

# بررسی مکانیسم‌های حذف در تصفیه فاضلاب پالایشگاه نفت توسط سیستم MBBR

امیرحسین سیاح‌زاده<sup>۱</sup>، حسین گنجی‌دوست<sup>۲</sup>، بیتا آیتی<sup>۳</sup>

۱ دانش‌آموخته دکترای مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران و استادیار دانشگاه ملایر

۲- استاد دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۳۲ (۰۲۱) h-ganji@modares.ac.ir

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(دریافت ۹۴/۸/۱۸ پذیرش ۹۵/۲/۱۵)

## چکیده

تصفیه فاضلاب‌های حاوی هیدروکربن‌های نفتی به دلیل سمیت این نوع فاضلاب‌ها و تبعات خطرناکی که برای محیط‌زیست دارد ضروری است. یکی از سیستم‌های بیوفیلمی که در تصفیه فاضلاب‌های مختلف، مقاومت خوبی در برابر شوک‌های سمی و هیدرولیکی دارد، راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک است. در تحقیق حاضر نقش سه مکانیسم عریان‌سازی، جذب توسط توده زیستی و تجزیه بیولوژیکی در راکتور بیوفیلمی با آکنه‌های پلی‌اتیلنی لانه‌زنبوری به‌منظور تصفیه فاضلاب پالایشگاه نفت تهران بررسی شد. براساس نتایج حاصل از این تحقیق، مقدار بهینه عوامل بارگذاری (TPH 278 میلی‌گرم در لیتر با COD معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، زمان ماند ۲۲ ساعت و درصد پرشدگی آکنه ۵۰ درصد به‌دست آمد. بررسی‌های آزمایشگاهی تأیید نمود که در حذف هیدروکربن‌های نفتی، هر سه مکانیسم عریان‌سازی، جذب و تجزیه بیولوژیکی بسته به غلظت هیدروکربن‌های نفتی به میزان مختلف تأثیرگذاراند. به‌طوری که مکانیسم غالب حذف، در بارگذاری‌های کمتر (TPH برابر ۵۷ میلی‌گرم در لیتر با COD معادل ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) تجزیه بیولوژیکی و در بارگذاری‌های بالاتر (TPH برابر ۲۷۸ میلی‌گرم در لیتر با COD معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، عریان‌سازی بود. در شرایط بهینه میزان حذف هر یک از سه مکانیسم در TPH برابر ۲۷۸ میلی‌گرم در لیتر (با COD معادل ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) به‌ترتیب عریان‌سازی با ۵۸ درصد، تجزیه بیولوژیکی با ۲۹ درصد و جذب بیولوژیکی با ۱۳ درصد به‌دست آمد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد، حذف هیدروکربن‌های نفتی از طریق مکانیسم عریان‌سازی و جذب بیولوژیکی حداکثر طی ساعت اول فرایند اتفاق می‌افتد.

**واژه‌های کلیدی:** COD، TPH، عریان‌سازی، تجزیه بیولوژیکی، جذب

## ۱- مقدمه

فرایند پالایش نفت خام سبب تولید حجم فراوان فاضلاب نفتی ۰/۴ تا ۱/۶ برابر حجم نفت پالایش شده می‌شود (Marcilly 2003; Misity et al. 2013). از لحاظ کیفی نیز وجود هیدروکربن‌های نفتی در این نوع فاضلاب به دلیل سمیت، تبعات خطرناکی برای اجزای محیط زیست پذیرنده به‌دنبال دارد. قرار گرفتن در معرض ترکیبات نفتی به‌مدت طولانی می‌تواند سبب بروز سرطان خون و تشکیل تومور و غده در اندام‌های مختلف بدن شود که ضرورت تصفیه این نوع فاضلاب را مشخص می‌سازد (Ishak et al. 2012; Johanston et al. 2003).

تصفیه فاضلاب پالایشگاه‌های نفت با استفاده از روش‌های گوناگونی از جمله فرایندهای فیزیکی مانند شناورسازی با هوای محلول، جذب سطحی و فیلتراسیون غشایی، فرایندهای شیمیایی مانند اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، انعقاد،

فاضلاب پالایشگاه‌های نفت ناشی از فرایند پالایش نفت خام و تولید سوخت‌ها، روغن‌های روانکاری و محصولات میانی پتروشیمی است که از روغن، گریس و بسیاری از ترکیبات نفتی سمی تشکیل شده است. اگرچه تاکنون تلاش‌های وسیعی به‌منظور جایگزینی سوخت‌های فسیلی انجام گرفته، اما نفت خام همچنان به‌عنوان یک ماده اولیه مهم مطرح است. تقاضای روزافزون انرژی در سطح جهان به اندازه‌ای است که پیش‌بینی شده تا دو دهه آینده میزان مصرف انرژی بالغ بر ۴۴ درصد مقدار فعلی شود (Diyaudden et al. 2011; Doggett & Rascoe 2009). لذا پالایش و فرآوری نفت خام همچنان یک موضوع مهم جهانی است و در نتیجه تصفیه فاضلاب پالایشگاه‌های نفت به‌عنوان یک ضرورت محیط‌زیستی باقی خواهد ماند. مصرف بالای آب در

بهبود با زمان ماند ۶/۵ ساعت به ترتیب به کمتر از ۱۰۰ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر رسید.

یکی از سیستم‌های بیوفیلمی که در تصفیه فاضلاب‌های مختلف، مقاومت خوبی در برابر شوک‌های سمی و هیدرولیکی داشته، راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک<sup>۲</sup> است (Abdorwahab et al. 2009; Delnavaz et al. 2012; Dong et al. 2011). بر این اساس در تحقیق حاضر، از این راکتور با آکنه‌های پلی‌اتیلنی لانه زنبوری<sup>۳</sup>، به منظور تصفیه فاضلاب پالایشگاه نفت تهران استفاده شد. اما از آنجا که در فرایندهای تصفیه بیولوژیکی هوازی، ترکیبات آلی از طریق سه مکانیسم عریان‌سازی<sup>۴</sup>، جذب توسط توده زیستی و تجزیه بیولوژیکی حذف می‌شوند (Eckenfelder 1926)؛ و تاکنون گزارشی در این خصوص برای سیستم MBBR مشاهده نشده، در این تحقیق نقش هر سه مکانیسم در حذف آلاینده ارزیابی شد تا با آگاهی از میزان اثرگذاری هر مکانیسم در حذف آلاینده بتوان بررسی نمود که با استفاده از این سیستم چه میزان از آلاینده به ترکیبات پایدار و بی‌خطر تجزیه شده است و چه مقدار آن به هوای محیط یا فاز جامد (لجن) منتقل شده است. این تحقیق می‌تواند زمینه‌ای برای مطالعات بعدی و مقایسه این سیستم با دیگر سیستم‌های بیولوژیکی را فراهم نماید.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- پیلوت مورد استفاده

در این تحقیق، پس از ساخت پیلوت MBBR به صورت استوانه‌ای به قطر ۱۰ و ارتفاع ۳۵ سانتی‌متر و حجم مفید ۲/۷۵ لیتر، ۵۰ درصد حجم ظاهری آن توسط آکنه‌های لانه زنبوری پر شد. به منظور تأمین اکسیژن مورد نیاز، فعالیت میکروارگانیسم‌ها و نیز به حرکت درآوردن آکنه‌ها از هوادهی توسط سنگ هوا که در تراز تحتانی راکتور قرار داده شده بود، استفاده شد. تصویر واقعی و طرحواره سیستم MBBR در شکل ۱ نشان داده شده است.

### ۲-۲- فاضلاب مورد استفاده

فاضلاب مورد استفاده بسته به غلظت مورد نیاز، ترکیبی از پساب

الکتروانقاعاد و فنتون انجام شده است (Abdelvhab et al. 2009; Bendsok et al. 2007; El-nass et al. 2009; Hasan et al. 2012; Salahi et al. 2013; Santo et al. 2012; String fellow & Alvarez khohen 1999; Yan et al. 2011). با اینحال روش‌های فیزیکی و شیمیایی به دلیل قیمت بالای مواد شیمیایی و تجهیزات و نیاز به دفع لجن اضافی، هزینه‌بر می‌باشند. لذا روش‌های بیولوژیکی به جهت سادگی، ارزان قیمت بودن و سازگاری با محیط زیست ترجیح داده می‌شوند (Ishak et al. 2012). هر چند که در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب پالایشگاه‌های نفت، سیستم لجن فعال متداول‌ترین فرایند بیولوژیکی مورد استفاده است ولی عملکرد رضایت‌بخشی در تصفیه فاضلاب‌های نفتی از خود نشان نداده است که این امر به طور عمده ناشی از پدیده حجیم‌شدگی رشته‌ای لجن و کف کردن، غلظت بالای جامدات معلق و حضور ترکیبات پیچیده در این نوع فاضلاب‌ها بوده است (Misiti et al. 2013; Lu et al. 2009).

طی سالیان اخیر، فرایندهای بیوفیلمی به طور موفقیت‌آمیزی در تصفیه انواع فاضلاب به‌کار گرفته شده‌اند که با کمترین معایب و محدودیت‌های مذکور، روش قابل اطمینانی برای حذف آلاینده‌های فاضلاب بوده‌اند (Odegaara 2006). در تصفیه فاضلاب محتوی هیدروکربن‌های نفتی نیز از فرایندهای بیوفیلمی استفاده شده است. به طور نمونه تصفیه فاضلاب پالایشگاه نفت با استفاده از یک بیوراکتور فیلم ثابت با زمان ماند هیدرولیکی ۸ ساعت منجر به حذف ۸۰ تا ۹۰ درصد COD و نزدیک به ۱۰۰ درصد فنل شده است در حالی که لجن تولیدی از آن فقط یک سوم فرایند لجن فعال متعارف بوده است (Jou & Huang 2003). در پژوهشی در سال ۱۹۹۲ با افزودن فوم پلی‌اورتان به طرفین دیسک‌های بیولوژیکی دوار یک سیستم RBC<sup>۱</sup>، (به عنوان تکیه‌گاهی متخلخل برای رشد بیوفیلیم) COD کل و روغن و گریس جریان پساب پالایشگاه نفت در نرخ‌های بارگذاری هیدرولیکی ۰/۰۱ تا  $0.04 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$  به ترتیب با راندمان‌های ۹۹ و ۸۵ درصد حذف نمایند (Tyadi et al. 1992). در پژوهشی در سال ۲۰۰۵ برای تصفیه فاضلاب پالایشگاه نفت از یک بیوراکتور بیوفیلمی هوازی با آکنه متحرک استفاده نمودند (Xianling et al. 2005). طبق نتایج حاصل، COD و نیتروژن آمونیاکی پساب خروجی در شرایط

<sup>۱</sup> Rotating Biological Contactor (RBC)

<sup>۲</sup> Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)

<sup>۳</sup> Bee Cell

<sup>۴</sup> Air Stripping

درصد) مطابق شکل ۲، عملکرد سیستم MBBR در حذف هیدروکربن‌های نفتی مورد بررسی قرار گرفت (Delnavaz et al. 2012; Borghei & Hosseini 2004; Qaderi et al. 2011). همانگونه که ملاحظه می‌شود، پس از ثابت شدن راندمان حذف در هر مرحله، بار ورودی به راکتور به‌طور پله‌ای افزایش می‌یافت. پس از گذشت حدود یک ماه، بیوفیلم تشکیل شده روی آکنه‌ها مشاهده شد.

۲-۴- بررسی میزان اثر مکانیسم‌های مختلف حذف آلاینده به‌طور کلی در یک سیستم بیولوژیکی هوازی، حذف هیدروکربن‌های نفتی در اثر سه مکانیسم جریان‌سازی، جذب توسط توده زیستی و تجزیه بیولوژیکی اتفاق می‌افتد. به‌منظور بررسی تأثیر مکانیسم جریان‌سازی به‌طور مجزا، راکتور حاوی فاضلاب

خام ورودی به واحد جداساز API و پساب خروجی از واحد شناورسازی با هوای محلول تصفیه‌خانه پالایشگاه نفت شهید تندگویان تهران بود که مشخصات آنها در جدول ۱ ارائه شده است.

### ۲-۳- راه‌اندازی و بهره‌برداری از سیستم

در ابتدا برای سرعت بخشیدن به راه‌اندازی سیستم و آماده‌سازی آن برای تصفیه فاضلاب نفتی در شرایط واقعی، از لجن جریان برگشتی واحد لجن فعال تصفیه‌خانه فاضلاب پالایشگاه نفت تهران به‌عنوان بیومس و از پساب خروجی واحد شناورسازی با هوای محلول همان تصفیه‌خانه به‌عنوان خوراک استفاده شد. در ادامه با توجه به نتایج تحقیقات قبلی، با تغییر عوامل غلظت فاضلاب ورودی (از  $COD=167 \text{ mg/L}$  تا  $COD=2500 \text{ mg/L}$ )، زمان ماند (۲۲، ۱۲ و ۸ ساعت) و درصد پرشدگی آکنه (۷۰، ۵۰ و ۳۰

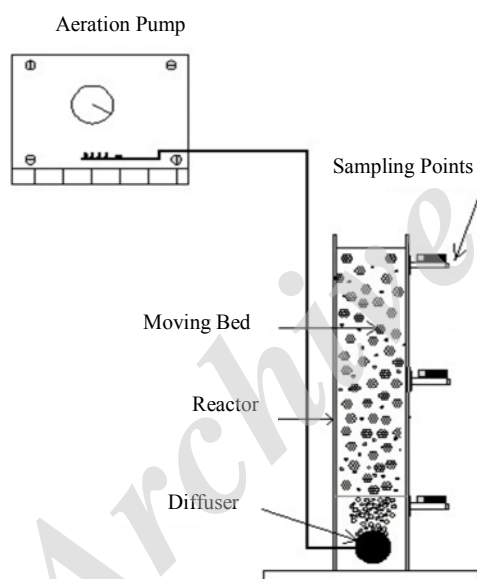


Fig. 1. Actual image and conceptual design of the system employed in this study

شکل ۱- تصویر واقعی و طرحواره سیستم مورد استفاده در تحقیق

جدول ۱- پارامترهای کیفی نمونه‌برداری شده از واحدهای مختلف تصفیه‌خانه پالایشگاه نفت تهران

Table 1. Qualitative parameters of effluent samples from different units at Tehran Oil Refinery Wastewater Treatment Plant

Parameter	API Influent	DAF Effluent
Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) (mg/L)	1131	16.1
Chemical Oxygen Demand (COD) (mg/L)	3958	168
Suspended Solids (mg/L)	73	38
Temperature (°C)	38	29
pH	8.36	7.09

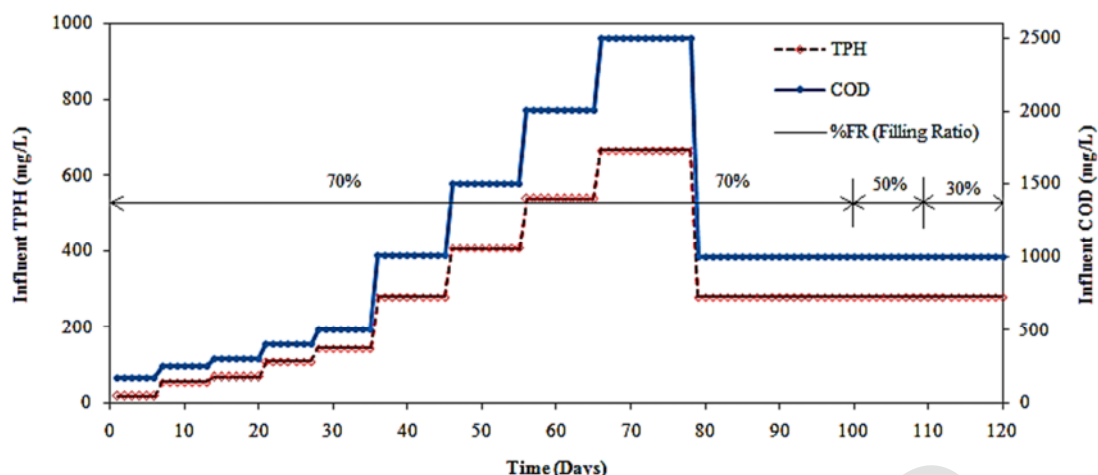


Fig. 2. Loading trend and variations of acne filling ratio

شکل ۲- روند بارگذاری و تغییرات نسبت پرشدگی آکنه در طول تحقیق

سه مکانیسم، میزان خالص تأثیر مکانیسم تجزیه بیولوژیکی که هدف اصلی از کاربرد یک سیستم بیولوژیکی است، تعیین شد.

#### ۲-۵- ترکیبات شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

همه مواد شیمیایی مورد استفاده شامل  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  (پودر سیلیکاژل (0.063-0.2 mm) و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  برای اندازه‌گیری TPH،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ،  $\text{HgSO}_4$  و  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  برای اندازه‌گیری COD،  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{NaOH}$  برای تنظیم pH محلول در محدوده ۶/۵-۷/۵ مناسب برای رشد میکروارگانیسم‌ها، اوره به‌عنوان منبع اصلی نیتروژن و ترکیب نمک‌های  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  و  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  به‌عنوان منبع فسفر برای تأمین نسبت COD:N:P برابر ۱:۵:۱۰، ترکیبات  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{ZnCl}_2$ ،  $\text{NaHCO}_3$ ،  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  به‌عنوان مواد ریزمغذی از نوع آزمایشگاهی و محصول شرکت مرک<sup>۱</sup> بودند.

عمده‌ترین دستگاه‌های مورد استفاده عبارت بودند از: آنالایزر TPH Infracal مدل CVH برای اندازه‌گیری مجموع هیدروکربن‌های نفتی، اسپکتروفتومتر DR 4000 مدل هچ<sup>۲</sup> برای اندازه‌گیری COD، جارتست مدل Aqualytic برای همزدن پساب در بررسی فرایند جذب، ترازوی دیجیتالی مدل Metler-PJ300 با دقت ۰/۰۰۱ گرم، DO متر قابل حمل مدل Hach-HQ30d، pH

نفتی بدون حضور آکنه و توده زیستی، هوادهی شد و میزان حذف هیدروکربن‌های نفتی در این حالت اندازه‌گیری شد.

به‌منظور بررسی تأثیر انفرادی مکانیسم جذب توسط توده

زیستی نیز فاضلاب نفتی با غلظت معینی از بیومس در بشرهای ۱ لیتری تماس داده شد و با اندازه‌گیری میزان حذف آلاینده پس از رسیدن به حالت تعادل، میزان جذب آلاینده بر روی توده زیستی بررسی شد. برای ممانعت از تأثیر و تداخل مکانیسم تجزیه بیولوژیکی در حذف ترکیبات نفتی، بشرهای ۱ لیتری حاوی بیومس و فاضلاب، درون لگن‌های حاوی مخلوط آب و یخ قرار داده شد تا دمای فاضلاب به کمتر از ۴ درجه سلسیوس برسد (Nayebi Gavgani 2012). زیرا در محدوده دمایی کمتر از ۴ درجه سلسیوس، حتی میکروارگانیسم‌های سایکروفیلیک نیز علی‌رغم زنده بودن، فعالیت میکربی خود را از دست داده و قادر به انجام فرایندهای تجزیه بیولوژیکی نمی‌باشند و می‌توان این اطمینان را حاصل نمود که با کاهش دمای محیط به کمتر از ۴ درجه سلسیوس، میکروارگانیسم‌ها از نظر بیولوژیکی غیرفعال شده‌اند (Bitton 2005). برای تماس و اختلاط کافی بیومس و فاضلاب، از همزن‌های دستگاه جارتست با دور ۱۵ rpm استفاده شد (Nayebi Gavgani 2012).

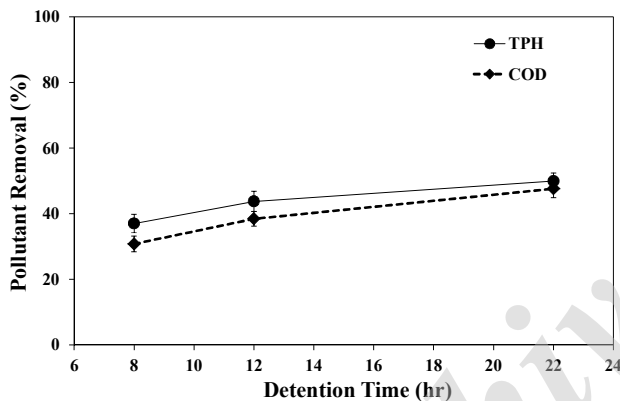
در نهایت پس از مشخص شدن میزان تأثیر مکانیسم‌های هوادهی (عریان‌سازی) و جذب بیولوژیکی در حذف هیدروکربن‌های نفتی و کم نمودن مقادیر آن‌ها از سهم مجموع هر

<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> Hach

### ۳-۱-۲- بررسی اثر زمان ماندن‌های مختلف

نتایج مربوط به راندمان حذف TPH و COD راکتور در زمان ماندن‌های ۸، ۱۲ و ۲۲ ساعت در شکل ۴ ارائه شده است. بنابر نتایج به دست آمده، راندمان حذف ترکیبات نفتی طی ۸ ساعت نخست از شروع فرایند در حدود ۳۷ درصد بود در حالی که با افزایش زمان ماند به ۱۲ و ۲۲ ساعت به ترتیب به ۴۴ و ۵۰ درصد رسید. در برخی تحقیقات انجام شده بر روی سیستم MBBR نیز راندمان حذف آنیلین، فنل و هیدروکینون فاضلاب سنتزی با زمان ماند ۲۴ ساعت تحت شرایط بار بهینه به ترتیب در حدود ۵۰، ۶۵ و ۵۵ درصد گزارش شده است (Ayati et al. 2009; Delnavaz et al. 2009). در حالی که مبین رفتار مشابه این سیستم در حذف این آلاینده‌ها و ترکیبات نفتی است. لذا در ادامه تحقیق، آزمایش‌ها با زمان ماند ۲۲ ساعت انجام گرفت.



**Fig. 4.** TPH and COD removal efficiencies at different retention times ( $[TPH_0]=278$  mg/L,  $[COD_0]=1000$  mg/L, acne filling ratio=70%, suspended biomass concentration=144 mg/L)

شکل ۴- راندمان حذف TPH و COD در زمان ماندن‌های مختلف  
 $[TPH_0]=278$  mg/L،  $[COD_0]=1000$  mg/L، نسبت پرشدگی  
 آکنه،  $144$  mg/L غلظت بیومس معلق)

### ۳-۱-۳- بررسی اثر نسبت‌های پرشدگی مختلف آکنه

دیگر عامل تأثیرگذار بر عملکرد سیستم MBBR، درصد پرشدگی آکنه در راکتور است. برای این منظور در دو مرحله درصد پرشدگی آکنه در راکتور از ۷۰ درصد به ۵۰ درصد و سپس از ۵۰ درصد به ۳۰ درصد کاهش داده شد و میزان حذف TPH و COD با زمان ماند ۲۲ ساعت و غلظت اولیه ترکیبات نفتی  $TPH=278$  mg/L با

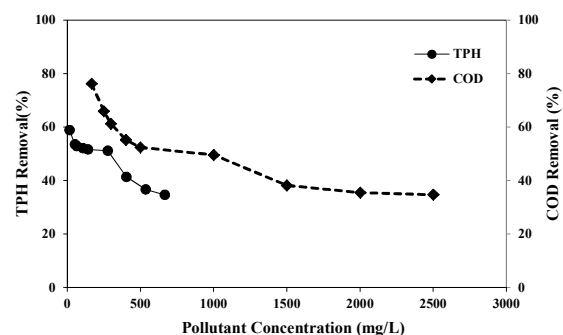
متر مدل Metrohm-691 و پمپ‌های هوادهی Sonic 9908 که عموماً در آکواریوم‌های خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرد. نکته قابل ذکر اینکه اندازه‌گیری TPH بر اساس استاندارد ASTM D 3921 و COD بر اساس روش D 5220 کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب و با سه بار تکرار انجام گرفت (Aygün et al. 2003; Greenberg et al. 2000).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین شرایط بهینه سیستم

##### ۳-۱-۱- بررسی اثر بارگذاری‌های مختلف

نتایج مربوط به تغییرات راندمان حذف TPH و COD با زمان ماند ۲۲ ساعت در شکل ۳ ارائه شده است. طبق نتایج حاصل، راندمان حذف ترکیبات نفتی تا زمانی که غلظت این ترکیبات در پساب در حدود  $TPH=280$  mg/L (با COD معادل ۱۰۰۰ mg/L) باشد در بالاترین سطح ممکن (حدود ۵۰ درصد) است اما با افزایش بیشتر غلظت ترکیبات نفتی، راندمان حذف به شدت افت می‌نماید. بنابراین سیستم قابلیت تحمل بارگذاری بیش از مقدار مذکور را ندارد. در تحقیقات دیگر مشاهده شده که این سیستم قابلیت تحمل بارگذاری فاضلاب حاوی آنیلین با COD معادل بیش از ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و فاضلاب حاوی فنل، هیدروکینون و پیروگالول با COD معادل بیش از ۷۰۰ میلی‌گرم در لیتر را ندارد (Delnavaz et al. 2009; Ayati et al. 2007).



**Fig. 3.** TPH and COD removal efficiencies at different loadings (retention time=22 hr, filling ratio of acne=70%, suspended biomass concentration=137 mg/L)

شکل ۳- راندمان حذف TPH و COD در بارگذاری‌های مختلف  
 زمان ماند، ۲۲ hr، نسبت پرشدگی آکنه،  $137$  mg/L غلظت بیومس معلق)

از تحرک کمتری نسبت به آکنه‌ها در نسبت پرشدگی ۵۰ درصد برخوردار بودند و لذا با کاهش نسبت پرشدگی از ۷۰ به ۵۰ درصد، در عمل آکنه‌های ساکن از راکتور خارج شده و فضای بیشتری از راکتور در اختیار آکنه‌های باقیمانده جهت گردش قرار گرفت. اما با کاهش نسبت پرشدگی از ۵۰ به ۳۰ درصد، علی‌رغم بهتر شدن وضعیت تحرک آکنه‌ها، در واقع بخشی از آکنه‌های متحرک نیز از راکتور خارج شده و لذا این تغییر منجر به کاهش راندمان حذف آلاینده شده است (Galderan et al. 2012). بنابراین در ادامه تحقیق، از نسبت پرشدگی ۵۰ درصد آکنه در راکتور استفاده شد. در بیشتر تحقیقات انجام شده بر روی سیستم MBBR نیز نسبت پرشدگی آکنه بهینه بین ۵۰ تا ۷۰ درصد گزارش شده است (Dong et al. 2011; Borghei & Hosseini 2004; Delnavaz et al. 2009; Ayati et al. 2007).

### ۲-۳- تعیین مکانیسم‌های موثر بر راندمان سیستم

#### ۲-۳-۱- بررسی اثر مکانیسم هوادهی

نتایج مربوط به راندمان حذف TPH و COD ناشی از اعمال هوادهی به راکتور بدون حضور هیچگونه آکنه و میکروارگانیسم در شکل ۶ ارائه شده است.

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که حذف هیدروکربن‌های نفتی از طریق مکانیسم عریان‌سازی یک فرایند سریع بوده که ظرف مدت ۲۰ تا ۳۰ دقیقه پایان پذیرفته و منجر به حذف ۲۰ تا ۲۵ درصد این ترکیبات می‌شود. در ضمن با افزایش غلظت

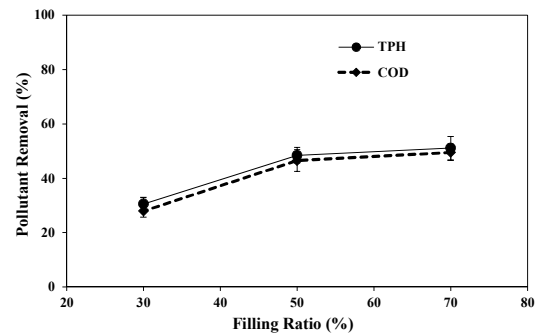


Fig. 5. TPH and COD removal efficiencies at different acne filling ratios (retention time= 22 hr, [TPH<sub>0</sub>]=278 mg/L, [COD<sub>0</sub>]= 1000 mg/L, suspended biomass concentration=126 mg/L)

شکل ۵- راندمان حذف TPH و COD بازای نسبت پرشدگی آکنه مختلف (۲۲ hr) زمان ماند، [TPH<sub>0</sub>]=۲۷۸ mg/L، [COD<sub>0</sub>]=۱۰۰۰ mg/L، (غلظت بیومس معلق)=۱۲۶)

COD معادل ۱۰۰۰ mg/L اندازه‌گیری شد. نتایج این مرحله در شکل ۵ ارائه شده است. طبق نتایج حاصل با کاهش نسبت پرشدگی آکنه در راکتور از ۷۰ به ۵۰ درصد، راندمان حذف TPH از ۵۱ به ۴۸ درصد و نیز COD از ۵۰ به ۴۶ درصد کاهش یافت که در مقایسه با افت راندمان حذف TPH از ۴۸ به ۳۰ درصد و نیز COD از ۴۶ به ۲۸ درصد ناشی از کاهش نسبت پرشدگی آکنه از ۵۰ درصد به ۳۰ درصد بسیار کمتر بود. دلیل وقوع این نتیجه را بر اساس مشاهدات عینی می‌توان به این موضوع نسبت داد که در نسبت پرشدگی ۷۰ درصد، تعداد آکنه‌ها به مراتب بیشتر بود به طوری که برخی از آکنه‌ها در راکتور ساکن بوده و مابقی آکنه‌ها هم

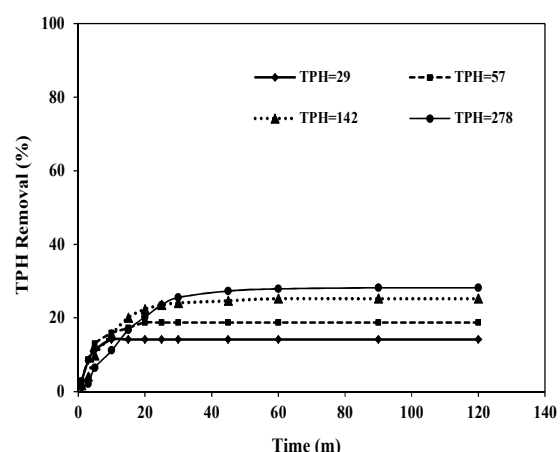
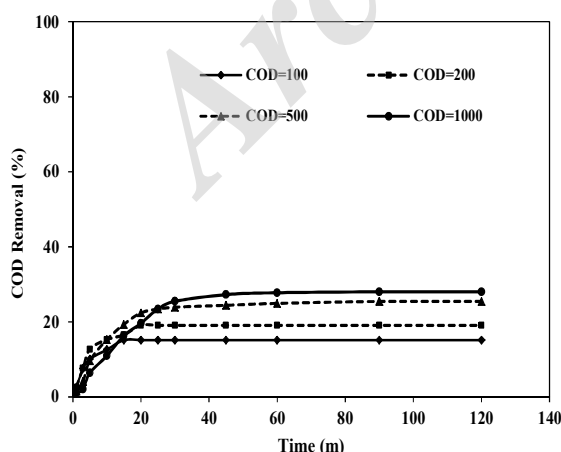


Fig. 6. TPH and COD removal efficiencies due to the stripping mechanism

شکل ۶- راندمان حذف TPH و COD ناشی از مکانیسم عریان‌سازی

نتایج به دست آمده نشان داد که جذب بیولوژیکی هیدروکربن‌های نفتی ظرف مدت حداکثر ۶۰ دقیقه پایان یافته است. نکته دیگر در این خصوص کاهش راندمان حذف TPH و COD متناسب با افزایش غلظت هیدروکربن‌های نفتی در پساب است. به طوری که با افزایش غلظت هیدروکربن‌های نفتی از  $\text{TPH}=29\text{mg/L}$  با COD معادل  $100\text{mg/L}$  تا  $\text{TPH}=278\text{mg/L}$  با COD معادل  $1000\text{mg/L}$ ، راندمان حذف TPH از ۱۷ به ۶/۵ درصد و نیز COD از ۱۸ تا ۷ درصد کاهش یافت که این نتیجه به دلیل یکسان بودن مقدار توده بیولوژیکی در غلظت‌های مختلف از هیدروکربن‌های نفتی است.

با توجه به تولید مثل و رشد میکروارگانیسم‌های جدید و مرگ و میر میکروارگانیسم‌های قبلی، توده بیولوژیکی به طور مدام در حال نو شدن است و لذا می‌توان ظرفیت جذب محدودی را برای میکروارگانیسم‌های تازه متولد شده در نظر گرفت. البته در

هیدروکربن‌های نفتی از  $\text{TPH}=29\text{mg/L}$  با COD معادل  $100\text{mg/L}$  تا  $\text{TPH}=278\text{mg/L}$  با COD معادل  $1000\text{mg/L}$ ، راندمان حذف TPH از ۱۴ به ۲۸ درصد و نیز COD از ۱۵ به ۲۸ درصد افزایش یافته زیرا با افزایش غلظت هیدروکربن‌های نفتی، مقدار هیدروکربن‌های نامحلول و معلق در پساب افزایش می‌یابد که با اعمال هوادهی از پساب خارج می‌شوند (Battelle 2007).

### ۳-۲-۲- بررسی اثر مکانیسم جذب بیولوژیکی

به طور کلی جذب هر آلاینده یا ماده توسط توده بیولوژیکی زمانی می‌تواند به عنوان یک مکانیسم مورد توجه قرار گیرد که لگاریتم ضریب تفکیک اکتانول-آب ( $\log K_{ow}$ ) آن ماده کمتر از ۴ نباشد (Eckenfelder 1926). از آنجا که مقدار این پارامتر برای برخی از هیدروکربن‌های نفتی بزرگ‌تر از ۴ است (Jensen et al. 2012)، اثر این مکانیسم مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوط در شکل ۷ ارائه شده است.

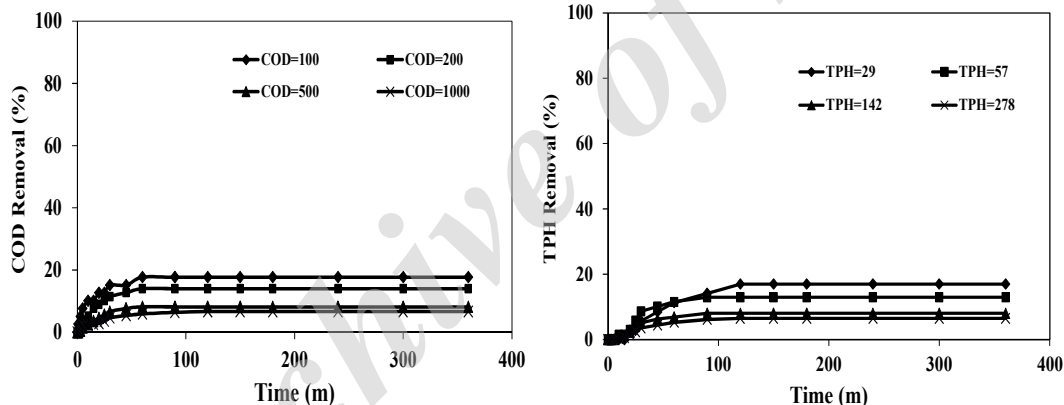


Fig. 7. TPH and COD removal efficiencies due to the biological adsorption mechanism (suspended biomass concentration= $135\text{mg/L}$ )

شکل ۷- راندمان حذف TPH و COD ناشی از مکانیسم جذب بیولوژیکی ( $135\text{mg/L}$  غلظت بیومس معلق)

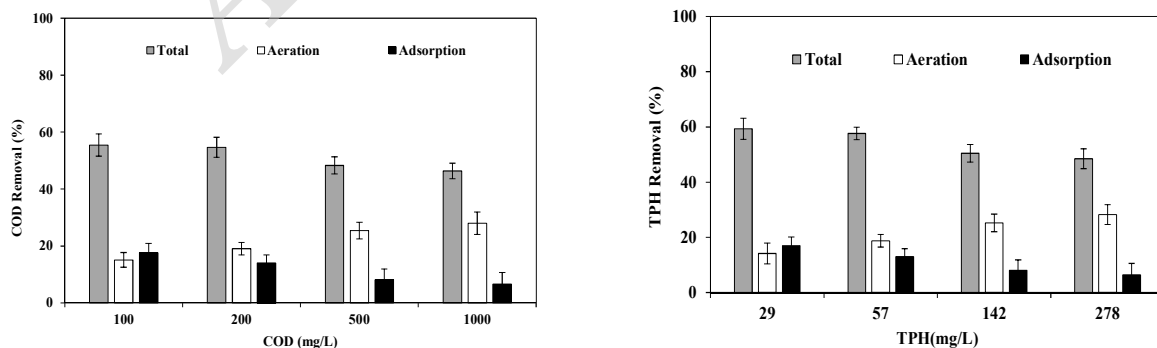


Fig. 8. Comparison of TPH and COD removal efficiencies using different mechanisms

شکل ۸- مقایسه راندمان حذف TPH و COD مکانیسم‌های مختلف

بهره‌برداری‌های بلند مدت که سیستم به شرایط پایدار رسیده می‌توان مقدار توده بیولوژیکی و در نتیجه ظرفیت جذب را مقداری ثابت در نظر گرفت.

نکته دیگر اینکه بیشتر توده بیولوژیکی غیرفعال شده و مرده در درون سیستم MBBR، توسط دیگر میکروارگانیسم‌ها تجزیه می‌شوند و لذا هیدروکربن‌های نفتی جذب شده توسط این توده بیولوژیکی غیرفعال نیز تحت تجزیه بیولوژیکی قرار خواهد گرفت و در نتیجه می‌توان سهم حذف هیدروکربن‌های نفتی جذب شده توسط توده بیولوژیکی را به سهم فرایند تجزیه بیولوژیکی اضافه نمود.

### ۳-۲-۳- مقایسه اثر مکانیسم‌های مختلف در حذف آلاینده از سیستم MBBR

نتایج مربوط به راندمان حذف COD و TPH در مکانیسم‌های هوادهی (عریان‌سازی) و جذب بیولوژیکی با راندمان حذف TPH و COD مربوط به حالت عادی عملکرد سیستم MBBR که در آن مجموع هر سه مکانیسم در حذف هیدروکربن‌های نفتی نقش دارند، در شکل ۸ ارائه شده است. طبق نتایج حاصل، مکانیسم غالب حذف در تمام بارگذاری‌ها ثابت نبود و بسته به مقدار بارگذاری صورت گرفته متفاوت بود. به طوری که در بارگذاری  $TPH = 57 \text{ mg/L}$  با COD معادل  $200 \text{ mg/L}$  مکانیسم غالب حذف، تجزیه بیولوژیکی بود که ۴۵ درصد میزان حذف آلاینده را به خود اختصاص داد در حالی که نقش مکانیسم‌های عریان‌سازی و جذب بیولوژیکی به ترتیب ۳۳ و ۲۲ درصد بود. اما در بارگذاری‌های بالاتر به طور نمونه  $TPH = 278 \text{ mg/L}$  با COD معادل  $1000 \text{ mg/L}$  مکانیسم غالب حذف با میزان ۵۸ درصد، عریان‌سازی (اثر مکانیسم‌های

جذب و تجزیه بیولوژیکی به ترتیب ۱۳ و ۲۹ درصد) بود.

### ۴- نتیجه‌گیری

در حذف هیدروکربن‌های نفتی از فاضلاب پالایشگاه نفت توسط سیستم MBBR، هر سه مکانیسم عریان‌سازی، جذب و تجزیه بیولوژیکی بسته به مقدار غلظت هیدروکربن‌های نفتی با اندازه‌های مختلف تأثیرگذارند به طوری که در بارگذاری‌های پایین، مکانیسم تجزیه بیولوژیکی و در بارگذاری‌های بالا، مکانیسم عریان‌سازی فرایند غالب در حذف هیدروکربن‌های نفتی از فاضلاب است. بنابراین در بارگذاری‌های بالا، بیش از نیمی از هیدروکربن‌های نفتی حذف شده از پساب، در واقع به هوای محیط اطراف انتقال می‌یابند. همچنین عریان‌سازی و جذب بیولوژیکی هیدروکربن‌های نفتی حداکثر طی ساعت اول شروع فرایند اتفاق می‌افتد اما تجزیه بیولوژیکی هیدروکربن‌ها به مراتب زمان بر بوده و حداقل ۲۲ ساعت به طول می‌انجامد.

از آنجا که بیشتر توده بیولوژیکی غیرفعال و مرده در درون سیستم MBBR، توسط دیگر میکروارگانیسم‌ها تجزیه می‌شوند، می‌توان سهم حذف هیدروکربن‌های نفتی جذب شده توسط توده بیولوژیکی را به سهم فرایند تجزیه بیولوژیکی اضافه نمود.

### ۵- قدردانی

به این وسیله از همکاری صمیمانه مدیریت محترم پالایشگاه نفت شهید تندگویان تهران، معاونت آب و بخار و پرسنل گرمایی تصفیه‌خانه پالایشگاه در چندین نوبت نمونه‌برداری از پساب تصفیه‌خانه و قدردانی می‌شود.

## References

- Abdelwahab, O., Amin N.K. & El-Ashtoukhy E.-S.Z., 2009, "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater", *Journal of Hazardous Material*, 163, 711-716.
- Ayati, B., Ganjidoust, H. & Mir Fattah, M., 2007, "Degradation of aromatic compounds using moving bed biofilm reactors", *IJEHSE*, 4(2), 107-112.
- Ayguun, A., Yenisoy-Karakas, S. & Duman, I., 2003, "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, 66, 189-195.
- Battelle., 2007, *Sediment toxicity of petroleum hydrocarbon fractions*, Report to Massachusetts Department of



- Environmental Protection, Office of Research and Standards, Boston.
- Bensadok, K., Belkacem, M. & Nezzal G., 2007, "Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation", *Desalination*, 206, 440-448.
- Bitton, G., 2005, *Wastewater microbiology*, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Borghei, S.M. & Hosseini, S.H., 2004, "The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor", *Journal of Process Biochemistry*, 39, 1177-1181.
- Calderón, K., Martín-Pascual, J., Poyatos, J.M., Rodelas, B., González-Martínez A. & González-López, J., 2012, "Comparative analysis of the bacterial diversity in a lab-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) applied to treat urban wastewater under different operational conditions", *Bioresource Technology*, 121, 119-126.
- Delnavaz, M., Ayati, B. & Ganjidoust, H., 2009, "Reaction kinetics of anilin synthetic wastewater treatment by moving bed biofilm reactor", *IJHE*, 2(1), 76-87. (In Persian)
- Delnavaz, M., Ayati, B., Ganjidoust, H. & Sanjabi, S., 2012, "Kinetics study of photocatalytic process for treatment of phenolic wastewater by TiO<sub>2</sub> nano powder immobilized on concrete surfaces", *Toxicological and Environmental Chemistry*, 94 (6), 1086-1098.
- Diyaudeen, B.H., Daud, W.M.A.W., & Abdul Aziz, A.R., 2011, "Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review", *Process Safety and Environmental Protection*, 89, 95-105.
- Doggett, T. & Rascoe, A., 2009, "Global energy demand seen up 44 percent by 2030", <[http:// www. reuters. com/ articles/ GCA Green Business/ idUSN2719528620090527](http://www.reuters.com/articles/GCA_Green_Business/idUSN2719528620090527).>
- Dong, Z., Lu, M., Huang, W. & Xu, X., 2011, "Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier", *Journal of Hazardous Materials*, 196, 123-130.
- Eckenfelder, W.W., 1926, *Industrial water pollution control*, 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw-Hill, New York.
- El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S. & Abu Alhaija, M., 2010a, "Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 173, 750-757.
- El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S. & Abu Alhaija, M., 2010b, "Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 162, 997-1005.
- El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney A. & Makhlof S., 2009, "Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater", *J. Environ. Manage.*, 91, 180-185.
- Gargouri, B., Karray, F., Mhiri, N., Aloui, F. & Sayadi, S., 2011, "Application of a continuously stirred tank bioreactor (CSTR) for bioremediation of hydrocarbon-rich industrial wastewater effluents", *Journal of Hazardous Materials*, 189, 427-434.
- Greenberg, A.E., Clescerl, L.S. & Eaton A.D., 2000, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20<sup>th</sup> Edition, American Public Health, Washington.
- Hasan, D.U.B., Abdul Aziz, A.R. & Daud, W.M.A.W., 2012, "Oxidative mineralization of petroleum refinery effluent using Fenton-like process", *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 298-307.
- Ishak, S., Malakahmad, A. & Isa, M. H., 2012, "Refinery wastewater biological treatment: A short review", *Journal of Scientific and Industrial Research*, 71, 251-256.
- Jensen, L.K., Honkanen, J.O., Jager, I. & Carroll, J., 2012, "Bioaccumulation of phenanthrene and benzo[a]pyrene in *Calanus finmarchicus*", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 225-231.
- Johnston, C.D. & Desvignes, A., 2003, "Evidence for biodegradation and volatilisation of dissolved petroleum

- hydrocarbons during in situ air sparging in large laboratory columns", *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(3), 25-33.
- Jou, C.J.G. & Huang G.C., 2003, "A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor", *Advances in Environmental Research*, 7, 463-469.
- Lu, M., Zhang, Z., Yu, W. & Wei, Z., 2009, "Biological treatment of oilfield-produced water: A field pilot study", *Int. Biodeter. Biodegr.*, 63, 316-321.
- Marcilly, C., 2003, "Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals", *J. Catal.*, 216, 47-62.
- Misiti, T., Tezel, U. & Pavlostathis, S.G., 2013, "Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems", *Water Research*, 47, 449-460.
- Mizzouri, N.Sh. & Shaaban, M.G., 2013, "Individual and combined effects of organic, toxic, and hydraulic shocks on sequencing batch reactor in treating petroleum refinery wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 333-344.
- Nayebi Gavvani, R., 2012, "Acid dyes removal by the combination of stabilized nano TiO<sub>2</sub> on concrete and biological processes", MSc Thesis, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. (In Persian)
- Ødegaard, H., 2006, "Innovations in wastewater treatment: The moving bed biofilm process", *Water Sci. Technol.*, 53, 17-33.
- Qaderi, F., Ayati, B. & Ganjidoust, H., 2011, "Role of moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor in biological degradation of formaldehyde wastewater", *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 8(4), 337-346.
- Rahimi, Y., Torabian, A., Mehrdadi, N., Habibi-Rezaie, M., Pezeshk, H. & Nabi-Bidhendi, G.R., 2011, "Optimizing aeration rates for minimizing membrane fouling and its effect on sludge characteristics in a moving bed membrane bioreactor", *Journal of Hazardous Material*, 186, 1097-1102.
- Salahi, A., Noshadi, I., Badrnezhad, R., Kanjilal, B. & Mohammadi, T., 2013, "Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 218-225.
- Santo, C.E., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Bhatnagar, A., Kumar, E. & Boaventura, R.A.R., 2012, "Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant", *Chemical Engineering Journal*, 183, 117-123.
- Stringfellow, W.T. & Alvarez-Cohen, L., 1999, "Evaluating the relationship between the sorption of PAHs to bacterial biomass and biodegradation", *Water Research*, 33(11), 2535-2544.
- Tyagi, R.D., Tran, F.T. & Chowdhury, A.K., 1992, "Performance of RBC coupled to a polyurethane foam to biodegrade petroleum refinery wastewater", *Environ. Pollut.*, 76(1), 61-70.
- Xianling, L., Jianping, W., Qing, Y. & Xueming, Z., 2005, "The pilot study for oil refinery wastewater treatment using a gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop bioreactor", *Biochemical Engineering Journal*, 27, 40-44.
- Yan, L., Bo Ma, H., Wang, Y. & Chen, Y., 2011, "Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode", *Desalination*, 276, 397-402.