاز رشد چسبیده میکروارگانیسمها، ۴۵ درصد از حجم مؤثر راکتور به وسیله یک مدیا تجاری ویژه به نام لانه زنبوری از جنس پلی استایرن با سطح ویژه $650 \text{ m}^2/\text{m}^3$ پر شد. این مدیا درون یک سبد استوانه ای سیمی در درون راکتور جاگذاری گردید. در محور مرکزی این استوانه سیمی یک شفت عمودی قرار داشت که به یک موتور خارجی با دور rpm ۱۵ متصل بود و سبد سیمی را به صورت دورانی در درون راکتور می چرخاند. یک پروانه به قطر ۴ سانتیمتر در قسمت های فوقانی راکتور جاگذاری شد که به مدت ۱۵ دقیقه پس از تزریق فاضلاب عمل اختلاط مکانیکی راکتور را میسر می ساخت. قسمت های مختلف این راکتور به منظور کنترل شرایط دمایی و نفوذ هوا به شدت به وسیله چسب های ضد آب درزبندی گردید. همچنین یک لوله خروج گاز مجهز به شیر کنترل یک طرفه در سقف راکتور تعبیه شده بود که به صورت خودکار و بنابر علامت های ارسالی از حس گر گاز درون راکتور، گاز مازاد را تخلیه می کرد. کمیت بیوگاز تولیدی خروجی از لوله تخلیه گاز مطابق روش ذکر شده در بخش ۲-۵-۱ اندازه گیری شد.

بذر میکروبی: به منظور تأمین میکروارگانیسم های مورد نیاز برای راه اندازی راکتور، ۱۰ لیتر لجن فعال از یک واحد بستر لجن بی هوازای رو به بالا که فاضلاب صنایع لبنیاتی را تصفیه می کرد به آزمایشگاه منتقل شد. این لجن به مدت دو هفته به طور کامل با ۲/۰۲۵ لیتر مدیا مخلوط شد. در این مدت مخلوطی از اسید استیک (۶۵ درصد) و فرمالدئید (۳۵ درصد) با COD مجموع ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر به همراه عناصر مغذی ضروری به طور روزانه به یک محفظه درزبندی بی هوازای دارای اختلاط اضافه شد. به تدریج از غلظت اسید استیک کاسته و به غلظت فرمالدئید آن افزوده گردید. در هر مرحله با افزایش بازده حذف COD، نسبت به افزایش غلظت COD ناشی از فرمالدئید در مرحله بعدی اقدام شد. نسبت های فرمالدئید افزایشی در مرحله خودهی به

بار آلی $1/63 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ بیش از ۹۰ درصد و معادل $91/1$ درصد (انحراف معیار $\pm 5/02$) بود. بازده حذف فرمالدئید تا بار آلی $2/18 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ بیش از ۹۰ درصد و معادل $93/4$ درصد (انحراف معیار $\pm 3/15$) بود. با افزایش تدریجی بار آلی بازده راکتور کاهش یافته و در بار آلی معادل $7/09 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ به ۴۸ درصد برای COD (انحراف معیار $\pm 5/89$) و $63/1$ درصد برای فرمالدئید (انحراف معیار $\pm 5/32$) رسید.

نتایج بازده حذف COD و فرمالدئید در مراحل مختلف، غلظت TSS پساب خروجی و غلظت VSS بخش معلق در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج TSS پساب خروجی نشان می دهد که راکتور به طور کل کارایی بسیار مطلوبی در تولید پسابی با کیفیت مناسب جامدات معلق خروجی دارد. TSS پساب خروجی تا بار آلی $6/001 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ کمتر از مقدار استاندارد mg/L ۱۰۰ تخلیه پساب های صنعتی به منابع آبی می باشد.

بیوگاز تولیدی: حجم بیوگاز تولیدی طی هر سیکل واکنش و اختلاط به مدت ۲۲ ساعت به طور روزانه پایش گردید. شکل ۴ روند تولید بیوگاز در بارگذاری های آلی مختلف را نشان می دهد. حجم بیوگاز تولیدی تا بار آلی $4/9 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ یک روند افزایشی طی کرده و در بارهای آلی بیشتر حجم گاز تولیدی کاهش یافته است. بیشترین حجم بیوگاز تولیدی در بار آلی $\text{kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ ۴/۹ به میزان 1900 mL/d تعیین گردید.

بحث

نتایج نشان می دهد که بازده حذف COD و فرمالدئید به موازات افزایش بار آلی کاهش می یابد. روند کاهش کیفیت پساب به لحاظ COD سریع تر از فرمالدئید رخ می دهد و به طور کلی بازده حذف فرمالدئید بالاتر بوده است (شکل ۳). این امر با توجه به دلایل زیر قابل توجیه است که اولاً در آزمایش COD کلیه مواد قابل اکسیداسیون اعم از فرمالدئید و غیره مورد ارزیابی قرار می گیرند و ثانیاً در فرایند تجزیه بی هوازی مواد آلی، ترکیبات واسطه ای

کامل سپری شد. COD محلول خروجی، TSS پساب خروجی، VSS معلق درون راکتور، کمیت بیوگاز، pH و دما به طور دائم در این مدت مورد سنجش قرار گرفت. با توجه به فشار بخار فرمالدئید، افت این ترکیب در نتیجه فراریت در مراحل مختلف ۲ الی ۶ درصد بود که باید مد نظر قرار گیرد.

روش های آزمایشگاهی: غلظت COD به روش رفلاکس برگشتی باز، TSS و VSS بخش معلق به روش وزن سنجی حرارتی بنابر روش های استاندارد (APAH 2005)، دما به وسیله ترمومتر و pH به روش الکترومتری اندازه گیری شدند. pH سیستم به وسیله یک pH متر دیجیتال با مارک Hach به طور دائم اندازه گیری گردید. حجم گاز تولیدی به کمک یک فلومتر به طور دائم اندازه گیری می شد. غلظت فرمالدئید به روش رنگ سنجی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر سسیل در طول موج ۴۱۲ نانومتر اندازه گیری شد (Nash 1953).

نتایج

خودهی میکروارگانیزم ها با فرمالدئید: پس از حذف اسید استیک از محلول فاضلاب مصنوعی میانگین بازده حذف COD ناشی از فرمالدئید در مرحله خودهی برای غلظت COD ورودی ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر در شرایط پایدار $95/77$ درصد (انحراف معیار $\pm 0/44$) بود. این امر نشانه افزایش توانایی جمعیت میکروبی موجود در تطابق با شرایط محیطی انجام مطالعه بود. نتایج این مرحله از مطالعات در شکل ۲ نشان داده شده است.

حذف فرمالدئید و COD در راکتور ناپیوسته متوالی بی هوازی بیوفیلمی: نتایج پایش راکتور بنابر بر شکل ۳ نشان می دهد که به موازات افزایش بار آلی ورودی به راکتور بازده حذف COD و فرمالدئید کاهش یافته است. بیشترین بازده حذف COD در بار آلی معادل $0/54 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ به میزان ۹۴ درصد برای COD (انحراف معیار $\pm 3/65$) و ۹۹ درصد برای فرمالدئید (انحراف معیار $\pm 3/32$) بوده است. بازده حذف COD تا

نظیر اسید استیک و اسید پروپیونیک تولید می شوند که خود آنها بار آلی را بر حسب COD افزایش می دهند (Zhan et al. 2006). مطالعات مشابه نشان می دهد که متانول، اسید فرمیک و برخی اسیدهای آلی دیگر ترکیبات واسطه اصلی تجزیه زیستی فرمالدئید در شرایط بی‌هوازی هستند (Omil et al. 1999). در ترکیب محلول فرمالدئید مورد استفاده در فاضلاب مصنوعی متانول نیز وجود داشت که با سهولت بیشتری نسبت فرمالدئید به وسیله فلور باکتریایی قرار می گیرد. ولی مطالعات نشان می دهد که متانول و اسیدهای آلی طی فرآیند تجزیه بی‌هوازی فرمالدئید به عنوان محصول واسطه تولید می شود که در راکتورهای بهره برداری شونده به صورت متوالی طول کافی برای مواجهه تسلسل وار با باکتری ها و تجزیه شدن به وسیله آنها را ندارند. بنابراین در پساب خروجی حضور یافته و به صورت COD خود را نشان می دهد.

مقدار بیوگاز تولیدی به طور مستقیم تابعی از میزان ماده غذایی ورودی و متابولیسم میکروبی می باشد (Venkata et al. 2007). نتایج حاصل از این مطالعه نیز این نکته را تأیید می کند. حجم بیوگاز تولیدی بنابر نمودار شکل ۴ به موازات افزایش میزان بار آلی ورودی و به تبع آن افزایش متابولیسم و رشد و تکثیر سلولی یک روند صعودی را طی کرده، اما در مراحل انتهایی، جرم سلولی فعال تا حدودی قابلیت تطابق با غلظت بالای فرمالدئید را از دست می دهد و در نتیجه کارکرد آنزیمی و متابولیک آن مختل شده، کارایی راکتور نیز کاهش یافته است. به همین دلیل مقداری بار آلی تجزیه نشده در پساب خروجی افزایش یافته که اثر آن را در کاهش حجم بیوگاز تولیدی نیز در مراحل انتهایی مشهود است. بیشترین حجم بیوگاز تولیدی در بار آلی $4/9 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ به میزان 1900 میلی لیتر به دست آمد. در بارهای آلی $1/009$ و $7/09 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ میزان بیوگاز به ترتیب 1450 و 1389 میلی لیتر بود که کمتر از مرحله هفتم بارگذاری می باشد. شیب تند صعودی نمودار شکل ۴ در بارهای آلی $2/79$ الی

تا کنون مطالعات زیادی در مورد حذف فرمالدئید به روش های بی‌هوازی انجام شده است. پریا و همکاران (۲۰۰۹) حذف فرمالدئید را در یک راکتور بی‌هوازی بستر ثابت رو به بالا مورد مطالعه قرار دادند. آنها بار آلی ورودی $0/18$ الی $3/61 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ را اعمال کرده که بازده حذف COD معادل 24 الی 92 درصد بود که تأیید کننده نتایج این پژوهش می باشد (Priya et al. 2009). زیات و همکاران (2009) کارایی راکتور ASBBR را در حذف فرمالدئید مورد بررسی قرار دادند. بازده حذف فرمالدئید در غلظت های ورودی $31/6$ الی $1104/4 \text{ mg/L}$ مورد مطالعه قرار گرفت. بیشترین حذف فرمالدئید بیش از 90 درصد گزارش شده که اندکی کمتر از مقادیر این پژوهش است (Pereira and Zaiat 2009). کاربرد راکتور ASBBR در تصفیه فاضلاب های شهری و صنعتی نیز بررسی شده است. آرنالده و همکاران (2007) کارایی راکتور ASBBR را تصفیه فاضلاب های خانگی مورد مطالعه قرار دادند. بازده حذف COD در چرخه واکنش 5 ساعته 66 درصد بود (Sarti et al. 2007) که علی رغم خانگی بودن فاضلاب مورد تصفیه بسیار کمتر از مقادیر این مطالعه می باشد. این امر ضرورت تنظیم بهینه زمان چرخه ها را نشان می دهد. در مطالعه دیگری لئوناردو و همکاران (2007) تأثیر بار آلی و زمان تغذیه راکتور را بر کارایی ASBBR مطالعه کردند. آنها در مطالعه خود دریافتند که

نظیر اسید استیک و اسید پروپیونیک تولید می شوند که خود آنها بار آلی را بر حسب COD افزایش می دهند (Zhan et al. 2006). مطالعات مشابه نشان می دهد که متانول، اسید فرمیک و برخی اسیدهای آلی دیگر ترکیبات واسطه اصلی تجزیه زیستی فرمالدئید در شرایط بی‌هوازی هستند (Omil et al. 1999). در ترکیب محلول فرمالدئید مورد استفاده در فاضلاب مصنوعی متانول نیز وجود داشت که با سهولت بیشتری نسبت فرمالدئید به وسیله فلور باکتریایی قرار می گیرد. ولی مطالعات نشان می دهد که متانول و اسیدهای آلی طی فرآیند تجزیه بی‌هوازی فرمالدئید به عنوان محصول واسطه تولید می شود که در راکتورهای بهره برداری شونده به صورت متوالی طول کافی برای مواجهه تسلسل وار با باکتری ها و تجزیه شدن به وسیله آنها را ندارند. بنابراین در پساب خروجی حضور یافته و به صورت COD خود را نشان می دهد.

مقدار بیوگاز تولیدی به طور مستقیم تابعی از میزان ماده غذایی ورودی و متابولیسم میکروبی می باشد (Venkata et al. 2007). نتایج حاصل از این مطالعه نیز این نکته را تأیید می کند. حجم بیوگاز تولیدی بنابر نمودار شکل ۴ به موازات افزایش میزان بار آلی ورودی و به تبع آن افزایش متابولیسم و رشد و تکثیر سلولی یک روند صعودی را طی کرده، اما در مراحل انتهایی، جرم سلولی فعال تا حدودی قابلیت تطابق با غلظت بالای فرمالدئید را از دست می دهد و در نتیجه کارکرد آنزیمی و متابولیک آن مختل شده، کارایی راکتور نیز کاهش یافته است. به همین دلیل مقداری بار آلی تجزیه نشده در پساب خروجی افزایش یافته که اثر آن را در کاهش حجم بیوگاز تولیدی نیز در مراحل انتهایی مشهود است. بیشترین حجم بیوگاز تولیدی در بار آلی $4/9 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ به میزان 1900 میلی لیتر به دست آمد. در بارهای آلی $1/009$ و $7/09 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ میزان بیوگاز به ترتیب 1450 و 1389 میلی لیتر بود که کمتر از مرحله هفتم بارگذاری می باشد. شیب تند صعودی نمودار شکل ۴ در بارهای آلی $2/79$ الی

بگیرد. بیوگاز تولیدی در بار آلی $4/9 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ معادل 1900 mL/d بود. بنابر داده های حاصل از این پژوهش می توان اظهار کرد که راکتور متوالی ناپیوسته بی-هوازی بیوفیلمی، در صورت انجام مطالعات تکمیلی در مقیاس آزمایشگاهی و کامل و استفاده از پساب صنعتی واقعی آلوده به فرمالدئید یک روش کارآمد، قابل اطمینان و عملی برای تصفیه پساب های صنعتی به شدت آلوده به فرمالدئید در مقیاس کامل می باشد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شده است.

هرچه زمان واکنش بیشتر باشد، تجمع اسیدهای آلی کمتر و کارایی راکتور بیشتر است (Leonardo et al. 2007).

نتیجه گیری

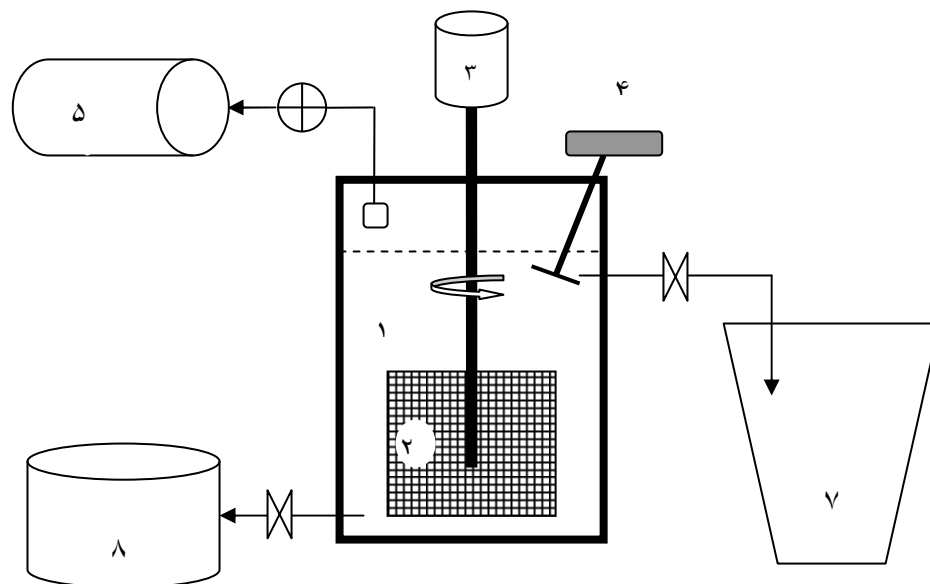
نتایج حاصل از پایش راکتور متوالی ناپیوسته بی-هوازی بیوفیلمی در حذف فرمالدئید از فاضلاب مصنوعی نشان می دهد که این راکتور در کاهش غلظت های بالای فرمالدئید عملکرد خوبی دارد. کارایی راکتور با بار آلی ورودی نسبت معکوس داشته و بازده حذف COD در بار آلی $0/54 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ برابر ۹۴ درصد بود. یک جنبه ی مهم دیگر، بهره برداری از راکتور ASBBR بیوگاز تولیدی است که می تواند مورد استفاده مفید قرار

جدول ۱- ترکیب فاضلاب ساختگی برای COD معادل (mg/L) ۵۰۰۰

ترکیب	مقدار (mg/L)
CH ₂ O	$12/3 \times 10^3$
CaCl ₂ .2H ₂ O	۱۰
CoCl ₂ .6H ₂ O	۰/۴۶
FeCl ₃ .6H ₂ O	۵۰
KH ₂ PO ₄	۵۰
FeSO ₄ .7H ₂ O	۲۶
NH ₄ Cl	۳/۷
MnCl ₂ .2H ₂ O	۱/۷
NiSO ₄ .6 H ₂ O	۳۸
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	۴۱
H ₃ BO ₃	۱
CuCl ₂ .2H ₂ O	۰/۰۸

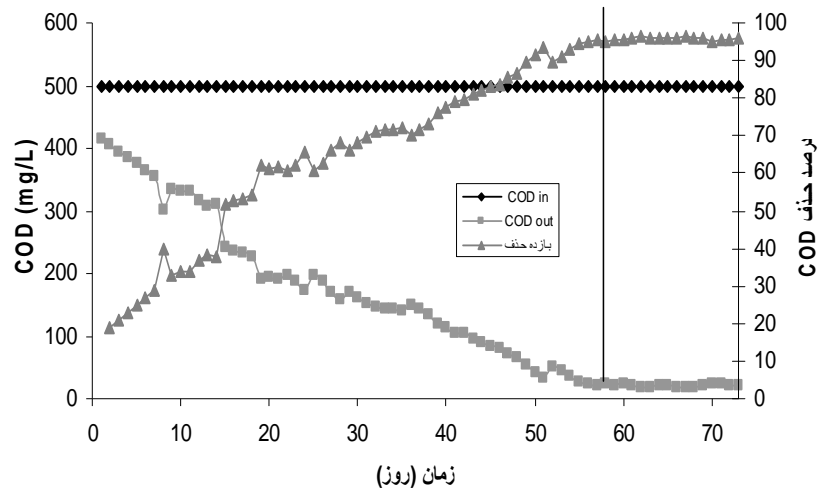
جدول ۲ - میانگین نتایج راهبری راکتور در شرایط پایدار

مرحله	بار آلی (kgCOD/m ³ .d)	COD ورودی (mg/L)	COD خروجی (mg/L)	فرمالدئید خروجی (mg/L)	VSS (mg/L)	TSS خروجی (mg/L)
۱	۰/۵۴	۵۰۰	۳۰	۵	۲۳۹۳	۱۲
۲	۱/۰۹	۱۰۰۰	۶۵	۱۷	۲۳۹۹	۱۳
۳	۱/۶۳	۱۵۰۰	۱۳۳/۵	۶۰	۲۴۵۸	۲۶
۴	۲/۱۸	۲۰۰۰	۲۸۴	۱۳۲	۲۷۶۳	۳۲
۵	۲/۷۲	۲۵۰۰	۵۵۵	۲۷۵	۲۸۱۲	۳۹
۶	۳/۸۱	۳۵۰۰	۸۵۰/۵	۴۹۰	۲۷۹۶	۴۲
۷	۴/۹	۴۵۰۰	۱۶۲۰	۸۱۰	۲۹۰۳	۵۳
۸	۶/۰۰۱	۵۵۰۰	۲۱۴۵	۱۵۴۵/۵	۲۷۹۶	۶۹
۹	۷/۰۹	۶۵۰۰	۳۳۸۰	۲۳۹۸/۵	۲۷۷۸	۱۰۳

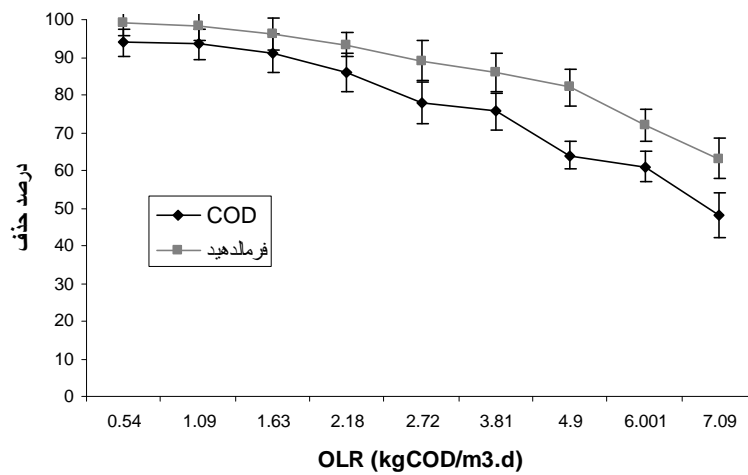


شکل ۱- راکتور ناپیوسته متوالی بی هوازی بیوفیلمی

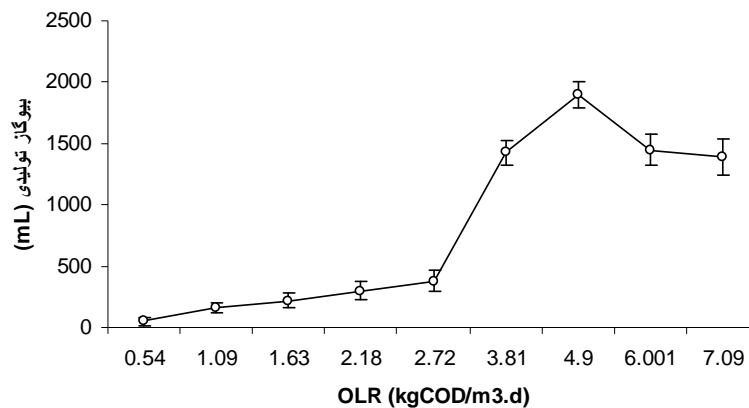
(۱) راکتور ASBBR، (۲) بستر ثابت رشد میکروبی، (۳) موتور محرک چرخنده شفت، (۴) موتور و پروانه همزن، (۵) تجهیزات جمع آوری گاز شامل حس گر، پمپ، شیر تخلیه و مخزن گاز، (۷) مخزن پساب، (۸) مخزن لجن



شکل ۲- بازده حذف COD در مرحله خودهی میکروارگانیزم ها با فرمالدئید



شکل ۳- بازده حذف COD و فرمالدئید در بارگذاری آلی مختلف



شکل ۴- حجم گاز تولیدی در بارگذاری آلی مختلف

References

- APHA., 2005. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. 21th Edition. American Public Health Association, New York, USA.
- Eiroa, M., Vilar, A., Amor, L., Kennes, C and Veiga, M.C., 2005. Biodegradation and effect of formaldehyde and phenol on the denitrification process. *Water Res*, 39(2-3), pp.449–455.
- Gonzalez-Gil, G., Kleebezem, R., van Alest, A., Zoutberg, G.R., A.I. Versprille, A.I. and Lettinga, G., 1999. Toxicity effects of formaldehyde on methanol degrading sludge and its anaerobic conversion in biobed expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. *Water Sci. Technol*, 40, pp.195–202.
- Gonzalez, O., Esplugas, M., Sans, C., Torres, A. and Esplugas, S., 2009. Performance of a Sequencing Batch Biofilm Reactor for the treatment of pre-oxidized Sulfamethoxazole solutions. *Water research*, 43(8), pp.2149-2158.
- Lars-Flemming, P., Per Bovbjerg, P. and Sortkjær, O., 2007. Temperature dependent and surface specific formaldehyde degradation in submerged biofilters. *Aquacultural Engineering*, 36(2), pp. 127–136.
- Leonardo, H.S., Damasceno, J., Rodrigues, A.D., Suzana, M., Zaiata, M. and Eugenio, F., 2007. Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey. *Journal of Environmental Management*, 85(4), pp. 927–935.
- Moteleb, M.A., Suidan, M.T., Kim, J. and Maloney, S.W., 2002. Pertubated loading of a formaldehyde waste in an anaerobic granular activated carbon fluidized bed reactor. *Water Res*, 36(15), pp.3775–3785.
- Moustafa, A.M., Suidan, T.M., Kim, J. and Maloney, S.W., 2002. Pertubated loading of a formaldehyde waste in an anaerobic granular activated carbon fluidized bed reactor. *Water Res*, 36(15), pp.3775–3785.
- Nash, T., 1953. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemistry Journal*, 55, pp.416–421.
- Pereira, N.S. and Zaiat, M., 2009. Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor

- (ASBBR). *Journal of Hazardous Materials*, **163**(2-3), pp.777–782.
- Prado, O.J., Veiga, M.C. and Kennes, C., 2006. Effect of key parameters on the removal of formaldehyde and methanol in gas-phase biotrickling filters. *Journal of Hazardous Materials*, **38**(3), pp.543–548.
- Priya, K., Sandhya, S. and Swaminathan, K., 2009. Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor. *Chemical Engineering Journal*, **148**(2-3), pp.212–216.
- Oliveira, A.V., Moraes, E.M., Adorno, M.A., Varesche, M.B., Foresti, E. and Zaiat, M., 2004. Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. *Water Res*, **38**(7), 1685–1694.
- Omil, F., Mendez, D., Vidal, G., Mendez, R and Lema J., 1999. Biodegradation of formaldehyde under anaerobic conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, **24**, pp.255–262.
- Sarti, A., Garcia, M.G., Zaiat, M. and Foresti, E., 2007. Domestic sewage treatment in a pilot-scale anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). *Resources, Conservation and Recycling*, **51**(1), pp.237–247.
- Venkata, S., Mohan, G., Mohanakrishna, S., Veer Raghavulu, P.N. and Sarma, S., 2007. Enhancing biohydrogen production from chemicalwastewater treatment in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) by bioaugmenting with selectively enriched kanamycin resistant anaerobic mixed consortia. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**(15), pp.3284 – 3292.
- Vidal, G., Jiang, Z.P., Omil, F., Thalasso, F., Mendez, R. and Lema, J.M., 1999. Continuous anaerobic treatment of waste water containing formaldehyde and urea. *Bioresour. Technol*, **70** (3), pp.283–291.
- Zhan, X., Rodgers, M. and O'Reilly, E., 2006. Biofilm growth and characteristics in an alternating pumped sequencing batch biofilm reactor (APSBBR). *Water research*, **40**(4), pp.817–825.