Archive of SID

بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب‌های صنعتی حاوی نیتروژن بالا به روش SBR در مقیاس پایلوت

پرویز منجمی* حسن کاظمی**

(دریافت ۸۳/۲/٦ پذیرش ۸٤/۱/۱۷)

چکیده

این تحقیق به منظور بررسی تصفیه‌پذیری پساب‌های حاوی نیتروژن بالا به روش بیولوژیک، و مطالعه موردی بر روی واحد نیترات آمونیم مجتمع پتروشیمی شیراز، با بهره‌گیری از راکتور ناپیوسته متوالی (SBR) انجام گردید. تحقیق شامل دو دوره شش ماهه و چهارماهه بود. در یک دوره شش ماهه، از تصفیه‌پذیری پساب‌های پتروشیمی که به روش بیولوژیکی انجام می‌شد، اطلاعات لازم جمع‌آوری شد و برای تعیین کیفیت پساب مورد نظر آزمایش‌های لازم انجام گرفت. در دوره چهار ماهه در مقیاس پایلوت مطالعات آزمایشگاهی انجام شد براساس مطالعات تصفیه‌پذیری در مقیاس پایلوت، و با به کارگیری ۴ واحد راکتور طی آزمایش‌های انجام شده، مشخص شد که پساب مورد نظر دارای نیتروژن بسیار بالا به شکل آمونیاک و نیترات آمونیم و فاقد هرگونه مواد مغذی و معدنی دیگر است. این مطالعات با بکارگیری ۴ واحد راکتور از جنس پلکسی گلاس با گنجایش مفید ۴ لیتر و با بارگذاری‌های مختلف، در آزمایشگاه محیط زیست دانشکده مهندسی دانشگاه شیراز انجام شد. با توجه به pH بالای پساب (حدود ۱۱)، در ابتدای کار، خنثی‌سازی فاضلاب با اسید فسفریک انجام گرفت. برای تأمین منبع کربن و فسفر به ترتیب از متانول (CH_3OH) و دی پتاسیم هیدروژن فسفات (K_2HPO_4) استفاده شد. مواد معدنی افزوده شده به پساب نیز شامل $Cacl_2$, NaCl, $MgSO_4$, $FeSO_4$ بود. مرحله سازگارسازی و رشد باکتری‌ها حدود ۴۰ روز به طول انجامید. در آزمایش‌های پیلوتی، ابتدا نسبت بهینه لجن به پساب به دست آمد و سپس با اعمال این نسبت در راکتورها، زمان‌های مختلف جهت فاز هوازی و بی‌هوازی مورد آزمایش قرار گرفت و زمان مناسب در سیستم مشخص شد. سپس چرخه بهینه به دست آمده، تا شش مرتبه به طور متوالی بر سیستم اعمال شد و راندمان سیستم در حذف نیتروژن در هر مرحله از اعمال چرخه به دست آمد. نتایج به دست آمده از این تحقیق، نشان داد که پساب واحد نیترات آمونیم مجتمع پتروشیمی شیراز از نظر بیولوژیکی قابل تصفیه است و با استفاده از سیستم SBR ، آمونیاک و نیترات آمونیم این پساب با راندمان حذفی حدود ۹۷ درصد به کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد.

واژه‌های کلیدی : *نیتروژن، نیترات، نیترات آمونیم، سیستم SBR، نیتریفیکاسیون- دنیتریفیکاسیون.*

* استادیار دانشکده مهندسی، بخش مهندسی عمران، دانشگاه شیراز
** کارشناس ارشد دانشکده مهندسی، بخش مهندسی عمران، دانشگاه شیراز

Treatability of Petrochemical Waste Using a Pilot Scale SBR System

*Parviz Monajemi *, Hassan Kazemi×*

Abstract

This study was carried out to investigate treatability of the effluent from Ammonium Nitrate Unit at Shiraz petrochemical complex via a sequencing batch reactor (SBR) system. The study included six months of data collection on petrochemical wastes treatability and characterization of the effluent from Ammonium Nitrate unit and four months of pilot scale lab experiments. Qualitative experiments showed that the effluent contained high Ammonia and Ammonium Nitrate but no essential nutrients or minerals. Pilot scale laboratory modeling with four 4-liter reactors containing different loading schemes was used. In the preliminary phase, the high pH value of the effluent (about 11) was reduced to normal using H_3PO_4. To supply the nutrient, CH_3OH and K_2HPO_4 were used as C and P sources, and mineral materials such as NaCl, $MgSo_4$ and $CaCl_2$ were added. The acclimation process took about 40 days. In the pilot scale treatability experiments, the optimum sludge to waste ratio was calculated, and using this ratio, various retention times for aerobic and anaerobic phases were tested to determine the optimum retention time for these phases. The results show that the Ammonium Nitrate unit effluent at Shiraz Petrochemical Complex is biologically treatable. The application of SBR system fits well with an efficiency of 97% in Ammonia and Ammonium nitrate removal. The Ammonia and Ammonium Nitrate concentrations are found to less than 100mg/l.

Key words : *Nitrogen, Nitrate, Ammonium Nitrate, SBR, Nitrification-denitrification.*

*Assistant Professor, and Former, Grad. Student of Civil Engineering, respectively, Shiraz University

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

دو فرآیند اصلی جداسازی نیتروژن، جذب و نیتریفیکاسیون- دنیتریفیکاسیون می‌باشد. فرآیند نیتریفیکاسیون- دنیتریفیکاسیون در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول ازت آلی و آمونیاک موجود در محیط، ابتدا به نیتریت و نهایتاً به نیترات تبدیل می‌شود؛ اما نیتروژن فقط تغییر شکل داده و حذف نمی‌شود. در مرحله دوم نیترات در نهایت به ازت تبدیل می‌شود تا حذف گردد. نیتریفیکاسیون توسط دو گونه باکتری نیتروزوموناس و نیتروباکتر انجام می‌گیرد. واکنش‌های این دو باکتری به صورت زیر است.

(۱)

$$55NH_4 + 76O_2 + 109HCO_3^- \rightarrow C_5H_7O_2N + 54NO_2^- + 57H_2O + 104H_2CO$$

(۲)

$$400NO_2^- + NH_4^+ + 4H_2CO_3 + HCO_3^- + 195O_2 \rightarrow C_5H_7O_2N + 3H_2O + 400NO_3^-$$

واکنش ۱ توسط نیتروزوموناس و واکنش ۲ توسط نیتروباکتر انجام می‌گیرد.

فرآیند نیتریفیکاسیون در pH بین ۷/۵ تا ۸/۵ انجام می‌گیرد. غلظت‌های بالاتر از ۱mg/l اکسیژن، برای نیتریفیکاسیون ضروری است. اگر DO به کمتر از این برسد، نیتریفیکاسیون کند یا متوقف می‌شود [۱].

فرآیند نیتریفیکاسیون در حالت راهبری هوازی اتفاق می‌افتد، در حالی که دنیتریفیکاسیون در یک وضعیت آنوکسیک (فقر اکسیژن) به وقوع می‌پیوندد. حالت آنوکسیک زمانی که غلظت DO به زیر ۰/۵mg/l برسد، اتفاق می‌افتد. چون در این شرایط، میکروارگانیسم‌های هوازی، اکسیژن کافی در اختیار ندارند و ترجیح می‌دهند از نیترات به عنوان الکترون گیرنده استفاده کنند، باکتری‌هایی که قادر به انجام دنیتریفیکاسیون هستند، عبارت‌اند از : آکروموباکتر، آئروباکتر، آلکالی ژنس، باسیلوس، فلاوباکتریوم، پسوودوموناس، لاکتوباسیلوس، میکروکوکوس، پروتئوس و اسپلرویلوم که از میان این گونه‌ها اکثر آن‌ها در سیستم SBR[1] یافت می‌شود. دنیتریفیکاسیون به صورت واکنش زیر انجام می‌گیرد.

(۳)

$$NO3 \rightarrow NO2 \rightarrow NO \rightarrow N2O \rightarrow N2$$

سه ترکیب آخر گازی بوده و می‌توان آن‌ها را وارد هوا کرد.

در راکتور SBR ، می‌توان پدیده‌های نیتریفیکاسیون و دنیتریفکاسیون را انجام داد. روش راکتور ناپیوسته با عملیات متوالی (SBR) ، یکی از روش‌های تصفیه بیولوژیکی فاضلاب و نیز یکی از سیستم‌های اصلاح شده لجن فعال است. فرآیند اولیه SBR ، در اوایل سال ۱۹۷۰ در آمریکا توسط ایروین[2] برای اولین بار به کار گرفته شد. اما در سایر کشورها تا سال ۱۹۸۰ توجه کافی به آن نشد. در چین، اولین فرآیند SBR در سال ۱۹۸۵ برای تصفیه فاضلاب خانگی و فاضلاب صنایع گوشت به کار برده شد [۲].

یک سیستم SBR ، ممکن است به صورت یک تانک منفرد و یا چند تانک به صورت موازی، به کاربرده شود. در شکل ۱ یک راکتور SBR با مراحل مختلف در آن، نشان داده شده است. که این مراحل عبارت‌اند از :

۱- پر کردن؛ ۲- واکنش؛ ۳- ته‌نشینی؛ ۴- تخلیه؛ ۵- سکون.

مراحل مختلف یک سیستم SBR عبارت‌اند از : مرحله پر کردن که مرحله دریافت فاضلاب خام است؛ مرحله واکنش که در آن واکنش‌های بیولوژیک انجام می‌گیرد، و می‌تواند شامل دو فاز هوازی و غیر هوازی گردد؛ مرحله ته‌نشینی که مرحله جدا شدن میکروارگانیسم‌ها و توده بیولوژیک از فاضلاب ته‌نشین شده است؛ مرحله تخلیه که مرحله خروج پساب تصفیه شده بوده؛ و مرحله سکون یا استراحت که مرحله بعد از تخلیه پساب و قبل از پرکردن مجدد می‌باشد [۳].

در این سیستم، عمل نیتریفیکاسیون در طول پرکردن با هوادهی و مرحله واکنش اتفاق می‌افتد. با فراهم آوردن شرایط آنوکسیک توسط قطع هوازی و مخلوط کردن، می‌توان عمل دنیتریفیکاسیون را انجام داد. این عمل در فاز پرکردن، با حالت پر کردن-

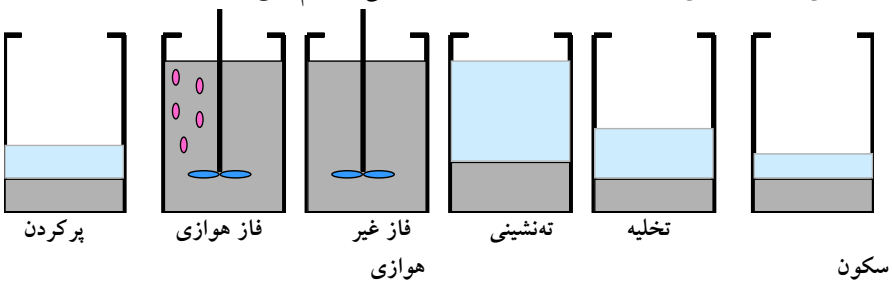
[1] Sequencing Batch Reactor

[2] Irvine

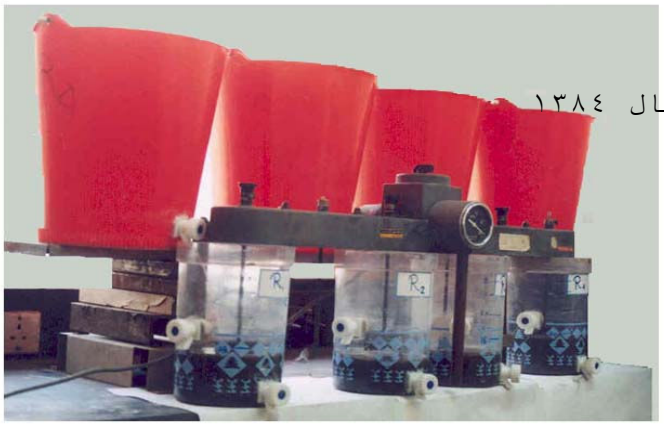
www.SID.ir

Archive of SID

هم‌زدن[1] و در فاز واکنش، به واکنش به همراه هم‌زدن[2] قابل انجام می‌باشد [٤].



شکل ۱- مراحل عملیاتی نمونه‌وار برای یک راکتور SBR



شکل ۲- راکتورها و مخازن مورد استفاده برای روش SBR

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- راکتورهای مورد استفاده

در این تحقیق، چهار واحد پایلوت مورد استفاده قرار گرفت. هر واحد، از یک راکتور و یک مخزن که پساب مورد نیاز را به راکتور وارد می‌نمود، تشکیل می‌شد. راکتورها، از جنس پلکسی گلاس و به ظرفیت مفید ۴ لیتر بودند. مخازن نیز، از جنس پلاستیک و به ظرفیت مفید ۱۵ لیتر بودند. راکتورها و مخازن مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده است.

هوادهی، با استفاده از یک کمپرسور هوا تأمین می‌گردید که با استفاده از شیرهای پلاستیکی میزان آن کنترل می‌شد. برای ورود هوا به داخل راکتورها، از دیفیوزرهای سنگی استفاده می‌شد. برای تخلیه و نمونه‌برداری پساب، از شیرهای پلاستیکی تعبیه شده استفاده می‌گردید.

فاضلاب مورد استفاده، فاضلاب خروجی واحد نیترات آمونیم مجتمع پتروشیمی شیراز بود.

۲-۲-آماده‌سازی فاضلاب

در ابتدای کار آزمایش‌های کیفی روی فاضلاب انجام شد و نشان داد میانگین، حداکثر و حداقل میزان آمونیاک در فاضلاب واحد برابر ۲۸۳۰mg/l، ۴۷۶۰mg/l و ۸۵۰mg/l می‌باشد. میانگین، حداکثر و حداقل میزان نیترات آمونیم در فاضلاب واحد برابر ۱۸۳۰mg/l، ۳۰۴۰mg/l و ۹۶۰mg/l اندازه‌گیری گردید.

میزان pH در این فاضلاب، به طور متوسط ۱۰ بود. حداکثر میزان pH ، ۱۰/۸ و حداقل آن، ۹/۱ اندازه‌گیری شده بود. آمونیاک در بالا رفتن pH این پساب مؤثر است.

با توجه به بالا بودن pH پساب واحد نیترات آمونیم، ابتدا کار خنثی سازی پساب انجام گرفت. این کار با

www.SID.ir

Archive of SID

افزودن اسید فسفریک ۸/۵ درصد انجام شد و pH تا حدود ۸/۵–۸ کاهش داده شد.

طی آزمایش‌های انجام شده، مشخص گردید که پساب مورد نظر، دارای نیتروژن بسیار بالا به شکل آمونیاک و نیترات آمونیم و فاقد هرگونه مواد مغذی از جمله کربن و فسفر و مواد معدنی دیگر است.

با توجه به این که در این پساب منبع کربن وجود نداشته و میزان فسفر موجود هم ناچیز بود، می‌بایستی این مواد (P و C) به آن افزوده گردند . ترکیبات آلی از قبیل متانول، اتانول، اسید استیک، شربت ذرت ، گلوکز، ساکاروز، سلولز و دامنه وسیعی از ترکیبات آلی پیچیده تاکنون به عنوان منبع کربن فرآیند هتروتروف حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵].

سه مورد منبع کربنی شامل متانول، اتانول و اسید استیک دارای ضریب بازدهی لجن (توده سلولی) کمی بوده، که این خود از نقطه نظر نگهداری و دفع لجن تولید شده پر فایده است. به نظر خیلی از محققین، متانول اصلی‌ترین منبع کربن است [٦].

در رابطه با تعیین مقدار کربن مورد نیاز برای فرآیند شوره‌زدایی، مقدار کربن مورد نیاز بر حسب C/N (میلی‌گرم کربن مورد نیاز به ازای میلی‌گرم نیترات ورودی) بیان شده است. مقدار C/N برای دنیتریفیکاسیون کامل بین ۲ تا ۵ متغیر است، عموماً C/N بین ۲ تا ۳ قادر خواهد بود که ۹۵ درصد حذف نیترات را انجام دهد.

معمولاً هر چه مواد آلی کربنی در فاضلاب زیادتر شود، راندمان حذف نیتروژن افزایش می‌یابد. در این تحقیق، از میزان حداکثر C/N یعنی ۵ استفاده شد، با توجه به نسبت مورد نیاز C/N/P برای تأمین منبع کربن و فسفر، به ترتیب از متانول (CH_3OH) و دی پتاسیم هیدروژن فسفات (K_2HPO_4) استفاده شد. مواد معدنی افزوده شده به فاضلاب نیز، شامل $NaCl$, $MgSO_4$, $FeSO_4$ و $Cacl_2$ بود.

۲-۳- راه‌اندازی پایلوت‌ها

در ابتدای کار لازم بود که میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب فوق سازگاری پیدا کنند. برای سازگاری در هر راکتور، میزان ۲ لیتر فاضلاب خانگی در هر یک از پایلوتها ریخته شد. سپس میزان ۲ لیتر فاضلاب مورد نظر به آن اضافه شده و چرخه آغاز گردید. چرخه مربوطه شامل دو ساعت فاز پرکردن، شش ساعت فاز هوازی، شش ساعت فاز غیر هوازی، فاز ته‌نشینی و تخلیه روآب بود. بعد از هر چرخه، میزان آمونیاک و نیترات آمونیم هر یک از راکتورها آزمایش و نتایج ثبت شد، این کار حدود چهل روز یعنی تا هنگامی که میزان آمونیاک و نیترات آمونیم در آخر هر دوره ثابت شد، ادامه یافت. پس از این مدت میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب با غلظت مربوطه سازگار شده بودند.

پس از سازگار سازی میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب، مرحله اصلی اجرای راکتورها شروع شد. این مراحل شامل تعیین زمان بهینه برای فاز هوازی و فاز غیر هوازی و اثر تعداد مراحل اعمال چرخه بر راندمان حذف آمونیاک و نیترات آمونیم بود.

۳- نتایج و بحث

نتایج آزمایش‌های به دست آمده از این تحقیق و بحث‌های مربوطه در قسمت زیر آمده است:

۳-۱- تعیین چرخه مناسب جهت بهینه کردن راندمان حذف نیتروژن

برای پی بردن به یک وضعیت مناسب در سیستم SBR مورد استفاده، که پاسخ‌گوی تصفیه فاضلاب مورد نظر باشد، چرخه‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفتند. تفاوت این چرخه‌ها در زمان در نظر گرفته شده برای فاز هوازی و فاز بی‌هوازی بودند.

در مرحله اول، تأثیر زمان فاز هوازی بر راندمان، مورد بررسی قرار گرفت. فاز هوازی در زمان‌های ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت بررسی شد. در این مرحله زمان فاز پر کردن و زمان فاز بی‌هوازی ثابت نگه داشته شد.

در مرحله دوم، تأثیر زمان فاز بی‌هوازی بر راندمان مورد بررسی قرار گرفت. فاز غیر هوازی در زمان‌های ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت بررسی شد. در این مرحله، زمان فاز پرکردن و زمان فاز هوازی ثابت نگه داشته است.

شکل‌های ۳ و ۴ نتایج مربوط به تأثیر زمان فاز هوازی و بی‌هوازی بر راندمان حذف نیتروژن را نشان می‌دهند.

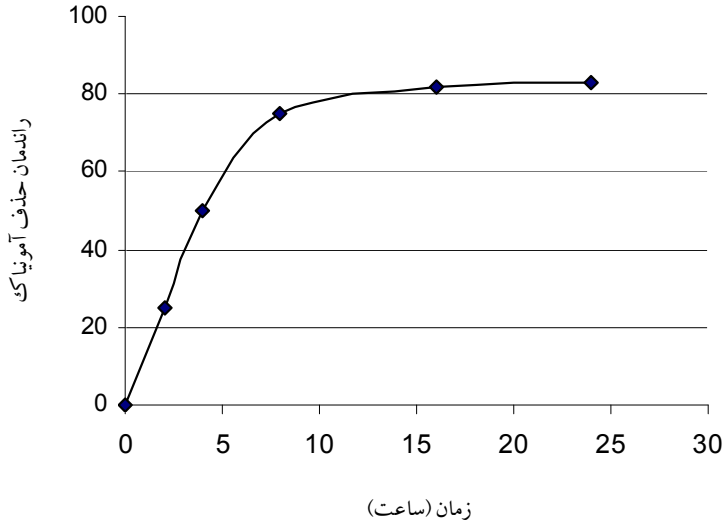
مطابق شکل، زمان مناسب برای فاز هوازی ۱۵ ساعت و برای فاز غیر هوازی ۹ ساعت می‌باشد.

www.SID.ir

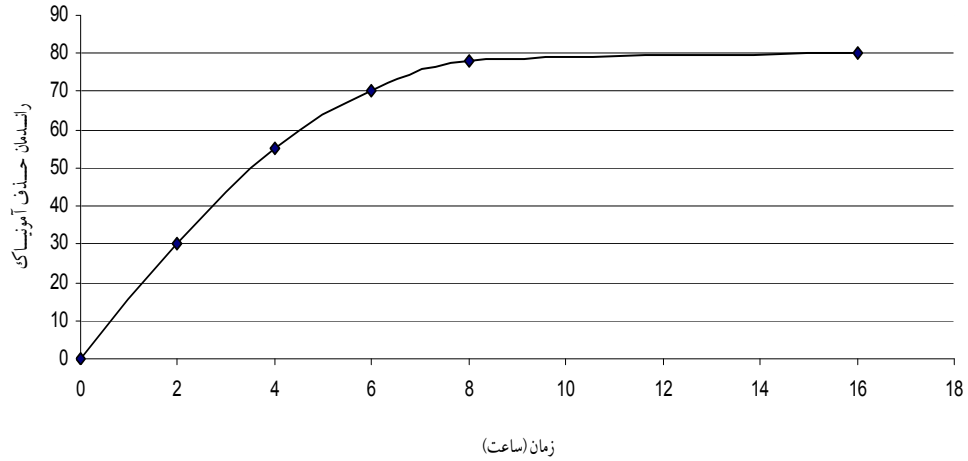
Archive of SID

۳-۲- اثر مراحل اعمال چرخه بر راندمان سیستم

مراحل اعمال چرخه تا هفت دوره ادامه یافت و میـزان آمونیاک و نیترات آمونیم در هر مرحله انـدازه گیـری شـد (شکل۵). جدول ۱ اثر مراحل اعمـال چرخـه بـر رانـدمان سیستم SBR را نشان می‌دهد. با توجه به جدول مورد نظـر، با افزایش مراحل اعمال چرخه، راندمان حذف نیتروژن نیز افزایش می‌یابد، اما نرخ افزایش بسیار کم است.



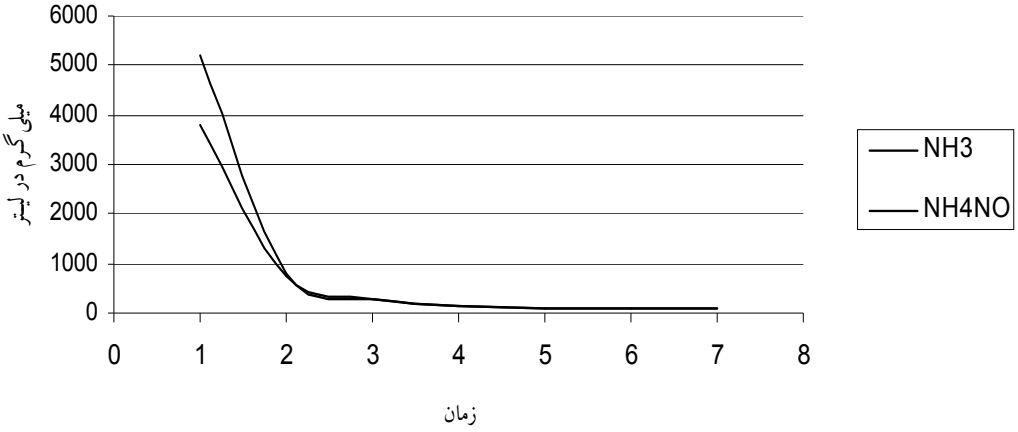
شکل ۳- راندمان حذف آمونیاک در فاز هوازی



شکل ٤- راندمان حذف نیترات آمونیم در فاز بی‌هوازی

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۵- اثر دفعات اعمال چرخه بر غلظت آمونیاک و نیترات آمونیم فاضلاب

جدول ۱- تأثیر مراحل اعمال چرخه بر راندمان سیستم SBR

مراحل اعمال چرخه	غلظت آمونیاک (mg/L)	راندمان حذف(٪)	غلظت نیترات آمونیم (mg/L)	راندمان حذف(٪)
شروع	۵۲۰۰		۳۸۰۰	
مرحله اول	۸۲۰	۸٤	۷٦۰	۸۰
مرحله دوم	۲٦۰	٦۸	۲۸۵	٦۲/۵
مرحله سوم	۱۳٦	٤۸	۱۳۰	۵٤
مرحله چهارم	۱۰۰	۲٦	۹۱	۳۰
مرحله پنجم	۸۵	۱۵	۸۰	۱۲
مرحله ششم	۷٦	۱۰	۷۵	۷
راندمان کل (٪)		۹۸/۵		۹۸

۴- نتیجه‌گیری

مطالعات این تحقیق نشان می‌دهد که فاضلاب‌های حاوی آمونیاک و نیترات آمونیم بالا، از نظر بیولوژیکی تصفیه‌پذیر بوده و پس از خنثی‌سازی و افزودن مواد مغذی، قادر به کاهش آمونیاک و نیترات آمونیم در حد ۹۷ درصد می‌باشد.

درصد کاهش آمونیاک و نیترات آمونیم، بستگی به زمان اعمال فازها و تعداد دفعات اعمال چرخه دارد و برای فاضلابی با غلظت آمونیاک حدود ۵۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و نیترات آمونیم حدود ۳۸۰۰، می‌توان با اعمال یک چرخه شامل دو ساعت فاز پرکردن، ۱۵ ساعت فاز هوازی، ۹ ساعت فاز غیر هوازی میزان آمونیاک را با راندمانی حدود ۸٤ درصد به حدود ۸۲۰ و میزان نیترات آمونیم را با راندمانی حدود ۸۰ درصد به حدود ۷٦۰ میلی‌گرم بر لیتر رساند و در صورت اعمال همین چرخه تا هفت مرتبه، می‌توان راندمان آمونیاک و نیترات آمونیم را به حدود ۹۷ درصد رساند.

www.SID.ir

Archive of SID

۵- مراجع

1- Benefield, L.D., and Randal, W.C. (1980). "*Biological Process Design for Wastewater Treatment* ." Printice Hall International Inc.

2- Arora, M. L., Barth, E. F., and Umphres, M. B. (1985). *"Technology Evaluation of Sequencing Batch Reactors."* Journal WPCF, (51), 749-758.

3- Irvin, R. L., and Busch, A. W. (1979). *"Sequencing Batch Biological Reactors: An Overview."* J. WPCF, 51 (2), 235-243.

4- Hoxin B., and Bute C. (1991). *"Treatment of High Ammomina Containing Organic Wastewater Using Sequencing Batch Reactor."* Conference Proceeding of Development and Water Pollution Control, Shanghai,China, (3), 20-24.

5- APHA-AWWA-WPCF, (1995). *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater."* 19th Edition, American Public Health Association, Washington D.C.

6- Copeland, J. (1998). *"Biological Denitrification an Option for Small System."* Journal Water Technology, (9), 112-120.

www.SID.ir