

تأثیر ملاس بر میزان حذف فنل توسط راکتورهای بی‌هوازی در مقیاس آزمایشگاهی

محمد سلطانیان^۳
حافظ گلستانی فر^۶

علی الماسی^۲
امیرحسین هاشمیان^۵

عبداله درگاهی^۱
پریسا زارعی^۴

پذیرش ۹۲/۷/۲۷

(دریافت ۹۱/۹/۸)

چکیده

فنل و مشتقات آن از جمله مواد سمی هستند که در اثر پیشرفت زندگی انسان و توسعه صنعتی ناشی از آن، به منابع مختلف محیطی راه پیدا کرده‌اند. هدف از این پژوهش، تأثیر ملاس بر میزان حذف فنل توسط راکتورهای بی‌هوازی در مقیاس آزمایشگاهی بود. در این پژوهش، از پنج راکتور بسته (۵ ازلن مایر مجهز به سیستم کنترل نفوذ هوا و گاز) در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. حجم راکتورها ثابت و حجم نهایی محتویات هر راکتور ۵۵۰ میلی‌لیتر بود. در راکتورها، فنل با غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در مجاورت ملاس چغندر قند (ماده آلی قابل تجزیه زیستی به‌عنوان سابس‌تريت کمکی) و COD با غلظت‌های ۱۰۰۰۰، ۵۰۰۰، ۲۰۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر تحت شرایط بی‌هوازی مورد آزمایش قرار گرفت. برای هر غلظت از ماده آلی قابل تجزیه زیستی و فنل با غلظت ثابت، ۵ زمان ماند (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ روز) برای راکتورها در نظر گرفته شد. تمامی مراحل نمونه‌برداری و انجام آزمایش‌ها در این پژوهش مطابق با دستورالعمل‌های کتاب روش‌های استاندارد انجام شد. در هر پنج راکتور با گذشت زمان، غلظت اولیه فنل و COD کاهش پیوسته‌ای نشان داد، ولی برای هر زمان ماند مشخص با افزایش غلظت COD اولیه، میزان حذف آن کاهش یافت. افزایش غلظت COD اولیه تا یک محدوده مشخص با افزایش مواد آلی اکسیژن‌خواه همراه بود و بعد از این محدوده، از میزان حذف COD به آرامی کاسته شد. این پژوهش نشان داد میزان حذف فنل نیز با افزایش زمان ماند افزایش دارد، ولی با افزایش غلظت ماده قابل تجزیه زیستی متناسب نیست. پس از گذشت ۵۰ روز در مجاورت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر سابس‌تريت کمکی، میزان حذف فنل در راکتورها به ۹۸/۶۲ درصد رسید. نتیجه بررسی نشان داد که بالاترین میزان حذف فنل در راکتورها در زمان ماند ۵۰ روز و در غلظت‌های ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD قابل تجزیه زیستی، رخ می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فنل، ملاس، COD، راکتور بی‌هوازی

Effect of Molasses on Phenol Removal Rate Using Pilot-Scale Anaerobic Reactors

A. Dargahi¹
P. Zarei⁴

A. Almasi²
A.H. Hashemian⁵

M. Soltanian³
H. Golestanifar⁶

(Received Nov. 28, 2012 Accepted Oct. 19, 2013)

Abstract

With the growing industrial and social development through time, toxic substances such as phenol and its derivatives are increasingly released into the environment from a variety of sources. The present study aims to investigate the effects of molasses on phenol removal. For this purpose, five pilot scale batch reactors (5 Erlenmeyer flasks equipped with the air and gas diffusion control system) were used in the laboratory scale. The volumes of the reactors were kept constant with a final volume content of 550 ml in each reactor. Phenol with a fixed concentration of 100 mg/l was tested under anaerobic conditions in each reactor in contact with beet molasses (organic matter used as the auxiliary substrate) with COD concentrations of 10000, 5000, 2000, 1000, and 500 mg/l over 5 retention times (10, 20, 30, 40, and 50 days). All the sampling and testing procedures wer

1. Faculty Member of Environmental Health Eng., Khalkhal Medical Faculty, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran
2. Prof. of Environmental Eng., Social Development and Health Promotion Reserarch Center, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah (Corresponding Author) 09181317314 aalmasi@kums.ac.ir
3. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah
4. Grad. BS. of Environmental Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah
5. Assist. Prof. of Biostatistics, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah
6. Grad. MSc. of Environmetnal Health Eng., HSE Exploration Directate NIOC, Tehran, Iran

- ۱- مربی و عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پزشکی خخال، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
- ۲- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، عضو مرکز تحقیقات توسعه اجتماعی و ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه (نویسنده مسئول) ۰۹۱۸۱۳۱۷۳۱۴ aalmasi@kums.ac.ir
- ۳- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
- ۴- دانش‌آموخته کارشناسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
- ۵- استادیار گروه آمار زیستی، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
- ۶- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، HSE مدیریت اکتشاف شرکت

e performed according to the standard methods. The results showed that in all the five experimental reactors, increasing retention time was accompanied by a continuous decline in initial phenol and COD concentrations. However, for each retention time, increasing COD concentration led to a decrease in COD removal efficiency such that increasing the initial COD concentration up to a certain level was associated with an increase in chemical oxygen demanding materials, but beyond this range, COD removal decreased slowly. It was also found that phenol removal increased with increasing retention time but it was not proportional to the concentration of the biodegradable COD. After 50 days of contact with 1000 mg/l of the supporting substrate, phenol removal in the reactors reached 98.62%. Another finding of the study was the fact that the highest phenol removal was achieved when 1000-2000 mg/l of biodegradable COD was used over 50 days of retention time

Keywords: Phenol, Molasses, COD, Anaerobic Reactor.

۱- مقدمه

آشامیدنی که با ترکیبات کلره گندزدایی می‌شوند، سبب ایجاد ترکیبات کلروفنل می‌شود که خود مشکلات مهم محیط زیستی و بهداشتی به همراه دارد؛ به طوری که این مواد باعث ایجاد طعم و بوی نامناسب در آب شده و آب را برای مصرف، نامناسب می‌سازند [۷] و [۸]. بنابراین، تشخیص، شناسایی و تعیین میزان ترکیبات فنلی در محیط زیست و به ویژه منابع آب و پایش محیط زیستی متعاقب آن، اهمیت زیادی در کنترل و انتشار این مواد و کاهش اثرات این آلاینده‌ها بر محیط زیست دارد.

برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل، روش‌های متعددی نظیر اکسیداسیون شیمیایی، جذب سطحی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، تقطیر با بخار و تصفیه بیولوژیکی وجود دارد [۹-۱۱]. در بین روشهای بیان شده، سیستم‌های بیولوژیکی به دلیل مزایای خاصی که نسبت به سایر روشها دارند، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از مزایای عمده این روشها، سازگاری بیشتر با محیط زیست است [۱۲]. همچنین در این روش، هیچگونه ماده شیمیایی زیان‌آوری برای محیط زیست مصرف نمی‌شود، لذا دفع پساب و لجن حاصل از این فرایندها نسبت به فرایندهای شیمیایی، اثرات سوء کمتری در منابع پذیرنده به دنبال دارد [۱۳]. هدف عمده از تصفیه بیولوژیکی، استفاده از میکروارگانیسم‌ها برای تبدیل مواد آلی به محصولات دیگر، حذف یا کاهش مواد مغذی (نیتروژن و فسفر) و سایر آلاینده‌ها است. علی‌رغم اینکه تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های فنلی می‌تواند با سیستم‌های هوازی نظیر لجن فعال متعارف انجام شود، اما مشاهده شده که این فرایندها به دلیل نوسانات در بارهای فنلی زیاد، که در برخی صنایع از جمله واحدهای روغن و زیتون وجود دارد، دچار مشکل شده و کارایی خوبی ندارند [۱۴]. بنابراین برای رفع این مشکل می‌توان از سیستم‌های بی‌هوازی نظیر فرایند بستر بی‌هوازی لجن با جریان رو به بالا^۴ استفاده نمود. از بین روشهای تصفیه بیولوژیکی متداول، بیوراکتورهای بی‌هوازی می‌توانند از هزینه اثربخشی مطلوبی برخوردار باشند. این بیوراکتور غالباً در راهاندازی اولیه و بهره‌برداری و نگهداری احتیاج به پرورش

روند رو به توسعه صنایع، به ویژه صنعت نفت و پتروشیمی مسئله گسترش آلاینده‌های حلقوی در محیط زیست را جدی کرده است. با توجه به کمبود آب و بروز مشکلات محیط زیستی که در نتیجه تخلیه فاضلاب و پساب به آبهای پذیرنده ایجاد شده، تصفیه فاضلاب و بررسی امکان استفاده مجدد از آن مورد توجه است که با استفاده از فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌شود و تا حصول کیفیت پساب خروجی به سطح استانداردهای موجود ادامه می‌یابد.

در میان ترکیبات مختلف آلاینده آب، فنل دارای اهمیت ویژه‌ای است [۱]. فنل یا هیدروکسی بنزن^۱ یکی از هیدروکربن‌های آروماتیک سمی است که سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۲ آن را در گروه آلاینده‌های درجه اول^۳ قرار داده است [۲]. این ماده و مشتقات آن در صنایع متعددی از جمله صنایع پتروشیمی، پالایشگاه‌های نفت، تولید رزین و پلاستیک، صنعت فولاد و آلومینیوم، سموم دفع آفات، قارچ‌کش، علف‌کش، محصولات بهداشتی و پزشکی نظیر روغن‌های نرم‌کننده، پمادهای روغنی، اسپری و لوسیون‌های ترمیم زخم و صنایع مختلف دیگری کاربرد دارد و از طریق دفع غیر بهداشتی فاضلاب صنایع مذکور باعث آلودگی محیط زیست و به خصوص منابع آب می‌شود [۳-۵]. فنل و مشتقات آن به‌طور بالقوه عامل سرطان‌زا است و حتی در غلظت‌های پایین نیز به‌طور قابل توجهی برای سلامتی نگران‌کننده است. اثرات سوء ناشی از فنل از طریق نفوذ در غشای سلولی و ورود به سیتوپلاسم و آسیب به سلول‌های حساس ایجاد می‌شود و باعث ایجاد مشکلات جدی برای سلامت انسان و محیط زیست می‌شود. سمیت حاد ناشی از فنل باعث ایجاد اختلالات جدی در سیستم گوارش، آسیب به کلیه‌ها، کبد، نقص در عملکرد دستگاه گردش خون، ادم ریه‌ها و تشنج می‌شود. فنل در مقادیر بالا و کشنده از طریق پوست جذب بدن می‌شود [۶]. ورود فنل به منابع آب

^۱ Benzene Hydroxy

^۲ U.S Environmental Protection Agency (USEPA)

^۳ Priority Pollutants

^۴ Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB)

میکروارگانسیم‌های تطابق یافته‌ای دارند که بتوانند به‌طور مؤثری فنل و مشتقات آن را تجزیه و تثبیت نمایند [۱۵ و ۱۶].

قابلیت بارگذاری بسیار بالاتر، مصرف کمتر مواد مغذی و انرژی، تولید لجن کمتر و لذا کاهش مشکلات دفع آن، تولید بیوگاز با ارزش اقتصادی خوب، راه‌اندازی مجدد سریع‌تر پس از وقفه‌های طولانی، نیاز به فضای کم و هزینه‌های نگهداری کمتر و کاربری، برخی از مزایای سیستم‌های بی‌هوازی است [۱۷ و ۱۸]. به‌نظر می‌رسد در محیط‌های کشت مخلوط که مواد قابل تجزیه زیستی و مواد سمی و مقاوم به تجزیه زیستی هم زمان وجود داشته باشد، میکروارگانسیم‌ها می‌توانند بر مقاومت‌های موجود غلبه کرده و مولکول‌های مواد سمی و مقاوم را تجزیه نمایند. چنین ترکیباتی به‌عنوان سابس‌تیریت کمکی در راکتورهای مختلف از قبیل فرایند بستر بی‌هوازی لجن با جریان رو به بالا (UASB)، برای حذف فنل و کلروفنل‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۹ و ۲۰]. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، اسیدهای چرب فرار، ساکاروز، گلوکز، استات و ترکیبات مشابه که به‌راحتی قابل تجزیه زیستی هستند، به‌عنوان سوبستراهای مناسبی از کربن، مورد مصرف میکروارگانسیم‌ها قرار گرفته و در تسریع عمل و کاهش زمان راه‌اندازی و آماده‌سازی راکتورها برای تجزیه مواد مقاوم مؤثر معرفی شده‌اند [۲۱-۲۷]. چنین رویکردهایی به‌ویژه می‌تواند زمان ماند هیدرولیکی راکتورها را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد. در پژوهش حاضر نیز بررسی حذف فنل در شرایط بی‌هوازی و در حضور غلظت‌های متفاوتی از ملاس که قابلیت تجزیه زیستی بالایی دارد، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به عدم وحدت رویه در انتخاب سوبسترای کمکی و ابهام در میزان و روش استفاده از آن در راه‌اندازی بیوراکتورهای بی‌هوازی، پژوهش حاضر با هدف تعیین سوبسترای کمکی ارزان، قابل دسترس و به میزان مشخص برای راه‌اندازی و بهره‌برداری مؤثر بیوراکتورهای مورد نظر انجام شد.

۲- روش بررسی

این پژوهش به‌منظور حذف فنل از فاضلاب، در مجاورت مواد آلی

قابل تجزیه زیستی به‌عنوان سابس‌تیریت کمکی، تأثیر غلظت این مواد بر میزان حذف فنل و همچنین زمان لازم برای تجزیه فنل، تحت شرایط بی‌هوازی انجام شد. در این پژوهش، پنج راکتور بسته (۵ فلاکس ارلن مایر مجهز به سیستم کنترل نفوذ هوا و گاز) در مقیاس آزمایشگاهی مطابق شکل ۱ مورد استفاده قرار گرفت. حجم راکتورها ثابت و حجم نهایی محتویات هر راکتور ۵۵۰ میلی لیتر بود. مشخصات و مقادیر مواد مورد استفاده در راکتورها در جدول ۱ ارائه شده است. بذراوی میکروارگانسیم‌های بی‌هوازی، از لاگون بی‌هوازی پایلوت موجود در دانشکده بهداشت، تأمین و پس از غنی‌سازی در محیط کشت حاوی ملاس و میکرونوترینت‌های ضروری مندرج در جدول ۲، به راکتورها اضافه شد. راه‌اندازی اولیه راکتورها به‌دلیل استفاده از بذر از پیش آماده شده (بذر پایلوت برکه بی‌هوازی) و به‌کارگیری میکروارگانسیم‌های مناسب، به‌راحتی و تا اندازه‌ای سریع انجام گرفت. این سرعت عمل دو دلیل عمده داشت:

۱- حضور مقدار کافی از موادی که به سرعت، قابل تجزیه بیولوژیکی بود؛ ۲- حضور جرم بیولوژیکی بی‌هوازی انتخاب شده و آشنا بودن این جرم با آنچه که باید مورد تجزیه قرار می‌گرفت. بذر تهیه شده برای تجزیه آنچه که در اختیارش قرار می‌گرفت، کاملاً سازگار شده بود زیرا حدود سه ماه در سیستم برکه بی‌هوازی بود و با



شکل ۱- نمایی از راکتورهای بی‌هوازی استفاده شده در این پژوهش

جدول ۱- مشخصات و مقادیر مواد مورد استفاده در راکتورهای مورد پژوهش (غلظت فنل ۱۰۰ و غلظت بذر ۱۲۰ میلی گرم در لیتر، حجم محلول فنل و حجم بذر به ترتیب ۵/۵ و ۱ میلی لیتر است)

شماره راکتور	COD فنل (mg/L)	COD ملاس (mg/L)	COD کل (mg/L)	حجم ملاس (ml)	حجم آب مقطر (ml)	حجم کل (ml)
۱	۳۴۴	۵۰۰	۹۶۴	۵/۵	۵۳۸/۰	۵۵۰
۲	۳۴۴	۱۰۰۰	۱۴۶۴	۱۱	۵۳۲/۵	۵۵۰
۳	۳۴۴	۲۰۰۰	۲۴۶۴	۲۲	۵۲۱/۵	۵۵۰
۴	۳۴۴	۵۰۰۰	۵۴۶۴	۵۵	۴۸۸/۵	۵۵۰
۵	۳۴۴	۱۰۰۰۰	۱۰۴۶۴	۱۱۰	۴۳۳/۵	۵۵۰

جدول ۲- ترکیب میکرونوترینت‌های اساسی مورد استفاده در آماده‌سازی بذر و راه اندازی اولیه راکتورها

غلظت (mg/L)	ترکیب شیمیایی
۰/۰۵	ZnCl ₂
۰/۰۵	MnSO ₄ .H ₂ O
۰/۰۵	(NH ₄) ₂ MO ₇ . O ₂₄ . 4H ₂ O
۰/۰۵	CoCl ₂ .H ₂ O
۰/۰۳	CuCl ₂
۰/۰۱	Cysteine hydrochloride

محیط بی‌هوایی منطبق شده بود.

در راکتورها، فنل با غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر (COD ۳۴۴ میلی‌گرم در لیتر) در مجاورت ملاس چغندر قند (ماده آلی قابل تجزیه زیستی به‌عنوان سابستریت کمکی) با غلظت‌های COD معادل ۱۰۰۰۰، ۵۰۰۰، ۲۰۰۰، ۱۰۰۰، ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر تحت شرایط بی‌هوایی مورد آزمایش قرار گرفت. برای هر غلظت از ماده آلی قابل تجزیه زیستی و فنل با غلظت ثابت، ۵ زمان ماند (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ روز) برای راکتورها در نظر گرفته شد. اندازه‌گیری COD فنل با روش رفلاکس بسته براساس کتاب روشهای استاندارد با استفاده از راکتور حرارتی ساخت کمپانی هیچ^۱ و با روش تیریمتری و اندازه‌گیری غلظت فنل با روش اسپکتروفوتومتری و با استفاده از اسپکتروفوتومتر ساخت کمپانی شیمادزو^۲ انجام شد.

در راه‌اندازی اولیه راکتورها، با توجه به نحوه پیشرفت فرایند و لزوم اضافه نمودن مواد مغذی ضروری و تا زمان تولید گاز، به هر کدام از راکتورها دو قطره محلول غذایی مندرج در جدول ۲ اضافه شد. اختلاط محتویات راکتورها به‌وسیله هم‌زن مغناطیسی تأمین شد. سرعت اختلاط ثابت و دما ۳۰±۵ درجه سلسیوس یعنی دمای آزمایشگاه بود. pH راکتورها در محدوده ۷-۶/۵ با استفاده از بافر دی پتاسیم منوهیدروژن فسفات ثابت نگه داشته شد. قلیائیت مورد نیاز راکتورها در زمان کاهش بیش از حد pH به‌وسیله سدیم کربنات تأمین شد. ارزیابی عملکرد راکتورها بر اساس میزان حذف COD محلول و میزان حذف فنل انجام شد. تهیه نمونه‌های COD محلول با استفاده از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۶۰۰۰ rpm صورت گرفت.

تعداد کل نمونه‌های اندازه‌گیری شده در این پژوهش ۵۰۰ نمونه بود. این تعداد نمونه با استفاده از یک پژوهش پیش‌آهنگ در مورد میزان حذف COD با انحراف معیار ۵/۶ میلی‌گرم در لیتر و خطای معیار ۰/۲۵ و با اطمینان ۹۵ درصد تعداد نمونه مورد نیاز انجام ۲۵ مرحله آزمایش برای سنجش هر دو پارامتر COD و فنل محاسبه

شد. یعنی در هر مرحله آزمایش، ۲۰ نمونه در آزمایشگاه آزمایش شد. درجه خلوص فنل مورد استفاده در این پژوهش ۹۹ درصد بود و از شرکت مرک^۳ آلمان تهیه شد. تمامی مراحل نمونه‌برداری و انجام آزمایش‌ها در این پژوهش مطابق با دستورالعمل‌های کتاب روشهای استاندارد انجام شد [۲۸]. در مورد بیوگاز تولید شده، آزمایشی انجام نشد.

۳- روش اندازه‌گیری غلظت فنل

غلظت فنل با استفاده از روش کالریمتری موجود در کتاب روشهای استاندارد آزمایش‌های شیمیایی آب و فاضلاب چاپ بیستم، بخش 5530D تعیین شد [۲۸]. این روش تمام ترکیبات فنلی موجود در محیط را اندازه‌گیری نمی‌کند، خود فنل به‌عنوان استاندارد ترکیبات فنلی برای روشهای رنگ‌سنجی، انتخاب و به‌صورت اندازه‌گیری غلظت فنل انجام گرفت. فنل موجود در نمونه به واسطه واکنش ۴-آمینو آنتی پیرین در حضور فروسیانید پتاسیم به‌عنوان سوبسترای تولید کننده رنگ تعیین شد و مقادیر جذب در طول موج ۵۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر ساخت کمپانی شیمادزو اندازه‌گیری و غلظت فنل با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد. تولید رنگ در این طول موج مستقیماً با غلظت ترکیبات فنلی در محلول تناسب دارد. برای تهیه منحنی استاندارد غلظت-جذب، غلظت‌های متفاوتی از محلول فنل تهیه شد و به هر کدام از آنها مقدار مشخصی از معرف ۴-آمینو آنتی پیرین اضافه و در انتها منحنی غلظت-جذب برای غلظت‌های مختلف فنل رسم شد.

۴- اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی

این اندازه‌گیری با استفاده از روش همز ۲ ساعته اسید سولفوریک و دی کرومات پتاسیم انجام شد [۲۸].

۵- نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده در جدولهای ۳ و ۴ و شکل‌های ۲ تا ۵ خلاصه شده است. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، در هر پنج راکتور با گذشت زمان، غلظت اولیه فنل و COD محلول کاهش پیوسته‌ای را نشان می‌دهد. به‌عنوان مثال، اطلاعات ردیف اول جدول ۳ مربوط به عملکرد راکتور شماره ۱ با غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD محلول و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر فنل است. همان‌طور که در جدول ملاحظه می‌شود، میزان حذف COD_s اولیه به‌طور میانگین از ۳۲/۷۲ درصد (در زمان ماند

³ Merck

¹ Hach
² Shimadzo

جدول ۳- نتایج حاصل از عملکرد راکتورها در حذف همزمان COD قابل تجزیه زیستی و فنل

میانگین حذف فنل (%)	میانگین غلظت فنل باقیمانده (mg/L)	غلظت اولیه فنل (mg/L)	میانگین حذف COD _s (%)	میانگین غلظت COD _s باقیمانده (mg/L)	غلظت COD _s اولیه (mg/L)	زمان ماند (روز)	غلظت ماده قابل تجزیه زیستی (ملاس) (mg/l COD _s)
۲۵/۱۷	۷۴/۸۳		۳۲/۷۲	۶۴۸/۵۸		۱۰	
۳۲/۲۱	۶۷/۷۹		۳۹/۴۴	۵۸۳/۸۳		۲۰	
۴۱/۳۹	۵۸/۶۱	۱۰۰	۵۲/۰۷	۴۶۲/۰۵	۹۶۴	۳۰	۵۰۰
۴۷/۵۶	۵۲/۴۴		۶۲/۳۷	۳۶۲/۷۵		۴۰	
۵۲/۳۰	۴۷/۷۰		۶۷/۳۱	۳۱۵/۱۰		۵۰	
۲۰/۱۸	۷۹/۸۲		۲۲/۵۶	۱۱۳۳/۷۲		۱۰	
۳۵/۳۱	۶۴/۶۹		۳۷/۱۹	۹۱۹/۵۹		۲۰	
۴۴/۱۲	۵۵/۸۸	۱۰۰	۳۹/۷۵	۸۸۲/۰۶	۱۴۶۴	۳۰	۱۰۰۰
۹۲/۷۳	۷/۲۷		۷۰/۶۹	۴۲۹/۱۰		۴۰	
۹۸/۶۲	۱/۳۸		۸۴/۵۱	۲۲۶/۸۲		۵۰	
۱۵/۸۱	۸۴/۱۹		۲۷/۸۸	۱۷۷۷/۰۴		۱۰	
۴۰/۶۷	۵۹/۲۴		۵۰/۱۷	۱۲۲۷/۷۳		۲۰	
۴۵/۱۰	۵۴/۹۰	۱۰۰	۵۵/۳۶	۱۰۹۹/۸۵	۲۴۶۴	۳۰	۲۰۰۰
۹۲/۸۰	۷/۲۰		۷۵/۷۵	۵۹۷/۵۲		۴۰	
۹۵/۲۹	۴/۷۱		۷۸/۰۳	۵۴۱/۲۶		۵۰	
۱۴/۱۶	۸۵/۸۴		۲۶/۴۴	۴۰۱۹/۳۲		۱۰	
۲۱/۱۵	۷۸/۵۰		۴۰/۶۸	۳۲۴۱/۰۷		۲۰	
۳۰/۱۸	۶۹/۸۲	۱۰۰	۵۴/۱۵	۲۵۰۵/۲۴	۵۴۶۴	۳۰	۵۰۰۰
۴۷/۴۰	۵۲/۶۰		۷۱/۹۶	۱۵۳۱/۹۲		۴۰	
۵۰/۹۹	۴۹/۰۱		۷۴/۷۳	۱۳۸۰/۷۵		۵۰	
۱۱/۸۷	۸۸/۱۳		۱۸/۸۵	۸۴۹۱/۵۴		۱۰	
۱۸/۹۲	۸۱/۰۸		۲۹/۸۱	۷۳۴۴/۳۳		۲۰	
۳۳/۳۵	۶۶/۶۵	۱۰۰	۴۸/۴۹	۵۳۹۰/۳۶	۱۰۴۶۴	۳۰	۱۰۰۰۰
۴۵/۳۲	۵۴/۶۸		۵۷/۷۸	۴۴۱۸/۲۵		۴۰	
۵۷/۲۸	۴۲/۷۲		۷۱/۱۵	۳۰۲۸/۷۰		۵۰	

جدول ۴- میانگین و انحراف معیار حذف فنل و COD در راکتورها با زمان ماند‌های مختلف و غلظت‌های متفاوت ماده آلی قابل تجزیه زیستی

شماره راکتور	غلظت اولیه ماده قابل تجزیه زیستی (ملاس) (mg/L COD)	زمان ماند (۱۰ روز)		زمان ماند (۲۰ روز)		زمان ماند (۳۰ روز)		زمان ماند (۴۰ روز)		زمان ماند (۵۰ روز)	
		حذف فنل (درصد)	حذف COD (درصد)	حذف فنل (درصد)	حذف COD (درصد)	حذف فنل (درصد)	حذف COD (درصد)	حذف فنل (درصد)	حذف COD (درصد)	حذف فنل (درصد)	حذف COD (درصد)
۱	۵۰۰	۲۵/۱۷±۳/۵۸	۳۲/۷۲±۰/۵۶	۳۲/۲۱±۲/۹۷	۳۹/۴۴±۱/۵۱	۴۱/۳۹±۰/۷۷	۵۲/۰۷±۳/۰۶	۴۱/۳۹±۰/۷۷	۶۲/۳۷±۱/۸۶	۴۷/۵۶±۱/۸۱	۵۲/۳۰±۰/۶۶
۲	۱۰۰۰	۲۰/۱۸±۱/۵۶	۲۲/۵۶±۲/۸۱	۳۵/۳۱±۱/۶۷	۳۷/۱۹±۲/۷۳	۴۴/۱۲±۱/۳۱	۳۹/۷۵±۰/۸۷	۴۴/۱۲±۱/۳۱	۷۰/۶۹±۲/۵۴	۹۲/۷۳±۰/۵۳	۵۲/۳۰±۰/۶۶
۳	۲۰۰۰	۱۵/۸۱±۳/۲۲	۲۷/۸۸±۱/۷۲	۴۰/۶۷±۲/۰۰	۵۰/۱۷±۲/۵۲	۴۵/۱۰±۱/۸۰	۵۵/۳۶±۲/۳۳	۴۵/۱۰±۱/۸۰	۷۵/۷۵±۱/۴۶	۹۲/۸۰±۱/۴۶	۹۸/۶۲±۰/۵۶
۴	۵۰۰۰	۱۴/۱۶±۱/۸۸	۲۶/۴۴±۱/۶۴	۲۱/۱۵±۱/۷۳	۴۰/۶۸±۰/۹۲	۳۰/۱۸±۱/۱۰	۵۴/۱۵±۲/۴۲	۳۰/۱۸±۱/۱۰	۷۱/۹۶±۳/۰۹	۴۷/۴۰±۱/۲۷	۵۰/۹۹±۰/۹۵
۵	۱۰۰۰۰	۱۱/۸۷±۲/۲۵	۱۸/۸۵±۲/۱۶	۱۸/۹۲±۱/۰۰	۲۹/۸۱±۳/۳۰	۳۳/۳۵±۱/۲۳	۴۸/۴۹±۱/۶۹	۳۳/۳۵±۱/۲۳	۵۷/۷۸±۱/۴۹	۴۵/۳۲±۱/۴۲	۵۷/۲۸±۱/۲۵

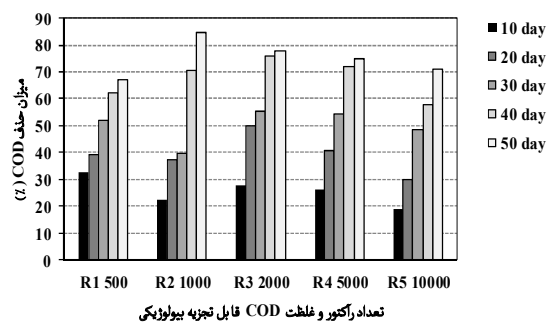
۱۰ روز) به ۶۷/۳۱ درصد (در زمان ماند ۵۰ روز) رسید. به موازات آن، میزان حذف فنل اولیه به طور میانگین از ۲۵/۱۷ درصد (در زمان ماند ۱۰ روز) به ۵۲/۳۰ درصد (در زمان ماند ۵۰ روز) رسید.

میزان حذف COD محلول بر اساس غلظت COD قابل تجزیه زیستی و زمان ماند و میزان حذف فنل بر اساس غلظت COD قابل تجزیه زیستی و زمان ماند در راکتورها به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شده است. با توجه به شکل‌های ۲ و ۳، در تمام راکتورها با افزایش زمان ماند، حذف COD محلول و فنل نیز افزایش داشته است، همچنین نحوه تغییرات حذف COD محلول و فنل با زمان ماند راکتورها در مجاورت مواد آلی قابل تجزیه زیستی در شکل‌های ۴ و ۵ به صورت خطی نشان داده شده است. بر اساس شکل ۴، افزایش زمان ماند، موجب حذف مقدار بیشتری از مواد آلی اکسیژن‌خواه شده است، ولی برای هر زمان ماند مشخص، اولاً با افزایش غلظت COD اولیه تا یک محدوده مشخص با افزایش حذف مواد آلی اکسیژن‌خواه همراه است و بعد از این محدوده، حذف این مواد به آرامی کاهش می‌یابد. شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش زمان ماند، میزان حذف فنل افزایش یافته است. همچنین در بین غلظت‌های ۵۰۰ تا ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD اولیه، دامنه غلظت‌های ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD قابل تجزیه زیستی (سابستریت کمکی)، حداکثر میزان حذف برای فنل به دست آمد. به طوری که بیشترین میزان حذف فنل برای غلظت‌های ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD قابل تجزیه زیستی به ترتیب ۹۸/۶۲ و ۹۵/۲۹ درصد در زمان ماند ۵۰ روز به دست آمد.

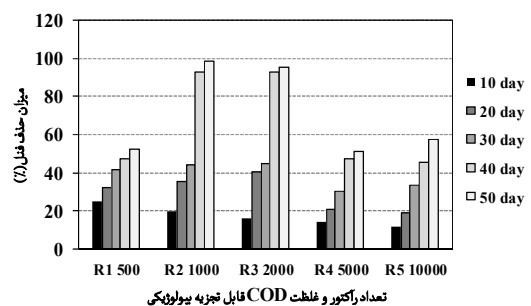
جدول ۴ نیز میانگین و انحراف معیار حذف فنل و COD در راکتورها با زمان ماند‌های مختلف و غلظت‌های متفاوت ماده آلی قابل تجزیه زیستی را نشان می‌دهد.

بعد از راه‌اندازی اولیه و با آزمایش‌هایی که متعاقب آن انجام شد، عملکرد راکتورها در تجزیه همزمان ملاس و فنل قطعی است. تمام آزمایش‌ها، در انتهای ۵ زمان ماند مختلف انجام شد. در پژوهش حاضر بیشترین و کمترین میزان راندمان حذف COD برای بار آلی ۲۰۰۰-۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر (۹۵/۲۹-۹۸/۶۲ درصد) و ۵۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر (۵۰/۹۹ درصد) به دست آمد که نشان دهنده این است که افزایش بیش از حد نیاز سبستریت‌های قابل تجزیه، برای کمک به تسهیل تجزیه مواد مقاوم، می‌تواند نقش باز دارنده داشته باشد.

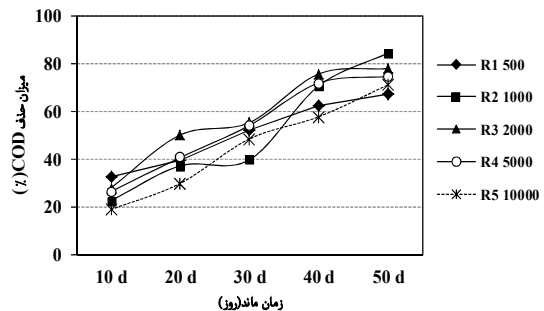
در پژوهشی که مونتالوو و همکاران برای تصفیه فاضلاب



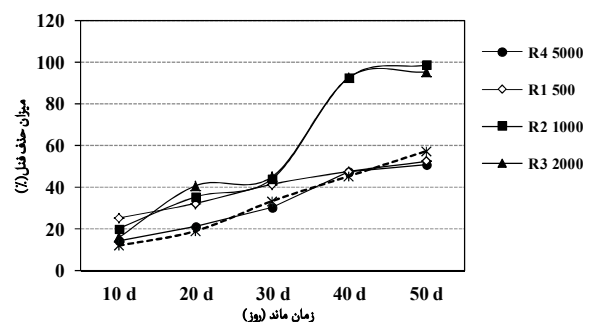
شکل ۲- حذف COD_s بر اساس غلظت COD قابل تجزیه زیستی و زمان ماند راکتورها



شکل ۳- حذف فنل بر اساس غلظت COD قابل تجزیه زیستی و زمان ماند راکتورها



شکل ۴- حذف COD_s بر اساس زمان ماند و غلظت‌های مختلف COD قابل تجزیه زیستی در راکتورها



شکل ۵- حذف فنل بر اساس زمان ماند و غلظت‌های مختلف COD قابل تجزیه زیستی در راکتورها

مشروبات الکلی از راکتورهای بی‌هوازی بستر سیال^۱ انجام داده بودند، نشان داده شده که میزان راندمان حذف COD با افزایش میزان بار آلی قابل تجزیه زیستی کاهش می‌یابد. در پژوهش مونتالوو و همکاران با افزایش بار آلی تا ۱۹۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان راندمان حذف COD حالت صعودی داشته ولی بعد از آن میزان حذف کاهش یافته است [۲۹]. پژوهش حاجی‌آبادی و همکاران که از راکتور ناپیوسته متوالی در بارهای آلی ورودی مختلف برای تصفیه فاضلاب حاوی شیر انجام داده‌اند، نشان داد که بیشترین و کمترین میزان راندمان حذف COD به ترتیب در بار آلی ورودی ۶۳۳ گرم COD بر متر مکعب در روز (۹۶ درصد) و ۳۲۶۱ گرم COD بر متر مکعب در روز (۸۲ درصد) به دست آمده است [۳۰]. همچنین پژوهش رستاخیز و همکاران نشان داد که با افزایش میزان بار آلی قابل تجزیه زیستی، میزان حذف COD کاهش می‌یابد، همان‌طوری که با افزایش بار آلی از ۱۷۰۸ به ۷۲۰۳ میلی‌گرم در لیتر، میزان حذف COD از ۷۵ به ۵۹ درصد کاهش یافته است [۳۱].

پژوهش سانکار و همکاران نشان داد که با افزایش میزان بار آلی، میزان حذف فنل کاهش می‌یابد. به‌طوری که با افزایش بار آلی از ۰/۰۴۱ به ۰/۱۶۶ گرم بر متر مکعب در روز، میزان حذف فنل از ۹۳/۰۷ به ۸۰/۹۵ درصد می‌رسد [۳۲]. احمدی‌زاد و همکاران تصفیه پسابهای صنعتی حاوی فنل با استفاده از راکتورهای بی‌هوازی با بستر ثابت و بهره‌گیری از جریان‌های رو به بالا و رو به پایین را بررسی نمودند و در غلظت COD معادل ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان ماند ۷۲ ساعت، به راندمان حذف ۸۸ درصدی فنل دست یافتند [۳۳]. در پژوهش مذکور بیشترین میزان حذف فنل در غلظت COD معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان ماند ۵۰ روز (۹۸/۶۲ درصد) به دست آمده است.

نتایج پژوهش فنگ و همکاران که از راکتور بی‌هوازی UASB برای تصفیه غلظت نسبتاً بالایی از فنل (۶۳۰ میلی‌گرم در لیتر) در فاضلابی حاوی ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD با استفاده از ساکاروز به‌عنوان سابس‌تریتم کمی استفاده کرده‌اند، نشان می‌دهد که راندمان حذف فنل توسط این سیستم ۹۹ درصد بعد از زمان ماند ۴۰ ساعت است [۲۰]. زمان ماند کوتاه در پژوهش فنگ پس از یک دوره مراقبت طولانی چندان دور از انتظار نیست، زیرا ساکاروز یک پشتیبانی‌کننده خوب است. نتایج به دست آمده با مطالعات الماسی و درگاهی همخوانی دارد [۱۵].

با توجه به نتایج ارائه شده، در راکتورهای مورد پژوهش با افزایش میزان بار COD، میزان حذف فنل کاهش یافته است، که با

پژوهش شوی ژو و همکاران مطابقت دارد [۳۴]. در پژوهش شوی ژو با افزایش میزان بار آلی از ۶۰۰۰ به ۱۸۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD، میزان حذف فنل از ۸۸/۸ به ۳۲/۵ درصد کاهش پیدا کرده است. پژوهش اسکالی و همکاران نشان داد که تحت شرایط ۱۵-۹/۵ درجه سلسیوس، بعد از ۴۱۵ روز، میزان حذف فنل به بالاترین حد (۹۹ درصد) رسید [۳۵]. در پژوهش هندریکسن و همکاران با افزایش گلوکز به راکتور بی‌هوازی فیلم ثابت^۲، میزان راندمان حذف فنل از ۹۵ درصد به ۷۰ درصد کاهش یافته است [۳۶]. همچنین پژوهش اسریکانس و همکاران که از سیستم UASB در مقیاس آزمایشگاهی برای حذف ترکیبات فنلی از فاضلاب استفاده کرده‌اند، نشان داد که میزان حذف ترکیبات فنلی توسط این سیستم با افزایش زمان ماند و کاهش سوبسترا، افزایش یافته است [۳۷]. این نتایج با پژوهش حاضر مطابقت دارد.

در پژوهش حاضر، راندمان حذف فنل در راکتورها پس از ۵۰ روز و در حضور ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر COD و دمای اتاق، ۹۸/۶۲ تا ۹۵/۲۹ درصد است. افزایش در غلظت سابس‌تریتم کمی نیز اثر خود را در کاهش حذف فنل و نیاز به زمانی طولانی‌تر برای پایداری عملکرد راکتورها نشان داده است. پژوهش ژویانگ ژو و همکاران که فنل با غلظت ۲۱۰ میلی‌گرم در لیتر همراه با گلوکز به‌عنوان سابس‌تریتم کمی در یک راکتور IALR^۳ را مورد استفاده قرار داده‌اند، نشان داد که میزان راندمان حذف فنل در مدت ۵۰ روز حدود ۹۹ درصد است [۱۹]. این نتایج با پژوهش حاضر مطابقت دارد. در این پژوهش معلوم شد افزودن سوبسترای کمی ملاس در راه‌اندازی بیوراکتورهای بی‌هوازی نقش تقویتی در کاهش مقادیر فنل دارد، لیکن در دراز مدت به‌علت رقابت با فنل که ماده‌ای مقاوم است، فعالیت زیستی را به خود سوق داده و باعث عدم حذف فنل گردیده است.

پژوهش الیاس و همکاران که تجزیه‌پذیری ترکیبات فنلی را تحت شرایط بی‌هوازی در سیستم‌های بسته و پیوسته مورد پژوهش قرار داده بودند، نشان داد که سیستم UASB توانایی حذف COD کل (با میزان بار آلی بالای ۷ کیلوگرم COD بر مترمکعب در روز) با راندمان بالای ۹۰ درصد را دارد و ترکیبات فنلی می‌توانند به‌صورت همزمان طی تصفیه بی‌هوازی از پساب‌های پتروشیمی حذف گردند [۳۸]. در خصوص عملکرد فرایندهای بیولوژیکی در شرایطی که تغذیه راکتور به‌صورت پیوسته و یا منقطع انجام شده باشد، نتایج متفاوت است. در پژوهش حاضر تغذیه راکتور در یک مرحله انجام شده است، لذا نتایج آن به پژوهش مشابه نزدیک است.

² Fixed-Film Reactors

³ Internal Airlift Loop Reactor (IALR)

¹ Anaerobic Fluidized Bed Reactors

مطالعات کارباجو و همکاران که حذف فنل در مجاورت غلظت‌های متفاوتی از اسیدهای چرب فرار^۱ به‌عنوان سوبسترای کمکی انجام داده‌اند، نشان داد که کارایی راکتور برای حذف ۹۵ درصد فنل پس از گذشت ۲۱۲ روز به‌دست آمده است. در حالی که بر اساس همین پژوهش وقتی که راکتور با رژیم منقطع تغذیه شود، رسیدن به حذف ۹۵ درصد فنل در مدت ۳۲ روز به‌دست می‌آید که به نتایج پژوهش حاضر نزدیک است [۳۹].

پژوهش چارست و همکاران که برای حذف ترکیبات فنلی فاضلاب پالایشگاه پتروشیمی از یک سیستم بیولوژیکی بسته تحت شرایط بی‌هوای استفاده کرده بودند، نشان داد که بیشترین میزان حذف فنل در این سیستم پس از گذشت ۱۳ روز (۹۷ درصد) به‌دست آمده است [۴۰]. در حالی که در پژوهش حاضر بیشترین میزان حذف فنل در زمان ماند ۵۰ روز (۹۸/۶۲ درصد) به‌دست آمده است.

به‌طور کلی با توجه به نتایج پژوهش‌های انجام شده و پژوهش حاضر، تجزیه زیستی ترکیبات مقاوم در حضور سوبستراهای کمکی در صورتی که این سابستریتها، خود قابلیت تجزیه زیستی بالایی داشته باشند، راحت‌تر انجام می‌شود، اما نتیجه پژوهش حاضر موضوع دیگری را مشخص می‌کند؛ به این معنی که افزایش بیش از حد نیاز سابستریتها قابل تجزیه، برای کمک به تسهیل تجزیه مواد مقاوم، می‌تواند نقش باز دارنده داشته باشد.

۷- نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر نشان می‌دهد که راندمان بیوراکتور بی‌هوای در

¹ Volatile Fatty Acid (VFA)

۱۰- مراجع

1. Akbal, F., and Nur Onar, A. (2003). "Photocatalytic degradation of phenol." *J. Environmental Monitoring and Assessment*, 83, 295-302.
2. John, B., Sullivan, Jr., and Krieger, G.R. (2001). *Clinical environmental health and toxic exposures*, 2nd Ed., Lippincott Williams and Wilkins Inc., USA.
3. Eula, B.M., Barbar, C., Charles, H., and Patty, S. (2001). *Toxicology*, 8th Ed., John Wiley and Sons Inc., New York.
4. Karel, V. (2000). *Handbook of environmental data on organic chemicals*, Vol 2, 4th Ed., John Wiley and Sons Inc., Canada.
5. Bayramoglu, G., and Arica, M.Y. (2008). "Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: Horseradish peroxidase immobilized on magnetice beads." *J. Hazard Mater*; 164(2-3), 148-155.
6. Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., and Arrighi, L. (2008). "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments." *J. of Hazardous Materials*, 160, 265-288.
7. Idris, A., and Sade, K. (2002). "Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution." *Global Nest*, 4, 139-144.

نسبت‌های یک به سه (۳۳۴:۱۰۰۰) تا یک به شش (۳۳۴:۲۰۰۰) فنل به سوبسترای ملاس و زمان ماند ۵۰ روز، بیشترین کارایی در حذف COD و فنل را داشته است. در نسبت‌های کمتر و بیشتر از دامنه مذکور، کارایی پایین است. نتایج این تجربه می‌تواند راه حلی برای بیوتکنولوژیست‌های محیط زیستی باشد.

۸- پیشنهاد

پیشنهاد می‌شود، با توجه به نتایج این پژوهش، قبل از به‌کارگیری گزینه اختلاط، نسبت مناسب ماده قابل تجزیه زیستی کمکی و ماده مقاوم تجزیه زیستی در مقیاس آزمایشگاهی تعیین و به‌کار گرفته شود. سودمندی این تجربه شاید راهکاری برای آن گروه از دست‌اندرکاران صنعت تصفیه آب و به‌خصوص تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و بیوتکنولوژیست‌های محیط‌زیستی فراهم آورد که به‌طور مداوم با فاضلاب‌های تجزیه‌پذیر و تجزیه‌ناپذیر مواجه هستند و فکر اختلاط این دو نوع فاضلاب متفاوت، همواره مورد توجه و دغدغه ذهنی ایشان است.

۹- قدردانی

نویسندگان لازم می‌دانند مراتب تشکر و تقدیر خود را از سرکار خانم مهندس سپیده سلطانیان و سرکار خانم حبیبه مسکینی کارشناسان آزمایشگاه‌های شیمی و میکروبیولوژی گروه مهندسی بهداشت محیط ابراز نمایند.

8. Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A. (2008). "Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode." *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 140-149.
9. Ersoz, D., Adil, S., Izzet, A., Ayca, D., and Sibel, S.R. (2004). "Removal of phenolic compounds with nitrophenol- imprinted polymer based and hydrogen- bonding interactions." *Separation and Purification Technology*, 38, 173- 179.
10. Khosravi, R., Moussavi, G.R., and Roudbar Mohammadi, Sh. (2011). "Removal of high concentration of phenol from synthetic solutions by fusarium culmorum granules." *J. Health and Environ.*, 4(4), 452-459. (In Persian)
11. Wang, L., Li, Y., Yu, P., Xie, Z., Luo, Y., and Lin, Y. (2010). "Biodegradation of phenol at high concentration by a novel fungal strain *Paecilomyces variotii* JH6." *J. of Hazardous Materials*, 183(1-3), 366-371.
12. Kehma, H., and Reed, G. (1999). *Biotechnology*, 2nd Ed., Vol. 11a., WIEY- VCH, Weinheim, Germany.
13. Tchobanoglous, G. (2003). *Wastewater engineering*, McGraw- Hill, USA.
14. Rao, J.R., and Viraraghavan, T. (2002). Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass." *Bioresource Technology*, 85(2),165-171.
15. Almasi, A., and Dargahi, A. (2013). "The effect of different concentrations of phenol on anaerobic stabilization pond performance in treating petroleum refinery wastewater." *J. Water and Wastewater*, 23(85), 61- 68. (In Persian)
16. Soltaneian, M. (1998). "A survey on the technical points and the efficiency of upflow anaerobic sludge blanket in biological treatment of oil industries wastewater [dissertation]." Ph.D. Thesis, Tehran University of Medical Science, Tehran. (In Persian)
17. Lee long- de Valliere, C., Petrzzi, S., Zurrer, D., Baier, V., and Dunn, I. J. (1989). "Methods of anaerobic degradation of toxic compounds in chemical and industrial wastewater." Avshalom Mizrahi, Alan R. Liss., *Biological waste treatment*, 4th Ed., New York, 35- 72.
18. Ganjidoost, H., Borghee, M., Badkobi, B., and Ayati, B. (2005). "Performance of hybrid reactors in wastewater treatment plant fiber board." *J. of Engineering Modarres*, 21, 49-57.(In Persian)
19. Zhouyang, Zh., Guoqiang, J., Shengyang, J., and Fuxin, D. (2009). "Integrated anaerobic/aerobic biodegradation in an internal airlift loop reactor for phenol wastewater treatment." *Korean J. Chem. Eng.*, 26(6), 1662-1667.
20. Fang, H.H.P., Lianga, D.W., Zhanga, T., and Liub, Y. (2006). "Anaerobic treatment of phenol in wastewater under thermophilic condition." *Water Res.*, 40, 427-434.
21. Kennes, C., Mendez, R., and Lema, J.M. (1997). "Methanogenic degradation of p- cresol in batch and in continuous UASB reactors." *Water Res.*, 31(7), 1549-1554.
22. Zhou, G.M., and Fang, H.H.P. (1997). "Co- degradation of phenol and m-cresol in a UASB reactor." *Bioresource Technol*, 61(1), 47-52.
23. Fang, H.H.P., and Zhou, G.M. (2000). "Degradation of phenol and p-cresol in reactors." *Water Sci. Technol.*, 42(5,6), 237-244.
24. Tay, J.H., He, Y.X., and Yan, Y.G. (2000). "Anaerobic biogranulation using phenol as the sole carbon source." *Water Environ. Res.*, 72(2), 189-207.
25. Tay, J.H., He, Y.X., and Yan, Y.G. (2001). "Improved anaerobic degradation of phenol with supplemental glucose." *J. Environ. Eng*, 127(1), 38-45.
26. Fang, H.H.P., Liu, Y., Ke, S.Z., and Zhang, T. (2004). "Anaerobic degradation of phenol in wastewater at ambient temperature." *Water Sci. Tech.*, 49 (1), 95-102.

27. Razo-Flores, E., Iniestra-Gonzalez, M., Field, J.A., Olguin-Lora, P., and Puig-Grajales, L. (2003). "Biodegradation of mixtures of phenolic compounds in an upward-flow anaerobic sludge blanket reactor." *J. Environ. Eng.*, 129(11), 999-1006.
28. APHA, AWWA, and WPCF. (2005). *Standard method for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., Washington. D.C.
29. Montalvo, S.L., Borja, R., Sánchez, E., and Colmenarejo, M.F. (2010). "Effect of the influent COD concentration on the anaerobic digestion of winery wastewaters from grape-red and tropical fruit (Guava) wine production in fluidized bed reactors with chilean natural zeolite for biomass immobilization." *J of Chem. Biochem. Eng.*, 24 (2), 219-226.
30. Hajiabadi, H., Alavi Moghadam, S. M., and Hashemi, S. H. (2009). "The effect of organic loading rate on milk wastewater treatment using sequencing batch reactor (SBR)." *J. Water and Wastewater*, 71, 50- 56. (In Persian)
31. Rastakhiz, N., Borghei, M., and Tajrobehka, Sh. (2008). "Design and performance of a strong load biofilter system for degrading organic load in industrial effluents on the lab scale." *J. Water and Wastewater*, 65, 63- 67. (In Persian).
32. Sankar, Ch., and Swaminathan, G. (2012). "Effect of substrate concentration on biodegradation of phenol using continuous reactor." *International Journal of Engineering Research and Technology (IJERT)*, 1(5), 1-5.
33. Ahmadizad, S., Borghaei, M., and Hasani, H. (2005). "Phenol-containing industrial effluents using anaerobic fixed bed reactor and flows upward and downward using." 8th *National Conference on Environmental Health*, Tehran University of Medical Sciences. (In Persian).
34. Shui- zhou, K.E., Zhou, S.H.J., Tong, Zh., Herbert, H., and Fang, P. (2004). "Degradation of phenol in an upflow anaerobic sludge blanket(UASB) reactor at ambient temperature." *J. Environmental Sciences*, 16(3), 525-528.
35. Scully, C., Collins, G., and O'Flaherty, V. (2006). "Anaerobic biological treatment of phenol at 9.5–15 °C in an expanded granular sludge bed (EGSB) - based bioreactor." *Water Res*, 40(20), 3737-3744.
36. Hendriksen, H. V., Larsen, S., and Ahring, B. K. (1991). "Anaerobic degradation of PCP and phenol in fixed-film reactors: The influence of an additional substrate." *Water Science and Technology*, 24(3-4), 431-436.
37. Sreekanth, D., Sivaramakrishna, D., Himabindu V., and Anjaneyulu Y. (2008). "Biodegradation of phenolic compounds using mixed consortia in lab scale up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor." *J. of Environmental Sciences*, 8, 280-291.
38. Elías, R. F., Margarita, I. G., Jim, A. F., Patricia, O. L., and Laura P. G. (2003). "Biodegradation of mixtures of phenolic compounds in an upward-flow anaerobic sludge blanket reactor." *J. of Environmental Engineering*, 129(11), 999-1006.
39. Carbajo, J.B., Boltes, K., and Leton, P. (2010). "Treatment of phenol in an anaerobic fluidized bed reactor(AFBR):Continuous and batch regime." *Biodegradation*, 21(4), 603-613.
40. Charest, A., Bisailon, J. G., Lépine, F., and Beaudet, R. (1999). "Removal of phenolic compounds from a petrochemical effluent with a methanogenic consortium." *Canadian J. of Microbiology*, 45(3), 235-241.