

بررسی سیستم بیوراکتور غشایی در جداسازی زیستی ترکیبات آلی فرار از فاضلاب پتروشیمی

حسین حضرتی^۱، جلال شایگان^{۱*}

۱. دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۵ آذر ۹۳ دریافت پس از اصلاح: ۱۰ اسفند ۹۳ پذیرش نهایی: ۶ خرداد ۹۴	در این مطالعه، جداسازی ترکیبات استایرن و اتیل بنزن از فاضلاب پتروشیمی با استفاده از بیوراکتور غشایی بررسی شد. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که بازدهی حذف خواست اکسیژن شیمیایی (COD^1)، استایرن و اتیل بنزن در زمان ماند هیدرولیکی (HRT^2) ۲۰ ساعت به ترتیب بالای ۹۸، ۹۹ و ۹۹ درصد می‌باشد و با کاهش زمان ماند به ۱۵ ساعت بازدهی حذف COD تقریباً ثابت ماند و میزان حذف استایرن و اتیل بنزن نیز از طریق دفع به اندازه ۰/۴ درصد کاهش یافت. از طرف دیگر مشخص شد وجود اتیل بنزن می‌تواند اثر منفی در حذف استایرن داشته باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که به دلیل کاهش اندازه ذرات و افزایش میزان محصولات محلول میکروبی (SMP^3)، نرخ تغییرات فشار عبوری از غشا (TMP^4) در زمان ماند ۱۵ ساعت نسبت به زمان ماند ۲۰ ساعت بیشتر می‌باشد. علاوه بر این تغییرات EPS برای محلول لجن نیز نشان داد با کاهش زمان ماند غلظت EPS کاهش می‌یابد.
کلمات کلیدی: بیوراکتور غشایی ترکیبات آلی فرار جداسازی زیستی زمان ماند هیدرولیکی	

حقوق ناشر محفوظ است.

*عهده‌دار مکاتبات
Shayegan@sharif.edu

1 Chemical Oxygen Demand
2 Hydraulic Retention Time
3 Soluble Microbial Product
4 Transmembrane Pressure

۱- مقدمه

زمان ماند لجن (SRT^7) و همچنین به مشخصه‌های لجن مانند اندازه‌ی فلاک‌ها، پلیمرهای خارج سلولی (EPS^8)، محصولات میکروبی محلول (SMP) و ویسکوزیته لجن بستگی دارد [۹، ۱۰ و ۱۱]. زمان ماند هیدرولیکی یکی از پارامترهای مهم در سیستم‌های MBR می‌باشد [۷ و ۸]. هرچقدر HRT کمتر باشد می‌توان برای تصفیه‌ی فاضلاب معینی حجم سیستم را کاهش داد و از طرف دیگر هرچقدر HRT بیشتر باشد بار آلی ورودی به سیستم کاهش یافته و سیستم بازدهی بالایی دارد اما حجم راکتور بیشتری می‌خواهد.

در این تحقیق هدف بررسی جداسازی و حذف زیستی ترکیبات آلی فرار (استایرن و اتیل بنزن) از فاضلاب سنتزی شبیه به فاضلاب پتروشیمی با استفاده از بیوراکتور غشایی می‌باشد و همچنین تأثیر HRT در عملکرد و گرفتگی غشا بررسی می‌گردد. لازم به ذکر است بررسی همزمان این دو ترکیب آلی فرار در سیستم‌های بیوراکتور غشایی تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته است. همچنین در برای ترکیب‌های مختلط آلی فرار دیگر نیز با MBR مطالعات کمتری انجام شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- شرح پایلوت

بیوراکتور غشایی در ابعاد $60\text{cm} \times 22\text{cm} \times 6/5\text{cm}$ طراحی و ساخته شد. در شکل ۱ شماتیکی از یک پایلوت آزمایشگاهی آورده شده است. حجم مفید درون راکتور هفت لیتر و از ۵ قسمت اصلی تشکیل شده است:

جداره‌ها: بیوراکتور طراحی شده دوجداره دارد. جداره داخلی مخزن اصلی راکتور است و فرآیندهای زیستی درون آن اتفاق می‌افتد؛ جداره خارجی محل عبور جریان آب گرم است و در مواقعی که نیاز به بررسی تغییرات دما در فرآیند باشد از آن استفاده می‌شود؛ در این مطالعه به دلیل آنکه اثر تغییر دما بر روی فرآیند تصفیه فاضلاب بررسی نشد و فرآیند زیستی در دمای محیط صورت گرفت، از این قسمت راکتور استفاده نشد.

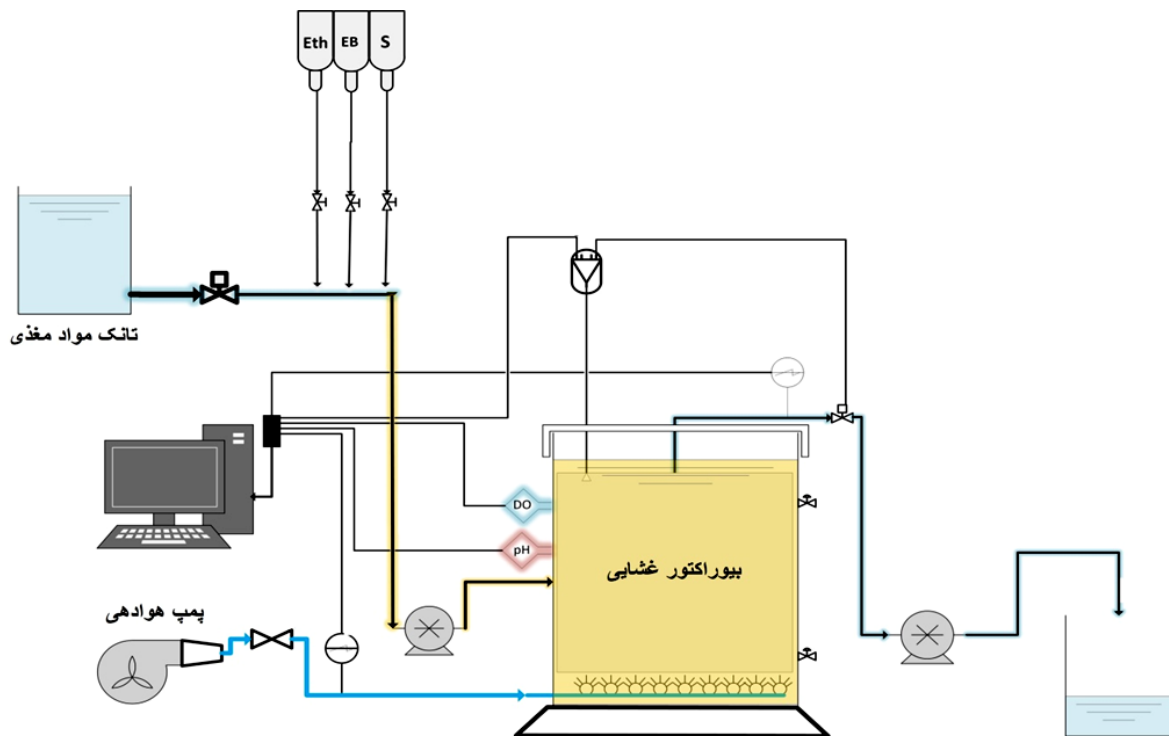
غشاء: غشاء استفاده شده در بیوراکتور غشایی از نوع غشاء میکروفیلتراسیون، با سطح مؤثر $0/1$ مترمربع، قطر اسمی منافذ $0/4\ \mu\text{m}$ ، اندازه A4 و ساخت شرکت کوبوتای ژاپن است. این غشاء از جنس PE^9 ساخته شده است.

فاضلاب صنایع پتروشیمی شامل ترکیبات آلی فرار دیر تجزیه پذیر، هیدروکربن‌ها، مواد کلردار و فلزات سنگین می‌باشند [۱] انتشار ترکیبات آلی فرار به‌ویژه استایرن و اتیل بنزن به دلیل آثار مخرب زیست‌محیطی که دارند و خطراتی که برای کارکنان این مجتمع ایجاد می‌کنند مورد توجه بسیاری از سازمان‌های پژوهشی و محیط زیست می‌باشد، لذا جداسازی و حذف آن‌ها امری لازم و ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب‌های پتروشیمی وجود دارد. این روش‌ها شامل روش‌های فیزیکی نظیر جذب توسط جاذب‌هایی مانند کربن فعال، روش‌های شیمیایی مانند اکسیداسیون پیشرفته و روش‌های زیستی مانند لجن فعال و بیوفیلیم‌های تثبیت‌شده می‌باشد [۲]. در حال حاضر یکی از روش‌های عمده برای جداسازی زیستی ترکیبات آلی فرار خطرناک مانند استایرن و اتیل بنزن از فاضلاب‌های پتروشیمی فرآیند لجن فعال متعارف می‌باشد. هرچند تصفیه‌ی این فاضلاب‌ها با استفاده از این روش استانداردهای خروجی پساب‌های صنایع را رعایت می‌کند [۱] با این حال دارای معایب مهمی می‌باشند. در سیستم‌های لجن فعال، به خاطر فراریت و دیر تجزیه‌پذیر بودن استایرن و اتیل بنزن به‌ویژه استایرن جداسازی مؤثری انجام نمی‌گردد و در هوای خروجی تانک هوادهی نیز مقدار زیادی از ترکیبات آلی فرار وجود دارد [۳ و ۴]. همچنین در این سیستم‌ها می‌توان به رشد بی‌رویه باکتری‌های رشته‌ای اشاره کرد. این پدیده که به عنوان بالکینگ رشته‌ای^۵ مرسوم است فرآیند ته‌نشینی و تغلیظ لجن را با مشکل مواجه می‌سازد. در سال‌های اخیر استفاده از سیستم بیوراکتور غشایی (MBR^6) به عنوان جایگزین روش لجن فعال معمولی مطرح شده است. سیستم MBR مزایای قابل توجهی نسبت به فرآیند لجن فعال متعارف دارد. از جمله مزایای آن می‌توان به کیفیت عالی پساب خروجی، تولید لجن کم و انعطاف‌پذیری عملیات بهره‌برداری اشاره نمود [۵ و ۶]. عیب عمده سیستم MBR کاهش سریع شار خروجی به دلیل گرفتگی غشا می‌باشد [۷]. این گرفتگی غشا منجر به افزایش هزینه‌های نگهداری و عملیاتی می‌شود [۸].

مطالعات قبلی نشان داده‌اند که گرفتگی غشا به پارامترهای عملیاتی مانند زمان ماند هیدرولیکی (HRT) و

7 Sludge Retention Time
8 Extracellular Polymeric Substances
9 Poly Ethylene

5 Filamentous Bulking
6 Membrane Bioreactor



شکل ۱: شماتیکی از پایلوت طراحی و ساخته شده

جدول ۱: ترکیب خوراک ورودی

غلظت (mg/L)	ترکیبات
۳۶۰	C ₂ H ₅ OH
۱۰۰	C ₈ H ₈ (Styrene)
۱۰۰	C ₈ H ₉ (Ethylbenzene)
۲۸۰	CH ₄ N ₂ O (Urea)
۳۵	K ₂ HPO ₄
۴۵	KH ₂ PO ₄
۱۳	MgSO ₄ .7H ₂ O
۷	CaCl ₂ .2H ₂ O
۵	FeCl ₃
۷	EDTA
۵۰۰	NaHCO ₃

و اتیل بنزن نیز به ترتیب در حدود ۱۲۰۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. اتانول نیز به عنوان منبع کربن جهت رسیدن به غلظت COD مورد نظر استفاده شد. ترکیب خوراک ورودی در جدول ۱ آورده شده است.

۲-۴- روش‌های آنالیز

غلظت استایرن و اتیل بنزن در خروجی راکتور با استفاده از کروماتوگرافی گازی تعیین گردید. در این تحقیق برای تعیین غلظت‌های استایرن و اتیل بنزن در پساب خروجی از روش فضای بالا استفاده شد [۱۲]. مقادیر MLSS، MLVSS، نرخ

تیغهی هدایت‌کننده: در هوادهی بیوراکتور غشایی دو

اصل مهم وجود دارد؛ یکی تأمین اکسیژن مورد نیاز برای فعالیت زیستی باکتری‌ها و دیگری شستشوی سطح غشاء به منظور کاهش نرخ گرفتگی غشاء. لذا از یک صفحه پلی‌متیل متاکریلات به عنوان تیغه استفاده شد تا حباب‌های هوایی که از هواده خارج شده‌اند، از سطح غشاء فاصله نگیرند و بتوانند تنش مناسبی را بر سطح غشاء ایجاد کنند و رسوبات تشکیل شده بر سطح غشاء را پاک کنند و در نتیجه گرفتگی غشاء تا حد ممکن به تعویق افتد. فاصله تیغه از غشاء و جداره به ترتیب ۲ cm و ۱/۵ cm است.

حسگر کنترل ارتفاع: طول میله اصلی این حسگر

حدوداً ۲۰ cm بوده و بر روی بیوراکتور غشایی نصب شده بود. محلی که حجم ۷ لیتر بیوراکتور را تأمین می‌کند.

۲-۲- لجن هوازی

لجن اولیه راکتور از حوض هوادهی مجتمع پتروشیمی تبریز تهیه گردید سپس به مدت یک ماه با خوراک سنتزی سازگار گردید. در مرحله سازگاری غلظت اتیل بنزن و استایرن از ۱۰ ppm شروع شد و در نهایت به ۱۰۰ ppm رسانده شد.

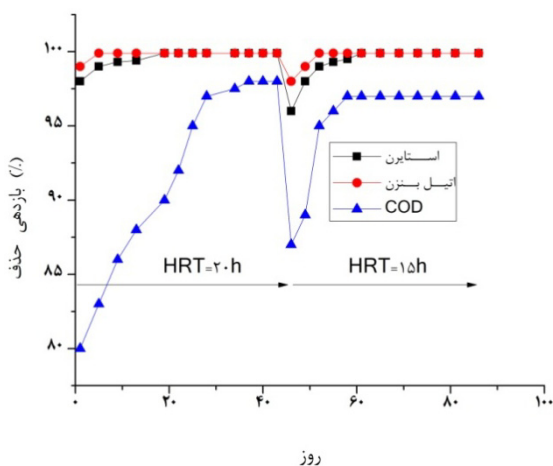
۲-۳- خوراک ورودی به سیستم

خوراک ورودی راکتور به صورت فاضلاب خروجی پتروشیمی‌ها شبیه‌سازی شد به این ترتیب که غلظت COD، غلظت استایرن

ارائه شده است. مطابق شکل، در حالت پایا بازده حذف COD، در راکتور حدود ۹۸ درصد و بازده حذف اتیل بنزن و استایرن بیش از ۹۹ درصد است. اگرچه درصد حذف استایرن و اتیل بنزن در حالت پایا یکسان است و بازده حذف استایرن و اتیل بنزن در حد مطلوبی است؛ اما حذف زیستی اتیل بنزن در این سیستم راحت تر از حذف استایرن است. برای این مسئله می-توان دو دلیل بیان کرد: اول اینکه بازده حذف زیستی اتیل بنزن در روزهای اول بیشتر از استایرن است (شکل ۳ را ببینید) و دوم اینکه بررسی های سینتیکی این دو ماده نشان داد که در ساعات های اول، درصد حذف اتیل بنزن نسبت به استایرن بیشتر است و اتیل بنزن اثر منفی در حذف استایرن دارد. اما با توجه به اینکه زمان ماند در راکتور بالا است، در حالت پایدار این اختلاف محسوس نیست. اندازه گیری غلظت اتیل بنزن و استایرن در هوای خروجی راکتور نشان می دهد که درصد حذف از طریق فراریت برای اتیل بنزن و استایرن در حالت پایا به ترتیب ۱/۲ و ۱/۷ است (شکل ۳).

جدول ۲: شرایط عملیاتی بیوراکتور غشایی

پارامتر	تا روز ۴۳	تا روز ۹۰
زمان ماند هیدرولیکی (HRT)	۲۰ ساعت	۱۵ ساعت
مقدار هوای ورودی (L/min)	۷ الی ۸	۷ الی ۸
میزان اکسیژن محلول (mg/L)	حدود ۶	حدود ۵
زمان ماند لجن (روز)	۲۰	۲۰
شار خروجی از غشا (L/m ² .h)	۳/۱۸	۴/۲۴
بار آلی ورودی به سیستم (Kg/m ³ .d)	۱/۴۴	۱/۹۲



شکل ۲: بازدهی حذف استایرن، اتیل بنزن و COD در طول دوره عملیات (انحراف معیار برای COD خروجی: ۱-۴/۵، برای استایرن و اتیل بنزن: خیلی ناچیز)

مصرف اکسیژن ویژه ($SOUR^{10}$) و COD خروجی بر اساس روش های استاندارد اندازه گیری شد [۱۳]. توانایی لخته سازی لجن نیز با استفاده از روش توصیف شده توسط Jorand و همکاران تخمین زده شد [۱۴]. مقادیر SMP و EPS با استفاده از روش توضیح داده شده توسط چانگ تعیین گردید [۱۵]. مقادیر پروتئین در SMP و EPS با استفاده از روش فولین تخمین زده شد [۱۶]. درحالی که جز پلی سارکارید SMP و EPS با روش فنول و اسید سولفوریک تعیین گردید [۱۷].

۲-۵- شرایط عملیاتی

مقدار هوای ورودی به سیستم برای راکتور در حدود ۷ الی ۸ لیتر بر دقیقه می باشد. عملکرد سیستم برای زمان ماند هیدرولیکی ۲۰ و ۱۵ ساعت در زمان ماند لجن حدود ۲۰ روز بررسی شد. میزان اکسیژن محلول در داخل راکتور در محدوده ۵ تا ۶ میلی گرم بر لیتر بود. شرایط عملیاتی در بیوراکتور غشایی در جدول ۲ آورده شده است.

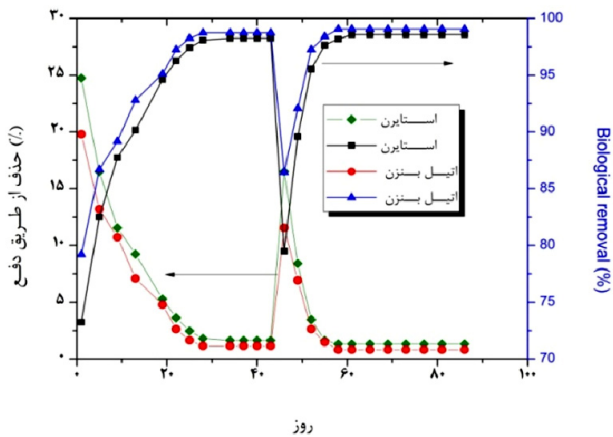
۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر زمان ماند در بازدهی حذف COD و استایرن و اتیل بنزن (HRT=20h)

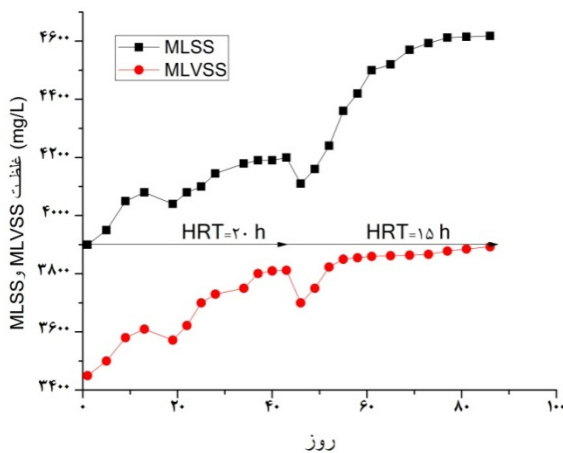
با توجه به اینکه بازدهی حذف در سیستم های بیولوژیکی برای حذف مواد آلی فرار از سه طریق انجام می گردد: حذف بیولوژیکی، حذف از طریق فراریت و جذب به لجن. همچنین با توجه به اینکه جذب هر آلاینده یا ماده توسط توده بیولوژیکی زمانی می تواند به عنوان یک مکانیسم حذف مورد توجه قرار گیرد که لگاریتم ضریب تفکیک اکتانول-آب ($\log K_{ow}$) آن ماده بیشتر از ۴ باشد [۱۸]. درحالی که میزان این ضریب برای استایرن و اتیل بنزن به ترتیب در حدود ۳/۱۵ و ۲/۸۵ می-باشد [۱۹، ۲۰]. لذا میزان حذف از این طریق در نظر گرفته نشده است. به این ترتیب ابتدا حذف کلی از طریق اختلاف غلظت ورودی و خروجی تعیین شد و سپس با توجه به غلظت استایرن و اتیل بنزن در هوای خروجی و با در نظر گرفتن میزان هوا، بازدهی حذف از طریق فراریت به دست آمد و از اختلاف بازدهی کل و بازدهی حذف از طریق فراریت میزان بازدهی بیولوژیکی محاسبه گردید. بازدهی حذف کلی برای COD، استایرن و اتیل بنزن برای بیوراکتور غشایی در شکل ۲

¹⁰ specific oxygen uptake rate

بررسی سیستم بیوراکتور غشایی در جداسازی زیستی ترکیبات آلی فرار از فاضلاب پتروشیمی



شکل ۳: بازدهی حذف از دو طریق زیستی و دفع به هوا



شکل ۴: تغییرات غلظت MLSS و MLVSS برحسب زمان (انحراف معیار داده‌ها: برای MLSS بین ۱۳۰-۳۵ و برای MLVSS بین ۲۰-۹۵ است)

نتایج دو HRT نشان می‌دهد که میزان حذف از طریق فراریت با کاهش زمان‌ماند کاهش می‌یابد و دلیل آن شاید به خاطر این است که هم آلاینده‌ها زمان‌ماند کمتری در داخل راکتور قرار دارند و هم در این زمان‌ماند غلظت MLVSS نیز افزایش یافته است (در بخش بعدی به‌طور مفصل بیان شده است). همچنین در مطالعات قبلی نیز گزارش شده است که با کاهش زمان‌ماند هیدرولیکی میزان حذف از طریق فراریت کاهش می‌یابد [۲۲].

۳-۳- تغییرات MLSS و MLVSS در داخل راکتور

در شکل ۴ تغییرات غلظت توده زیستی برحسب زمان نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است برای زمان‌ماند ۲۰ ساعت در ابتدا غلظت MLSS افزایش می‌یابد و در نهایت تقریباً در مقدار ۴۱۹۰ میلی‌گرم بر لیتر ثابت می‌شود

این درواقع نشان می‌دهد که مکانیسم حذف در راکتور به خاطر فراریت استایرن و اتیل بنزن نبوده است. بر طبق مطالعات انجام‌شده مشخص شده است مشارکت حذف برای بیشتر ترکیبات آلی فرار مانند استایرن از طریق جذب در سیستم‌های لجن فعال نیز خیلی ناچیز می‌باشد [۲۰] لذا مکانیسم جذب در راکتور عمدتاً از روش زیستی بوده است. همچنین در تحقیقی که بر روی حذف استایرن انجام‌شده (غلظت ورودی استایرن ۵۰ ppm)، نشان داده شده است حذف استایرن عمدتاً به‌صورت بیولوژیکی است و غلظت استایرن در هوای خروجی صفر است [۱۲]. اما در این مقاله غلظت استایرن در هوای خروجی حدود ۰/۵ppm می‌باشد که می‌تواند ناشی از وجود اتیل بنزن باشد و یا به دلیل زیاد بودن غلظت ورودی استایرن نسبت به غلظت آن‌ها باشد.

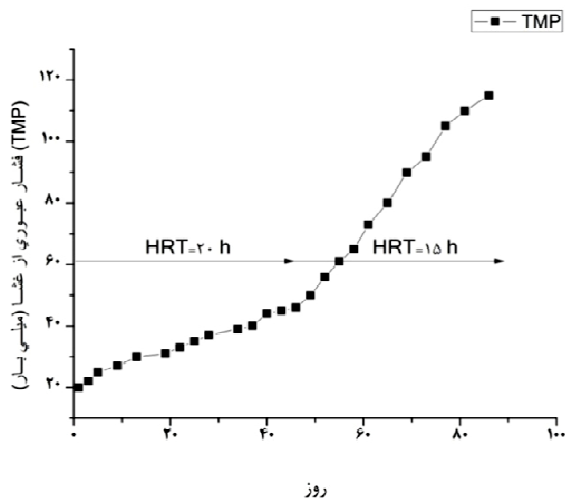
از نتایج به‌دست‌آمده می‌توان مشاهده کرد که سیستم MBR در حذف مواد آلی فرار دارای عملکرد بهتری می‌باشد و حتی در این سیستم‌ها حذف از طریق فراریت خیلی کم می‌باشد درحالی‌که هوای خروجی از تانک هوادهی سیستم‌های لجن فعال متعارف زیاد بود و استانداردهای محیط زیستی را رعایت نمی‌کنند [۴ و ۲۱]. برای مثال تحقیقات آقای Hsieh [۲۰] نشان می‌دهد که میزان حذف استایرن از طریق فراریت در سیستم لجن فعال متعارف در حدود ۱۵ درصد می‌باشد.

۳-۲- اثر زمان‌ماند در بازدهی حذف COD و استایرن و اتیل بنزن (HRT=15h)

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد در زمان‌ماند ۱۵ ساعت نیز به‌جز در چند روز اول که بازدهی سیستم افت می‌کند بازدهی حذف کلی از نظر COD، استایرن و اتیل بنزن افزایش می‌یابد و درنهایت بعد از رسیدن به حالت پایا به ترتیب به بالای ۹۷، ۹۹ و ۹۹ درصد افزایش می‌یابد. دلیل کاهش در ابتدای روز چهل و چهارم به این دلیل است که بار آلی واردشده به سیستم افزایش می‌یابد و لذا ریزاندام‌ها تحت شوک قرار می‌گیرند؛ اما بعداً این‌که خودشان را با شرایط وفق دادند مجدداً بازدهی سیستم به‌تدریج افزایش یافت و درنهایت به حالت پایای خود رسید. همان‌طور که از نمودار مشخص است در این HRT نیز بازدهی حذف زیستی اتیل بنزن نیز از استایرن کمی بیشتر است که درواقع نشان می‌دهد اتیل بنزن راحت‌تر از استایرن حذف می‌گردد. میزان بازدهی حذف از طریق فراریت نیز برای اتیل بنزن و استایرن در حالت پایا به ترتیب در حد ۰/۸ و ۱/۳ درصد است (شکل ۳). مقایسه نتایج

جدول ۳: فعالیت میکروبی لجن و توانایی لخته سازی در زمان‌ماندهای ۱۵ و ۲۰ ساعت

HRT(h)	SOUR (mgO ₂ /gVSS.h)	توانایی لخته سازی (%)
۱۵	۲۰/۲ ± ۱/۸	۲۴ ± ۳
۲۰	۱۹/۲ ± ۲/۱	۳۸ ± ۵



شکل ۵: تغییرات TMP بر حسب زمان در زمان ماند هیدرولیکی ۱۵ و ۲۰ ساعت

۳-۵- تغییرات فشار عبوری از غشا (TMP) با HRT:

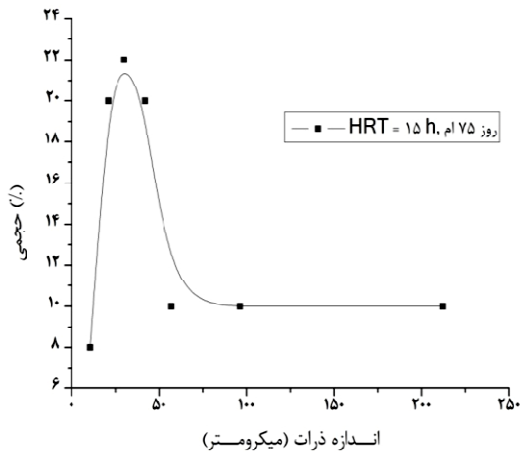
یکی از محدودیت‌های اصلی در بیوراکتورهای غشایی پدیده گرفتگی غشا است و برای بررسی این پارامتر اختلاف فشار عبوری را به صورت پیوسته اندازه‌گیری شد که در شکل ۵ تغییرات TMP در طول عملیات آورده شده است. همان‌طور که از شکل ۵ مشاهده می‌گردد در زمان ماند ۲۰ ساعت نرخ گرفتگی با شتاب کمتری انجام شده است و در پایان این دوره به ۵ کیلوپاسکال رسیده است. در بخش دوم یعنی زمانی که HRT به ۱۵ ساعت کاهش یافت بعد از چند روز افزایش TMP با سرعت بیشتری انجام گرفت و در نهایت به ۱۱ کیلو پاسکال رسید. علت افزایش شیب در HRT، ۱۵ ساعت می‌تواند به دلیل کاهش اندازه ذرات لجن باشد که باعث گرفتگی حفره‌های غشا شده و گرفتگی با شدت بیشتری انجام گرفت. البته افزایش ترکیبات معدنی در سیستم نیز باعث افزایش گرفتگی می‌گردد اما عامل اصلی در این مقاله توزیع اندازه ذرات می‌باشد زیرا همچنین فلاح و همکاران نیز نشان دادند که با کاهش زمان ماند سایز ذرات کاهش یافته و گرفتگی غشا بیشتر می‌گردد [۱۲].

همان‌طور که از شکل قابل‌مشاهده است با کاهش زمان ماند و افزایش میزان بار آلی از ۱/۴۴ به ۱/۹۲ Kg/m³.d مقدار غلظت توده زیستی بعد از یک کاهش جزئی شروع به افزایش می‌کند و در نهایت دوباره از روز ۷۷ ام به حالت پایای خود می‌رسد. تغییرات MLVSS نیز در شکل ۴ آورده شده است همان‌طور که ملاحظه می‌گردد این پارامتر نیز در حال افزایش است ولی نه به اندازه افزایش MLSS. در واقع نشان می‌دهد ترکیبات معدنی در سیستم نسبت به حالت قبل افزایش یافته و شاید یکی از دلایل گرفتگی بیشتر غشا در این حالت نیز همین مورد باشد اما با توجه به اینکه میزان MLVSS افزایش یافته است بازدهی حذف افزایش یافته است.

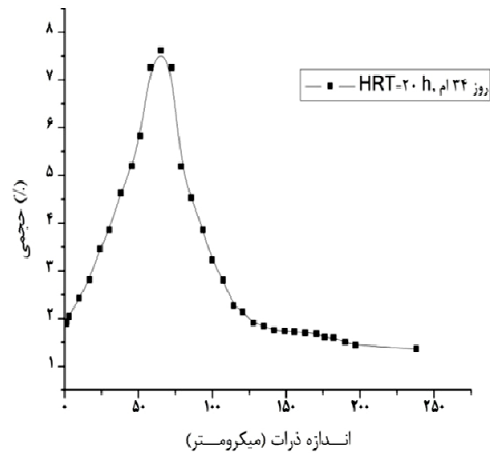
۳-۴- مقایسه فعالیت میکروبی و توانایی لخته سازی در HRT های مختلف

انتقال اکسیژن و نرخ مصرف اکسیژن نقش مهمی در بازدهی سیستم‌های لجن فعال متعارف دارد، در واقع اکسیژن نیاز است تا کربن را حذف کند. در فرایند لجن فعال غلظت MLSS پارامتر مؤثر در انتقال اکسیژن می‌باشد. همچنین نرخ مصرف اکسیژن به غلظت MLSS وابسته است و از طرف دیگر به مشخصات فیزیکی و زیستی ریزاندام‌ها بستگی دارد. به‌منظور ارزیابی انتقال

اکسیژن در داخل راکتور و بررسی تأثیر HRT در فعالیت میکروبی، میزان نرخ مصرف اکسیژن ویژه (SOUR) برای لجن فعال داخل راکتور اندازه‌گیری شد. جدول ۳ تغییرات SOUR و توانایی لخته سازی را در دو زمان ماند هیدرولیکی ۱۵ و ۲۰ ساعت نشان می‌دهد. میزان SOUR در زمان ماند ۲۰ ساعت ۱۹/۲ mg O₂/h. gVSS و زمان ماند ۱۵ ساعت ۲۰/۲ mg O₂/h. gVSS می‌باشد. بنابراین زمانی که HRT کاهش یافت میزان SOUR نه تنها به دلیل افزایش بار استایرن و اتیل بنزن کاهش نیافت بلکه به مقدار جزئی افزایش یافت دو دلیل برای این افزایش می‌توان گفت: اول اینکه بار استایرن و اتیل بنزن بیشتر از حد بازدارندگی فعالیت‌های میکروبی نشده است و دوم اینکه سایز فلاک‌های لجن کاهش یافته است. کاهش سایز فلاک‌های لجن را می‌توان با مقایسه قدرت لخته سازی بررسی کرد. در جدول ۳ می‌توان مشاهده کرد که قدرت لخته سازی در زمان ماند ۲۰ ساعت بیشتر از زمان ماند ۱۵ ساعت می‌باشد. لذا کاهش سایز فلاک‌ها باعث گردیده نرخ انتقال اکسیژن افزایش یابد.



شکل ۷: توزیع اندازه ذرات لجن در زمان ماند هیدرولیکی ۱۵ h



شکل ۶: توزیع اندازه ذرات در زمان ماند هیدرولیکی ۲۰ ساعت

۳-۶- مقایسه توزیع اندازه ذرات در دو زمان ماند هیدرولیکی

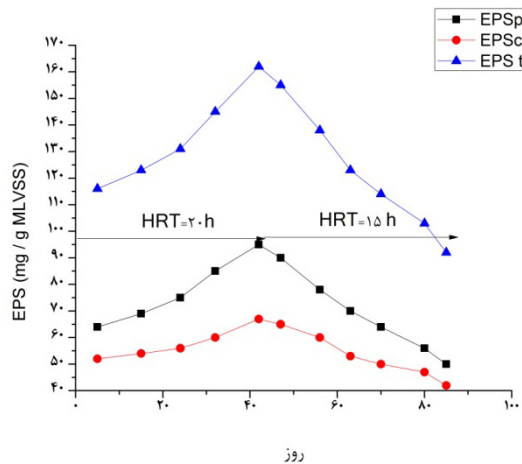
مطالعات متعددی بیان کرده‌اند گرفتگی غشا رابطه‌ی مستقیمی با اندازه ذرات فلاک‌های میکروبی دارد [۲۳] در حالت کلی با افزایش اندازه ذرات لجن، نفوذ ذرات به داخل حفره‌های غشا کاهش می‌یابد و همچنین انتقال ذرات از سطح غشا به فاز بالک بیشتر می‌گردد. فلاک‌های بزرگ‌تر به دلیل سرعت انتقال برگشتی بالا مشارکت کمتری در گرفتگی غشا دارند. توزیع اندازه ذرات لجن در دو HRT، ۲۰ و ۱۵ ساعت به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود متوسط اندازه ذرات زمان ماند هیدرولیکی ۲۰ ساعت (۶۵ μm) از زمان ماند هیدرولیکی ۱۵ ساعت (۳۰ μm) بیشتر است. مشخص شده است که ذرات کوچک‌تر از ۵۰ μm تأثیر چشمگیری در گرفتگی غشا دارد [۲۴]. همچنین گزارش شده است ذرات بیومس کمتر از ۵۰ μm به‌آسانی می‌تواند بر روی سطح غشا رسوب کنند و در نهایت قابلیت نفوذپذیری غشا را کاهش دهند [۲۵]. همان‌طور که بخش قبلی بیان شد به دلیل کاهش اندازه ذرات میزان گرفتگی در زمان ماند ۱۵ ساعت افزایش می‌یابد.

۳-۷- تغییرات SMP و EPS در زمان‌های ماند هیدرولیکی متفاوت

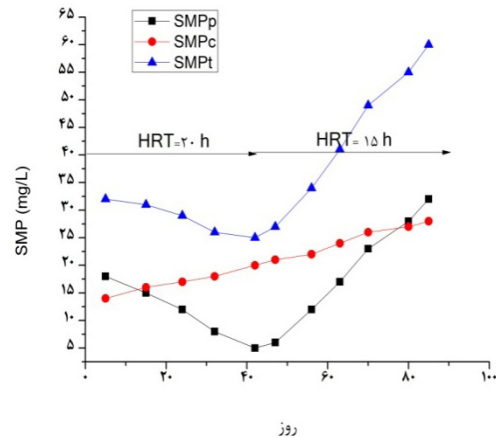
محصولات میکروبی شامل دودسته محصولات میکروبی محلول (SMP) و محصولات میکروبی چسبیده (که به آن‌ها پلیمرهای خارج سلولی (EPS) نیز گفته می‌شود) هستند. در این بخش به بررسی تغییرات این پارامتر پرداخته می‌شود.

میزان محصولات میکروبی کل و اجزای آن که در اینجا به دو بخش پروتئین و کربوهیدرات در نظر گرفته شده است در شکل ۸ نشان داده می‌شود. همان‌طور که مشخص است با کاهش زمان ماند در سیستم محصولات میکروبی کل و بخش پروتئین افزایش یافته است و بخش کربوهیدرات افزایش چندانی نداشته است. این تغییرات را می‌توان به این صورت توجیه نمود که با کاهش زمان ماند مورفولوژی لجن تغییر کرده است و اندازه ذرات لجن کاهش یافته است لذا محصولات میکروبی محلول در سیستم افزایش یافته است. این محصولات میکروبی عمدتاً از طریق مسدود نمودن منافذ، گرفتگی غشا را افزایش می‌دهند. لازم به ذکر است این محصولات نیز در تشکیل کیک مؤثر می‌باشند. تحقیقات قبلی نشان داده است که SMP تأثیر زیادی بر روی گرفتگی غشا دارند [۱۲] و حتی برخی از محققان عنوان کرده‌اند تأثیر SMP خیلی بیشتر از EPS ها می‌باشد [۲۶].

از طرف دیگر برخی مطالعات نشان داده است که پلیمرهای خارج سلولی نقش مهمی در گرفتگی غشا را دارند [۲۷]. حتی گزارش شده است که EPS به عنوان فاکتور اصلی در گرفتگی غشا می‌باشد و رابطه‌ی نزدیکی بین EPS و مقاومت ویژه کیک وجود دارد [۲۸]. آقای احمد^{۱۱} و همکاران نشان دادند که با افزایش EPS مقاومت کیک افزایش می‌یابد [۲۹] اما با این حال برخی از محققان نیز بیان کرده‌اند که عامل اصلی در گرفتگی غشا SMP است [۱]. در شکل ۹ تغییرات پلیمرهای خارج سلولی و اجزای آن یعنی کربوهیدرات و پروتئین در طول دوره عملیاتی آورده شده است. همان‌طور که مشخص است EPS کلی بعد از کاهش



شکل ۹: تغییرات غلظت EPS کل و اجزای آن بر حسب زمان (انحراف معیار برای داده‌ها: برای جز پروتئین: ۱۵-۱/۵ و برای جز کربوهیدرات: ۹/۵-۰/۸۵)



شکل ۸: تغییرات غلظت SMP کل و اجزای آن بر حسب زمان (انحراف معیار برای داده‌ها: برای جز پروتئین: ۷۵-۴/۵ و برای کربوهیدرات: ۱۰/۳-۰/۴)

۵- منابع

- [1] J.J. Qin, M.H. Oo, G. Tao, and K.A. Kekre (2007) "Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR", *Journal of Membrane Science*, 293, 161-166.
- [2] C.K. Lin, T.Y. Tsai, I.C. Liu, and M.C. Chen (2000) "Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using Ozonation and BAC advanced treatment system", *Water Research*, 35, 699-704.
- [3] W.H. Cheng, S.K. Hsu, M.S. Chou (2008) "Volatile organic compound emissions from wastewater treatment plants in Taiwan: legal regulations and costs of control", *J. Environmental Management*, 88, 1485-1494.
- [4] T.Y. Lin, U. Sree, S.H. Tseng, K.H. Chiu, C.H. Wu, J.G. Lo (2004) "Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan", *Atmospheric Environment*, 38, 4111-4122.
- [5] C. Visvanathan, R.B. Aim, K. Parameshwaran (2000) "Membrane separation bioreactors for wastewater treatment", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, 1-48.
- [6] T. London, S. Stephenson, B. Judd, K. Jefferson (2000) "Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment", IWA Publishing, 12, 22-31.
- [7] K. Yamamoto, M. Hissa, M.T. Mahmood, T. Matsuo, (1994) "Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in a activated sludge aeration tank", *Water Science and Technology*, 30, 21-27.
- [8] W. Yang, N. Cicek, J. Ilg (2006) "State of the art of membrane bioreactors", *Journal of Membrane Science*, 270, 201-211.
- [9] A. Massé, M. Spérandio, C. Cabassud (2006) "Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated

زمان ماند به ۱۵ ساعت کاهش یافته است و این در حالی است که در این دوره، بخش پروتئین (EPSp) و نیز بخش کربوهیدرات (EPSc) کاهش می‌یابد. یکی از دلایل کاهش توزیع اندازه ذرات و کاهش فلاک‌ها می‌تواند کاهش EPS کل باشد. اما لازم به ذکر است که مکانیسم اصلی تشکیل فلاک و لخته سازی هنوز به‌طور کامل مشخص نشده است.

۴- نتیجه‌گیری

عملکرد سیستم MBR برای جداسازی زیستی ترکیبات آلی فرار مانند استایرن و اتیل بنزن در دو زمان ماند هیدرولیکی ۲۰ و ۱۵ ساعت بررسی شد. نتایج نشان داد که بازدهی جداسازی و حذف بیولوژیکی استایرن و اتیل بنزن مطلوب بوده و اتیل بنزن نسبت به استایرن راحت‌تر حذف می‌شود. وجود اتیل بنزن در کنار استایرن می‌تواند اثر منفی بر حذف استایرن داشته باشد. همچنین مشخص شد اگرچه با کاهش زمان ماند هیدرولیک از ۲۰ به ۱۵ ساعت، میزان بار آلی کل و بار استایرن و اتیل بنزن افزایش یافت اما بازده حذف COD، استایرن و اتیل بنزن تفاوت قابل توجهی نداشت؛ زیرا کاهش زمان ماند با افزایش غلظت MLVSS تا حدی جبران شده است. با این حال با کاهش HRT، شدت گرفتگی غشا افزایش یافت. همچنین مشخص شد در زمان ماند کمتر مورفولوژی لجن تغییر کرده است و توزیع اندازه ذرات در لجن کاهش و در نتیجه میزان EPS کلی لجن کاهش می‌یابد. تغییرات SMP نیز نشان داد که با کاهش زمان ماند غلظت محصولات میکروبی محلول افزایش یافت.

- [20] C. C. Hsieh, (2000) "Removal mechanisms of VOCs in an activated sludge process", *Journal of Hazardous Materials*, 79, 173–187.
- [21] W.H. Cheng, S.K. Hsu, and M.S. Chou (2008) "Volatile organic compound emissions from wastewater treatment plants in Taiwan: legal regulations and costs of control", *J. Environ. Manage.* 88, 1485–1494.
- [22] J. S. Changa, C.Y. Changa, A.C. Chena, L. Erdeib, S. Vigneswaran (2006) "Long-term operation of submerged membrane bioreactor for the treatment of high strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) wastewater: effect of hydraulic retention time", *Desalination*, 191, 45–51.
- [23] J.S. Kim, C.H. Lee, I.S. Chang (2001) "Effect of pump shear on the performance of a cross-flow membrane bioreactor", *Water Research*, 35, 2137–2144.
- [24] R.B. Bai, H.F. Leow (2002) "Micro filtration of activated sludge wastewater - the effect of system operation parameters", *Separation and Purification Technology*, 29, 189–198.
- [25] F.G. Meng, H.M. Zhang, F.L. Yang, L.F. Liu (2007) "Characteristics of cake layer in submerged membrane bioreactor", *Environmental Science and Technology*, 41, 4065–4070.
- [25] Z. Geng, R. Hall (2007) "A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes", *Water Research*, 41, 4329–4338.
- [26] F. Meng, H. Zhang, F. Yang, X. Zhang (2006) "Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactor", *Separation and Purification Technology*, 51, 95–103
- [27] J. Cho, K.G. Song, H. Yun, K.H. Ahn, J.Y. Kim, and T.H. Chung (2005) "Quantitative analysis of biological effect on membrane fouling in submerged membrane bioreactor", *Water Science and Technology*, 51, 9–18.
- [28] Z. Ahmed, J. Cho, B.R. Lim, K.G. Song, K.H. Ahn (2007) "Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in membrane bioreactor", *Journal of Membrane Science*, 287, 211–218.
- [29] S. Resonberger, M. Kraum (2002) "Filterability of activated sludge in membrane bioreactor", *Desalination*, 146, 373–379.
- sludge process at high solids retention time", *Water Research*, 40, 2405–2415.
- [10] F. Meng, F. Yang (2007) "Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor", *Journal of Membrane Science*, 305, 48–56.
- [11] H.Y. Ng, S.W. Hermanowicz (2005) "Membrane bioreactor operation at short solids retention times: performance and biomass characteristics", *Water Research*, 39, 981–992.
- [12] N. Fallah, B. Bonakdarpour, B. Nasernejad, M.R. Alavi Moghadam (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, 718–724.
- [13] L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton (1998) "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th edition, APHA Publication, Washington.
- [14] F. Jorand, P. Guicherd, V. Urbain, J. Manem, J. Block (1994) "Hydrophobicity of activated sludge flocs and laboratory-grown bacteria", *Water Science and Technology*, 30, 211–218.
- [15] I.S. Chang, C.H. Lee, K.H. Ahn (1999) "Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system: the effect of floc structure on membrane fouling", *Separation and Science Technology*, 34, 1743–1758.
- [16] X.Q. Zhang, P.L. Bishop, B.K. Kinkle (1999) "Comparison of extraction methods for quantifying extracellular polymers in biofilms", *Water Science and Technology* 39, 211–218.
- [17] M. Dubois, K.A. Gilles, K. Hamilton, P.A. Rebers (1956) "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Analytical Chemistry*, 28, 350–357.
- [18] W.W. Eckenfelder, (1926) "Industrial water pollution control", 2nd ed., New York: McGraw-Hill, 400 p.
- [19] Eom, I. Y., (2011) "Estimation of partition coefficients of benzene, toluene, ethylbenzene, and p-xylene by consecutive extraction with solid phase micro extraction", *Bull. Korean Chem. Soc*, 32, 1463- 1464.

Study of membrane bioreactor system in biological separation of volatile organic components from petrochemical wastewater

Hossein Hazrati ¹, Jalal Shyaegan ^{1,*}

1. Department of Petroleum and Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

In this study, separation of styrene and ethyl benzene from petrochemical wastewater using membrane bioreactor was investigated. The results showed that the removal efficiency of chemical oxygen demand (COD), styrene and ethyl benzene in the hydraulic retention time (HRT) of 20 hours were 98, 99 and 99% ,respectively. With reducing HRT to 15 hours, COD removal efficiency did not change and styrene and ethyl benzene removal efficiency through stripping decreased about 0.4%. On the other hand, it was indicated that existing ethylbenzene could have a negative effect on styrene removal. Also, results show that due to decreasing sludge particle size and increasing soluble microbial product (SMP), transmembrane pressure (TMP) changes rate increased at 15 hour compared to 20 hours. Further, changes of EPS for mixed liquor showed that EPS concentration decreased with decreasing HRT.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received in: Nov. 26, 2014

Revised from: March 3, 2015

Accepted: May 25, 2015

Key words:

Membrane bioreactor

Volatile organic component

Biological separation,

Hydraulic retention time

* Corresponding author:

Shayegan@sharif.edu
