

بهینه‌سازی فعالیت میکروارگانیسم‌ها در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های نفتی پالایشگاه تهران

پروین ناهید*

اخترالملوک کاظمی**

(دریافت ۸۲/۹/۱۰ پذیرش ۸۳/۲/۲۰)

چکیده

پساب پالایشگاه‌های نفت، در زمره مهم‌ترین پساب‌های آلاینده محیط زیست می‌باشند. برای تصفیه این گونه پساب‌ها، اغلب از سیستم‌های بیولوژیکی هوازی مثل لجن فعال استفاده می‌شود. درصد حذف مواد آلاینده در این سیستم‌ها، بستگی به میزان فعالیت میکروارگانیسم‌های موجود دارد. برخی از مواد مثل متانول، گلوکز و غیره باعث تسریع و بهبود این فعالیت می‌شوند و بعضی دیگر حالت بازدارنده دارند، مثل تولوئن، فورفورال و فنل. در این پروژه دو ماده گلیسرین و مالتوز به عنوان سرعت دهنده تصفیه و فنل به عنوان بازدارنده، روی فاضلاب پالایشگاه نفت تهران در مقیاس آزمایشگاهی، مورد بررسی قرار گرفت. مبنای سنجش، آزمایش COD و کدورت سنجی بود. نتایج حاصل نشانگر این است که با افزودن گلیسرین به سیستم، درصد حذف COD به شدت افزایش می‌یابد. به طوری که در اثر افزایش غلظت گلیسرین از صفر به ۲۰۰ ppm، راندمان حذف COD از ۵۷٪ به ۷۹٪ می‌رسد. کدورت فاضلاب خروجی نیز از غلظت ۴۰۰-۰ ppm، از ۰/۰۷۵ NTU به ۰/۰۳۲ NTU می‌رسد که نشانگر ۵۰٪ حذف مواد جامد معلق می‌باشد. سمیت فنل با افزایش غلظت آن تا ۱۰۰ ppm در زمان‌های ماند کوتاه حدود ۶/۵ ساعت تأثیر زیادی روی عملکرد میکروب‌ها ندارد و درصد حذف COD از ۴۰٪ به ۵۹٪ می‌رسد. ولی از این غلظت بیشتر خاصیت سمی آن آشکار می‌شود. در مورد مالتوز نیز نتایج مشابه با گلیسرین مشاهده شد. واژه‌های کلیدی: فاضلاب‌های نفتی، تصفیه بیولوژیکی، لجن فعال، حذف COD، حذف مواد جامد معلق.

Bioactivity Improvement in Activated Sludge Treatment of Petroleum Refinery Wastewater

Nahid, P. and Kazemi, A.

Biochemical and Bioenvironmental Research Center (BBRC), Sharif University of
Technology

Abstract

Petroleum refineries generate large amounts of wastewater with high concentrations of hazardous contaminants. The conventional treatment method is a biological treatment process preferably the activated sludge system. In this system some organic compounds can be toxic or inhibitory to some organisms above certain critical concentrations and cause the growth rates to decline, such as Toluene and Phenol. There are also accelerating materials to improve the biological treatment efficiencies, such as Methanol, Glucose etc. In the present work the effects of Phenol, Glycerine and Maltose on the performance of the process were investigated. The Phenol concentrations up to 100ppm did not show any inhibitory effects on the COD percent removal; however higher concentrations reduced the process treatment rate. Glycerine concentration, between 0-200 ppm caused increase in COD removal from 57% to 79%. Maltose gave similar results to Glycerine which has been fully discussed.

* مربی، مرکز تحقیقات مهندسی بیوشیمی و محیط زیست، دانشگاه صنعتی شریف
** استادیار، مرکز تحقیقات مهندسی بیوشیمی و محیط زیست، دانشگاه صنعتی شریف

متخلخل و با سوبستراهای مختلف انجام شده است، درصد حذف MTBE، ۹۹/۹٪ گزارش شده است [۸].

برای حذف میکروبی ترکیبات هیدروکربنی منوآروماتیک از قبیل فنل، بنزن و تولوئن از پساب‌ها، دو مقاله حائز اهمیت است. در اولی برای تصفیه فنل از راکتور RBC در سایز آزمایشگاهی استفاده شده و در شرایط اپتیمم درصد حذف فنل ۹۹/۹٪ به دست آمده است. اثر حرارت نیز در حذف فنل مهم بوده و حرارت بی‌پیتیمم^۲ گزارش شده است [۹]. در مقاله دوم تجزیه میکروبی مخلوط بنزن، تولوئن و فنل در غلظت‌های بالا با استفاده از سوبستراهای مختلف و باکتری پزودوموناس پوتیدا^۲ انجام شده و نتایج حاکی از تجزیه کامل مخلوط به وسیله این باکتری بوده است. در این مقاله شرایط عمل از قبیل زمان تجزیه بیولوژیکی، مخلوط‌ها و غلظت‌های مختلف نیز بررسی شده است [۱۰].

اصولاً هر عاملی که حالت سمی برای میکروارگانیسم‌ها داشته یا به هر دلیلی عملکرد آنها را دچار توقف نماید، عامل بازدارنده نام دارد. مسمومیت باکتری‌ها ممکن است به دلیل یکی از عوامل زیر باشد :

- وجود مواد آلی نظیر فنل، فورفورال، هیدروکربن‌ها، H₂S و مواد آروماتیک.

- حضور ترکیبات فلزات سنگین مثل Cr³⁺، Ni²⁺ یا Pb²⁺

- غلظت خیلی زیاد مواد معدنی محلول. بعضی از مواد نیز خاصیت تسریع کنندگی^۳ روی عملکرد لجن فعال دارند و بازدهی آن را بالا می‌برند، در نتیجه سرعت تصفیه فاضلاب افزایش یافته و زمان ماند فاضلاب در حوضچه هوادهی کاهش می‌یابد [۱۱].

تأثیر این عوامل هنوز به صورت جامع مورد تحقیق قرار نگرفته است، فقط در بعضی کتاب‌ها به سمیت

فاضلاب پالایشگاه نفت دارای مقدار زیادی روغن و چربی به صورت ذرات معلق، هیدروکربن‌های سبک و سنگین، فنل و مواد آلی حل شده دیگر است که اگر بدون تصفیه، به محیط تخلیه شود خطر آلودگی محیط زیست را در پی خواهد داشت [۱ و ۲]. معمولاً برای تصفیه این فاضلاب‌ها ابتدا از یک بخش جداکننده روغن و چربی، و به دنبال آن یک فرایند تصفیه بیولوژیکی برای حذف کامل مواد آلی باقی‌مانده استفاده می‌کنند [۳]. این فرایند شامل دو بخش است: - مخزن هوادهی، که در آن فاضلاب ورودی با هوا و توده‌ای از میکروارگانیسم‌های هوازی برای مدتی که می‌تواند از ۴ تا بیش از ۲۴ ساعت متغیر باشد، در تماس قرار می‌گیرد؛ عمل هوادهی برای تأمین اکسیژن کافی مورد نیاز فعالیت توده میکروبی (لجن فعال) توسط هم‌زدن دائم انجام می‌گیرد؛ و - مخزن ته‌نشینی که مایع و ذرات جامد لجن فعال را از هم جدا می‌کند [۴، ۵ و ۶].

در سال‌های اخیر پژوهش روی روش‌های مختلف تصفیه بیولوژیکی از جمله تجزیه بیولوژیکی پساب‌های پالایشگاه نفت در یک پایلوت از نوع کانتکتور بیولوژیکی چرخنده^۱ (RBC)، ادامه داشته است. در این تحقیق کف پلی‌اورتان به عنوان یک واسطه نگهدارنده توده میکروبی در دو طرف دیسک‌های RBC چسبیده و راندمان حذف مواد آلی، آمونیاک، نیتروژن، فنل، روغن و چربی و جامدات معلق در شرایط مختلف بار آلودگی و سرعت بررسی شده است. نتایج نشان داده که راندمان حذف COD کل (TCOD)، روغن و چربی به ترتیب ۹۹٪ و ۸۵٪ بوده است [۷]. در پژوهشی دیگر، تجزیه بیولوژیکی متیل ترشیری بوتیل اتر MTBE (یکی از فراوان‌ترین هیدروکربن‌های آلاینده محیط زیست)، در یک راکتور با ظرف پلی‌اتیلنی

² *Pseudomonas Putida*

³ Accelerative

¹ Rotating Biological Contactor

تعدادی از مواد آلی برای بعضی ارگانیس‌ها در غلظت‌های بحرانی و توقف رشد آنها اشاره شده است [۱۲]. در پژوهش دیگری، اثر فنل روی رشد توده زیستی در تصفیه بیولوژیکی پساب پالایشگاه نفت، مطالعه شد. نتایج نشانگر این بود که سرعت فرایند به علت خواص بازدارنده فنل بسیار کم می‌شود و میزان جامدات معلق فرار در مایع^۱ (MLVSS) در غلظت‌های بیش از ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نمی‌تواند برقرار باشد و تخلیه ناگهانی فاضلاب غلیظ فنلی به سیستم، ابتدا بیولوژیکی را متوقف می‌سازد [۱۳]. در مورد اثر فنل، گلیسرین و مالتوز بر تصفیه بیولوژیکی فاضلاب نفتی پالایشگاه تهران قبلاً تحقیقی انجام نشده است.

مواد و روش‌ها

ابتدا برای مطالعه اثر عامل بازدارنده فنل، آزمایش‌ها به ترتیب زیر صورت گرفت. در شش ارلن، هر کدام ۱۰۰ میلی‌لیتر از لجن فعال گرفته شده از تصفیه‌خانه پالایشگاه تهران و ۱۵۰ میلی‌لیتر فاضلاب ورودی به سیستم بیولوژیکی همان تصفیه‌خانه ریخته شد. به ارلن‌ها به ترتیب مقادیر ۰، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ پی پی ام فنل اضافه گردید. عمل هوادهی توسط همزدن در شیکر با ۲۷۰ دور در دقیقه به مدت ۶/۵ ساعت انجام شد، دمای آزمایشگاه حدود ۱۸-۲۰ °C بود. سپس فاضلاب به مدت ۱۹ ساعت در حال سکون باقی ماند و پس از ته‌نشینی میزان COD و کدورت طبق روش‌های استاندارد تعیین گردید [۱۴].

مقدار COD فاضلاب همراه با غلظت مشخص فنل، قبل و بعد از تصفیه اندازه‌گیری و با هم مورد مقایسه قرار گرفت. در قسمت دوم اثر گلیسرین به عنوان یک ماده تسریع کننده مورد آزمایش قرار گرفت. در شش

ارلن هر کدام

۱۰۰ میلی‌لیتر از لجن فعال و ۱۵۰ میلی‌لیتر فاضلاب ورودی به سیستم هوازی بیولوژیکی ریخته شد و به هر ارلن مقدار مشخصی بین ۰-۴۰۰ ppm گلیسرین اضافه شد. عمل هوادهی و همزدن توسط شیکر در مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای ۱۸-۲۰ °C انجام گردید. سپس عمل ته‌نشینی به مدت ۲ ساعت صورت گرفت و مقادیر COD بعد از تصفیه و کدورت‌ها اندازه‌گیری شد. COD فاضلاب اولیه همراه مقادیر متفاوت گلیسرین نیز قبلاً اندازه‌گیری شده بود، بنابراین اعداد به دست آمده در مورد COD قبل از تصفیه با COD بعد از تصفیه مربوط به غلظت مشخص گلیسرین، با هم مورد ارزیابی قرار گرفتند.

در سری سوم آزمایش‌ها، اثر یک عامل تسریع کننده یعنی مالتوز، روی عملکرد سیستم لجن فعال ارزیابی شد. آزمایش مطابق روش انجام شده برای گلیسرین و فنل انجام شد. غلظت‌های متفاوت از مالتوز بین ۰-۴۰۰ ppm به کار رفت. شرایط این آزمایش‌ها به این ترتیب بود: دما بین ۱۸-۲۰ °C، زمان هوادهی ۴۸ ساعت، دور شیکر ۲۲۵ دور و زمان ته‌نشینی ۲ ساعت.

در انتها مقادیر COD و کدورت بعد از تصفیه اندازه‌گیری شد و با مقادیر COD فاضلاب اولیه همراه با غلظت مشخص مالتوز مقایسه گردید.

نتایج و بحث

شکل ۱، نشانگر تغییرات COD فاضلاب قبل (منحنی بالایی) و بعد از انجام عمل تصفیه (منحنی پائینی) در مقابل غلظت فنل می‌باشد. هم‌چنین میزان تغییرات کدورت فاضلاب تصفیه شده نسبت به غلظت فنل فاضلاب اولیه، در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۳، COD فاضلاب اولیه همراه مقادیر متفاوت گلیسرین نسبت به غلظت گلیسرین و در شکل ۴،

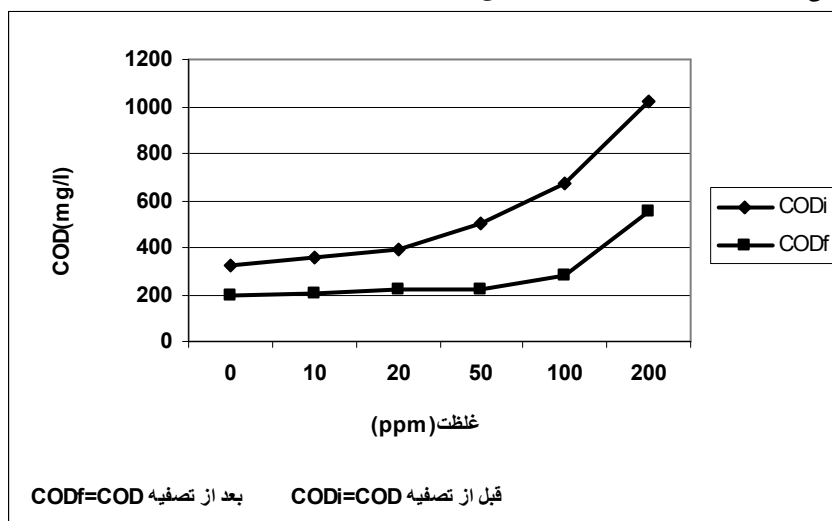
¹ Mixed Liquor Volatile Suspended Solids

افزایش COD اولیه، درصد حذف توسط میکروارگانیسم‌ها بالا می‌رود؛ اما در غلظت‌های بالاتر به دلیل تأثیر سمیت فنل روی فعالیت توده میکروبی، درصد حذف COD کاهش می‌یابد. این نتایج نشانگر این است که فاضلاب‌های آلوده به فنل تا غلظت ۱۰۰ppm در زمان‌های کوتاه ماند، تغییر زیادی روی روند تصفیه بیولوژیکی ایجاد نمی‌کند؛ ولی از این غلظت بیشتر درصد حذف COD کم می‌شود.

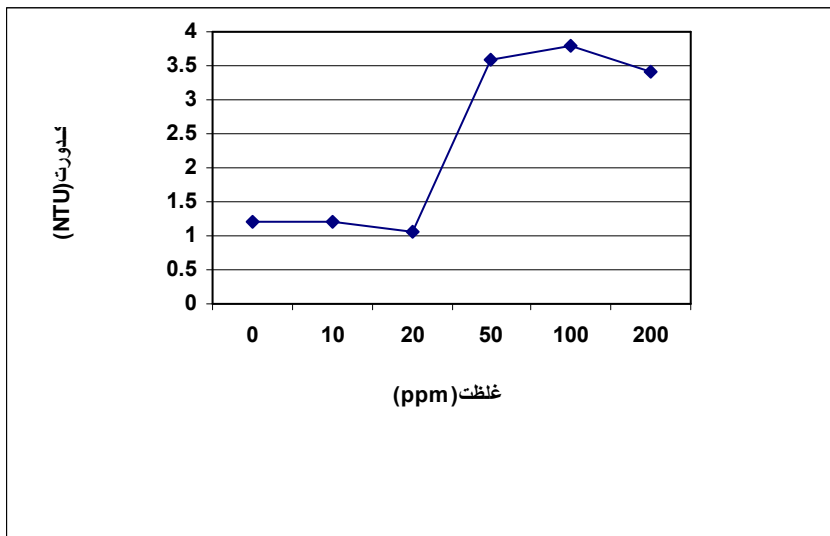
در شکل ۲ می‌بینیم که با افزایش غلظت فنل از ۲۰ppm، کدورت فاضلاب تصفیه شده به شدت افزایش

کدورت فاضلاب تصفیه شده نسبت به غلظت گلیسرین رسم شده است. شکل ۵، نشانگر تغییرات COD فاضلاب اولیه و مالتوز اضافه شده به آن و COD فاضلاب تصفیه شده نسبت به غلظت مالتوز می‌باشد. شکل ۶، مقادیر کدورت فاضلاب تصفیه شده خروجی از سیستم نسبت به غلظت مالتوز را نشان می‌دهد.

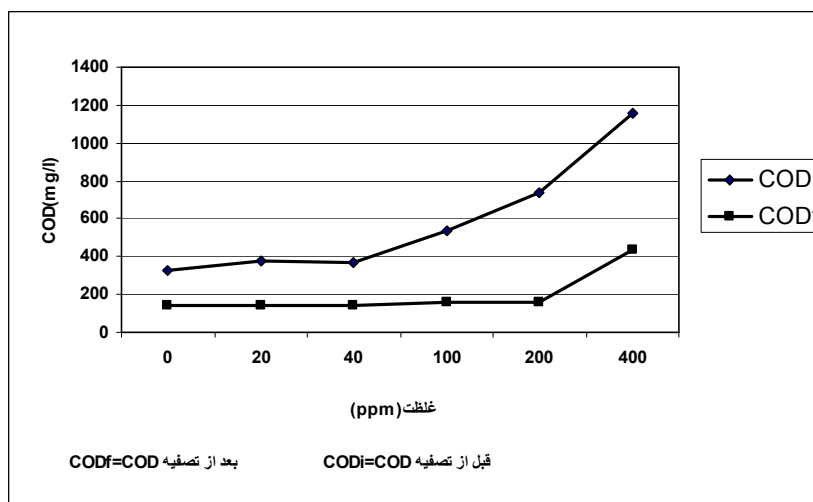
چنانچه در شکل ۱ دیده می‌شود، با افزایش غلظت فنل از ۰-۱۰۰ppm مقدار حذف COD افزایش می‌یابد. این افزایش از ۴۰٪ به ۵۹٪ است، ولی از این غلظت به بعد میزان حذف COD کاهش می‌یابد؛ به طوری که در ۲۰۰ppm به ۴۶٪ می‌رسد. این مطلب نشان می‌دهد که با افزایش غلظت فنل تا ۱۰۰ppm یا به عبارتی



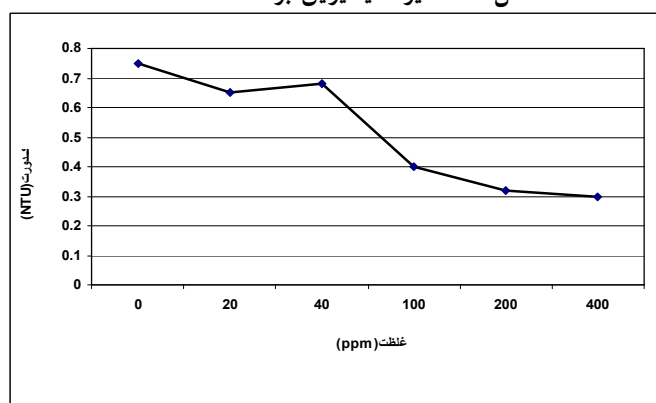
شکل ۱- تأثیر فنل بر حذف COD



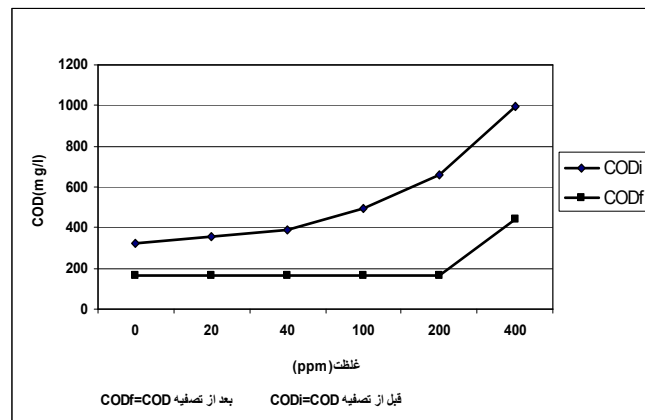
شکل ۲- میزان کدورت بر حسب غلظت فنل



شکل ۳- تأثیر گلیسرین بر حذف COD



شکل ۴- میزان کدورت بر حسب غلظت گلیسرین



شکل ۵- تأثیر مالتوز بر حذف COD

کدورت آب لوله‌کشی (آب چاه) $0/6$ NTU و کدورت آب مقطر $0/2$ NTU به دست آمد که نشان می‌دهد ذرات معلق در فاضلاب تصفیه شده خیلی کمتر از ذرات معلق آب چاه (تقریباً نصف) می‌باشد، بنابراین اضافه کردن گلیسرین به فاضلاب باعث حذف مواد جامد معلق گردیده است.

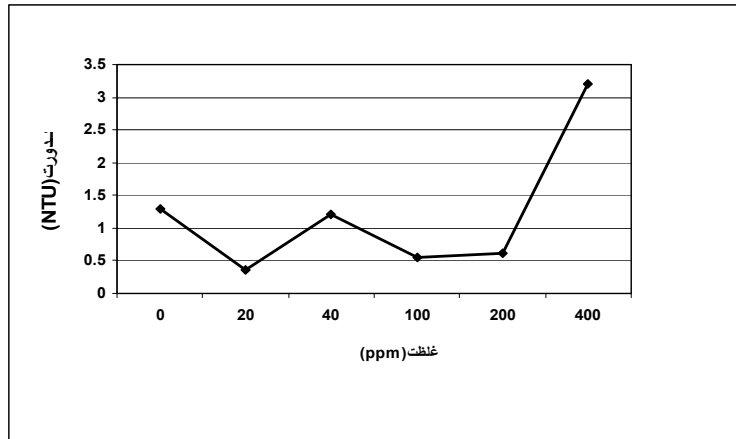
در قسمت سوم مطابق شکل ۵، با افزایش غلظت مالتوز درصد حذف COD تا غلظت 200 ppm پیوسته افزایش می‌یابد. با وجودی که به دلیل افزوده شدن مالتوز به فاضلاب اولیه، COD فاضلاب بالا می‌رود، لیکن COD فاضلاب تصفیه شده تا غلظت 200 ppm یک مقدار ثابت است و درصد حذف COD از $48/7\%$ به 74% در 200 ppm افزایش می‌یابد که این مطلب توجیه لازم برای بررسی‌های بعدی در مورد اثرات مثبت مالتوز بر روی دیگر پارامترها را فراهم می‌آورد.

چنانکه در شکل ۶، دیده می‌شود بیشترین کاهش کدورت در غلظت 200 ppm اتفاق می‌افتد، اما به طور کلی تا غلظت 200 ppm کدورت نسبت به مقدار کدورت در غلظت صفر کاهش چشمگیری دارد. بنابراین می‌توان با توجه به درصد حذف COD در غلظت‌های متفاوت، حدود $100-0$ ppm و به ویژه 200 ppm را غلظت بهینه برای اضافه کردن مالتوز به فاضلاب اولیه دانست.

می‌یابد. علت این امر این است که افزایش غلظت فنل باعث جلوگیری از عمل انعقاد و لخته‌سازی ذرات معلق و میکروارگانیسم‌ها شده است و ذرات معلق همراه با فاضلاب تصفیه شده خارج می‌شوند و کدورت را افزایش می‌دهند [۱۳]. اثر افزایش کدورت از غلظت 50 ppm به بالا تقریباً ثابت می‌ماند.

در قسمت دوم شکل ۳، دیده می‌شود که با افزایش غلظت $100-200$ ppm گلیسرین، COD فاضلاب تصفیه شده حدود 12% افزایش می‌یابد، اما درصد حذف COD نیز به شدت افزایش دارد، به طوری که درصد حذف COD از 57% در غلظت صفر به 79% در غلظت 200 ppm می‌رسد که نشانگر افزایش راندمان حذف COD با افزایش مقدار بار آلودگی است. به عبارت دیگر افزایش COD فاضلاب تصفیه شده بین $0-200$ ppm بسیار کم است (حدود 12%)؛ به همین علت می‌توان مزیت نسبی را در این محدوده از غلظت به دست آورد.

با توجه به شکل ۴، مشاهده می‌شود که کدورت فاضلاب خروجی از غلظت $0-400$ ppm گلیسرین پیوسته در حال کاهش است، به طوری که در غلظت 200 ppm به حدود $0/32$ NTU می‌رسد که در مقایسه با غلظت صفر که دارای $0/75$ NTU می‌باشد حدود 50% کاهش نشان می‌دهد. جالب آن که در همین زمان



شکل ۶- میزان کدورت بر حسب غلظت مالتوز

- 1- Kiely, G., (1998). "*Environmental Engineering*", Irwing. McGraw-Hill.
- 2- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., (2003). "*Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*", Metcalf and Eddy Inc. and McGraw Hill, Inc.
- 3- Alkhatib, E.A., Thiem, L.T., (1988). "*In Situ Adaptation of Activated Sludge by Shock Loading to Enhance Treatment of High Ammonia Content Petrochemical Wastewater*", Wat. Sci. Tech., Vol. 20, No.10, pp. 31-44.
- 4- Kageyama, M., Tomita, K., (1988). "*Activated Sludge Treatment of Wastewater from a nylon 6 Manufacturing Plant*", Wat. Sci. Tech., Vol. 20, No. 10, pp: 49-55.
- 5- Chin, K.K., (1994). "*Evaluation of Treatment Efficiency of Processes for Petroleum Refinery Wastewater*", Wat. Sci. Tech., Vol. 29, No. 8, pp. 47-50.
- 6- Manahan, S.E., (1994). "*Environment Chemistry*", 6th. Ed., Lewis Publisher, USA.
- 7- Tyagi, R.D., Tran, F.T., etc. (1993). "*A Pilot Study of Biodegradation of Petroleum Refinery Wastewater in a Polyurethane-Attached RBC*", Process Biochemistry, 28, 75-82.
- 8- Pruden, A., Suidan, M. T., etc. (2001). "*Biodegradation of Methyl tert-butyl Ether under Various Substrate Conditions*", Environ. Sci. Technol., 35, 4235-4241.
- 9- Alemzadeh, I., Vossoughi, F., Houshmandi, M., (2002). "*Phenol Biodegradation by Rotating Biological Contactor*", Biochemical Engineering J., 11, 19-23.
- 10- Abu Hamed, T., Bayraktar, E., etc. (2003). "*Substrate Interactions during the Biodegradation of Benzene, Toluene and phenol Mixtures*", Process Biochemistry, 39, 27-35.
- 11- Zhukov, D.D., Karelin, Y.A. (1975). "*Acceleration of Biochemical Treatment of Wastewater in Petroleum Refineries*", International Chemical Engineering, J. Vol. 15, No. 2.
- 12- Stephenson, R.L., Blachburn Jr., J.B., (1997). "*The Industrial Wastewater Systems Handbook*", Lewis Publisher, USA.
- 13- Galil, N., Rebhun. M., Brayer, Y., (1988). "*Disturbances and Inhibition in Biological Treatment of Wastewater from an Integrated Refinery*", Wat. Sci. Tech., Vol. 20, No. 10, pp. 21-29.
- 14- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., Eaton. A. D., (1992). "*Standard Methods for the Examination of water and Wastewater*" , 16th. Ed., American Public Health Association, Washington D.C.