

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

در طول چند دهه گذشته رشد تصاعدی جمعیت، رشد کارخانه‌ها، صنایع و شهرنشینی باعث افزایش روز افرون زائدات جامد شده است. به‌طوری‌که میزان مواد جامد زائد شهری در سراسر جهان در مقایسه با رشد جمعیت، رشد سریعتری دارد^[۱]. برای دفع زباله‌های حاصله، روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد، که از جمله آن‌ها می‌توان به کمپوست‌کردن^[۲]، سوزاندن^[۳] و دفن بهداشتی زباله^[۴] اشاره کرد^[۵]. امروزه در بیشتر کشورهای جهان دفن بهداشتی زباله، از رایج‌ترین روش‌های از بین بردن زباله‌های جامد شهری^[۶] می‌باشد.

مطالعات نشان داده است که از میان روش‌های مختلف برای از بین بردن زباله‌های جامد شهری، دفن زباله ارزان‌ترین روش از لحاظ بهره‌برداری و هزینه‌های سرمایه‌گذاری می‌باشد. اما معطل اصلی زیست محیطی در محل دفن، نفوذ پساب‌ها به درون زمین و متعاقباً آلوده نمودن زمین و سفره‌های آب زیرزمینی است. پیشرفت‌های اخیر در مهندسی محیط زیست در جهت کاهش شیرابه زباله^[۷] (LFL) تولیدی، جمع آوری و تصفیه پیش از تخلیه به محیط صورت گرفته است. بنابراین، نیاز به توسعه سیستم‌های پایدار و قابل اعتماد جهت مدیریت پساب تولیدی و تصفیه آن، بیش از پیش احساس می‌شود.

۱-۲ شیرابه زباله

پس از دفن زباله در محل دفن، تولید شیرابه آغاز می‌گردد. شیرابه پساب آبی است که در نتیجه نفوذ آب باران به درون زباله‌ها، آب ذاتی موجود در بافت خود زباله‌ها و ایجاد واکنش‌های بیوشیمیایی، تولید می‌شود. نرخ تولید شیرابه با میزان بارندگی، میزان رواناب سطحی، نفوذ آب‌های سطحی و زیرزمینی به داخل مرکز

¹ Composting

² Incineration

³ Landfilling

⁴ Municipal Solid Waste (MSW)

⁵ Landfill leachate (LFL)

دفن زباله، رطوبت خاک و محتوای اولیه رطوبت پسماندها رابطه مستقیمی دارد^[۴]. شیرابه محل دفن زباله تولیدی شامل موادی همچون، یون‌های معدنی، فلزات سنگین، مواد آلی و مواد تجزیه‌ناپذیر آلی است^[۵].

۱-۳-۱ ویژگی شیرابه محل دفن زباله

ویژگی‌های شیرابه محل دفن زباله در طول زمان به عواملی همچون نوع زباله در محل دفن زباله، تراکم و ترکیب زباله و آب و هوا بستگی دارد^[۶]. یکی از دلایل مهم و اثرگذار بر ویژگی شیرابه زباله محل دفن، ترکیب و نوع زباله است که به عادات غذایی و فرهنگ مردم ساکن در آن ناحیه بستگی دارد که این خود باعث پیچیدگی در ترکیب شیرابه زباله می‌شود. بار آلودگی شیرابه زباله عموماً در نخستین سال‌ها به حداقل میزان خود می‌رسد(۳-۲ سال). سپس میزان آلودگی در چند سال بعد به تدریج کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر شیرابهای که در سال‌های اول از مراکز دفن زباله خارج می‌شود، تجزیه‌پذیری بیشتری در مقایسه با شیرابهای که ۱۰ سال از عمر مرکز دفن زباله آن می‌گذرد، دارد.

از جمله پارامترهای مهمی که به منظور تعیین میزان آلودگی و کیفیت شیرابه محل دفن زباله مورد بررسی قرار می‌گیرد می‌توان به، نیاز به اکسیژن خواهی شیمیایی^۱ (COD)، نیاز به اکسیژن خواهی بیولوژیکی^۲ (BOD/COD)، نسبت جامدات معلق کل^۳ (TSS)، pH، نیتروژن کل^۴ (TN)، نیتروژن آمونیاکی (NH₃-N) و میزان فلزات سنگین اشاره کرد^[۹-۷].

ترکیبات شیرابه زباله در محل‌های مختلف دفن به طور وسیعی با یکدیگر متفاوت می‌باشد. مگر در محدودی از موارد، pH شیرابه در محدوده ۵/۵-۸/۵ می‌باشد که در اثر فعالیت‌های بیولوژیکی درون آن تغییر می‌کند. بخش اعظم نیتروژن موجود در شیرابه، نیتروژن آمونیاکی می‌باشد و مقدار آن بین ۰/۲ تا ۱۳۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (mg/l) متغیر است^[۱۰].

نسبت BOD/COD به سرعت با تغییر سن شیرابه کاهش می‌یابد. که به علت رها شدن مولکول‌های آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی در شیرابه می‌باشد. نسبت BOD/COD شیرابه‌های جوان، متوسط و پیر به ترتیب

¹ Chemical Oxygen Demand (COD)

² Biological Oxygen Demand (BOD)

³ Total suspended solid (TSS)

⁴ Total Nitrogen (TN)

بین سن بالاتر از $0/3$ و $0/10$ کمتر از $3/0$ می‌باشد و تقریباً مرز دقیقی بین شیرابه‌های متوسط و پیر برای انتخاب روش تصفیه‌ای وجود ندارد.

شیرابه جوان با غلظت بالای مواد آلی با قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی بالا مانند اسیدهای چرب فرار، دارای نسبت بالای BOD/COD می‌باشد. بخش زیادی از BOD، که بخش تجزیه‌پذیر COD می‌باشد، در فرآیند تثبیت تجزیه می‌گردد.

شیرابه‌های قدیمی بر اساس نسبت پایین BOD/COD و مقدار NH_4^+ بالای آن تعریف می‌شود. رابطه موجود بین سن شیرابه و ترکیب مواد آلی موجود در آن می‌تواند یک معیار مفید در تعیین نوع و روند مناسب تصفیه شیرابه فراهم کند. در جدول شماره (۱-۱) ویژگی شیرابه زباله برای چند نمونه گزارش شده است [۱۱].

جدول ۱-۱ ویژگی شیرابه محل دفن زباله براساس سن [۱۲]

قدیمی	متوسط	جوان	سن شیرابه(سال)
$10 <$	$5-10$	$5 <$	
$7/5 <$	$6/5-7/5$	$6/5$	pH
$4000 >$	$4000-10000$	$10000 <$	COD(mg/l)
$0/1 >$	$0/1-0/3$	$0/3 <$	BOD/COD
کم	متوسط	قابل توجه	فلزات سنگین
کم	متوسط	بالا	زیست تخریب‌پذیری

۱-۴ تصفیه شیرابه

روش‌های تصفیه متعارف برای شیرابه محل دفن زباله به سه دسته انتقال شیرابه، فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم می‌شوند.

- ✓ انتقال شیرابه؛ بازگردانی و درمان ترکیبی با فاضلاب خانگی.
- ✓ تجزیه بیولوژیکی^۱؛ فرآیندهای هوازی^۲ و بی هوازی^۳.
- ✓ روش‌های فیزیکی – شیمیایی؛ اکسیداسیون شیمیایی^۴، جذب سطحی^۵، رسوب‌دهی شیمیایی^۶، انعقاد و لخته سازی^۷، ته نشینی^۸ و شناور سازی^۹.

۱-۴-۱ انتقال شیرابه

انتقال شیرابه با دو مکانیسم بازچرخش و تصفیه به همراه فاضلاب خانگی انجام می‌شود.

۱-۴-۱-۱ بازچرخش شیرابه

امروزه این روش بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. از جمله مزایای این روش می‌توان به افزایش رطوبت در بازچرخش مجدد شیرابه به داخل راکتور و افزایش سطح تماس بین آنزیمهای آن و مواد غذایی اشاره کرد [۱۳].

۱-۴-۱-۲ تصفیه شیرابه همراه با فاضلاب خانگی

یکی از سیستم‌های متداول تصفیه شیرابه، ترکیب کردن شیرابه زباله با فاضلاب خانگی است. این در حالی است که شیرابه زباله حاوی مقادیر زیادی نیتروژن و فاضلاب خانگی حاوی مقادیر زیادی فسفر است. مشکل اصلی این سیستم برای تصفیه، مقادیر بالای مواد آلی و غیرآلی در شیرابه زباله است به‌طوری که تنها در زمانی این روش کارآمد بوده که میزان COD موجود در شیرابه زباله کمتر از 10 g/l باشد. در غیر این صورت باید شیرابه قبل از ترکیب با فاضلاب خانگی رقیق شود [۱۴].

¹ Biodegradation

² Aerobic

³ Anaerobic

⁴ Chemical oxidation

⁵ Adsorption

⁶ Chemical precipitation

⁷ Coagulation and flocculation

⁸ Sedimentation

⁹ Flotation

۱-۴-۲ تجزیه بیولوژیکی

تجزیه بیولوژیکی به صورت فرآیندهای هوایی و بیهوایی میباشد. از جمله ویژگی‌های روش تصفیه بیولوژیکی، قابل اطمینان بودن، سادگی و مقرون به صرفه بودن آن است که معمولاً برای حذف آلاینده‌ها از شیرابه‌هایی که مقادیر بالایی از BOD را دارند، به کار گرفته میشوند. تجزیه بیولوژیکی که توسط میکروارگانیسم‌ها صورت گرفته مواد آلی را در شرایط هوایی به دیاکسیدکربن و لجن و در شرایط بیهوایی به بیوگاز تبدیل میکند^[۱۵-۱۹]. به طور کلی فرآیندهای هوایی برای تصفیه فاضلاب‌های دارای میزان آلودگی کم (غلظت COD کمتر از ۱۰۰۰ mg/l) و فرآیندهای بیهوایی برای تصفیه فاضلاب‌هایی با آلودگی بالا (غلظت COD بیشتر از ۴۰۰۰ mg/l) مورد استفاده قرار میگیرد^[۲].

روش‌های تصفیه بیولوژیکی براساس وابستگی میکروارگانیسم‌ها به اکسیژن به دو دسته طبقه‌بندی میشود:

۱-۴-۱ روش هوایی

تصفیه هوایی باعث کاهش قسمتی از مواد آلی زیست تخریب‌پذیر شده و همچنین موجب نیتریفیکاسیون نیتروژن آمونیوم میگردد. فرآیندهای بیولوژیکی هوایی بر اساس رشد معلق توده‌زیستی^۱، نظیر لاغون‌های هوادهی، فرآیند متداول لجن‌فعال^۲ (AS) و راکتور ناپیوسته متوالی^۳ (SBR) به‌طور گسترده مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته است. سیستم‌های رشد چسبیده نظیر راکتورهای بیوفیلم بستر متحرک و بیوفیلترها، طی سال‌های گذشته توجه زیادی را به خود جلب کرده است. مواد جامدی که طی فرآیندهای مختلف تصفیه فاضلاب حاصل میشوند، لجن نامیده میشوند. ضروری است که لجن حاصل از قسمت‌های مختلف تصفیه‌خانه به درستی تثبیت و دفع شوند. این لجن‌ها شامل لجن حوض‌های تهنشینی مقدماتی (لجن خام)، لجن تهنشینی ثانویه (لجن زیستی)، لجن شیمیایی و لجن‌های حاصل از تصفیه تکمیلی است. عملیات و فرآیندهایی که برای دفع لجن مورد استفاده قرار میگیرند، متفاوت بوده و بستگی به نوع و کیفیت لجن و امکانات موجود دارد^[۲۰، ۲۱].

^۱ Biomass

^۲ Activated sludge process (AS)

^۳ Sequence batch reactor (SBR)

۱-۴-۲ روشن بی‌هوازی

در روشن بی‌هوازی میکرووارگانیسم‌های بی‌هوازی و اختیاری شرکت دارند. امروزه استفاده از روشن‌های بی‌هوازی برای تصفیه بیولوژیکی رو به گسترش است. امکان هضم بی‌هوازی بسیاری از زباله‌ها و فاضلاب‌ها با استفاده از فرآیندهای بی‌هوازی وجود دارد.

از جمله مزایایی که این روشن نسبت به روشن هوازی داشته می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- در روشن بی‌هوازی انرژی کمتری در مقایسه با فرآیند هوازی مورد نیاز است [۲۲].
- میزان لجن تولیدی در سیستم‌های بی‌هوازی از هوازی کمتر می‌باشد.
- روشن بی‌هوازی هزینه پایین‌تر عملیاتی و مدیریتی در مقایسه با روشن هوازی دارد [۲۳].
- عدم احتیاج به اکسیژن و تجهیزات هوادهی

از جمله معایب فرآیند های بی‌هوازی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- کند بودن واکنش‌ها در مقایسه با فرآیندهای هوازی [۲۴].
- طولانی‌تر بودن زمان راهاندازی در مقایسه با فرآیندهای هوازی
- نیاز به دمای بالاتر در مقایسه با فرآیندهای هوازی

۱-۴-۳ روشن‌های شیمیایی و فیزیکی

در این روشن از، اکسیداسیون شیمیایی، رسوب‌دهی شیمیایی، جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی، تهشیینی و شناورسازی استفاده می‌شود.

۱-۴-۱ رسوب‌دهی شیمیایی

از رسوب‌دهی شیمیایی معمولاً برای کاهش آمونیوم استفاده می‌کنند. از جمله ترکیبات مورد استفاده در این روشن FeSO_4 و FeCl_3 می‌باشند.

۱-۴-۲ اکسیداسیون شیمیایی

اکسیداسیون شیمیایی با Cl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, KMnO_4 و O_3 نتایج بهتری در مقایسه با ترسیب شیمیایی حاصل می‌کند، اما هنوز میزان کاهش COD در این روشن (کمتر از ۴۸ درصد) نیز کم است [۲۵].

۳-۳-۴-۱ جذب سطحی

جذب یک پدیده سطحی می‌باشد که مولکول‌های ماده آلاینده از طریق نیروی بین‌مولکولی به سطح جاذب، جذب می‌شوند. این پیوندها می‌توانند از نوع واندروالس باشند که عامل برگشت‌پذیر و فیزیکی است. از طرفی، اگر پیوند بین مولکول‌های جذب شونده و سطح جاذب از نوع کووالانسی و یا یونی باشد، جذب به صورت شیمیایی و برگشت‌ناپذیر است. جذب سطحی فرآیندی مناسب برای حذف ترکیبات آلی موجود در پساب می‌باشد. از جمله جاذب‌هایی که به منظور جذب آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد می‌توان به پودر کربن فعال^۱ (PAC) اشاره کرد [۲۶-۳۳]. از جمله مزیت‌های استفاده از این ماده کارایی بالا در حذف COD می‌باشد و از جمله معایب آن نیاز به آماده‌سازی مجدد ستون بعد از هر بار استفاده و نیاز به مقدار زیاد PAC است.

۴-۳-۴-۱ انعقاد و لخته‌سازی

از این روش به طور موقتی آمیز برای تصفیه شیرابه ثبیت شده و قدیمی استفاده شده است. این روش به عنوان یک پیش‌تصفیه قبل از تصفیه بیولوژیکی و اسمز معکوس، برای حذف مواد زیست‌تخربن‌پذیر، استفاده می‌شود. در این روش معمولاً از ترکیباتی نظیر سولفات آهن، کلرید آهن، سولفات آلومینیوم و کلرید آهن استفاده می‌شود.

۴-۳-۵-۱ شناورسازی

طی سال‌های گذشته از این روش برای کاهش کلوئید، یون‌ها، مولکول‌ها، میکروارگانیسم‌ها و الیاف استفاده شده است [۳۴]. با این حال مطالعات کمی در مورد کارایی این روش برای تصفیه شیرابه محل دفن زباله انجام گرفته است.

۴-۴-۱ فرآیند های غشایی^۲

تصفیه شیرابه محل دفن زباله با استفاده از فرآیندهای بیولوژیکی معمولاً دشوار است. غشا و فرآیندهای غشایی می‌تواند یک راه حل مناسب در حذف آلاینده‌هایی باشد که با استفاده از روش‌های دیگر قادر به

¹ Powdered activated carbon (PAC)

² Membrane process

حذف نمی‌باشند. مقرن به صرفه بودن و نیاز به مساحت بسیار کمتر نسبت به فناوری‌های رقیب، به علت جایگزینی چندین واحد فرآیند تصفیه‌ای در یک تک مرحله، از مزایای عمدۀ این روش به شمار می‌رود. بنابراین استفاده از راکتور غشایی و فرآیندهای غشایی جایگزین امیدوارکننده‌ای برای آن به شمار می‌آید. راکتورهای غشایی اجازه می‌دهد که سلول‌های میکروبی و توده‌سلولی حفظ شوند و امکان داشتن یک سیستم هضم کارآمد را می‌دهد [۳۵-۳۸].

از مزیت‌های فرآیند غشایی زمان ماند هیدرولیکی^۱ (HRT) کمتر و سرعت بارگذاری آلی^۲ (OLR) بالاتر این سیستم‌ها در مقایسه با سیستم‌های بیولوژیکی می‌باشد [۳۹]. راکتور غشایی اجازه حذف COD را به میزان ۷۵٪ یا بیشتر می‌دهد. این نوع راکتور حتی در حذف میکروآلاینده‌ها نیز مؤثر است و می‌تواند در مقابل تغییرات ترکیبات سیال خروجی و شرایط عملیاتی پایدار باشد.

۱-۵ پدیده گرفتگی

یکی از مهم‌ترین نگرانی‌ها در عملیات‌های مختلف جداسازی به وسیله فرآیندهای غشایی پدیده گرفتگی می‌باشد. به بسته شدن حفره‌های غشا طی فرآیند فیلتراسیون که به دلیل جذب سطحی ذرات و ترکیبات روی سطح غشا و یا درون حفره‌ها انجام می‌شود پدیده گرفتگی گویند. گرفتگی غشاها می‌تواند به صورت برگشت‌پذیر^۳ (نشستن بقایای حل‌شونده^۴ روی سطح غشا بصورت لایه‌ای از کیک یا ژل) و برگشت ناپذیر^۵ (جذب سطحی یا چسبیدن حل‌شونده در میان و یا داخل ساختار حفره‌ها) باشد [۷۴].

رویکردها برای جلوگیری از گرفتگی غشاها به سه دسته تقسیم می‌شود:

- اصلاح خوراک ورودی به غشا از طریق روش‌های پیش‌تیمار مانند جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی.
- اصلاح هیدرودینامیکی سیال نزدیک سطح غشا به طوری که از قطبش غلظتی کاسته شود.
- اصلاح سطح غشا با افزودن مواد مطلوب.

¹ Hydraulic retention time (HRT)

² Organic loading rate (OLR)

³ Reversible

⁴ Solute

⁵ Irreversible

۱-۵-۱ گرفتگی بیولوژیکی

امروزه مشکل کنترل بیولوژیکی در بیوراکتورهای غشایی^۱ (MBR) یکی از مهمترین نوع گرفتگی می‌باشد. باکتری و سایر فعالیت‌های بیولوژیکی می‌توانند به راحتی موجب گرفتگی سیستم غشا شوند. به دلیل طبیعت پیچیده مکانیزم رشد میکرواورگانیسم‌ها و آثار زیان‌بخش گرفتگی بیولوژیکی بر عملکرد غشای بیوراکتورها که اغلب مخرب و برگشت‌ناپذیر می‌باشد، تدارک برنامه نظارتی و پایش میکروبی به همراه طراحی مناسب این سیستم‌ها به منظور شناسایی منابع فعالیت‌های بیولوژیکی قبل از تبدیل آن به یک مشکل حاد حائز اهمیت می‌باشد. این امر می‌تواند تا حدودی با حذف کردن یا حداقل ساختن شرایط مطلوب برای رشد میکرواورگانیسم‌ها حاصل شود. با این حال بسیاری از این شرایط برای به حداقل رساندن پتانسیل گرفتگی بیولوژیکی یک مشکل واقعی و همیشگی سیستم MBR است که می‌بایست از زمانی که طراحی یک سیستم آغاز می‌شود، مدنظر گرفته شود و در طراحی تمهیدات لازم جهت کاهش این مشکل مدنظر گرفته شود. نشانه‌های اصلی فعالیت‌های بیولوژیکی قابل ملاحظه باید تا حد امکان هرچه سریع‌تر از طریق یک برنامه نظارتی جامع بر روی همه جنبه‌های عملکرد واحد، شناسایی شود.^[۴۸، ۴۹]

مؤثرترین کنترل بیولوژیکی وقتی حاصل می‌شود که از کلونی شدن یا تکثیر یافتن نمونه‌های میکروبیولوژیکی در سیستم غشاء ممانعت به عمل آید. یک سیستم غشاء شامل همه اجزا واحد از ورودی آب خام تا تانک ذخیره‌سازی محصول را شامل می‌شود. رشد فراوان (مؤثر و پربار) می‌تواند به صورت هر نوع افزایش نسبی در غلظت اجزاء آلی دارای قابلیت ادامه حیات (زنده ماندنی) با اهمیت درجه‌یک یا بیشتر در طول یک دوره ۲۴ ساعته یا کمتر بیان شود. این نکته حائز اهمیت است که به محض اینکه رشد شروع شود نرخ افزایش غلظت با زمان به صورت لگاریتمی تغییر می‌کند. کنترل بیولوژیکی تقریباً همیشه با اجزاء سیستم ضدغوفونی مؤثر مترادف می‌باشد.

^۱ Membrane bioreactor

در طول تاریخ ترکیبات و یون‌های نقره برای فعالیت ضدبیولوژیکی مؤثر شناخته شده‌اند. ذرات نانو نقره به عنوان زیست‌کش‌ها در بسیاری از موارد برای ضدعفونی کردن، از جمله محصولات بهداشتی و تصفیه‌ی آب استفاده شده‌اند اما به دلیل سمی بودن و مضرات زیست محیطی همچنین قیمت بالای این نانوذرات رفته‌رفته تمایلات برای استفاده از این نانوذره فلزی کاهش یافته است. در این مطالعه سعی شده است توسط اصلاح سطح غشای پلی‌سولفون با نانو ذرات فلزی غیرسمی (برای انسان) آهن مقاومت در برابر گرفتگی بیولوژیکی افزایش یابد.

۱-۶ بیوراکتور جذبی غشایی^۱ (MABR)

بیوراکتور جذبی غشایی شامل ترکیبی از تکنولوژی غشا با راکتور بیولوژیکی و فرآیند جذب سطحی برای تصفیه پساب می‌باشد. استفاده از جاذب در بیوراکتور موجب افزایش سطح فعال برای فعالیت میکروارگانیسم‌ها جهت تصفیه بیولوژیکی و کمک به کاهش بار آلی سیستم و همچنین باعث بهبود شار عبوری پایدار و کاهش گرفتگی در غشا می‌شود [۵۰-۵۳]. علاوه بر آن استفاده از جاذب با سطح ویژه بالا سبب افزایش راندمان حذف فلزات سنگین^۲ نیز می‌گردد. استفاده از بیوراکتور جذبی غشایی روشی سودمند در تصفیه پساب‌ها می‌باشد. مزایای استفاده از بیوراکتور جذبی غشایی در مقایسه با روش‌های بیولوژیکی متعارف شامل پساب با کیفیت بهتر، ثبات فرآیند، سیستم‌های راهاندازی کوچکتر، افزایش جامدات متعلق مایع مخلوط^۳ (MLSS) و تولید لجن کمتر می‌باشد.

غشاهای مورد استفاده در بیوراکتور غشایی غشاهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون می‌باشند.

بیوراکتورهای جذبی غشایی بر اساس محل قرارگیری غشا به دو دسته مستغرق^۴ و خارج از محل^۵ تقسیم می‌شوند. در بیوراکتورهای غشایی داخلی یا مستغرق، مازول غشا در داخل راکتور قرار می‌گیرد در حالی که

¹ Membrane adsorption bioreactor (MABR)

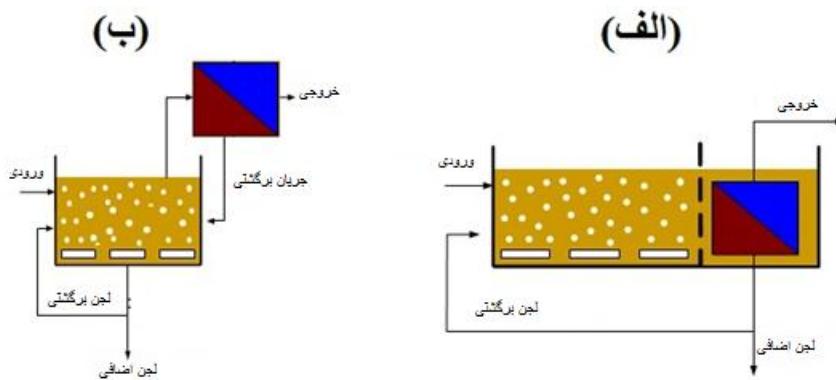
² Heavy metals

³ Mix liquor suspended solid (MLSS)

⁴ Submerged membrane bioreactor

⁵ External membrane bioreactor

در ساختار خارج از محل یا همان جریان خارجی غشا بیرون از بیوراکتور قرار گرفته و بخشی از لجن تولیدی به تانک هواده‌ی برگشت داده می‌شود.



شکل ۱-۱ شماتیک بیوراکتورهای غشایی (الف) مستغرق و (ب) خارج از محل [۵۲]

۱-۶-۱ مزایا و معایب بیوراکتورهای جذبی غشایی

بیوراکتورهای جذبی غشایی در تصفیه شیرابه‌های ثابت شده، بسیار سودمند بوده‌اند. بسیاری از مزایای بیوراکتورهای جذبی غشایی ناشی از جایگزینی واحد زلال ساز ثانویه با سیستم فیلتراسیون غشایی می‌باشد. در سیستم فرآیند لجن فعال، عملکرد زلال ساز ثانویه بر اساس تهنشینی گرانشی میکرووارگانیسم‌ها و اجزای بیولوژیکی برای جداسازی فاز مایع – جامد می‌باشد. توانایی تهنشینی توده‌زیستی در غلظت‌های بالای آن نسبتاً ضعیف بوده برای رفع این ضعف MLSS در فرآیند لجن فعال معمولاً در محدوده پایین (5 g/l) نگه داشته می‌شود. همچنین وجود جاذب موجب پایداری توده‌زیستی سیستم و افزایش رشد میکرووارگانیسم‌ها بر روی جاذب‌ها می‌شود. از سوی دیگر غشاهای با امکان حفظ توده‌زیستی، بیوراکتورهای غشایی را قادر به عمل با غلظت بالای MLSS mg/l ($20-40$) و تولید پساب خروجی با کیفیت بالاتر را امکان پذیر می‌سازد [۵۴, ۵۵].

لازم به ذکر است این فناوری مشابه سایر فناوری‌ها دارای محدودیت‌هایی از قبیل گرفتگی غشا، بارگذاری مجدد جاذب و هزینه بالای غشا می‌باشد [۵۶, ۵۷].

۲-۶-۱ پارامترهای عملیاتی مهم در بیوراکتورهای غشایی :

۱-۲-۶-۱ میزان مواد آلی (COD و BOD)

یکی از اشکالاتی که در استفاده از فرآیندهای بیولوژیکی متعارف برای تصفیه شیرابه زباله وجود دارد شامل عملکرد بی ثبات به علت تغییرات گسترده در ترکیبات شیرابه زباله و جریان حجمی تولیدی آن می باشد [۵۸]. محققان اشاره کرده اند با وجود تغییرات وسیع در COD محلول ورودی، COD پساب خروجی از بیوراکتور غشایی تقریباً پایدار می ماند. غلظت پایدار پساب خروجی همراه با راندمان حذف نسبتاً بالای COD اثر بخشی سیستم تصفیه بیوراکتور غشایی را تحت شرایط متغیر خوراک ورودی نشان می دهد.

۲-۲-۶-۱ میزان آمونیاک

تخلیه فاضلاب حاوی ترکیبات نیتروژن منجر به کاهش اکسیژن، می شود که در نتیجه موجب کاهش کیفیت آب و ایجاد سمیت بالقوه برای اکوسیستم های آبزی می گردد.

حذف بیولوژیکی نیتروژن نیاز به استفاده از دو فرآیند پی در پی دارد : نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون. نیتریفیکاسیون شامل اکسیداسیون آمونیاک در حضور اکسیژن محلول^۱ (DO) به وسیله باکتری های اتوتروف (نیتریفاير^۲) به نیتریت (NO₂⁻) و در نهايیت به نیترات (NO₃⁻) می باشد.

در فرآیند دنیتریفیکاسیون نیترات در محیط انوکسیک^۳ بوسیله دنیتریفايرهای هتروتروف به گاز نیتروژن (N₂) کاهیده می شود. روش بیولوژیکی حذف نیتروژن به عنوان یک روش کارآمد ساده و اقتصادی، معمولاً به روش فیزیکی شیمیایی آن ترجیح داده می شود. با این حال غلظت های بالای آمونیاک را نمی توان به راحتی با استفاده از روش های بیولوژیکی معمول حذف کرد. در واقع، غلظت بالای NH₄⁺ در شیرابه های قدیمی از جمله محدودیت های مهم می باشد. غلظت های بالای آمونیاک در پساب های سنگین، موجب بازدارندگی فرآیند نیتریفیکاسیون گشته که موجب کاهش فعالیت بیولوژیکی و نیز افزایش اتلاف توده زیستی و کاهش

¹Dissolved Oxygen Demand (DO)

²Nitrifier

³Anoxic

سرعت نیتریفیکاسیون در سیستم‌های بیولوژیکی متعارف می‌شود. بیوراکتورهای غشایی قابلیت بالایی در حذف ترکیبات نیتروژن از خود نشان داده‌اند [۵۹-۶۲].

۱-۶-۳-۲ جامدات معلق مایع مخلوط

این پارامتر غلظت جامدات معلق در مخلوط مایع بوده و عموماً به صورت $1/\text{g}$ بیان می‌شود. در واقع مخلوط مایع، مخلوطی از پساب خام یا تهنشین شده و لجن‌فعال موجود در مخزن هوادهی است. از MLSS برای کنترل سیستم تصفیه پساب در فرآیند رشد معلق استفاده شده و یکی از پارامترهای اصلی در بیوراکتورهای جذبی غشایی می‌باشد. غلظت این جامدات معلق بر ویسکوزیته تأثیر مستقیم دارد و سوسپانسیون‌های با غلظت بالا جهت ایجاد جریان متلاطم به سرعت جریان بالاتری نیاز دارند. افزایش زیاد جامدات معلق موجود در مخلوط مایع می‌تواند موجب هوادهی غیرمؤثر و کاهش شار غشا شود؛ در نتیجه با کم بودن سرعت جریان هوادهی لایه گرفتگی زودتر روی سطح غشا تشکیل می‌شود [۶۳].

۱-۶-۲-۴ زمان ماند هیدرولیکی

این پارامتر از عوامل عملیاتی کلیدی به شمار می‌رود که عملکرد و راهاندازی بیوراکتور غشایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

استفاده از تکنولوژی‌های بیولوژیکی قدیمی در تصفیه پساب‌های پیچیده و سنگین، عموماً به زمان‌های ماند طولانی برای اطمینان از حذف COD کافی نیاز دارد. تصفیه شیرابه با نسبت BOD/COD بین $4/0$ تا $8/0$ به طور معمول به HRT ۵ تا ۲۰ روز برای فرآیند‌های قدیمی در مقیاس بالا نیاز دارند. با این حال، شیرابه‌های قدیمی با BOD/COD بین $3/0-2/0$ ، زمان‌های بالای $24-45$ روز نیاز دارند. قابل ذکر است زمان‌های مورد نیاز در بیوراکتورها به طور قابل توجهی کوتاه‌تر از روش‌های بیولوژیکی معمول در تصفیه پساب‌ها می‌باشد. برای تصفیه شیرابه زباله با بیوراکتور جذبی غشایی، HRT از $3/6$ ساعت تا $12/9$ روز می‌تواند تغییر یابد. با وجود این مطلب، زمان‌های ماند 12 ساعت تا 3 روز به طور معمول بیشتر گزارش شده است [۶۴].

۱-۶-۵ زمان ماند جامدات^۱ (SRT)

این پارامتر نقش بسیار مهمی را در عملکرد بیوراکتور جذبی غشایی دارد. یکی از مزایای این نوع راکتور ها، جدایی کامل زمان ماند هیدرولیکی از زمان ماند جامدات می باشد که امکان HRT های کوتاه و حجم راکتور کوچک را ممکن می سازد.

به طور کلی SRT های طولانی در یک بیوراکتور، پساب خروجی با کیفیت بهتری را ایجاد می کند. با این وجود، SRT نامحدود فعالیت ویژه توده زبستی را به علت تجمعی ذرات بی اثر در بیوراکتور جذبی غشایی، کاهش می دهد SRT های کوتاه نیز منجر به از دست دادن باکتری های سوره ساز در طی فرآیند تخلیه لجن و در نتیجه کاهش اثر فرآیند نیتریفیکاسیون می شوند [۶۵].

۱-۷ هدف پژوهشی

این تحقیق به منظور ساخت و تکرار پذیر بودن بیوراکتور جذبی غشایی جهت تصفیه شیرابه زباله انجام شده است و شامل دو مرحله کلی است:

- اجرای فرآیندهای جداسازی بیولوژیکی و جذب سطحی و بهینه سازی آن بعنوان تصفیه مقدماتی پساب جهت حذف فلزات سنگین در رسیدن به شرایط پایدار در تصفیه بیولوژیکی لجن فعال
- ساخت غشاها اولترافیلتراسیون نانو کامپوزیتی به عنوان قلب تپنده بیوراکتور جذبی غشایی و ماژوله کردن غشاها سنتز شده برای تصفیه نهایی در این پژوهش ابتدا تصفیه اولیه به کمک میکرووارگانیسمها صورت گرفته و بهینه سازی پارامترهای بیولوژیکی در بالاترین راندمان حذف انجام پذیرفت.

سپس با استفاده از جاذب های متخلخل به بررسی عملکرد جاذب ها بر روی میکرووارگانیسمها و همچنین اثر جاذب به عنوان یک روش ترکیبی با روش بیولوژیکی جهت بهبود راندمان حذف COD مورد بررسی قرار می گیرد.

^۱ Solid retention time (SRT)

در نهایت فرآیند غشایی شامل فیلتراسیون به وسیله غشای اولترافیلتراسیون انجام گرفت. ساخت غشاهای پلی‌سولفونی با خاصیت ضد گرفتگی و مازوله کردن غشاهای سنتز شده برای بیوراکتور جذبی غشایی جهت ارزیابی و کاهش پدیده گرفتگی از دیگر اهداف این پروژه می‌باشد.

فصل دوم

مروری بر تحقیقات پیشین

۱-۲ مقدمه

با توجه به ترکیب پیچیده شیرابه زباله در محل دفن، توانایی بالای حذف مواد آلی به روش بیولوژیکی، مطالعات گستردۀای در زمینه تصفیه این نوع پساب با روش بیولوژیکی انجام شده است. جهت تصفیه این نوع شیرابه فرآیندهای ترکیبی پیشنهاد می‌شود. در این فصل برخی از مطالعاتی که در زمینه فرآیندهای ترکیبی بیولوژیکی، جذب سطحی و غشایی انجام شده است ارائه خواهد شد.

۲-۲ ترکیب فرآیند لجن‌فعال و جذب سطحی

دونگ وانگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ بر روی سه فرآیند، الف) لجن‌فعال ب) سیستم جذب سطحی با استفاده از PAC ج) سیستم ترکیبی لجن‌فعال و جذب سطحی برای تصفیه آب مطالعاتی انجام دادند. در واقع این مطالعات برای بررسی تأثیر PAC بر روی تصفیه بیولوژیکی انجام پذیرفت. میانگین حذف COD و TOC در سیستم ترکیبی لجن‌فعال و جذب سطحی به ترتیب برابر با ۶۴/۴ و ۶۸/۱ درصد بود. این در حالی بود که در سیستم لجن‌فعال برابر با ۴۰ و ۴۵ درصد و در سیستم جذب سطحی برابر با ۳۷ و ۳۸ درصد بوده است. در حذف مواد آب‌دوست سیستم PAC نسبت به سیستم لجن‌فعال برتری نسبی داشت. برخی از مواد آب‌گریز از جمله اترها و فنول‌ها با تجزیه بیولوژیکی و جذب سطحی به راحتی حذف گردیدند. اما اسیدهای آروماتیک با هیچ یک از دو روش نتیجه مطلوبی نداشتند. در این پژوهش برای درک بهتر جذب مواد آب‌دوست و آب‌گریز از آنالیز طیفسنجی مادون قرمز استفاده گردید. همچنین PAC بر روی سازگاری، تهنشینی و مقاومت زیستی لجن نیز تأثیر مطلوبی داشت. نرخ جذب اکسیژن مصرفی نیز توسط میکروارگانیسم‌ها با وجود PAC افزایش چشم‌گیری داشت. پودرکربن‌فعال توانایی میکروارگانیسم‌ها را در حذف مواد آلی افزایش داده بود. اما در جمعیت باکتریایی تأثیر چندانی نداشت [۲۹].

در سال ۲۰۱۴ مارکو^۲ و همکارانش بر روی دو سیستم مستقل جذب سطحی با استفاده از جاذب کربن بیولوژیکی و سیستم لجن‌فعال مطالعاتی پیرامون تصفیه پساب دباغی انجام دادند. هر دو سیستم شامل یک

¹ Dong Wang

² Marco

راکتور انجام واکنش و یک جداساز به ترتیب با حجم ۴۰ و ۳۰ لیتر بوده که بصورت پیوسته با زمان های ماند هیدرولیکی متفاوت عملیات تصفیه را انجام می دادند. در لجن فعال ۲۱ گونه باکتری هتروتروف کشت داده شد. همچنین جاذب کربن نیز از یک فیلتر سرب رایج گرانولی تهیه شده بود. ایزو ترم های جذب لانگمویر، فرندلیچ و تمکین نشان داد که جذب مواد آلی تطابق بیشتری با الگوی لانگمویر دارد. همچنین جذب فلز سمی کروم برای دو سیستم تقریباً برابر و در حدود ۷۰٪ بوده است. همچنین میزان حذف COD و TOC در راکتور کربن به ترتیب برابر با ۶۰ و ۶۱ درصد بوده و در راکتور لجن فعال به ترتیب برابر ۳۲ و ۵۴ درصد بوده است. از نظر اقتصادی نیز استفاده از جاذب کربن بیولوژیکی در این تحقیق نسبت به سیستم رایج لجن فعال بسیار مقرون به صرفه تر بوده است [۳۰].

در سال ۲۰۰۷ آقامحمدی و همکارانش با استفاده از دو راکتور ۱۶ لیتری حاوی جاذب PAC و بدون جاذب PAC، تصفیه شیرابه را در شرایط هوایی بررسی کردند. آزمایشات انجام شده با استفاده از روش پاسخ سطح بهینه شد. دو پارامتر COD و HRT بعنوان فاکتورهای اولیه به نرم افزار داده شد. سه مقدار مختلف COD (۷۵۰، ۱۸۰۰ و ۲۸۵۰ میلی گرم بر لیتر) و HRT (۹۲/۰، ۵۷/۱ و ۲۲/۰ روز) بعنوان متغیرهای اولیه در نظر گرفته شد. بررسی در خروجی آزمایشات بر روی درصد حذف COD، تغییر رنگ، ترکیبات نیتروژنی و pH انجام گرفت. نرخ حذف COD در بیشترین مقدار HRT و COD در راکتور حاوی جاذب برابر با ۴۹٪ بود. این در حالی است که در راکتور بدون جاذب میزان حذف ۲۹٪ بوده است. دلیل این امر آن است که مواد غیرقابل تجزیه بیولوژیکی در سیستم بدون جاذب سبب کاهش فعالیت باکتریایی شده و راندمان حذف را کاهش می دهد. تغییرات pH تا حد زیادی وابسته به میزان زمان ماند می باشد. افزایش در زمان ماند سبب بهبود در عملیات نیتریفیکاسیون و در نتیجه حذف بیشتر مواد آلی می گردد. همچنین وجود PAC نیز باعث می شود که pH سیستم پایدارتر باشد و به pH طبیعی نزدیکتر شده و امکان رشد بیشتر میکرووارگانیسم ها فراهم شود. در این پژوهش افزایش حذف ترکیبات نیتروژنی در راکتور حاوی جاذب را می توان به پایین بودن مقدار pH و عملیات نیتریفیکاسیون مطلوب نسبت داده شد [۲۶].

۲-۳ بیوراکتور جذبی غشایی

یو جینگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ طی آزمایشاتی اثر جاذب PAC را بر روی لجن فعال MBR در حذف سولفونات پرفلوئورواکتان و پرفلوئورواکتان را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد درصد حذف این دو نوع ماده در MBR کمتر از ۷ بود که این موضوع بیانگر آن بود که سیستم غشایی و فرآیند لجن فعال نمی‌تواند در حذف سولفونات پرفلوئورواکتان و پرفلوئورواکتان مؤثر واقع شود. در مقابل حذف سولفونات پرفلوئورواکتان و پرفلوئورواکتان در راکتور حاوی جاذب با دوز مصرفی 30 mg/l برای سولفونات پرفلوئورواکتان و پرفلوئورواکتان به ترتیب برابر با $77/4\%$ و $67/7\%$ بوده است. دلیل آن هم قدرت جذب بالای PAC و تأثیر این جاذب بر پایداری لجن فعال بوده است. با افزایش میزان PAC تا 100 mg/l درصد حذف این مواد تا بالای 90% زیاد شده بود. در ادامه موازنۀ جرمی این دو نوع ماده در مکانیسم حذف این مواد صورت گرفت. نتایج حاصله از موازنۀ جرمی نشان داد که مکانیسم جذب در راکتور حاوی جاذب PAC برای هر دو ماده از پساب به خوبی اتفاق می‌افتد. این در حالی است که در سیستم بدون جاذب، تنها جذب سولفونات پرفلوئورواکتان بر روی لجن فعال به کندی صورت می‌گیرد [۲۸].

ما کونگ^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ آزمایشاتی جهت تصفیه آب‌های آلوده با استفاده از ترکیب مقادیر مختلف PAC در بیوراکتورهای غشایی انجام دادند. این آزمایشات در دماهای پایین (10°C درجه سانتی گراد) توسط بیوراکتور جذبی غشایی کنترل شده بود. تأثیر PAC بر روی بازده عملیاتی، تصفیه و عملکرد فرآیند در این آزمایش‌ها مورد بحث قرار گرفت. نتایج نشان داد که با حضور جاذب در بیوراکتور، کیفیت پساب، راندمان سیستم، مقاومت در مقابل تغییرات بارگذاری بهبود یافت. همچنین در سیستم غشایی بیوراکتور، بارگذاری جاذب سبب کاهش گرفتگی برگشت‌پذیر غشاها شد. فرآیند نیتریفیکاسیون با حضور مقدار کافی از جاذب نیز تا 40 روز بطور کامل انجام پذیرفت. در طی دوره تصفیه حذف ترکیبات نیتروژنی مورد بررسی قرار گرفت. نرخ حذف مواد آلی در طول دوره تصفیه زمانی که از جاذب استفاده می‌شد بسیار پایدار بود و هیچگونه اختلالی در سیستم مشاهده نشد. بیوراکتور غشایی به تنها یی فقط قادر به حذف 20% مواد آلی از

¹ Jing Yu

² Cong Ma

پساب مورد نظر بود. اما با بارگذاری مقادیر مختلف جاذب از ۵ تا ۷۵ گرم میزان حذف مواد آلی از سیستم تا ۸۰٪ افزایش یافت. حضور مقادیر بالای جاذب سبب افزایش ظرفیت جذب می‌شود که این موضوع سبب افزایش راندمان سیستم گردیده است. با افزایش میزان جاذب MLSS سیستم افزایش می‌یابد که این موضوع اگرچه باعث افزایش عملکرد تصفیه پساب می‌شود اما در مقادیر بالاتر از جاذب سبب کاهش شار عبوری از غشا می‌گردد. در مقادیر ۵ گرم از جاذب میزان شار عبوری حدود $20 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ می‌باشد و زمانی که مقدار جاذب به ۷۵ گرم رسید میزان شار عبوری به نصف کاهش پیدا کرد. با بهینه سازی فشار دو سمت غشا میزان شار عبور در $16/6 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ با مقدار ۵۰ گرم از جاذب بهینه شد [۵۰].

در سال ۲۰۱۳ تورتا^۱ و همکارانش بر اساس تأثیرگذاری PAC بر روی بهبود گرفتگی غشایی تحقیقاتی مبتنی بر شرایط فصلی در بیوراکتورهای جذبی غشایی انجام دادند. این سیستم در پایلوت ساخته شد و مقادیر مقادیر مختلف صفر تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر جاذب PAC به سیستم لجن فعال اضافه گردید. آزمایشات در دو فصل متفاوت زمستان و تابستان انجام گرفت. حجم بیوراکتور در حدود ۵۰ لیتر بود که مستقیماً به یک راکتور لجن فعال در مقیاس پایلوت نصب گردید. زمان ماند میکروبی سیستم ۵۰ روز بود و در زمان‌های ماند هیدرولیکی ۱۰ ساعت نمونه برداری انجام گرفت. دمای محیط در سردترین و گرمترین مقدار خود به ترتیب برابر ۱۲ و ۲۲ درجه سانتی گراد بود. با گذشت زمان شار عبوری سیستم کاهش پیدا کرد اما در سیستم‌های حاوی جاذب این کاهش ناچیز بوده است. بارگذاری جاذب سبب پایداری شار عبور از غشا در مدت دوره شد. میزان شار عبوری با مقدار جاذب ۵ میلی گرم بهترین عملکرد را دارا بود. اگرچه مقادیر بالاتر جاذب سبب بهبود در روند شار می‌شد اما این میزان اختلاف در شار عبوری بسیار ناچیز بود. در ادامه تأثیر دمای محیط همزمان بر میزان شار عبوری و فعالیت میکروبی بررسی شد. با افزایش دما و در نتیجه افزایش فعالیت میکروبی میزان آلودگی بیشتری از سیستم حذف می‌شد و گرفتگی ناشی از گرفتگی بیولوژیکی کمتر شد [۵۱].

^۱ Torretta

در سال ۲۰۰۸ تیان جیا یو^۱ و همکارانش برای تصفیه آب نوشیدنی از بیوراکتور جذبی غشایی استفاده کردند. در این تحقیق دو سیستم MBR و MABR بصورت همزمان تحت ۶ ماه مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفتند. آزمایشات انجام شده با زمان های ماند هیدرولیکی کوتاه ۳۰ دقیقه انجام پذیرفت. در پژوهش انجام شده از مازلولهای غشایی الیاف میان تهی^۲ با سایز حفرات UF استفاده شد. جاذب PAC مورد استفاده در میزان ۸ میلی‌گرم در دو نوبت به بیوراکتور اضافه می‌شد و ۵ درصد از مایع مخلوط در طول روز از بیوراکتور خارج می‌شد. در طول دوره تصفیه میزان حذف COD و TOC در MABR تقریباً دو برابر راکتور MBR بود. اما بارگذاری جاذب در بیوراکتور در حذف ترکیبات نیتروژنی توفیق چندانی نداشت. همچنین اثر جاذب بر روی جذب مواد آلی که در رشد و تثبیت باکتری‌ها مؤثر است در دو سیستم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده حاکی از این موضوع بوده است که جاذب خود به جذب این مواد کمک کرده و مانع از جذب آن توسط میکرووارگانیسم‌ها می‌شود. در ادامه مشاهده شد که حذف مواد آب‌گریز از سیستم جذبی بهتر اتفاق افتاد. همچنین در این پژوهش نقش جاذب در بهبود خواص گرفتگی نیز با بررسی فشار دو سمت غشا مورد ارزیابی قرار گرفت. با افزودن جاذب به سیستم فشار دو سمت غشا در حدود ۵ Kpa کاهش پیدا کرد که این میزان نشانگر عملکرد این جاذب در بهبود خواص گرفتگی بود[۵۲].

¹ Jia-yu Tian

² Hollow fiber

۲-۴ فتوبیوراکتور غشایی^۱ (MPBR)

در طول دههای اخیر استفاده از میکروارگانیسم‌های جدید در بیوراکتورهای غشایی جهت تصفیه پسابها مورد توجه قرار گرفت. استفاده از میکروجلبک‌ها^۲ بجای استفاده از لجن‌فعال در بیوراکتورها نشان داد که قادر است ترکیبات نیتروژن و فسفاتی را در پساب‌ها کاهش دهد. فتوبیوراکتور غشایی در سیستم‌هایی که مقادیر بالایی نیتروژن‌های آمونیومی، نیترات‌ها، فسفات‌ها و... وجود دارد می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. اضافه کردن جاذب ایده‌ای نو می‌باشد که می‌تواند به عنوان فتوبیوراکتور جذبی غشایی^۳ (MAPBR) باعث افزایش بهبود در کیفیت پساب خروجی شود.

کلرلا ولگاریس^۴ نوعی میکروجلبک سبز می‌باشد که ساکن آب‌های شیرین می‌باشد که بیشترین مطالعات و مقالات علمی در خصوص فتوبیوراکتور غشایی جهت تصفیه پساب‌ها در مورد آن انجام پذیرفته است. کلرلا اندازه‌ای در حدود یک گلبول قرمز دارد و غشاء سلولی خاصی که دارد می‌تواند دی‌اکسین، سرب، جیوه و سایر سموم را به خود جذب نماید. آزمایشات نشان داده که کلرلا با سرعت و موفقیت سرب را از بدن حیوانات آزمایشگاهی برداشت می‌کند. کلرلا همچنین مواد سرطان‌زا را به نحوی مؤثر از بدن خارج می‌نماید. کلرلا ولگاریس قادر است نیتروژن و فسفات پساب‌ها را در چرخه سلولی به عنوان انرژی مصرف کرده و میزان آنها را در پساب‌ها کاهش دهد [۷۱، ۷۲].

بصورت کلی فتوبیوراکتور جذب غشایی از نظر عملکرد شباهت زیادی به بیوراکتور جذب غشایی دارد. در فتوبیوراکتور همانند بیوراکتور واکنش بیولوژیکی بین میکروارگانیزم‌های شناور و آلانددهای آلی انجام می‌شود، با این تفاوت که در فتو بیوراکتورها عملکرد تصفیه بر عهده میکروجلبک‌ها می‌باشد. از آنجایی که میکروجلبک‌ها با فتوسنتز به رشد و تصفیه می‌پردازند از این رو در این نوع راکتورها از محفظه نور فلورست و به جای پمپ هوا از گاز دی‌اکسیدکربن استفاده می‌شود. از نظر بیولوژیکی جلبک‌ها بر عکس باکتری‌های لجن‌فعال عمل می‌کنند اما در استفاده از پدیده جذب سطحی و فرآیند غشایی این دو سیستم شبیه به هم

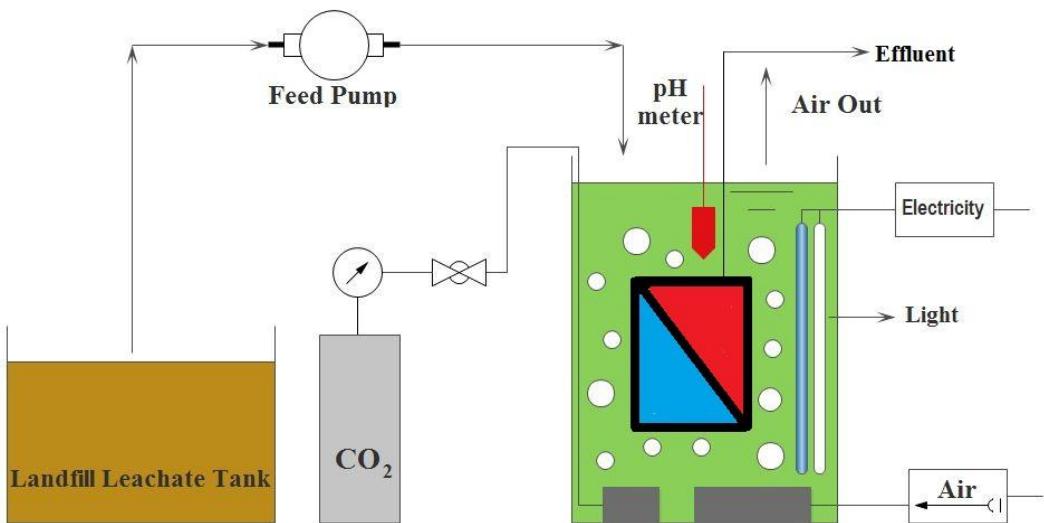
¹ Membrane photobioreactor (MPBR)

² Microalgae

³ Membrane adsorption photobioreactor (MAPBR)

⁴ Chlorella vulgaris

عمل می‌کنند. شکل زیر سیستم متدائل MPBR می‌باشد که در مطالعات انجام گرفته مورد استفاده قرار گرفت [۶۶-۷۰].



شکل ۱-۲ شماتیک فتو بیوراکتورهای غشایی با غشاها مستغرق

در ادامه چند مورد مطالعات انجام گرفته بصورت مختصر بیان می‌شود:

در سال ۲۰۱۶ یک سیستم MPBR توسط ژاوو فنگ^۱ و همکارانش برای تصفیه پساب کشاورزی طراحی شد. این سیستم برای افزایش توده‌زیستی فتوبیوراکتور^۲ (PBR) و همچنین افزایش راندمان حذف ترکیبات نیتروژنی راهاندازی شد. یکی از میکروجلبک‌های مورد استفاده در این تحقیق کلرلا ولگاریس بوده است. این جلبک ابتدا در سیستم ناپیوسته با مقداری پساب رشد کرده و سازگار شد، سپس در راکتور پیوسته بارگذاری شد. کلرلا ولگاریس در سیستم MPBR رشد $1/17 \text{ day}$ را داشته که عملکرد مناسبی محسوب می‌شود. میزان توده‌زیستی سیستم در طول روز حدود $42/6 \text{ mg/l}$ بوده است. همچنین مقادیر قابل توجهی از کل نیتروژن و فسفر پساب کشاورزی توسط MPBR حذف گردید. غلظت نیتروژن و فسفر در خروجی پساب به ترتیب زیر $1/3$ و $0/12 \text{ میلی‌گرم بر لیتر}$ بوده است [۶۶].

در سال ۲۰۱۴ ژاوو فنگ و همکارانش مقایسه‌ای بین دو سیستم PBR و MPBR ترتیب دادند. این دو سیستم تولیدات توده‌زیستی و راندمان حذف مواد مغذی (نیتروژن و فسفر) را از فاضلاب شهری تخمین

¹ Feng Gao

² Photo bioreactor (PBR)

زدند. جلبک مورد استفاده در این آزمایشات کلرلا و لگاریس بوده است. نتایج در این تحقیق نشان داد که توده‌زیستی تولیدی در راکتور های PBR و MPBR به ترتیب برابر با $10/36$ و $39/93$ میلی‌گرم بر لیتر بوده است. تأثیر چشمگیر توده‌زیستی در MPBR وجود مدول های غشایی آن می‌باشد. نرخ حذف نیتروژن و فسفر در روز برای MPBR به ترتیب برابر با $4/13$ و $0/43$ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. در واقع مدول‌های غشایی به عنوان یک جداکننده جامد-مایع، راکتور را برای افزایش نرخ جريان رشد فعال می‌کند و در نتیجه باعث افزایش در راندمان حذف می‌شود [۶۷].

در سال ۲۰۱۵ پژوهشی توسط فنگ و همکارانش بر روی سیستم MPBR انجام گرفت. یک بیوفیلم^۱ جلبکی در سیستم بصورت ترکیبی (BMPBR) با مدول‌های غشایی قرار گرفت. بیوفیلم‌ها شامل صفحاتی درون فتوبیوراکتور بودن که امکان رشد جلبک بر روی آنها میسر می‌شد. پساب مورد استفاده در این تحقیق از فاضلاب ثانویه تصفیه خانه‌ای در چین بود. رشد توده‌زیستی درون سیستم BMPBR به شدت بالا بود (از میزان $1/44$ برابر سیستم MPBR در شرایط یکسان بوده است. علاوه بر این 72% از تولیدات توده‌زیستی بر روی بیوفیلم تشکیل شده بود. راندمان حذف نیتروژن و فسفات در این سیستم بهبود بخشیده شد [۶۸].

^۱ Biofilm

فصل سوم

مواد و روش انجام آزمایش

۱-۳ مقدمه

در این فصل ابتدا خصوصیات مواد اولیه مصرفی و تجهیزات، سپس نحوه آزمایش سیستم های بیولوژیکی و جذب سطحی و غشایی بصورت جداگانه توضیح داده می شود. در ادامه طراحی، ساخت و راهاندازی بیوراکتور جذبی غشایی و انجام روش های ترکیبی شرح داده خواهد شد.

۲-۳ مواد اولیه مصرفی و تجهیزات

۲-۳-۱ شیرابه زباله

شیرابه مورد استفاده در این پژوهش از محل دفن زباله شهرستان ساری واقع در کیاسر تهیه شده است. پس از تعیین برخی از خصوصیات فیزیکی- شیمیایی آن (جدول ۱-۳)، شیرابه زباله در یخچال در دمای 4°C نگهداری شد تا از تغییرات شیمیایی و اسیدی شدن آن جلوگیری شود.

جدول ۱-۳ خصوصیات اولیه شیرابه خام

میانگین غلظتی	ویژگی	میانگین غلظتی	ویژگی
۳/۱۸	Ni (mg/l)	۱۰۵۰۰	COD (mg/l)
۷/۰۱	Zn (mg/l)	۷۱۰۰	BOD
۱۰۸/۲	NO ₃ ⁻ (mg/l)	۸/۳۳	pH
۸۰	کل جامدات حل شده ^۲ (TDS) (mg/l)	۵/۴۱	هدايت الکتریکی ^۱ (EC) ($\mu\text{mhos/cm}$)
۴۴۹/۸	NH ₄ ⁺ (mg/l)	۲۶۲۰	TSS (mg/l)
۲۷۴/۸	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	۶۳۰/۳	TKN (mg/l)

^۱ Conductivity

^۲ Total dissolved solid

٣-٢-٢-لجن فعال

AS مورد استفاده در این آزمایش از مرکز فاضلاب شهری شهرستان قائمشهر تهیه شده است. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی لجن در جدول ۳-۲ آمده است.

جدوا، ۲-۳ خصوصیات لحن فعال، فاضلاب شهری

میانگین غلظتی ویژگی	میانگین غلظتی ویژگی
۲۰۰۰	۸۸
MLSS (mg/l)	COD (mg/l)
۰/۷۷	۲/۱۲
Salt (mg/l)	EC (μ mhos/cm)
۷/۴۴	۱/۰۶
pH	TDS (mg/l)

۳-۲-۳ مکروحلیک

جلبک استفاده شده در این آزمایش از گونه *كکرلا* ولگاریس بوده و از دانشگاه منابع کشاورزی ساری خریداری شده است. سپس این جلبک‌ها در دو ظرف ml ۲۵۰ در محیط کشت BG11^۱ در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد زیر نور لامپ فلورسنت سفید پیش کشت داده شدند. سلول‌های فعال میکروجلبک در مرحله رشد نمایی بعنوان ماده تلفیقی پس از جداسازی از محیط کشت، برای سازگاری با شیرابه به میزان ml ۵۰ در ظرف ml ۲۵۰ درون انکوباتور با دور rpm ۱۰۰ رقت بسیار پایین با مقدار توده‌زیستی mg/l ۲۵ در درون اندوزیستی باشد. با این روش می‌توان از این جلبک‌ها برای تولید میکروجلبک در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد و در ظرف ml ۲۵۰ درون اندوزیستی با دور rpm ۱۰۰ رقت بسیار پایین با مقدار توده‌زیستی mg/l ۲۵ در درون اندوزیستی باشد.

٣-٢-٤ تجهیزات

دستگاه‌هایی که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند، عبارتند از:

- همزن: مغناطیسی (درو، متغیر، مدا، R-50).
 - گرمکن آکواریوم
 - راکتور و فتومنتر COD (مدل ET-108 ساخت شرکت Aqaualytic، آلمان، (شکل ۳-۱۰)).

¹ Blue green medium

- ضخامت دهنده یا فیلم کش.
- سیستم ارزیابی عملکرد غشاها مقطع عرضی (شکل ۳-۷).
- ترازوی دیجیتالی با دقیقیت عملکرد ۱/۰ گرم، مدل EK-300i ساخت شرکت AND ژاپن.
- پارچه پلی استری.
- دستگاه هضم و تقطیر کجلدال اتوماتیک (ساخت شرکت SOS، اسپانیا).
- آون، مدل T.A.M، ساخت شرکت طب آشنای ممتاز، ایران.
- دستگاه هدایت سنج، مدل rs322، تایوان.
- کمپرسور هوای مدل L.A.5505، ساخت کشور تایلند.
- پمپ خلا پریستالتیک، مدل C55JXHRL-4205، ساخت شرکت EMERSON.
- دستگاه pH متر.
- دستگاه اکسیژن متر (DO meter AZ-8403)
- کپسول دی اکسید کربن
- دستگاه جذب اتمی (ICP-MS AD-1200)
- میکروسکوپ نوری (YS100-Nikon) ساخت ژاپن

جدول ۳-۳ ادامه مواد مصرفی و ویژگی های آن را بیان می کند:

جدول ۳-۳ خصوصیات مواد مورد استفاده در آزمایشات

شرکت سازنده	خصوصیات	عملکرد	فرمول شیمیایی	ماده
آزمایشگاهی	پودر قهوه‌ای رنگ	ضدگرفتگی	Fe_3O_4	نانو ذره اکسید آهن
Merck	گرانول صفحه‌ای سفید رنگ	پلیمر سازنده	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}(\text{SO}_4)_n$	پلی‌سولفون
Scharlau	مایع شفاف	حلال	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	دی‌متیل فرمامید (DMF)
Merck	مایع وسیکوز شفاف	افزایش ویسکوزیته	$\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$	X-100 ^۱
Merck	پودر سفید رنگ	افزایش تخلخل	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	پلی‌وینیل پیرولیدن ^۲ (PVP)
Merck	جامد سفید رنگ	افزایش تخلخل	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	سدیم دودسیل سولفات ^۳ (SDS)
جلاسنج	مایع شفاف ویسکوز	چسباندن غشا بر روی مدول	-----	چسب دوجزبی اپوکسی
Sigma-Aldrich	پودر سیاه رنگ مساحت سطح: $500 \text{ m}^2/\text{g}$	جاذب	کربن	پودر کربن فعال
سنگ آتشفشنای	پودر سفید رنگ	جاذب	$>70\% \text{ SiO}_2$	پرلیت ^۴
Sigma-Aldrich	مایع شفاف ویسکوز	محیط کشت برای رشد میکروجلبک ها	-----	محیط کشت BG11
Merck	پودر سفید رنگ	منبع کربنی	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	گلوکز
آزمایشگاهی	مایع	ناحلال	H_2O	آب مقطر
Whatman		فیلتر	-----	کاغذ صافی

^۱ Triton

^۲ Poly vinyl pyrrolidone

^۳ Sodium dodecyl sulfate

^۴ Perlit

۳-۳ بررسی فرآیند بیولوژیکی هوازی با استفاده از لجن فعال

۳-۳-۱ سازگاری لجن فعال با شیرابه

برای تصفیه شیرابه با استفاده از فرآیند لجن فعال، نیاز به تهیه لجن فعال سازگار شده با شیرابه می‌باشد. به این منظور، بر روی لجن فعال تهیه شده فرآیند سازگاری انجام می‌پذیرد. در طی این فرآیند تغییرات MLSS و COD به طور مرتب طی هر ۲۴ ساعت طبق روش‌های استاندارد اندازه‌گیری می‌شود. همچنین در تمام طول فرایند، غلظت اکسیژن محلول (DO) برای مخلوط شیرابه و لجن درون بیوراکتور، توسط پمپ هوا زیر ۴mg/L نگه داشته می‌شود [۲۶].

برای سازگاری ابتدا یک لیتر لجن فعال هوازی بدون افروden به شیرابه به مدت ۲۴ ساعت هوادهی می‌شود. در روز دوم حجم بسیار اندکی از شیرابه رقیق شده، حدوداً ۱۰۰ میلی‌لیتر، همراه با مقداری گلوکز به عنوان منبع کربن کمکی برای سهولت در سازگاری به درون محتوای بیوراکتور افزوده شده و به مدت یک روز هوادهی می‌شود. حجم شیرابه افزوده شده روزانه اندکی افزایش می‌یابد تا زیست‌توده موجود درون لجن قابلیت تحمل بالای شیرابه با بار آلی بیشتر را داشته باشد.

۳-۳-۲ بررسی اثر نسبت غذا به میکروارگانیسم^۱ (F/M) و زمان ماند هیدرولیکی بهینه

نسبت غذا به میکروارگانیسم (جرم سلولی) F/M به توازن بین مواد غذایی، BOD یا COD ورودی و جرم میکروارگانیسم در سیستم اشاره دارد و یک پارامتر عملیاتی مهم در فرآیند لجن فعال می‌باشد. این پارامتر تأثیر مهمی بر راندمان حذف مواد آلی، خواص لجن و ترکیب میکروبی دارد که کلیه این عوامل کارایی فرآیند و میزان گرفتگی غشا در بیوراکتورهای غشایی را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

^۱ Food to microorganism,

نسبت غذا به میکروارگانیسم (F/M) به صورت مقدار COD یا BOD مصرفی به ازای هر واحد حجم مایع مخلوط تعریف شده است. در واقع این پارامتر نسبت پساب بارگذاری شده بر اساس COD یا BOD به میزان لجن موجود در سیستم می‌باشد که از رابطه (۱-۳) قابل محاسبه می‌باشد [۲۸].

$$\frac{F}{M} = \frac{COD}{MLSS.HRT} \quad (1-3)$$

در سیستم ناپیوسته متوالی برای بدست آوردن نقاط F/M و همچنین HRT بهینه آزمایشاتی در این سیستم انجام پذیرفت. طبق این آزمایشات، شیرابه زباله با مقادیر مختلف غلظتی (۱۵۰۰، ۳۰۰۰ و ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در HRT متفاوت تحت هوادهی قرار گرفت. در انتهای مقادیر COD و MLSS اندازه‌گیری شد و نمودار F/M بر حسب راندمان حذف COD و نمودار HRT بر حسب راندمان حذف COD رسم گردید تا مقادیر F/M بهینه و HRT بهینه مشخص گردد.

۴-۳ فرآیند جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های مختلف در سیستم ناپیوسته

جهت انتخاب جاذب مناسب برای تصفیه شیرابه، دو نوع جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. جاذب اول PAC بود که از شرکت مریک کیمیا خریداری شده بود. جاذب دوم پرلیت، از سنگ‌های آتشفسانی که بصورت پودری می‌باشد نیز از شرکت مریک کیمیا تهیه شده بود.

۱-۴-۳ مقدار جاذب بهینه

آزمایشات انجام شده در سیستم‌های ناپیوسته در حضور جاذب‌ها و عدم حضور جاذب‌ها در بیوراکتورها مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور برای تخمین میزان دوز جاذب مصرفی در سیستم، ۶ ظرف ۵۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر لجن فعال و ۲۰۰ میلی‌لیتر شیرابه زباله تهیه شد. در هر یک از ظرف‌ها مقادیر مختلفی از پودر جاذب اضافه گردید. پس از ۲۴ ساعت روند حذف COD بر حسب میزان دوز جاذب مورد بررسی قرار گرفت [۲۶].

لازم به ذکر است که برای فتوبیوراکتور که حاوی میکروجلبک می‌باشد نیز این کار انجام پذیرفت.

۲-۴-۳ ایزوترم های جذب

یکی از راههای توصیف ارتباط COD با ظرفیت جذب جاذب استفاده از هم ایزوترم های جذب می‌باشد. از میان مدل های مختلفی که برای ماه جذب‌شونده و جاذب در محیط‌های آبی استفاده می‌شود مدل‌های جذب لانگمویر و فرندليچ رایج‌تر می‌باشند. فرم خطی ایزوترم های لانگمویر و فرندليچ به ترتیب در معادلات (۲-۳) و (۳-۳) آمده است:

$$qe = \frac{qm.Kl.Ce}{1 + Kl.Ce} \quad (2-3)$$

$$qe = KF + Ce^{1/n} \quad (3-3)$$

که در معادله لانگمویر (mg/g) q_e ظرفیت جذب تعادلی، (mg/g) q_{max} بیشترین ظرفیت جذب را برای جذب نشان می‌دهد، (mg/l) C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده و (l/mg) K_l ثابت لانگمویر است که مربوط به انرژی آزاد در فرآیند جذب می‌شود.

در معادله فرندليچ ($(mg/g)/(1/mg)^{1/n}$)، K_F ظرفیت جذب و تعیین‌کنندهٔ ظرفیت جذب می‌باشد و n ثابتی بدون بعد که نشان‌دهندهٔ شدت جذب است.

بدین منظور ۵ ظرف حاوی ۵ غلظت متفاوت از LFL (۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) توسط هر یک از جاذب‌ها در HRT بهینه هوادهی داده شد و میزان حذف COD و MLSS آنها ثبت شد. از رابطه (۴-۳) ظرفیت جذب تعادلی آنها محاسبه شد [۷۳، ۳۱].

$$qe = \frac{COD_0 - COD}{MLSS} \quad (4-3)$$

در این رابطه COD_0 و COD به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی مواد آلی در فاز مایع می‌باشد.

۳-۵ ترکیب فرآیند بیولوژیکی و جذب سطحی

۳-۵-۱ پیش تصفیه قلیایی شیرابه زباله

در این پژوهش ابتدا pH شیرابه زباله توسط محلول NaOH بعنوان پیش تصفیه قلیایی به ۱۲ رسید. این روش برای حفظ توده زیستی لجن فعال از مواد سمی و فلزات سنگین می باشد. غلظت بالای فرات سنگین می تواند باعث تخریب دیواره سلولی میکروارگانیسم ها شود و در نهایت از راندمان لجن فعال بکاهد. چند فلز سنگین از جمله روی و نیکل بعنوان فلزات سمی در نظر گرفته شدند. به منظور حفظ رشد میکروارگانیسم های لجن فعال pH شیرابه زباله توسط محلول سولفوریک تا ۷ پایین آمد [۷۴].

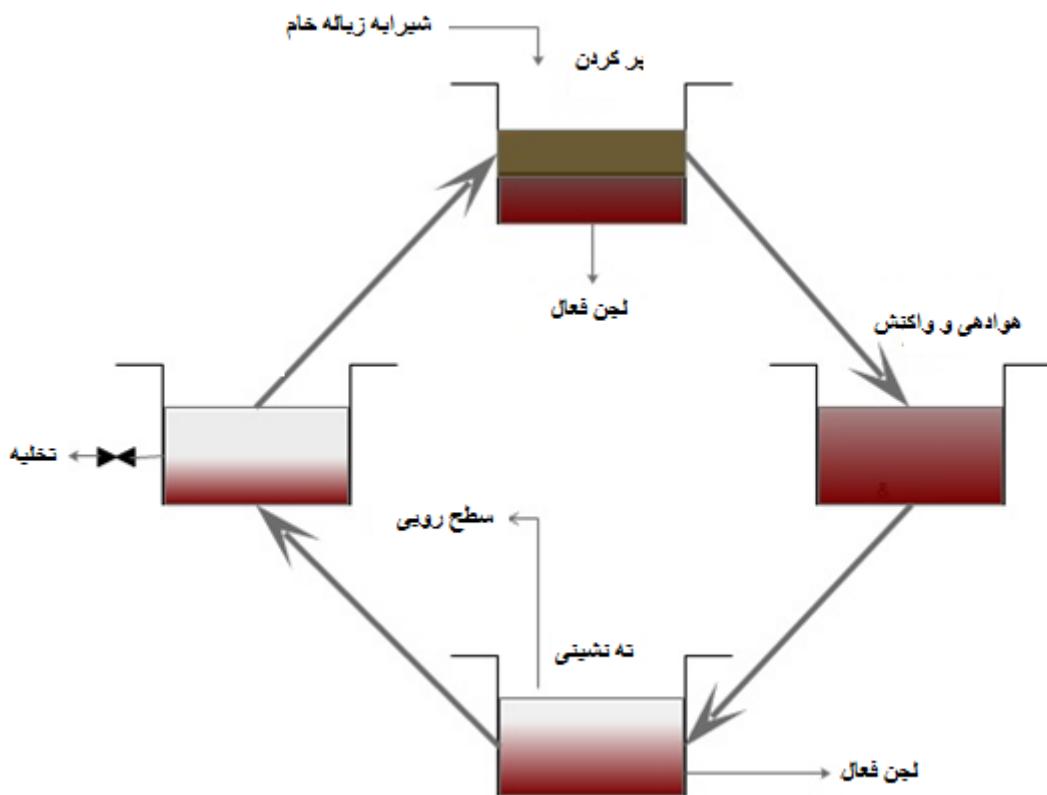
۳-۵-۲ ساخت و راه اندازی فرآیند تصفیه شیرابه با استفاده از فرآیند ترکیبی جذب سطحی و لجن فعال

بیوراکتور به صورت یک مخزن مکعب از جنس پلکسی گلاس به حجم ۳ لیتر طراحی شده است (شکل ۳-۱). طول، عرض و عمق این راکتور به ترتیب ۱۵، ۱۰، ۲۰ سانتی متر می باشد. یک گرمکن آکواریوم به منظور ثابت نگه داشتن دما، در داخل بیوراکتور به کاربرده شد. دو سنگ هوا به طول ۱۰ سانتی متر به منظور پخش یکنواخت حباب های هوای تولید شده توسط کمپرسور هوا در انتهای مخزن تعییه شده است. خوراک از بالای مخزن وارد بیوراکتور شده، پدیده اختلاط توسط جریان حباب های تولید شده توسط کمپرسور هوا که از دیفیوزرهای تعییه شده در انتهای مخزن خارج می شود، صورت گرفت.



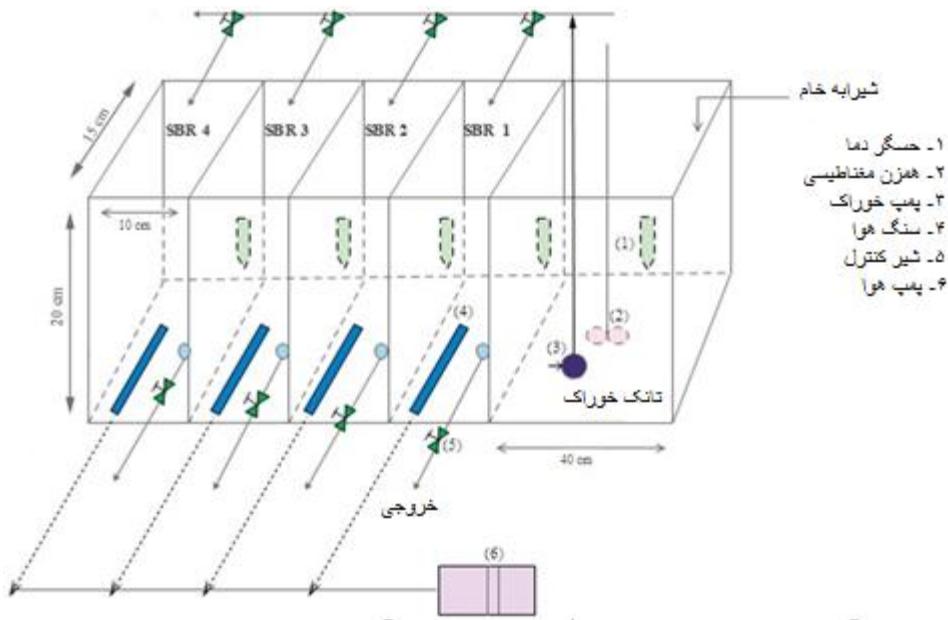
شکل ۳-۱ نمایی از راکتور ناپیوسته متواالی در مقیاس آزمایشگاهی

فرآیند بیولوژیکی تصفیه شیرابه زباله تحت سیستم راکتور ناپیوسته متوالی انجام گرفت. راکتور های SBR شامل ۴ مرحله کلی تصفیه بودند. این مراحل شامل پرکردن، هوادهی (انجام واکنش بین مواد آلی و میکروارگانیسمها)، ته نشینی (ته نشینی لجن فعال) و تخلیه (تخلیه شیرابه) بود (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۳ مراحل مختلف راکتور ناپیوسته متوالی

با توجه به مقادیر بهینه نسبت F/M میزان ۱ لیتر شیرابه با غلظت 1500 mg/l به ۱ لیتر لجن فعال با 2200 mg/l MLSS به ۴ راکتور SBR اضافه گردید. علاوه بر نسبت $1:1$ میزان شیرابه و لجن در راکتورها، یک راکتور SBR حاوی جاذب PAC با $\text{pH}=7$ ، راکتور دیگر با جاذب پرلیت و $\text{pH}=7$ ، دو راکتور هم بدون جاذب اما با $\text{pH}=7$ و $\text{pH}=8/9$ (شیرابه خام بعنوان شاهد) برای این آزمایش در نظر گرفته شدند (شکل ۳-۳).



شکل ۳-۳ شماتیک کلی از فرآیند تصفیه در ۴ راکتور منقطع متوالی

دماه آزمایش در تمامی راکتورها بین ۳۲ تا ۳۴ درجه سانتی گراد بوده و قبل از شروع هوادهی میزان 1 g/l جاذب به راکتورها اضافه شد. هوادهی در راکتورهای SBR توسط کمپرسور هوا در HRT ۴۸ ساعت (بهینه) انجام شد و بعد از توقف هوادهی و ته نشینی ۱ لیتر از مایع رویی راکتور از سیستم خارج گردید. سپس ۱ لیتر شیرابه تازه به همراه ۲ گرم جاذب به سیستم اضافه گردید و هوادهی آغاز گردید. زمان بندی مراحل در راکتور SBR در جدول (۴-۳) آمده است. این روند تا پایان عمر لجن و ثابت شدن راندمان حذف آلاییندها ادامه پیدا کرد. همچنانی راندمان حذف پارامترها از رابطه (۵-۳) استفاده می‌شود.

$$Removal(\%) = \frac{(C_i - C_f) * 100}{C_i} \quad (5-3)$$

که C_f و C_i به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی پارامترهای مورد نظر می‌باشند.

جدول ۴-۳ زمانبندی مراحل در راکتور منقطع متوالی

فازها	پر شدن	واکنش	ته نشینی	تخلیه	زمان سیکل	زمان (دقیقه)
	۱۵	۲۸۸۰	۴۵	۲۰	۲۹۶۰	

۳-۶ فرآیند غشایی

در این بخش روش سنتز غشا اولترافیلتراسیون تشریح می‌شود. همچنین شیوه ساخت مازول MBR نیز ارائه خواهد شد.

۳-۶-۱ روش ساخت غشا اولترافیلتراسیون پلی‌سولفونی

در این پژوهش جهت ساخت غشای نامتقارن پلی‌سولفونی از روش تغییر فاز توسط رسوب‌دهی غوطه‌وری استفاده شد. بر این اساس، ابتدا باید محلول کاملاً یکنواختی از پلیمر در حلal مناسب تهیه نمود. از پلیمر پلی‌سولفون به عنوان ماده اصلی سازنده بدنه غشا استفاده شد. پلیمر پلی‌سولفون با نسبت ۱۶ درصد وزنی بر مبنای وزن کل محلول به حلal DMF اضافه شده و به خوبی مخلوط گردید.

به محلول پلیمری حاصله ۱ درصد وزنی PVP اضافه گردید. وجود PVP در محلول موجب تشکیل بهتر حفرات و بالا رفتن میزان تخلخل در زیرلایه می‌گردد. همچنین به محلول پلیمری تریتون X-100 اضافه می‌گردد. افزودن تریتون X-100 به میزان ۱ درصد وزنی سبب افزایش آب‌دوستی غشای پلیمری می‌شود. افزایش آب‌دوستی غشا نه تنها به شدت بر روی میزان شار عبوری مؤثر است بلکه سبب تأخیر در پدیده کثیف‌شدن و گرفتگی غشا می‌گردد. به منظور جلوگیری از تشکیل کلاف به هم‌پیچیده پلیمر، محلول با دور کم همزن مغناطیسی به مدت ۱۸ ساعت مخلوط شده تا کاملاً یکنواخت گردد. محلول فوق قبل از استفاده در اتمسفر نگهداشته شد تا حباب‌های درون آن کاملاً از بین بروند [۴۵].

محلول یکنواخت حباب‌زدایی شده بر روی نگهدارنده پارچه‌ای بافته نشده از جنس پلی‌استر ریخته شده و با استفاده از یک ضخامت دهنده یا فیلم‌کش به صورت فیلم‌هایی با ضخامت مشخص درآمد. فرآیند غوطه‌وری در مخزن ناحلال به همراه ۰/۱ درصد وزنی SDS در دمای محیط انجام گرفت شکل (۴-۳). SDS موجود در مخزن ناحلال باعث افزایش تخلخل غشا می‌شود. بعد از تشکیل غشاهای برای اطمینان از تکمیل فرآیند جداسازی فاز، غشاهای به مدت ۲۴ ساعت درون مخزن ناحلال در دمای محیط قرارداده شدند. سرانجام غشاهای به مدت ۲۴ ساعت برای خشک شدن در محیط قرار داده شدند.



شکل ۴-۳ مراحل ساخت غشای اولترافیلتراسیون

۲-۶-۳ ساخت غشای اولترافیلتراسیون کامپوزیتی حاوی نانوذره اکسید آهن (Fe_3O_4)

برای ساخت این نوع غشاها نانوکامپوزیتی، نانو ذره Fe_3O_4 خریداری شده است. هدف از استفاده از نانو ذره Fe_3O_4 در این نوع غشاها بسیار گسترده بود. الف) بررسی خواص ضدگرفتگی ببیولوژیکی Fe_3O_4 در غشاها به دلیل سمی بودن آن که مهمترین علت استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد. ب) تمایل جذب ترکیبات یونی توسط آهن که یک عنصر واسطه می‌باشد. ج) بررسی خواص آب دوستی Fe_3O_4 برای تهییه غشاها اصلاح شده، نانوذره Fe_3O_4 به حمام ناحلال بصورت یکنواخت اضافه گردید. به منظور توزیع یکنواخت نانو ذرات در محلول آبی قبل از اضافه سازی به مخزن ناحلال، نانو ذرات اکسید آهن به وسیله دستگاه اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج مافوق صوت قرار گرفت.

تمامی مراحل ساخت محلول پلیمری در این نوع غشاها همانند غشای پایه است. بعد از اضافه سازی نانوذره به حمام ناحلال، غشاها اصلاح سطح شده طی فرآیند غوطه‌وری ساخته شدند. مخزن ناحلال علاوه بر SDS دارای ۱ درصد وزنی نانوذره نیز می‌باشد. سپس غشاها به مدت ۲۴ ساعت درون مخزن ناحلال در دمای محیط قرار گرفتند و سرانجام غشاها به مدت ۲۴ ساعت برای خشک شدن در محیط قرارداده شدند.

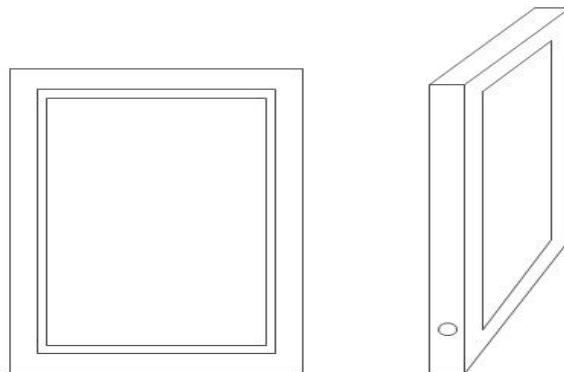
۳-۶-۳ ساخت مدول غشایی

غشای سنتز شده با ابعاد، هندسه و ساختار مناسب برای مازوله شدن مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش از مدول‌های قاب و صفحه‌ای استفاده شده است (شکل ۳-۵). مدول‌های استفاده شده از چند بخش اصلی تشکیل شده است که بدنه مدول یا همان قاب مدول از جنس پلکسی گلاس می‌باشد. پلکسی گلاس

به شکل مستطیل توخالی برش داده شده است. همچنین شیارهایی به عمق ۰/۲ میلی‌متر بروی قاب جهت قرار گیری فضادهندها ایجاد شد. لوله حامل جریان نیز در طول مدول توسط شیر پنوماتیکی که به مدول وصل است، مکش را از طریق پمپ خلا انجام می‌دهد (شکل ۳-۶). این غشاها در ابعاد مناسب و هم اندازه مدول‌ها (۱۲×۲۰) برش داده شدند و با چسب دوجزی اپوکسی بر روی مدول‌ها قرار گرفتند.



شکل ۳-۵ مدول صفحه و قاب



شکل ۳-۶ نمایی از برش پلکسی گلاس

۳-۶ اندازه‌گیری شار عبری از غشا

به منظور بررسی عملکرد غشاها مورد استفاده در سیستم بیوراکتور غشایی و فتوبیوراکتور غشایی، شار عبری از این غشاها با استفاده از رابطه (۳-۶) محاسبه شد [۴۲، ۴۳]. میزان شار عبری از غشاها در مدت ۱۵ دقیقه و با اندازه‌گیری مقدار جرم خروجی از مدول‌های غشایی بر حسب کیلوگرم در فشار مکش ۰/۷ بار محاسبه شد.

$$J = \frac{M}{A \times \Delta T} \quad (6-3)$$

در این رابطه J میزان شار خروجی از غشا ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$), M جرم جریان خروجی از غشا (kg), A مساحت غشا بازه زمانی (h) می‌باشد.

۵-۶ آزمایشات ضدبیولوژیکی

در آزمایش طراحی شده برای ارزیابی عملکرد ضدمیکرووارگانیسمی نانو ذره فلزی اکسید آهن در غشا، از محیط کشت میکروجلبک استفاده شد.

برای بررسی خواص ضد میکرووارگانیسمی غشاها، غشاها اولترافیلتراسیون قسمت‌های کوچک تقسیم شدند. میکروجلبک در محیط کشت BG11 پیش کشت داده شد. سپس تکه‌های غشا، به‌طوری‌که سطح غشا با سطح محیط کشت برخورد داشته باشد، روی این سطوح قرار داده شدند.

ظروف به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در انکوباتور نگهداری شدند. پس از ۲۴ ساعت به‌صورت کیفی محیط کشت مورد بررسی قرار گرفت [۶].

۷-۳ ترکیب فرآیند بیولوژیکی، جذب سطحی و غشایی

۱-۷-۳ فرآیند ترکیبی با استفاده از لجن‌فعال

پس از بهینه‌سازی فرآیند ترکیبی لجن‌فعال و جذب سطحی مدول‌های غشایی برای فرآیند بیوراکتور جذبی غشایی دورن راکتور قرار گرفته است. کلیه آزمایشات به صورت ناپیوسته راهاندازی شدند. در این فرآیند ۲ راکتور وجود دارد که یکی از آنها حاوی PAC و غشای UF پایه و راکتور دیگر بدون جاذب تنها با غشای UF پایه می‌باشد. بیوراکتور به‌صورت یک مخزن مکعب - ذوزنقه‌ای از جنس پلکسی‌گلاس به حجم ۱۰ لیتر طراحی شد. قواعد دو ضلع ذوزنقه‌ای قائم‌الزاویه آن ۴۰ و ۴۵ سانتی‌متر، ارتفاع ذوزنقه ۲۵ سانتی‌متر و پهنه‌ای مخزن ۱۰ سانتی‌متر بود. به منظور سهولت در جمع‌آوری و تخلیه لجن تهشیش شده، انتهای مخزن با زاویه اندکی به صورت شیبدار طراحی گشت. یک شیر تخلیه جهت تخلیه لجن جمع‌آوری شده در گوشه انتهای مخزن تعییه شد. همچنین سه شیر تخلیه با ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر از یکدیگر و از انتهای مخزن در

جداره کناری بیوراکتور قرارداده شد. در شکل (۳-۸) طرح فرآیند بیوراکتور جذبی غشایی آمده است. در این طرح پساب مورد نظر درون بیوراکتور غشایی با هوادهی و اختلاط فرآیند هوازی را طی می‌کند. همچنین اضافه نمودن جاذب نانو ساختار با میزان دوز مشخص 2 g/l بصورت دستی صورت می‌پذیرد. مازول غشایی UF پایه با سطح مؤثر $33\text{ m}^2/\text{m}^3$ در درون بیوراکتور به صورت عمودی قرار داده شد.



شکل ۷-۳ طرح فرآیند بیوراکتور جذبی غشایی

۲-۷-۳ فرآیند ترکیبی با استفاده از میکروجلبک

مشخصات راکتور آزمایشگاهی مورد استفاده در فرآیند فتوبیوراکتور جذبی غشایی همانند بیوراکتور غشایی بوده و علاوه بر کمپرسور هوا، المنت دمایی و پمپ خلا، دارای دو لامپ‌های فلورسنت سفید و آبی با نسبت برابر و توان ۱۲ وات می‌باشد. همچنین گاز CO_2 خالص از سیلندر تحت فشار به درون راکتور تزریق شد. فرآیند فتوبیوراکتور جذبی غشایی بصورت ناپیوسته انجام گردید. در این فرآیند شیرابه تازه با $\text{pH}=7$ ، غلظت

COD زیر 500 mg/l و HRT ۲۴ ساعت به میزان ۱ لیتر در ازای ۲ لیتر میکروجلبک وارد سیستم ناپیوسته شد. مقادیر غلظت نیترات و فسفات بعنوان منابع غذایی میکروجلبک‌ها در هر روز ثبت شد. در این آزمایش سه فتوبیوراکتور جذبی غشایی وجود دارد. یک راکتور حاوی PAC با غشای ضدگرفتگی (R1)، دیگر راکتور حاوی PAC با غشای پایه (R2) و راکتور سوم بدون PAC و با غشای ضدگرفتگی (R3). تمامی مراحل تصفیه فتوبیوراکتور جذبی غشایی از جمله قارگیری مدول، خوراکدهی و هوادهی پساب همانند بیوراکتور غشایی می‌باشد.



شکل ۸-۳ نمایی از فتوبیوراکتور غشایی در تصفیه شیرابه زباله

۸-۳ روش‌های آنالیز

۸-۳-۱ کیفیت و شناسایی ویژگی‌های پساب

مقدار COD مهمترین شاخص تعیین‌کننده‌ی کیفیت فرآیند تصفیه برای پساب‌ها می‌باشد. از این رو مواد آلی موجود در شیرابه زباله با استفاده از محلول آماده پتابسیم دی‌کرومات در 150°C به مدت ۲ ساعت در راکتور تحت واکنش شیمیایی قرار گرفتند. سپس مقدار COD توسط فتومتر اندازه‌گیری شد شکل (۱۰-۳).



شکل ۹-۳ راکتور و فوتومتر COD

هدایت الکتریکی، Salt و TDS پساب با استفاده از دستگاه هدایت‌سنجدار اندازه‌گیری شد. همچنین میزان غلظت فلزات سنگین با دستگاه جذب اتمی تعیین گردید.

در صد نیتروژن کل، غلظت نیتروژن آمونیاکی با دستگاه تقطیر کجلدال اتوماتیک اندازه‌گیری شد. همچنین میزان غلظت فسفر به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین شد.

در فرآیند بیولوژیکی تعیین مقدار MLSS که نماینده رشد میکرووارگانیسم‌ها است، اهمیت بسیار دارد. بدین منظور، ابتدا فیلتر کاغذی به مدت ۲ ساعت در آون و با دمای 105°C قرار گرفت تا رطوبت موجود در آن حذف شود. سپس وزن فیلتر کاغذی (m_1) ثبت شد. در مرحله بعد ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه پساب توسط فیلتر کاغذی، فیلتر شد و مجدداً در آون با دمای 105°C و به مدت ۲ ساعت قرار گرفت و وزن آن بعنوان m_2 ثبت شد. از اختلاف وزن قبل و بعد از فیلتر غلظت MLSS یا توده‌زیستی محاسبه شد [۷۳] (رابطه ۷-۳).

$$MLSS = \frac{m_2 - m_1}{10 \text{ ml}} * 1000 \quad (7-3)$$

همچنین برای بدست آوردن نرخ رشد میکرووارگانیسم‌ها می‌توان از رابطه (۸-۳) استفاده نمود [۷۳].

$$\mu = \frac{(MLSS(t_2) - MLSS(t_1)) / MLSS(t_1)}{t} \quad (8-3)$$

غلظت اکسیژن با دستگاه DO متر اندازه‌گیری شد. در این روش برای بدست آورن مقدار نرخ جذب اکسیژن مخصوص^۱ (SOUR)، در ابتدا زمانی که غلظت اکسیژن به حد اشباع رسید هوادهی به مدت ۱۰ دقیقه در سیستم متوقف می‌شود. در فواصل زمانی ۲ دقیقه مقدار غلظت اکسیژن ثبت می‌شود. سپس هوادهی سیستم شروع به کار می‌کند تا غلظت به اشباع برسد و پس از آن هوادهی قطع شده و ثبت غلظت اکسیژن در فواصل زمانی ۲ دقیقه تکرار می‌شود. بدین ترتیب نقاط غلظت اکسیژن بر حسب زمان بدست می‌آید. در نهایت با استفاده از رابطه زیر مقدار SOUR بدست می‌آید [۷۵].

$$SOUR = \frac{mg\ O_2}{MLSS \cdot h} \quad (9-3)$$

۲-۸-۳ آنالیز ساختاری غشا

در بررسی ساختار غشا از دستگاه‌ها و آنالیزهای متنوعی استفاده شد که به شرح زیر می‌باشد:

- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۲ – (دستگاه ساخت جمهوری چک)، که جهت خواص ریخت شناسی نمونه‌های ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.
- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز(FT-IR) – (مدل BFRL WQF – 510A) موجود در پژوهشکده فناوری نانو دانشگاه صنعتی بابل)، که جهت تشخیص پیوندها و گروههای عاملی و همچنین اثبات حضور مواد در ساختار غشاها مورد استفاده قرار گرفت.

¹ Specific oxygen uptake rate (SOUR)

² Scanning Electron Microscopy (SEM)

فصل چهارم

بحث و نتایج

۴-۱ سیستم ترکیبی لجنفعال و جذب سطحی در تصفیه شیرابه زباله

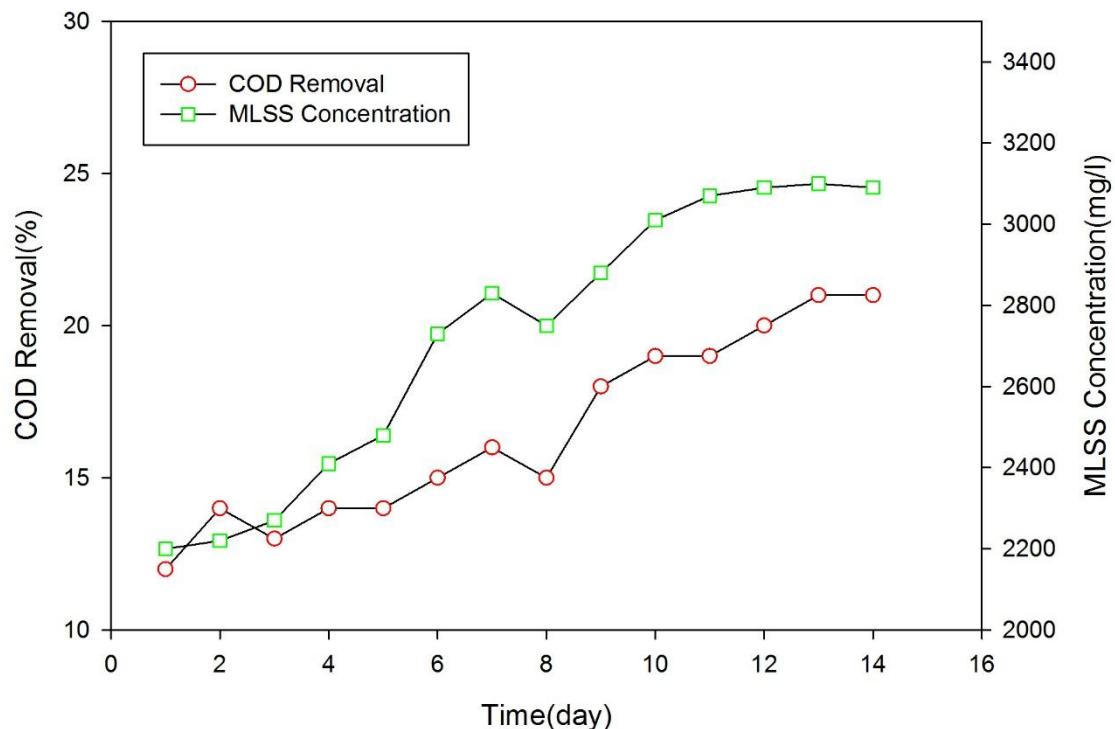
۴-۱-۱ سازگاری لجنفعال با شیرابه

برای تصفیه شیرابه لجن با استفاده از فرآیند لجنفعال، نیاز به تهیه لجنفعال سازگار شده با شیرابه زباله میباشد. در طی این فرآیند تغییرات MLSS و COD به طور مرتب طی هر ۲۴ ساعت طبق روش‌های استاندارد ذکر شده اندازه‌گیری شد.

شکل (۴-۱) تغییرات COD و MLSS را بر حسب زمان نشان می‌دهد. در روش سازگاری روزانه حدود ۱۰۰ میلی‌لیتر شیرابه به درون محتوای بیوراکتور افزوده شده به مدت یک روز هواده‌ی می‌شود. حجم شیرابه افزوده شده روزانه اندکی افزایش می‌یابد تا زیست‌توده موجود درون لجن قابلیت تحمل بالای شیرابه با بارآلی بیشتر و در صد بالای ترکیبات $\text{NH}_3\text{-N}$ و فلزات سنگین را بیابد.

فرآیند سازگارسازی به مدت ۱۴ روز به روش بالا انجام می‌پذیرد. با ادامه این روند پس از ۱۳ روز توانایی میکرووارگانیسم‌ها در تصفیه شیرابه ثابت گشته و راندمان حذف COD در مدت زمان ۲۴ ساعت ثابت می‌گردد. ثبیت درصد حذف COD طی چند روز متوالی نشانه سازگار شدن میکرووارگانیسم‌ها با شیرابه به عنوان سوبسترا و منبع تغذیه‌ای جدید می‌باشد.

میزان حذف COD در این حالت ۲۱ درصد با غلظت 3090 mg/L MLSS می‌باشد.



شکل ۱-۴ تغییرات حذف COD و رشد توده‌زیستی در دوره سازگاری لجن فعال

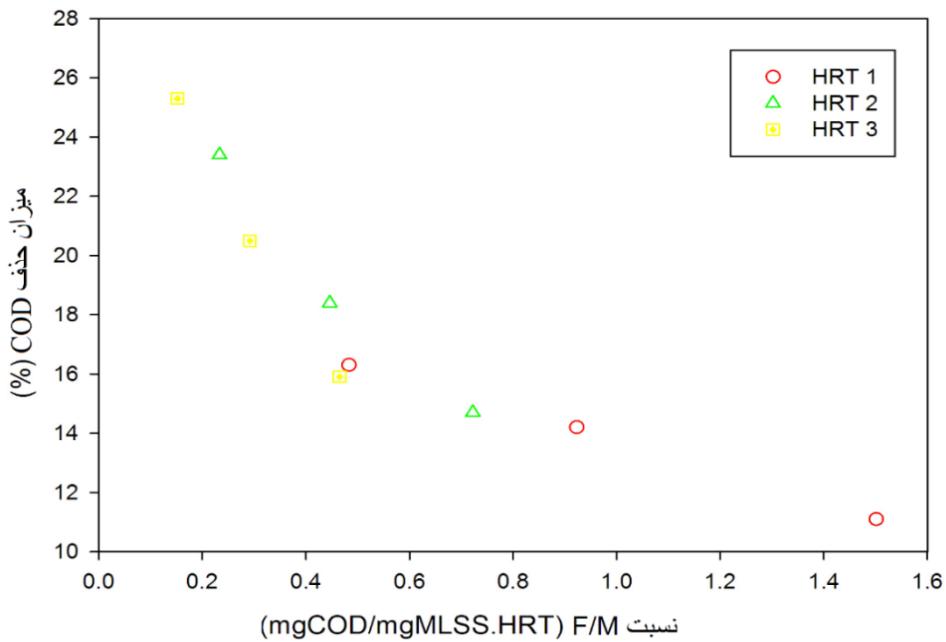
۲-۱-۴ بررسی نسبت F/M بهینه

برای به دست آوردن نسبت های مختلف F/M طبق رابطه (۱-۳)، شیرابه خام توسط آب مقطر با حجم های مختلف رقیق سازی شده تا نسبت های ۱/۰ تا ۱/۱ به دست آید.

نمودار (۲-۴) میزان حذف بیولوژیکی COD در نسبت های مختلف F/M در HRT های متفاوت را نشان می دهد. نسبت بالای F/M یک نیروی محرکه بالا برای فعالیت و رشد میکرووارگانیسم ها و نرخ بالای تبدیل ترکیبات آلی را فراهم می کند [۸۶] با این حال، مقدار بیش از حد بالای F/M ممکن است تعادل فرآیند هیدرولیز ترکیبات و اکولوژی میکروبی را بر هم زد و موجب کاهش کارایی فرآیند شده و در نتیجه موجب پراکندگی توده لجن و کاهش کیفیت آن گردد. نسبت کم F/M موجب افزایش راندمان حذف مواد آلی، لخته و توده ای شدن زیست توده و در نتیجه افزایش قابلیت تهشیینی لجن در بیوراکتور می شود.

با استناد به مقالات موجود در این زمینه، بهترین مقدار F/M بایستی بین ۰/۲ تا ۰/۴ باشد [۲۸]. بر اساس نمودار در $F/M = ۰/۲۳۳$ بیشترین درصد حذف COD مشاهده می شود. این مقدار بعنوان F/M بهینه تعریف

می‌گردد و با توجه به رابطه موجود میزان غلظت شیرابه به عنوان خوراک‌دهی به میکرووارگانیسم‌های لجن بایستی در حدود 1500 mg/l باشد.



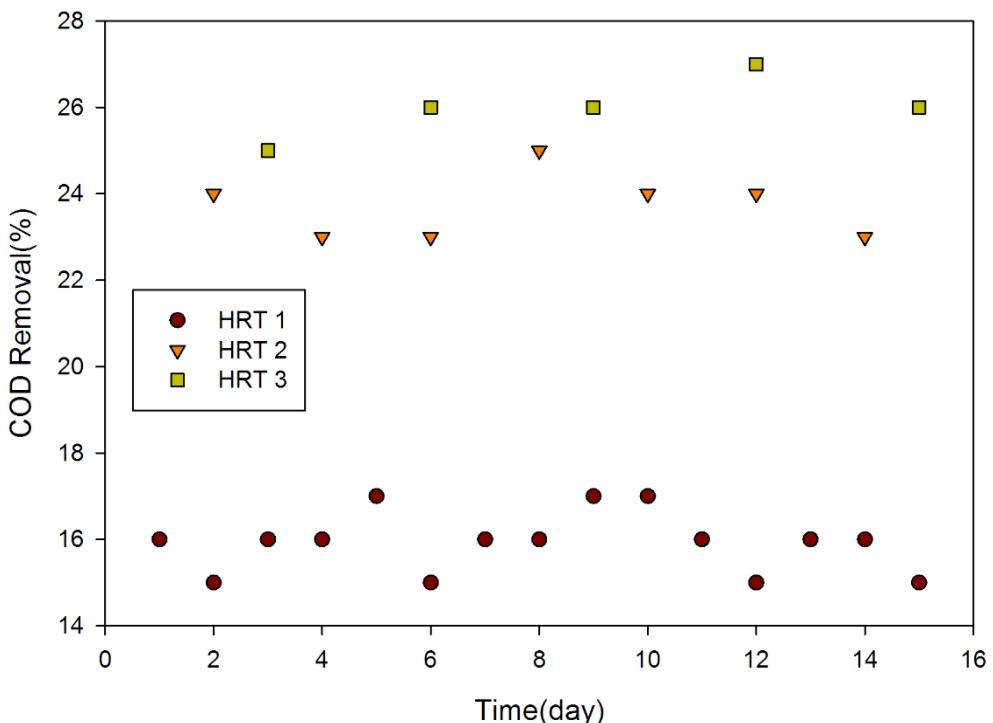
شکل ۲-۴ تأثیر نسبت F/M مختلف بر راندمان حذف COD

۳-۱-۴ زمان ماند هیدرولیکی بهینه

تصفیه هوایی شیرابه با استفاده از فرآیند لجن‌فعال هوایی سازگار شده، درون بیوراکتور در زمان‌های ماند هیدرولیکی ۱، ۲ و ۳ روز مورد بررسی قرار گرفت.

راندمان حذف COD برای HRT های ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت در حداکثر مقدار به ترتیب $٪.۱۷$ ، $٪.۲۵$ و $٪.۲۶$ به دست آمده است. شکل (۳-۴) راندمان حذف COD در HRT های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که واضح است با افزایش HRT از ۴۸ ساعت به ۷۲ ساعت افزایش چشمگیری در راندمان حذف COD مشاهده نمی‌شود.

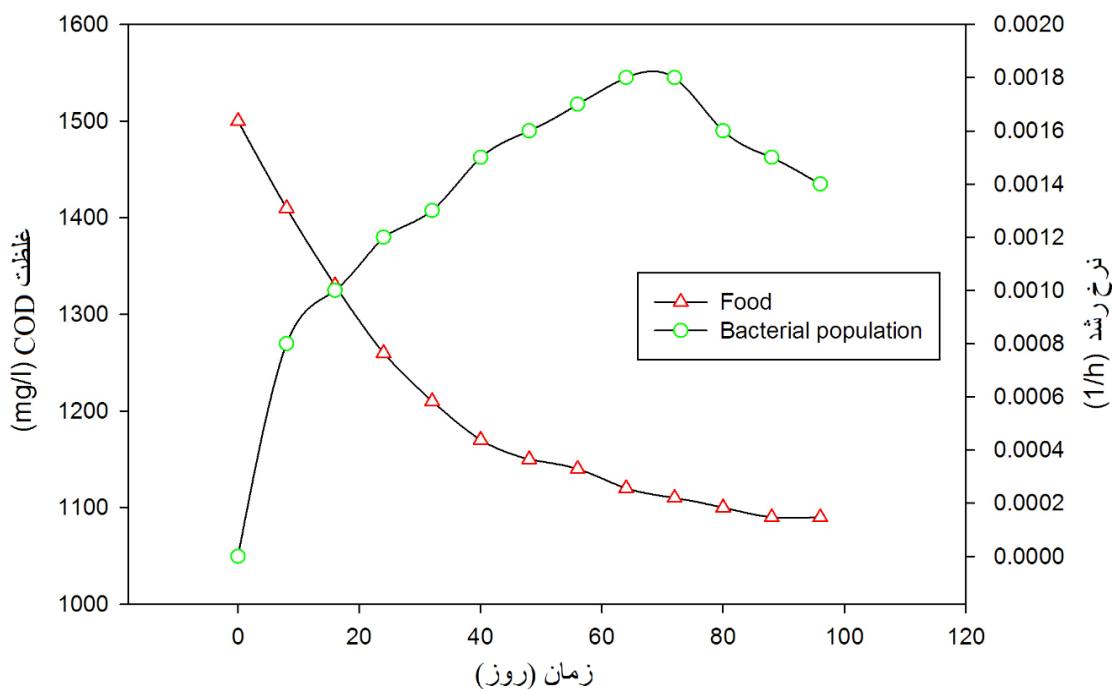
با بررسی تکرار پذیری، نقاط مختلفی از میزان حذف در هر HRT بدست آمد. HRT ۴۸ ساعت با روند حذف پایدارتر در شرایط یکسان با سایر HRT ها، به عنوان زمان ماند هیدرولیکی بهینه در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۳-۴ تعیین زمان ماند هیدرولیکی بهینه

۴-۱-۴ بررسی رشد میکروارگانیسم‌های لجن‌فعال

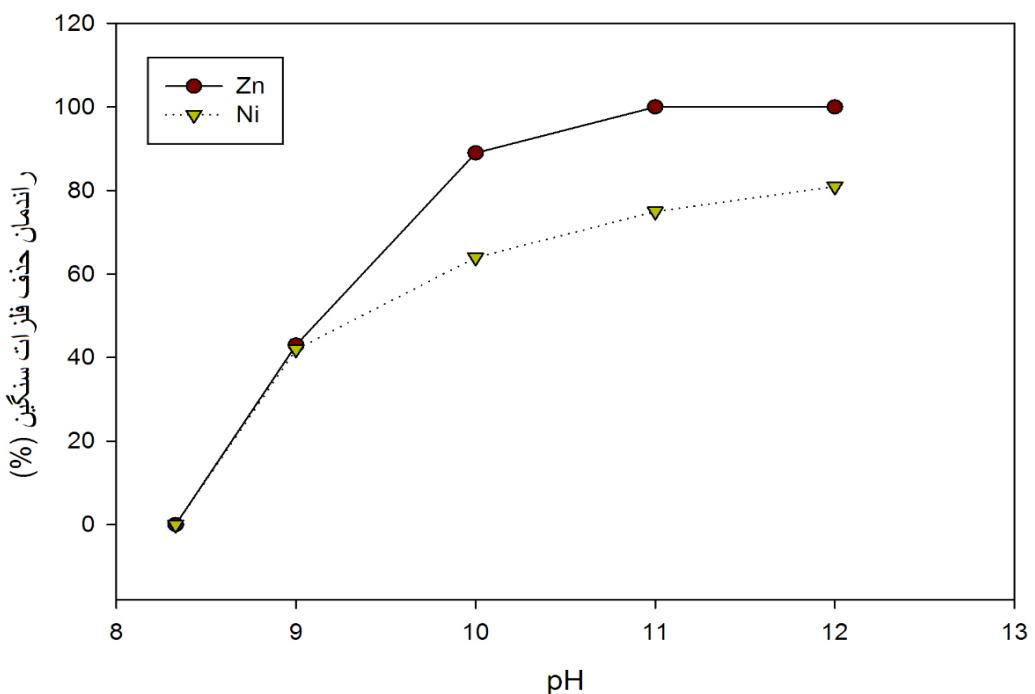
نمودار (۴-۴) رشد میکروارگانیسم‌ها را در یک دوره از زمان ماند هیدرولیکی نشان می‌دهد. میزان غلظت ورودی COD برابر ۱۵۰۰ بوده و رشد میکروارگانیسم‌ها طی ۹۶ ساعت اندازه‌گیری شد. با توجه به نمودار میزان COD مصرفی با رشد میکروارگانیسم‌ها رابطه مستقیمی دارد. در ۲۴ ساعت اولیه، مقدار زیادی خوراک در دسترس میکروارگانیسم‌ها قرار می‌گیرد و آنها برای توسعه بخشیدن آنزیم‌ها و رشد خود از آن منابع استفاده می‌کنند و بصورت نمایی رشد می‌کنند. بعد از ۲۴ ساعت یک رشد سریع در میکروارگانیسم‌ها اتفاق می‌افتد و جمعیت باکتریایی افزایش می‌یابد. همچنین همزمان با این فرآیند میزان خوراک در دسترس نیاز کاهش می‌یابد که این موضوع سبب کاهش COD سیستم می‌شود. با توجه به کاهش منابع غذایی بعد از ۷۲ ساعت نرخ مرگ افزایش می‌یابد که موجب کاهش میزان جمعیت شده در نتیجه راندمان حذف COD نیز کاهش می‌یابد.



شکل ۴-۴ نمودار رشد بیولوژیکی

۴-۱-۵ پیش تصفیه قلیایی

پس از اضافه کردن محلول NaOH به شیرابه ، رسوب جامدی از فلز هیدروکسید ایجاد می شود. این امر سبب ایجاد رسوب غیرقابل حل از فلزات سنگین شده، در نتیجه در نبود فلزات سنگین فعالیت میکروارگانیسمی بصورت پایدار ادامه می یابد. نمودار (۴-۵) راندمان حذف فلزات سنگین را در pH های مختلف نشان می دهد. راندمان حذف دو فلز سمی نیکل و روی به ترتیب با غلظت های اولیه ۳/۱۸ و ۷/۰۱ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شدند. زمانی که pH پساب به ۱۲ می رسد راندمان حذف نیکل و روی به ترتیب ۸۱ و ۱۰۰ درصد می باشد. اگرچه نتایج نشان داده است که بین pH ۱۱ و ۱۲ تغییرات چندانی از نظر راندمان حذف فلزات سنگین دیده نمی شود. بدین ترتیب pH=۱۱ بعنوان pH بهینه جهت پیش تصفیه قلیایی مورد استفاده قرار گرفت.



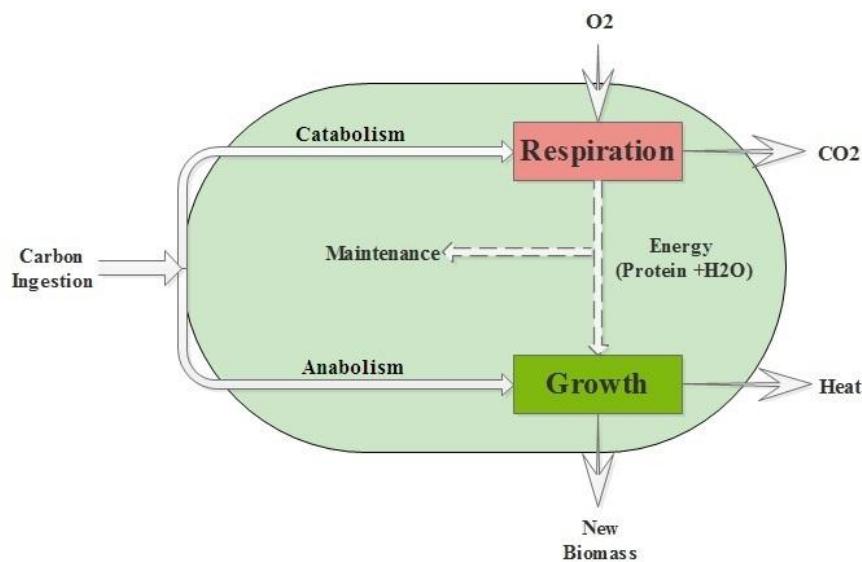
شکل ۴-۵ راندمان حذف فلزات سنگین در pH های مختلف

۴-۶ بررسی اثر pH در رشد سلولی باکتری

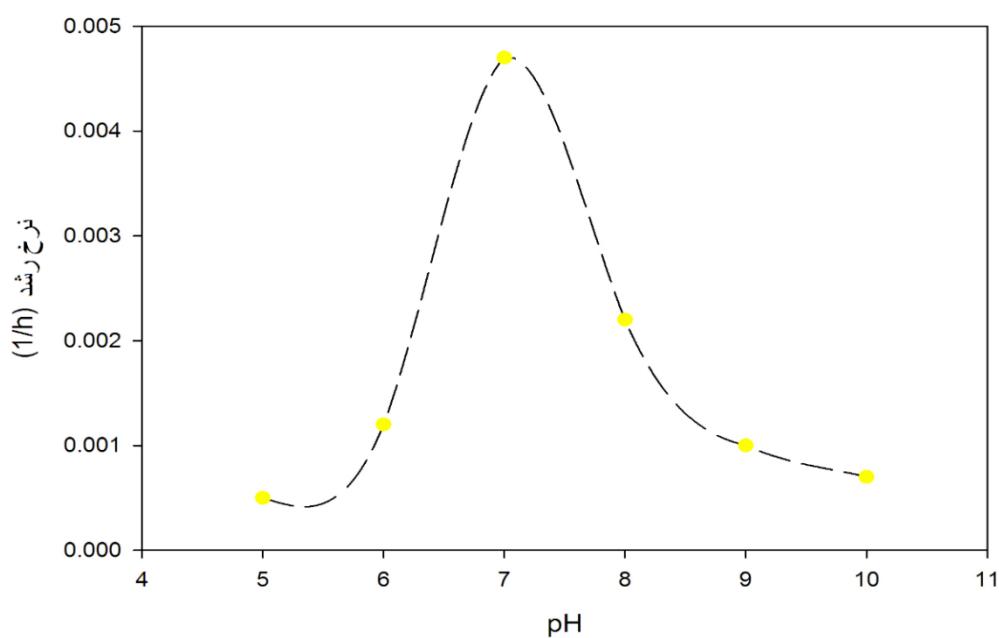
همانطور که اشاره شد، با افزایش pH فلزات سنگین بصورت جامد غیر قابل حل، این سبب حفظ سلول باکتری از اثر سمی این فلزات خواهد شد. برای درک این مطلب شکل (۴-۶) نمای کلی از اتفاقات درون یک باکتری را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مولکول آلی که توسط باکتری جذب می‌شود درون سلول باکتری در دو مسیر حرکت می‌کند. مسیر کاتابولیسم که به تنفس ختم می‌شود که در آنجا باکتری با دریافت اکسیژن مواد آلی را تجزیه کرده و به انرژی تبدیل می‌کند. بخشی از این انرژی صرف پایداری باکتری می‌شود و بخشی دیگر با مسیر آنابولیسم به تولید توده‌زیستی جدید می‌پردازد. فلزات سنگین می‌توانند با عبور از غشای باکتری باعث جلوگیری از هریک از فرآیندهای کاتابولیسم و یا آنابولیسم شوند [۷۶].

با این تفاسیر و با توجه به نمودار شکل (۴-۷) pH شیرابه زباله بایستی دوباره کاهش یابد. با توجه اینکه فعالیت باکتریایی در pH=۷ در بالاترین مقدار خود قرار دارد، pH شیرابه زباله با محلول سولفوریک اسید به ۷ کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد تأثیر عمدۀ pH بر روی تغییر در ساختار پروتئین های تولید شده توسط

باکتری‌ها می‌باشد. نمودار (۷-۴) اثر واضح از تغییرات pH بر حسب رشد باکتری نشان می‌دهد. زمانی که pH از ۶ به ۷ تغییر می‌کند میزان رشد باکتری هم از 12 h^{-1} به 47 h^{-1} افزایش می‌یابد.



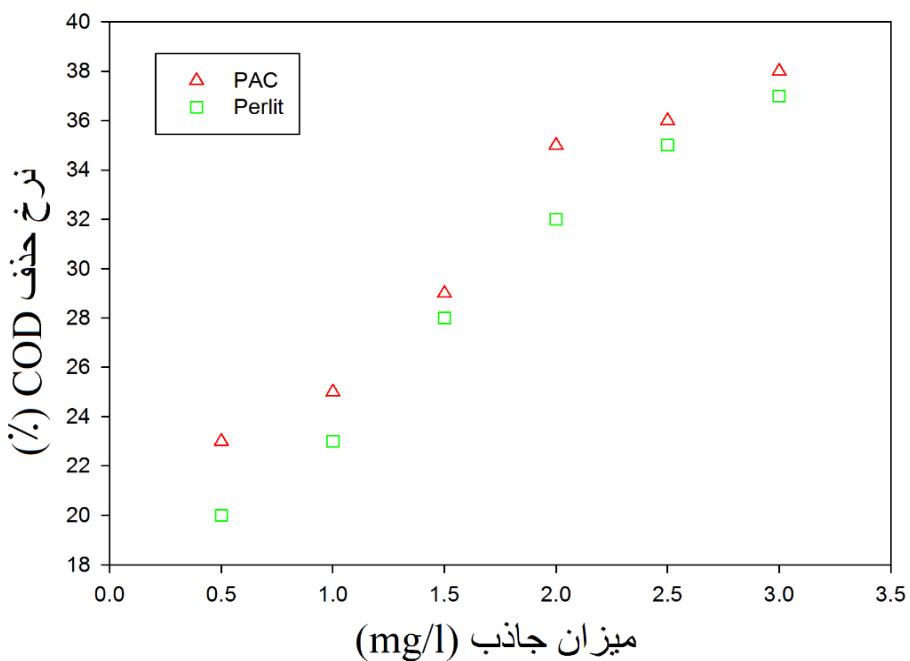
شکل ۷-۴ ارتباط بین تجزیه بیولوژیکی مواد آلی و متابولیسم باکتریایی



شکل ۷-۴ نرخ رشد میکروارگانیسم‌ها در pH های مختلف

۷-۱-۴ دوز بهینه جاذب مصرفی

شکل (۸-۴) نرخ حذف COD را بر اساس مقادیر مختلف PAC نشان می‌دهد. زمانی که میزان دوز مصرفی جاذب PAC از 1 g/l تا 0.5 g/l تغییر می‌کند، درصد حذف COD از ۲۳ درصد به ۳۵ درصد افزایش می‌یابد. همچنین در جاذب پرلیت میزان حذف COD در غلظت 1 g/l برابر ۲۲ درصد می‌باشد. اگرچه میزان حذف COD در دوزهای بالاتر از جاذب‌ها بیشتر خواهد بود اما چون این میزان چشمگیر نیست مقدار 2 g/l را بعنوان دوز بهینه ثبت می‌شود.



شکل ۸-۴ نرخ حذف COD با میزان متفاوت از غلظت جاذب

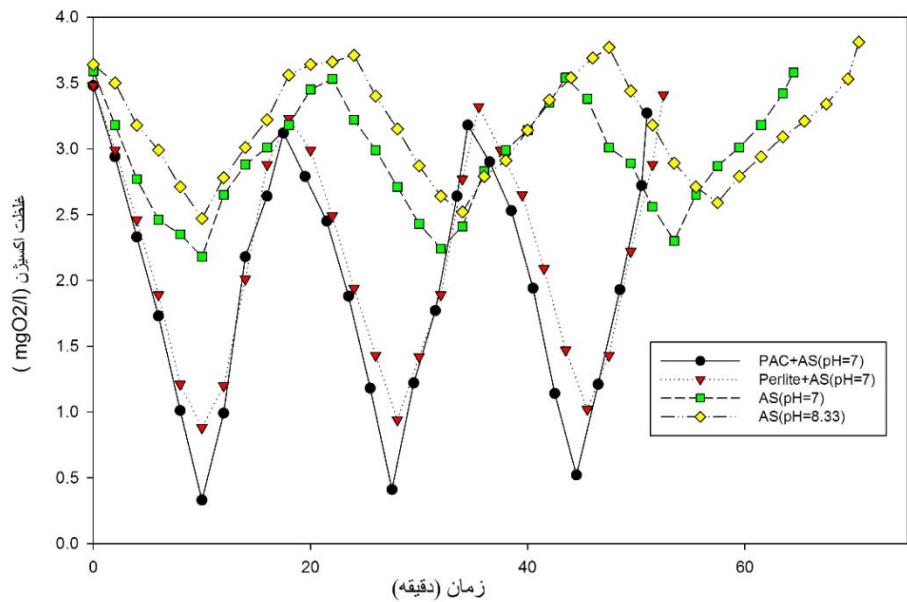
۸-۱-۴ ارتباط بین نرخ تنفس و رشد میکرووارگانیسم

نمودار شکل (۹-۴) روند متناوبی از غلظت اکسیژن را در فواصل زمانی مختلف نشان می‌دهد. بر اساس این شکل میزان اکسیژن در تمامی راکتورها بین ۳ تا ۴ میلی‌گرم بر لیتر بوده است. غلظت اکسیژن در سیستم بایستی بین ۲ تا ۴ میلی‌گرم بر لیتر باشد که شکل توده‌ای^۱ میکرووارگانیسم‌ها حفظ بماند و تخریب نشود.

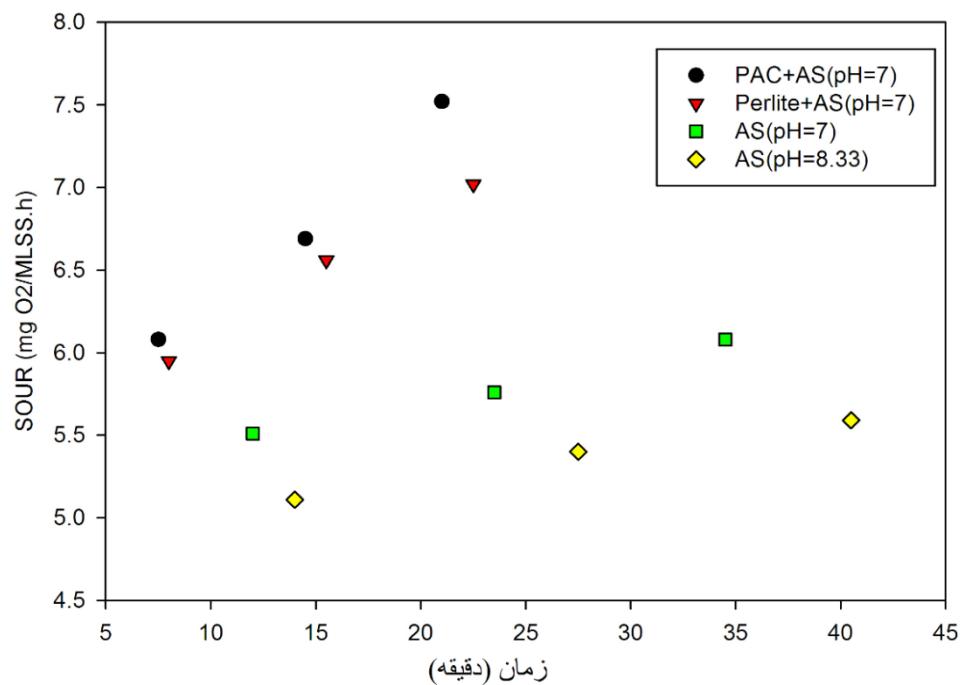
¹ Floc

در شکل (۹-۴)، زمانی که سیستم در توقف هوادهی وجود دارد کاهش میزان نرخ اکسیژن در راکتوری که از پیش تصفیه قلیایی شده نسبت به راکتور با شیرابه خام بیشتر می‌باشد. دلیل این موضوع آن است که نبود فلزات سنگین موجب وجود بیشتر میکروارگانیسم‌ها شده، و در نتیجه نرخ اکسیژن بیشتری در راکتور مصرف می‌شود. این موضوع در راکتورهای حاوی جاذب نیز دلالت دارد. زمانی که از جاذب‌ها استفاده شد میزان نرخ مصرف اکسیژن در سیستم بالا رفته و در نتیجه شبی غلظت اکسیژن بیشتر شده است. در مورد جاذب PAC این مقدار نسبت به جاذب پرلیت بیشتر بوده و نشان دهنده عملکرد بهتر نسبت به پرلیت می‌باشد. هرچند که غلظت اکسیژن در راکتور با جاذب پرلیت نیز بسیار کم بوده است.

اندازه‌گیری مقدار SOUR در سیستم‌های SBR به دلیل بررسی اثر بازدارنده فلزات سنگین و همچنین اثر جاذب‌ها بر میکروارگانیسم‌ها انجام شد. شکل (۴-۱۰) مقادیر SOUR را در راکتورهای مختلف نشان می‌دهد. بالاترین مقدار SOUR در راکتورهای با pH=۷ و $\text{mg O}_2/\text{MLSS.h} = ۵/۵۹$ به ترتیب برابر با $\text{mg O}_2/\text{MLSS.h} = ۶/۰۸$ در راکتورهای SOUR نشان دهنده این است که اکسیژن بیشتری در SOUR مرحله کاتابولیسم استفاده شده است. بارگذاری جاذب‌ها در سیستم باعث افزایش سریع در مقدار SOUR گردید. جاذب‌ها باعث رشد بیشتر زیست‌توده سیستم شده و در نتیجه مقدار نرخ تنفس در سیستم بیشتر شده و ادامه آن مقدار SOUR افزایش می‌یابد. همچنین جاذب‌ها توانایی جذب فلزات سنگین (وجود مقداری احتمالی در LFL) نیز دارا هستند که خود به ایجاد بستر مناسب برای رشد میکروارگانیسم‌ها کمک می‌کند. ماکزیمم مقدار SOUR در راکتورهای حاوی PAC و پرلیت به ترتیب برابر با $\text{mg O}_2/\text{MLSS.h} = ۷/۵۲$ و $\text{mg O}_2/\text{MLSS.h} = ۷/۰۲$ می‌باشد. این مقادیر بیانگر آن می‌باشد که پرلیت هم توانسته عملکرد قابل قبولی را در تصفیه شیرابه زباله همانند PAC ارائه کند.



شکل ۹-۴ میزان غلظت اکسیژن در ارتباط با فواصل زمانی هوادهی



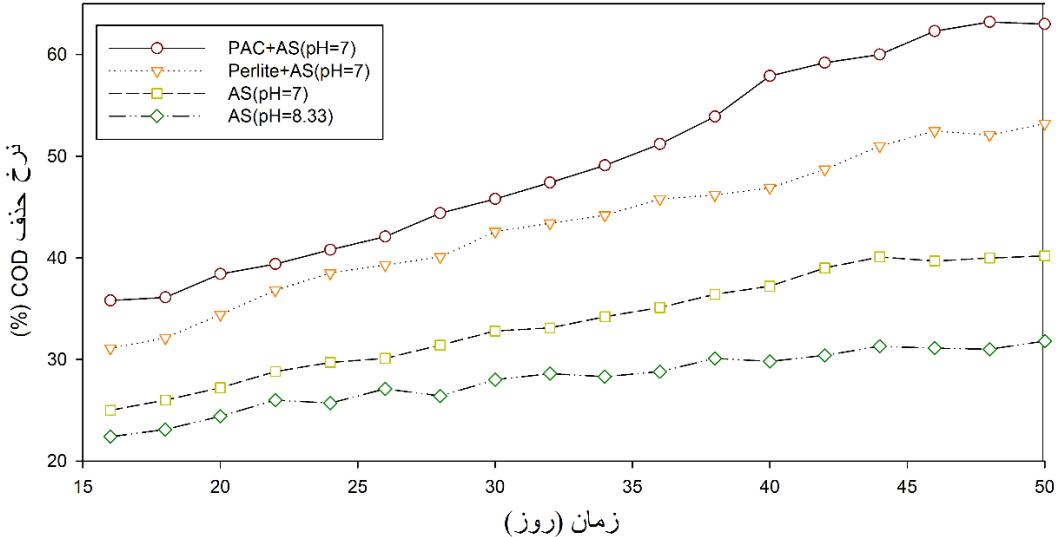
شکل ۱۰-۴ نرخ جذب اکسیژن مخصوص در سیستم راکتور منقطع متوالی

۹-۱-۴ بررسی میزان حذف COD در تصفیه شیرابه زباله

نمودار شکل (۱۱-۴) روندی از کاهش COD را در طول دوره تصفیه شیرابه در هر یک از ۴ راکتور منقطع متوالی نشان می‌دهد. کاهش COD بعنوان منبع غذایی، در طول دوره تصفیه را می‌توان به نیاز باکتری‌ها برای تولید زیست‌توده جدید ارتباط داد.

بعد از تصفیه قلیایی شیرابه خام، نرخ مؤثر حذف COD از ۳۱٪ به ۳۹/۸٪ افزایش یافت. در واقع همانطور که گفته شد در شیرابه خام ($pH=8/۳۳$)، فلزات سنگین می‌توانند از غشا عبور کنند و مانع از انجام فرآیند در مسیرهای کاتابولیسم و یا آنابولیسم شوند. در نتیجه هضم مواد آلی دچار اختلال شده و راندمان حذف COD در راکتوری لجن‌فعال با $pH=8/۳۳$ به کندی انجام پذیرفت. در انتهای دوره تصفیه، مقادیر حذف COD در راکتورهای بدون جاذب ثابت گردید. دلیل این موضوع آن است جمعیت فعال میکرووارگانیسم‌ها برای تجزیه مواد بیولوژیکی باقیمانده کاهش یافته و همچنین مواد غیرقابل تجزیه بیولوژیکی در سیستم انباسته شده است.

بعد از اضافه کردن جاذب‌ها به سیستم SBR، راندمان حذف COD بطور قابل توجهی افزایش یافت. در ابتدای فرآیند تصفیه، عمل جذب سطحی اتفاق می‌افتد و مواد آلی جذب می‌شوند. همچنین محیط برای رشد میکرووارگانیسم‌ها بر روی جاذبهای فراهم می‌شود. حال بستری مناسب برای تصفیه پساب محیا شده است. میکرووارگانیسم‌ها می‌توانند مواد آلی بیشتری را هضم کنند و زمان بیشتری در محیط فعال بمانند [۲۹]. هردو سیستم جذبی راندمان حذف مناسبی داشتند اما PAC میزان حذف COD بیشتری را نسبت به پرلیت داشته است. حذف COD در راکتور PAC و پرلیت به ترتیب بالای ۵۰ و ۶۰ درصد بوده است.



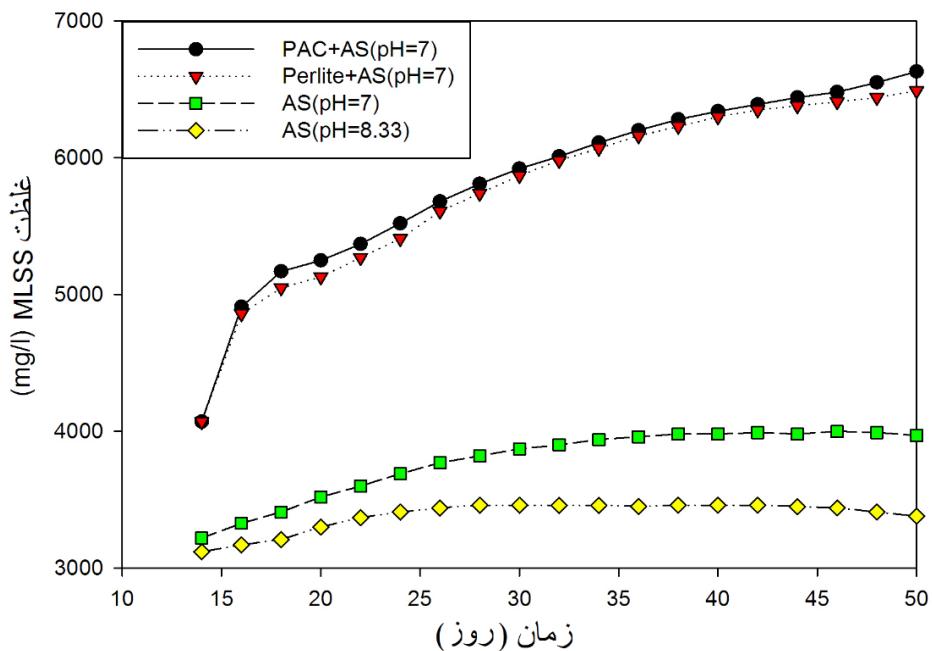
شکل ۱۱-۴ راندمان حذف COD در طول دوره تصفیه

۱۰-۱-۴ غلظت MLSS

رشد توده‌زیستی در سیستم از طریق غلظت MLSS در طول دوره ۵۰ روزه از هواده‌ی تخمین زده شد. شکل (۱۲-۴) نشان می‌دهد که MLSS سیستم‌های SBR در طول دوره افزایش یافته است که این موضوع به دلیل بارگذاری شیرابه در هر دو روز می‌باشد. چرا که غلظت MLSS با غلظت سوبسترا رابطه مستقیم دارد. در راکتور با پیش تصفیه قلیایی میزان MLSS به طور افزایشی بوده و بعد از ۴۰ روز به مقدار ثابتی رسیده است. اما در راکتور با شیرابه خام روند افزایشی میزان MLSS در ۲۴ روز قطع شده و بعد از آن سیر نزولی نیز داشته است. پیش تصفیه قلیایی در حفظ توده‌زیستی سیستم نقش مؤثری داشته است. این موضوع را در مسیر آنابولیسم سیستم باکتریایی که به تولید زیستتوده جدید ختم می‌شد را می‌توان ارتباط داد. فلزات سنگین با اثر بر روی فرآیند آنابولیسم باعث کاهش زیستتوده جدید می‌شود. بالاترین میزان MLSS در راکتورهای بدون جاذب با pH=۷/۳۳ mg/l و pH=۸/۳۳ mg/l بوده است.

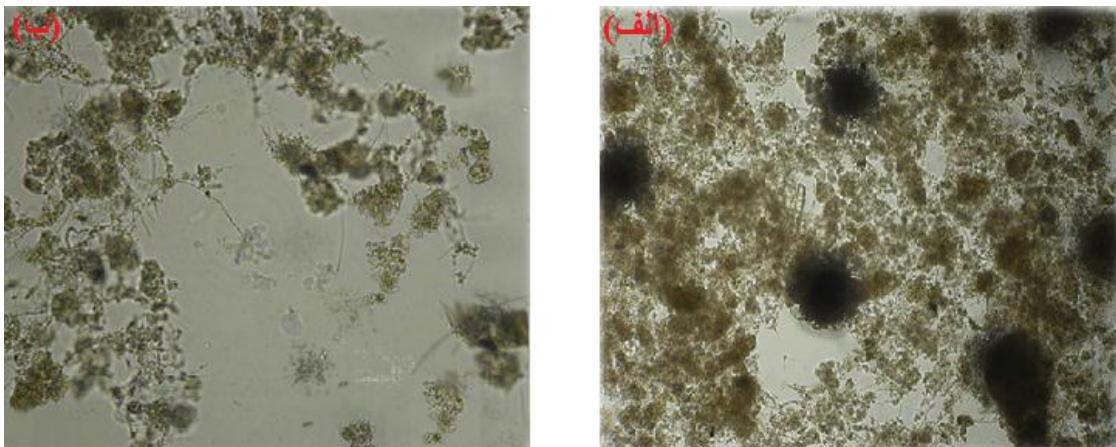
یکی از مزایای استفاده از جاذب افزایش MLSS سیستم می‌باشد. همه افزایش MLSS صرفاً به دلیل وجود میکروارگانیسم‌ها نیست و مقادیری از آن به میزان جاذب‌ها نیز ارتباط دارد. در راکتورهای حاوی PAC و پرلیت بالاترین مقدار MLSS در طول دوره تصفیه به ۶۴۹۰ mg/l و ۶۶۳۰ mg/l رسیده بود. جاذب‌ها با

فراهم کردن بستر رشد میکروارگانیسم‌ها موجب ایجاد واکنش بین میکروارگانیسم‌ها و مواد آلی بر روی سطح خود می‌شوند [۲۹].



شکل ۱۲-۴ غلظت MLSS در طول دوره تصفیه شیرابه زباله

همچنین جاذب‌ها تأثیر ویژه‌ای بر روی توانایی باکتری‌ها در چسبیدن بهم و تشکیل فرم توده‌ای را دارند. شکل (۱۳-۴) تصاویر میکروسکوپی از توده‌های میکروارگانیسم‌ها را در نمونه‌های یکسان از راکتور حاوی جاذب PAC و راکتور بدون جاذب با $pH=8/33$ نشان می‌دهد. در این تصاویر به خوبی اثر جاذب بر روی توده‌های میکروارگانیسمی مشخص است. افزایش توده‌های زیستی و تجمع میکروارگانیسم‌ها در کنار به تبع آن باعث افزایش توده‌زیستی و در نتیجه در سیستم تصفیه باعث افزایش راندمان حذف مواد آلی می‌شود.

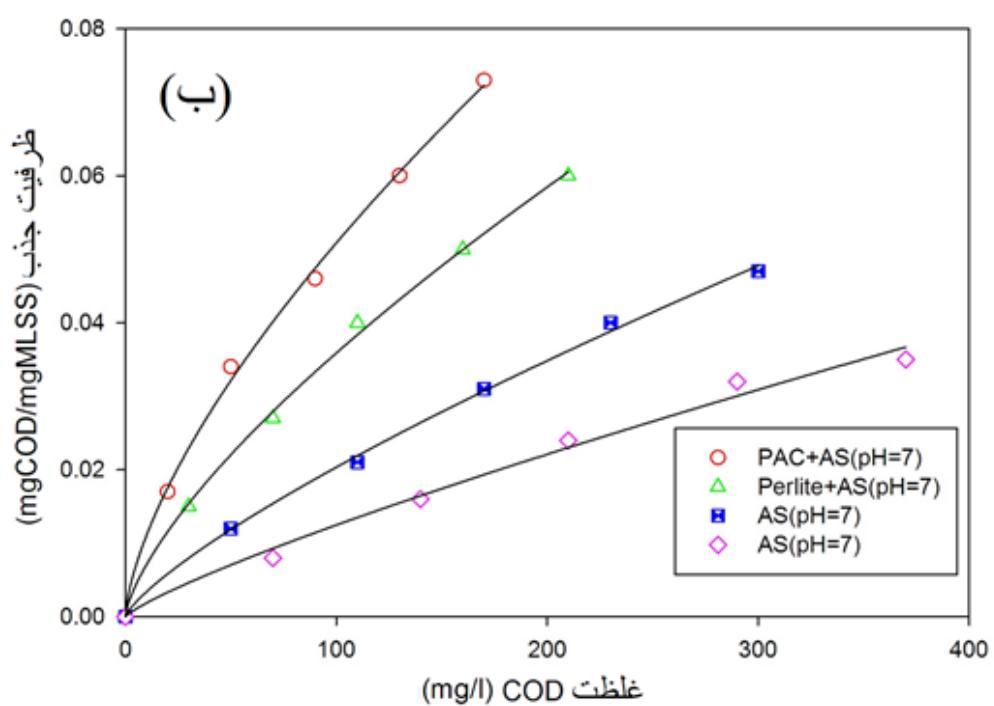
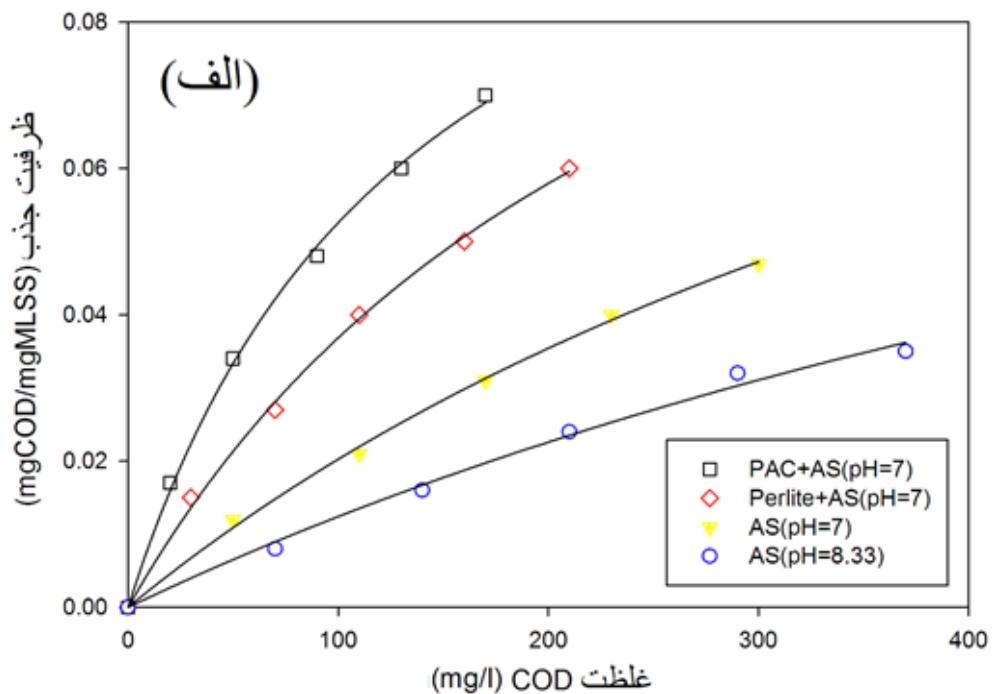


شکل ۱۳-۴ تصاویر میکروسکوپی از نمونه های یکسان میکرووارگانیسم ها (الف) با جاذب و (ب) بدون جاذب

۱۱-۱-۴ ایزوترم های جذب

شکل (۱۴-۴) دو مدل غیر خطی از جذب سطحی COD را بر روی جاذبها و لجن فعال بر اساس ایزوترم های جذب لانگمویر و فرندلیچ نشان می دهد. نتایج نشان داده که هر دو مدل لانگمویر و فرندلیچ تطابق خوبی با داده های تجربی دارند. همچنین این شکل نشان می دهد که ظرفیت جذب COD بر روی جاذب ها، به غلظت COD وابسته است. با افزایش غلظت COD میزان ظرفیت جذب افزایش می یابد.

با توجه به شکل، جذب COD در $pH=7$ بهتر از pH شیرابه خام صورت گرفته است. این بدان معنی است که پیش تصفیه قلیایی نقش مهمی در بهبود عملکرد سیستم ایفا کرده است. هرچند جذب COD در راکتور های حاوی جاذب PAC و پرلیت بسیار بالاتر از راکتور های بدون جاذب بوده است. این موضوع را می توان به توانایی جاذبها در جذب موادی که غیر قابل تجزیه بیولوژیکی هستند، ارتباط داد. ثوابت ایزوترم های جذب لانگمویر و فرندلیچ محاسبه شده و در جدول ۱-۴ آمده است. در مدل لانگمویر، ماکریزم ظرفیت جذب و مقدار K_1 در راکتور های حاوی جاذب نسبت به راکتور های بدون جاذب بیشتر بوده است. در مدل فرندلیچ مقدار n برای تمامی سیستم ها بیشتر از ۱ می باشد که نشان دهنده جذب مناسب COD در این سیستم ها می باشد [۳۲، ۳۱]. همچنین پارامتر K_F که نشان دهنده میل جذب COD بر روی جاذب هاست، برای جاذب PAC و پرلیت به ترتیب 4×10^{-4} و 14×10^{-4} و برای لجن فعال با $pH=7$ و $pH=8/33$ به ترتیب برابر با 6×10^{-4} و 3×10^{-4} می باشد.



شکل ۱۴-۴ ایزوترم های جذب، الف) مدل لانگمویر ب) مدل فرندليج

جدول ۱-۴ پارامتر های محاسبه شده از ایزوترم های فرندلیچ و لانگمویر

معادله لانگمویر	معادله فرندلیچ	معادله				
K_l	q_{max}	R^2	K_f	n	R^2	ثوابت معادلات راکتور ها
۰/۰۰۵۸	۰/۱۳۸	۰/۹۹۸۵	۰/۰۰۲۴	۱/۵۱	۰/۹۹۸۲	لجن فعال + (pH=۷) PAC
۰/۰۰۳۷	۰/۱۳۵	۰/۹۹۸۴	۰/۰۰۱۴	۱/۴۲	۰/۹۹۷۴	لجن فعال + پرلیت (pH=۷)
۰/۰۰۱۷	۰/۱۱۸	۰/۹۸۷۱	۰/۰۰۰۶	۱/۲۸	۰/۹۸۸۲	لجن فعال (pH=۷)
۰/۰۰۱۱	۰/۰۹۱	۰/۹۷۳۵	۰/۰۰۰۳	۱/۲۱	۰/۹۷۹۷	لجن فعال (pH=۸/۳۳)

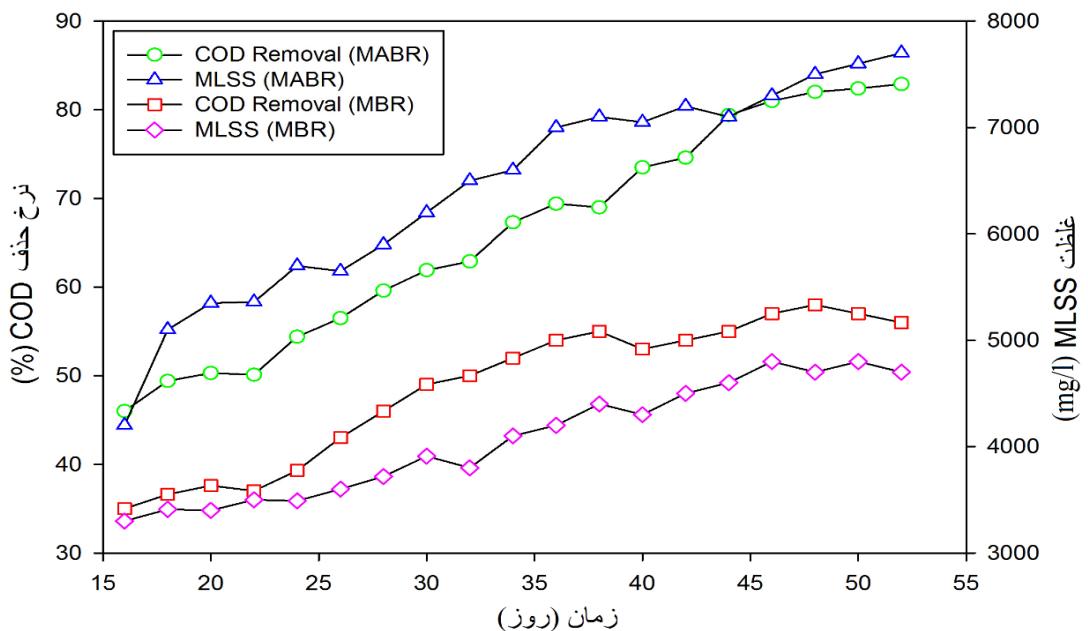
۲-۴ سیستم ترکیبی بیوراکتور جذبی غشایی در تصفیه شیرابه زباله

در بخش های پیشین فرآیند بیولوژیکی به همراه جذب سطحی برای تصفیه شیرابه زباله بررسی شدند. در بخش بیولوژیکی جذبی، راکتور حاوی جاذب PAC با $MLSS = ۶۶۳۰ mg/l$ بالاترین بازده حذف COD را داشت. در این بخش با مستغرق کردن غشاهای UF پایه درون بیوراکتور، فرآیند ترکیبی بیوراکتور غشایی با جذب سطحی نیز بررسی شده است.

۱-۲-۴ بررسی حذف COD و تغییرات MLSS در دوره تصفیه شیرابه

پس از بهینه سازی پارامتر های بیولوژیکی و جذبی، مدول غشایی جهت تصفیه تکمیلی وارد بیوراکتور جذبی شد. بیوراکتور جذبی غشایی شامل لجن فعال سازگار شده با شیرابه می باشد. در این مرحله، بر اساس شکل (۱۵-۴) عملیات تصفیه شیرابه زباله در $HRT = ۲$ و $F/M = ۰/۲۳۳$ به مدت ۵۲ روز به انجام رسید. در این دوره تصفیه که ۵۲ روز به طول انجامید، MABR راکتور MLSS به بالای $7700 mg/l$ رسید که نسبت به راکتور MBR مقدار قابل توجهی بیشتر بوده است. نرخ انجام واکنش اکسیداسیون ترکیبات آلی در فرآیند لجن فعال به طور مستقیم متناسب با غلظت MLSS بوده و با افزایش غلظت توده زیستی افزایش می یابد. با این حال، افزایش غلظت MLSS تحت تأثیر عوامل فیزیکی لجن، پساب و میکرووارگانیسمها و همچنین

وجود جاذب می‌باشد. با افزایش غلظت زیست‌توده پدیده انتقال اکسیژن کاهش یافته و موجب کاهش کارایی فرآیند تصفیه می‌گردد. همچنین افزایش غلظت لجن موجب افزایش ویسکوزیته مخلوط درون بیوراکتور شده که انرژی مورد نیاز برای مکش جریان با پمپ خلا را افزایش می‌دهد [۳۶-۳۹]. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت MLSS از ۵۲ روز، میزان حذف COD نیز افزایش یافته است. اما در بعضی از نقاط در نمودار غلظت MLSS روند کاهشی داشته است که در برخی از آن نقاط کاهش غلظت MLSS موجب کاهش راندمان حذف COD گشته است. میزان راندمان حذف COD در بالاترین مقدار خود در طول دوره تصفیه برای راکتورهای MABR و MBR به ترتیب برابر با ۸۲/۴ و ۵۶/۱ درصد بوده است. وجود جاذب PAC در باعث افزایش میزان MLSS و حذف COD شده است. علاوه بر این PAC با تأثیر بر روی میکروارگانیسم‌ها و غشا سبب افزایش راندمان آنها نیز می‌شود. باعث بهبود خواص ضد گرفتگی در غشا می‌شود که این عامل هم در میزان شار عبوری و هم در میزان پس زنی غشا نقش تأثیرگذاری دارد.



شکل ۱۵-۴ راندمان حذف COD و تغییرات MLSS در دو راکتور MABR و MBR

جدول ۲-۴ نیز سایر پارامتر های حذف را در انتهای دوره تصفیه شیرابه زباله در راکتور های MABR و MBR نشان می دهد.

جدول ۲-۴ میزان حذف ترکیبات نیتروژنی و فسفر

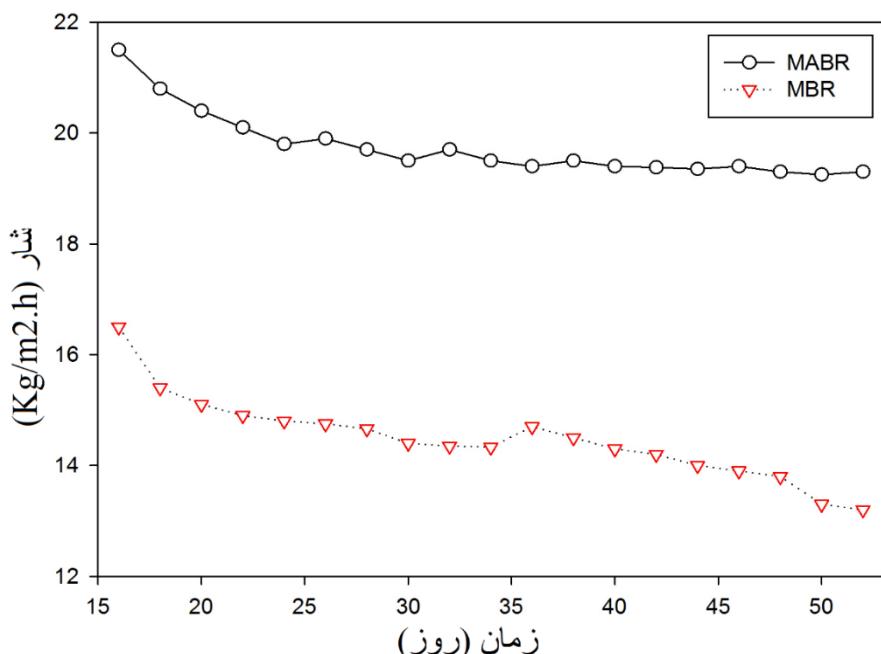
ترکیبات	Shirabeh ورودی	MABR خروجی	MBR خروجی
TKN (mg/l)	۱۰۰/۴	۳۳/۱	۵۵/۵
NH ₄ ⁺ (mg/l)	۷۵/۸	۲۸	۴۱/۸
NO ₃ ⁻ (mg/l)	۲۰/۴	۱۰/۵	۱۱/۳
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	۴۵/۷	۲۱/۵	۳۷/۲

۲-۲-۴ بررسی گرفتگی غشاها با حضور جاذب PAC در طول دوره تصفیه

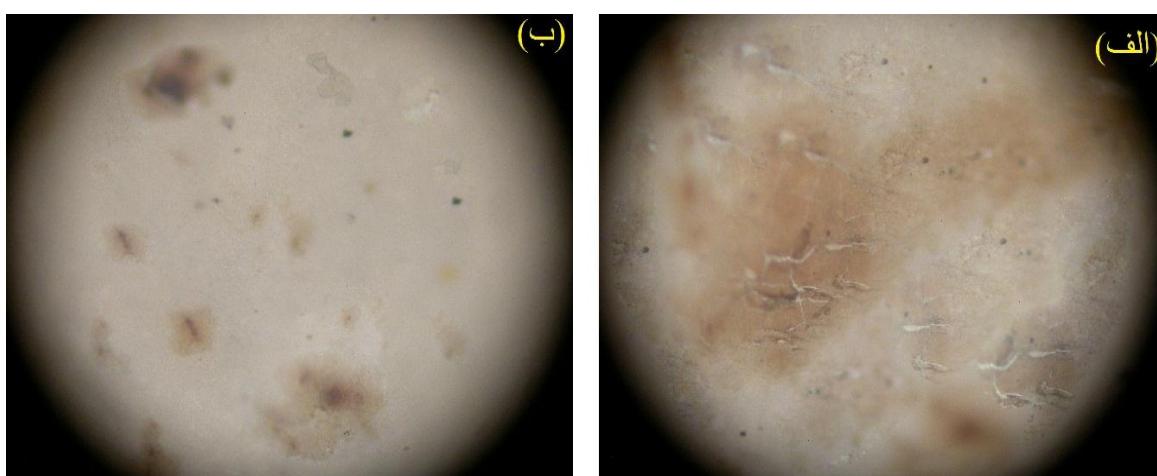
شکل (۱۶-۴) روند شار عبوری از مدول های غشایی را در بیوراکتورها نشان می دهد. نتایج در نمودار شکل ۱۶-۴ نشان دهنده این مطلب بوده که، اضافه کردن PAC در غلظت های پایین در سیستم باعث بهبود خواص ضد گرفتگی در MBR شده است. این عملکرد را می توان با بررسی نمودار شار عبوری از غشا در طول دوره تصفیه شیرابه زباله به خوبی مشاهده کرد. در سیستم MBR روند شار بصورت کاهشی می باشد اما زمانی که PAC در سیستم استفاده می شود، سبب حفظ و پایداری شار عبوری در طول زمان تصفیه می شود. شار عبوری از MBR و MABR در کمترین مقدار خود در طول دوره به ترتیب به $19/25 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ و $13/20 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ بوده است.

تا کنون مطالعات زیادی روی تأثیر PAC بر عملکرد تصفیه در غشاها UF در سیستم های بیولوژیکی انجام گرفت اما نظریه مشخصی و قطعی در بهبود گرفتگی غشاها مطرح نشده است. به نظر می رسد ذرات PAC می تواند بر روی سطح غشا قرار گیرد و باعث شود که حضور مواد آلی بر روی سطح غشا کمتر شود. در واقع PAC بعنوان یک لایه کمکی بر روی سطح غشا سبب افزایش تخلخل در سطح غشا گردیده و مواد آلی و معدنی را جذب می کند و گرفتگی غشایی را به تأخیر می اندازد [۵۰-۵۲]. قسمت الف و قسمت ب شکل (۴-

۱۷) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی از غشا های مورد استفاده در MBR و MABR را بعد از دوره تصفیه LFL نشان می دهد. با توجه به شکل غشای راکتور MABR در پایان دوره تصفیه دچار گرفتگی کمتری شده است و این در حالی است که در غشای راکتور MBR یک لایه از میکرووار گانیسم ها بروی آن قرار گرفته که این مسئله باعث کاهش شار عبوری از غشاها شده است. میزان گرفتگی در غشای راکتور MABR تقریباً نصف غشای راکتور MBR بوده است که این موضوع بیانگر اثر غیر قابل انکار جاذب PAC می باشد.



۱۶-۴ تأثیر غلظت PAC بر روی شار عبوری از غشاها در بیوراکتور غشایی



۱۷-۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از غشاها (الف) MBR و (ب) MABR بعد از دوره تصفیه شیرابه زباله

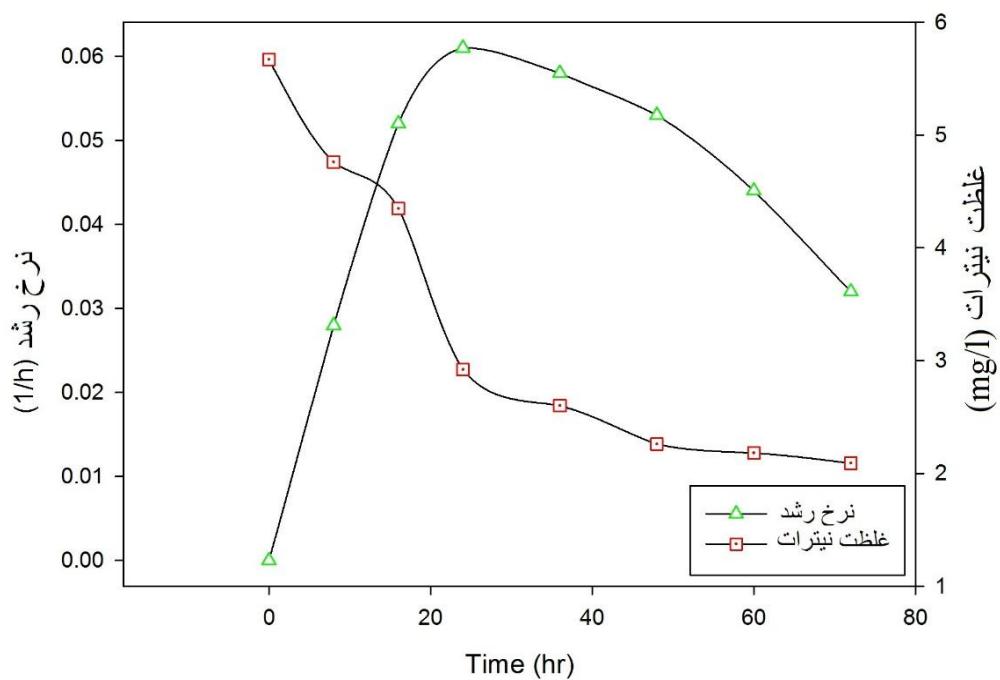
۴-۳ سیستم ترکیبی فتوبیوراکتور جذبی غشایی در تصفیه شیرابه زباله

۴-۳-۱ بهینه سازی پارامتر های بیولوژیکی

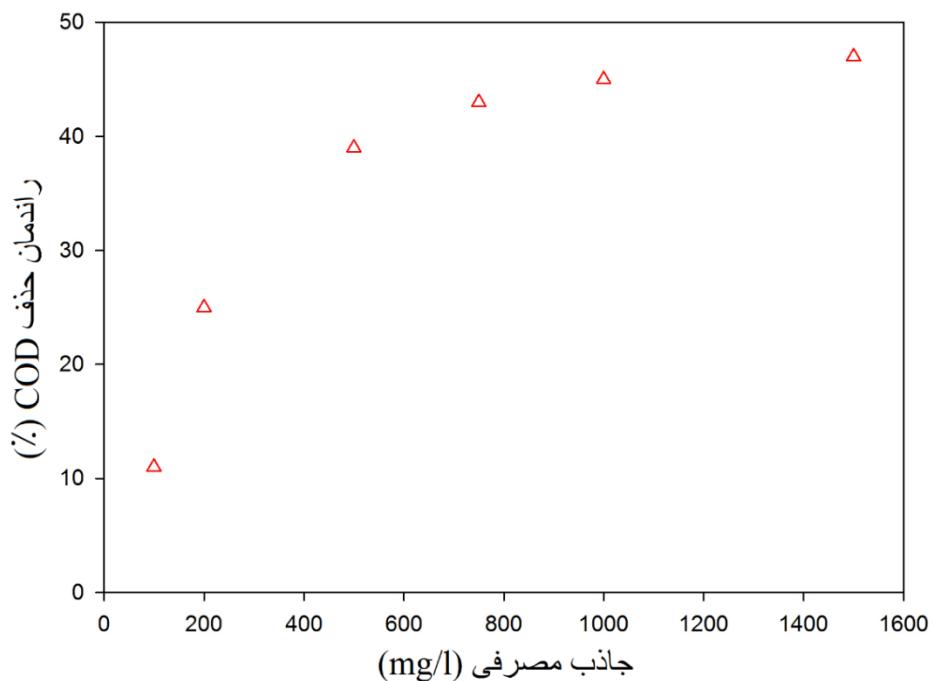
پس از سازگاری میکروجلبک ها با شیرابه زباله ، پارامتر هایی از قبیل HRT و میزان دوز جاذب مصرفی نیز برای بهبود در عملکرد سیستم بهینه شدند.

شکل (۱۸-۴) نمودار رشد بیولوژیکی میکروجلبک را در یک دوره زمانی ۷۲ ساعته نشان می دهد. در ابتدا، در حضور منابع غذایی (نیترات با غلظت 5.67 mg/l) رشد میکروجلبک ها به سرعت انجام می پذیرد. در ۲۴ ساعت اول مرحله رشد، میکروجلبک ها حدود ۲۵٪ منابع غذایی را مصرف می کنند. میزان نرخ رشد میکروجلبک ها در این دوره به $1/\text{h}^{0.61}$ می رسد که بیشترین میزان رشد میکروجلبک ها در طول دوره زمانی ۷۲ ساعته می باشد. این زمان بعنوان HRT بهینه برای دوره تصفیه شیرابه در نظر گرفته می شود. بعد از حدود ۳۰ ساعت میزان رشد باکتری ها کاهش یافته و نرخ رشد نزولی می شود. در انتهای دوره نرخ رشد به $1/\text{h}^{0.32}$ رسیده و راندمان حذف نیترات به ۳۵٪ افزایش می یابد.

مقدار بهینه جاذب PAC در سیستم با اضافه کردن غلظت مختلف PAC به ظرف حاوی میکروجلبک و LFL بررسی شد (شکل ۱۹-۴). با اضافه کردن PAC به سیستم، مقادیر مختلف حذف نیترات ثبت شد. در غلظت 500 mg/l از جاذب حذف ۴۱٪ از نیترات اتفاق افتاد. در مقادیر بالاتر، درصد حذف نیترات افزایش یافت اما تفاوتی زیاد با غلظت 500 mg/l نداشته و همین مقدار بعنوان دوز جاذب بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۱۸-۴ نمودار رشد بیولوژیکی میکروجلبک ها

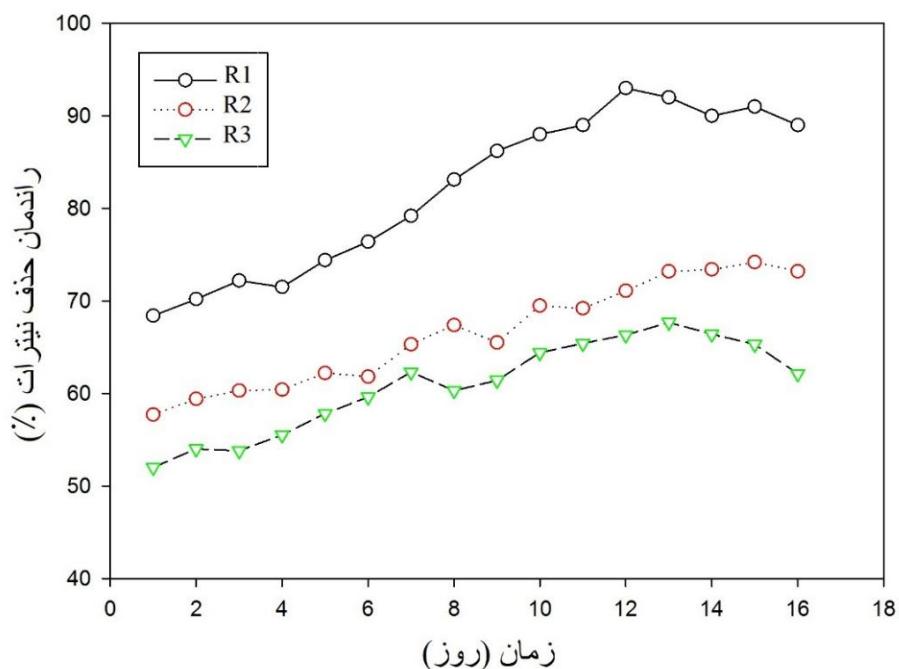


شکل ۱۹-۴ تعیین دوز جاذب بهینه در فتوبیوراکتور جذبی غشایی

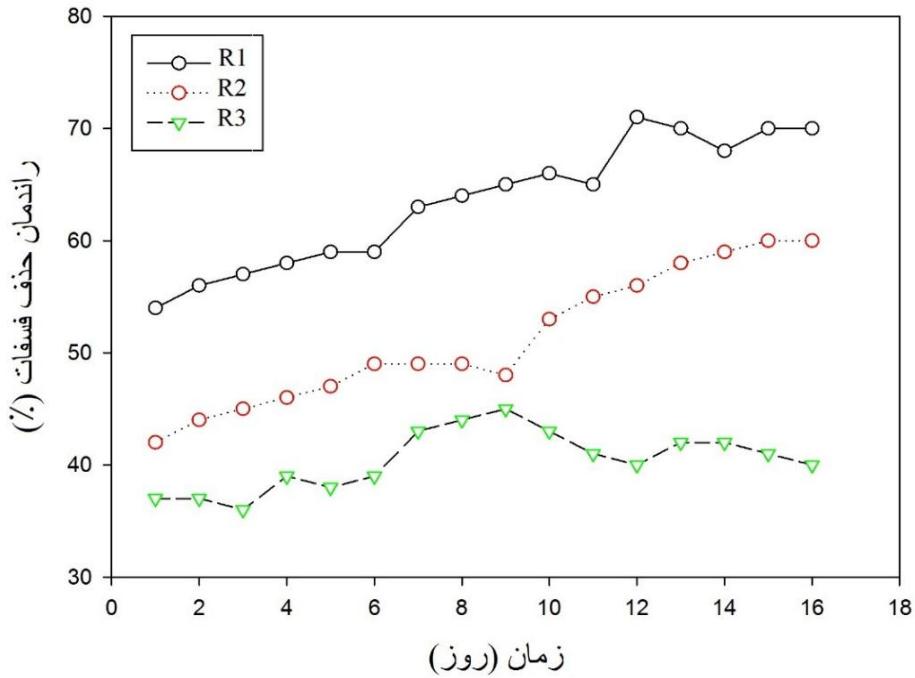
۴-۳-۴ راندمان حذف نیترات و فسفات و COD در طول دوره تصفیه

تصفیه شیرابه زباله در یک دوره زمانی ۱۶ روزه در سه راکتور R1 (راکتور حاوی PAC و غشای ضد گرفتگی)، R2 (راکتور حاوی PAC و غشای پایه) و R3 (راکتور با غشای ضد گرفتگی و بدون PAC) به انجام رسید. با توجه به شکل (۲۰-۴) و (۲۱-۴) تغییرات نیترات و فسفات بعنوان مواد مغذی میکروجلبکها در طول دوره تصفیه در ۳ راکتور مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل (۲۰-۴) و (۲۱-۴) دیده می‌شود، راندمان حذف فسفات و نیترات برای راکتور R1 تا روز ۱۲ تقریباً صعودی بوده و به ترتیب تا بالای ۹۰ و ۷۰ درصد رسیده است. از روز ۱۲ به بعد نرخ حذف مواد مغذی اندکی کاهش داشته است. در راکتور R2 نرخ حذف نیترات تا روز ۱۲ صعودی بوده و پس از آن بصورت ثابت به میزان ۶۸٪ ادامه پیدا کرد. اما نرخ حذف فسفات در راکتور R2 تا روز ۱۶ بصورت صعودی بوده و تا حدود ۵۷٪ رسید. در راکتور R3 حذف نیترات به نرخ ۶۰٪ رسید اما در نقاطی روند کاهشی نشان داد. این روند کاهشی در راکتور R3 برای فسفات به شدت زیاد بوده و از روز ۹ به بعد راندمان حذف به شدت افت کرده و از میزان ۴۵٪ از روز ۹ به زیر ۴۰٪ در روز ۱۶ رسید[۶۷،۶۸]. مقایسه بین راکتور R1 و R3 نشان می‌دهد که، وجود PAC در راکتور R1 به طور چشمگیری باعث افزایش راندمان حذف نیترات و فسفات در سیستم گردید. همچنین اضافه کردن PAC به سیستم از جهاتی باعث افزایش کارایی میکروجلبک‌ها نیز شده است. پودر کربن فعال می‌تواند در زمان‌های اولیه مقادیر زیادی از فلزات سنگین، COD و مواد سمی را جذب کند و محیط را برای افزایش رشد و کارایی میکروجلبک‌ها فراهم کند. زمانی که اثرات تنفس زا در سیستم کاهش یابد میکروجلبک‌ها می‌توانند مقادیر PAC بیشتری از فسفات و نیترات را حذف نمایند. مقایسه بین راکتورهای R1 و R2 که هر دو دارای هستند، نشان می‌دهد که غشاهای ضد گرفتگی نقش مؤثری در حذف مواد مغذی در سیستم داشتند. نانوذره استفاده شده در سطح غشا از عناصر گروه واسطه می‌باشد و از آنجا که عناصر واسطه تمایل زیادی به جذب ترکیبات یونی دارند، به نظر می‌رسد که نانوذرات غشاهای ضد گرفتگی در جذب نیترات و فسفات بسیار تأثیرگذار بوده اند. استفاده از غشاهای ضد گرفتگی باعث افزایش راندمان حذف نیترات تا ۲۰٪ و حذف فسفات تا ۱۰٪ شده است.

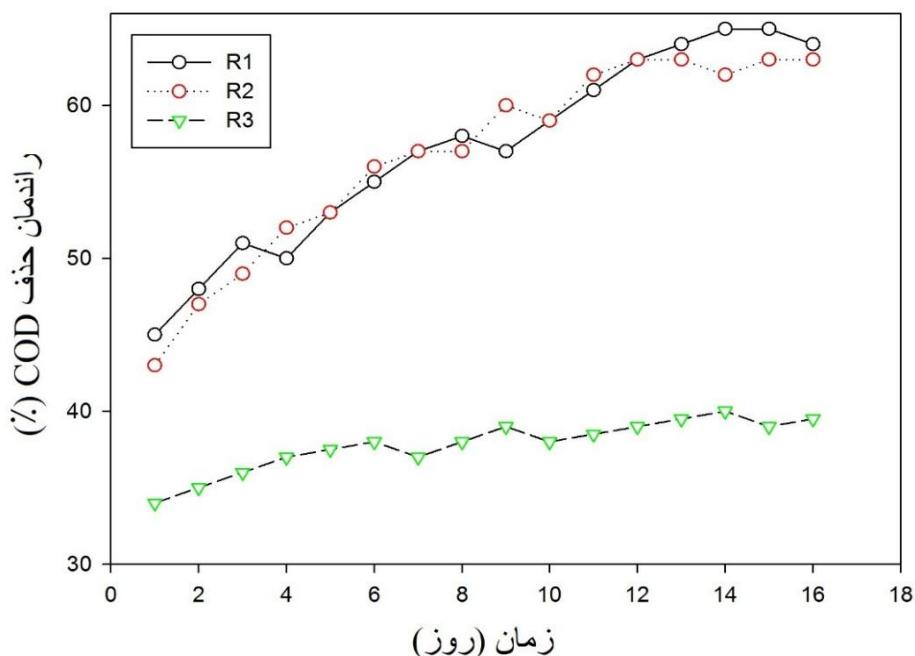
راکتور های R2 و R3 مقایسه عملکرد بین غشاهاي ضد گرفتگی و حضور جاذب PAC در سیستم می باشد. در واقع تأثیر جاذب PAC نسبت به غشاهاي ضد گرفتگی در کارایی حذف مواد مغذی بیشتر است. دلیل آن این است که PAC علاوه بر حذف نیترات و فسفات از محیط می تواند مواد سمی و فلزات سنگین باقیمانده را نیز حذف کند که خود این عمل سبب ایجاد شرایط مناسب برای افزایش کارایی میکروجلبک ها می شود. اما راکتور R3، حذف تنها به کمک غشا و میکروجلبک صورت می گیرد و کارایی این دو سیستم به مرور زمان کاهش می یابد و باعث افت نرخ حذف نیز می شود. شکل (۲۲-۴) راندمان حذف COD را در سه راکتور نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود راندمان حذف COD در راکتور های حاوی PAC بیشتر می باشد. در راکتور R3 راندمان حذف COD بیشتر با غشاهاي UF انجام می پذیرد. با بررسی حذف COD در این سه راکتور می توان نتیجه گرفت که نانوذره Fe_3O_4 باعث افزایش آب دوستی در غشاها نشده است. در ادامه توانایی میکروجلبک ها در حذف مواد آلی افزایش می یابد و نرخ حذف اندکی افزایش می یابد. در پایان دوره تصفیه نرخ حذف COD در بیشترین مقدار خود برای راکتور های R1، R2 و R3 به ترتیب برابر با ۶۵، ۶۴ و ۴۰ درصد می باشد.



شکل ۲۰-۴ روند حذف نیترات در طول دوره تصفیه شیرابه زباله



شکل ۲۱-۴ روند حذف فسفات در طول دوره تصفیه شیرابه زباله



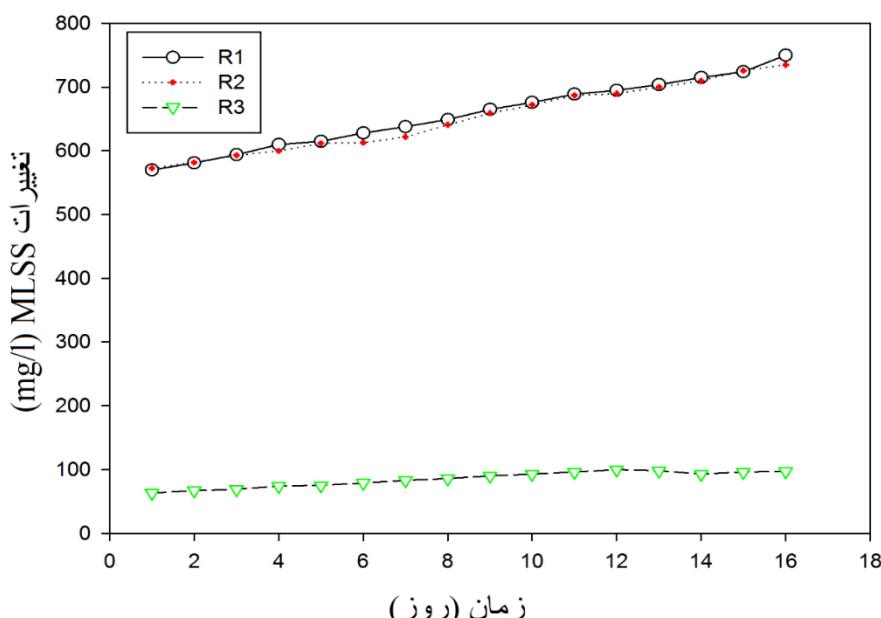
شکل ۲۲-۴ راندمان حذف COD در فتوبیوراکتورهای غشایی

۳-۳-۴ تغییرات MLSS و pH در طول دوره تصفیه

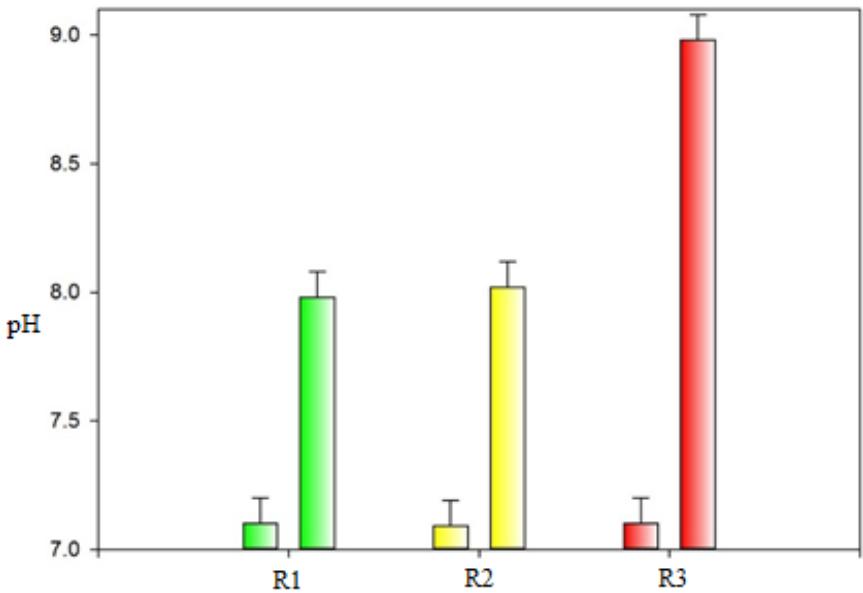
شکل (۲۳-۴) تغییرات MLSS را در طول دوره تصفیه نشان می‌دهد. این تغییرات برای هر سه راکتور بطور افزایشی می‌باشد. در راکتور R3 این تغییرات در ابتدا کند می‌باشد. اما میکروجلبکها پس از سازگاری با

شرایط به مقدار 100 mg/l می‌رسند. در راکتورهای R1 و R2 این مقدار به دلیل وجود PAC بسیار بالاست و تا حدودی باهم برابر نیز می‌باشد. حداکثر میزان MLSS برای راکتور R1 و R2 به ترتیب برابر با 750 و 735 میلی‌گرم بر لیتر است. PAC در ایجاد فضا برای رشد میکرووارگانیسم‌ها در سطح خود و همچنین حذف ترکیبات مهارکننده جلبک‌ها بسیار مؤثر است.

تغییرات pH تأثیر مستقیمی بر روی متابولیسم میکروجلبک‌ها دارد. همه گونه‌های میکروجلبک‌ها دارای pH محدوده‌ای از pH بهینه هستند که در آن pH مطلوب ترین عملکرد را دارند. اغلب میکروجلبک‌ها در pH=۷ و کمی بالاتر از ۷ فعالیت دارند. اندکی از میکروجلبک‌ها محیط‌های اسیدی را برای رشد ترجیح می‌دهند. نمودار شکل (۲۴-۴) pH راکتورهای آزمایش را در ابتدا و انتهای دوره نشان می‌دهد. حضور مواد آلی در طول دوره تصفیه سبب قلیایی شدن محیط میکروجلبک‌ها می‌شود[۶۸،۶۶]. در سه راکتور عملیاتی تغییرات pH مشاهده نمی‌شود که این تغییرات برای راکتور R1 و R2 نسبت به راکتور R3 چندانی در میزان محدوده pH مشاهده نمی‌شود. به نظر می‌رسد بارگذاری PAC در سیستم باعث می‌شود که pH در محدوده طبیعی قرار گیرد. این امر سبب می‌شود که میکرووارگانیسم‌ها بهتر رشد کنند، چون سطح pH مستقیماً بر روی جذب اکسیدکربن و مواد معدنی تأثیر دارد.



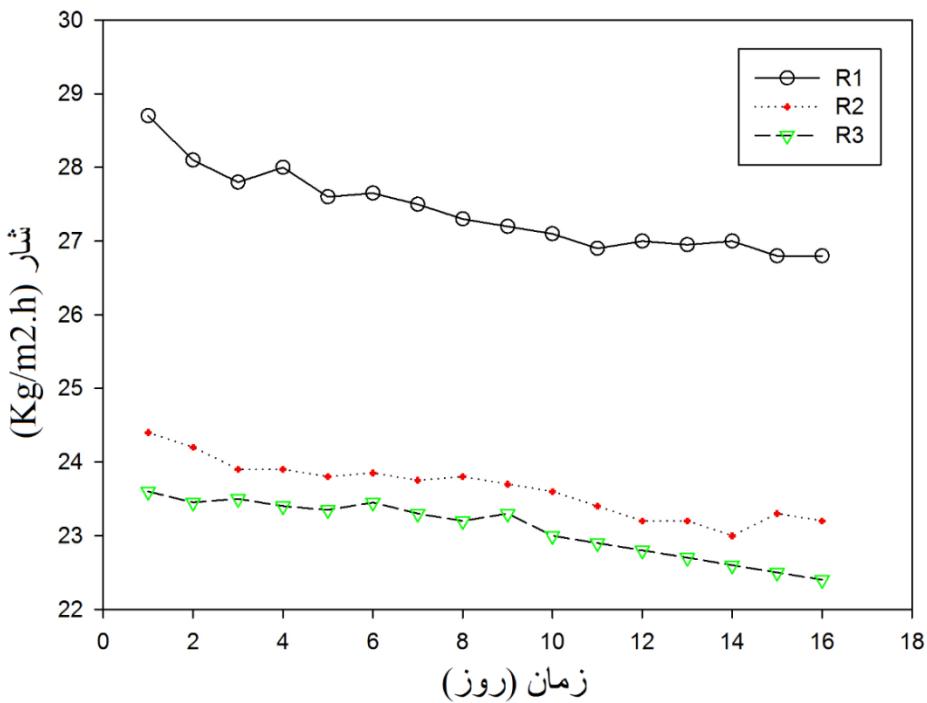
شکل ۲۳-۴ روند تغییرات MLSS در طول دوره تصفیه شیرابه زباله



شکل ۴-۴ تغییرات pH در ابتدا و انتهای دوره تصفیه شیرابه زباله

۴-۳-۴ شار عبوری

شار عبوری از غشاها در طول دوره تصفیه در نمودار شکل (۲۵-۴) نمایش داده شده است. استفاده از نانو ذره Fe_3O_4 عملکرد چشمگیری در جلوگیری از گرفتگی بیولوژیکی غشاها داشته است. بر اساس شکل راکتور R1 با میانگین $27/4 \text{ kg/m}^2.\text{h}$ بیشترین شار عبوری را داشته است و راکتور های R2 و R3 به ترتیب با شار میانگین $23/63 \text{ kg/m}^2.\text{h}$ و $23/1 \text{ kg/m}^2.\text{h}$ کمترین میزان شار عبوری از غشا را داشته اند. همانطور که در بخش های قبلی گفته شد عملکرد PAC در بهبود گرفتگی و کاهش افت شار عبوری از غشا بدیهی است. راکتور R1 با غشاهای نانوذره دار Fe_3O_4 نیز در ۹ روز اول تصفیه عملکرد مناسبی در روند کاهش شار و کم نوسانی داشت. استفاده هم زمان از نانو ذره Fe_3O_4 و PAC در سیستم باعث افزایش راندمان سیستم در شار عبوری گردید.



۲۵-۴ شار عبوری از غشاها در فتو بیوراکتور غشایی

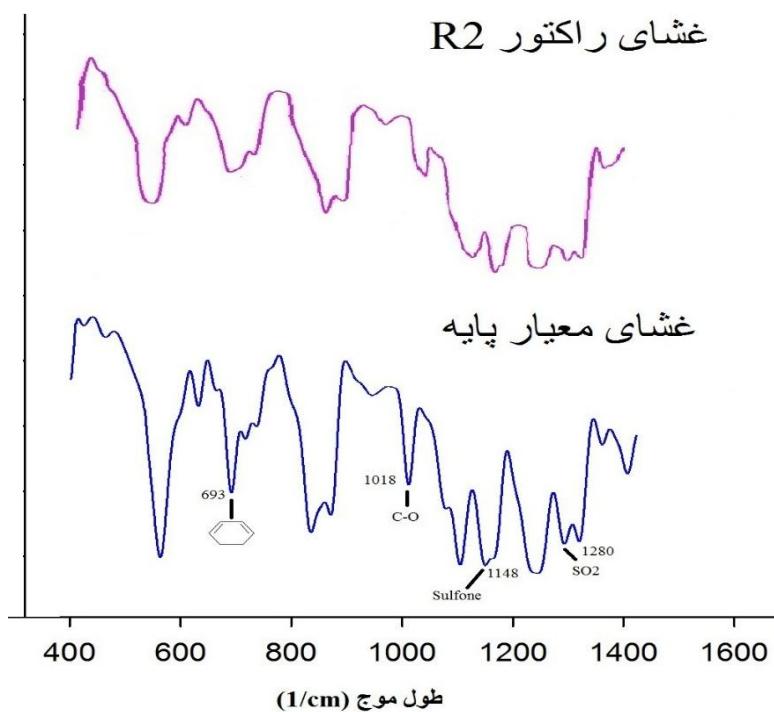
۴-۳-۵ بررسی پدیده گرفتگی در ساختار غشاها

۱-۵-۳-۴ تحلیل ساختاری غشاها با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز

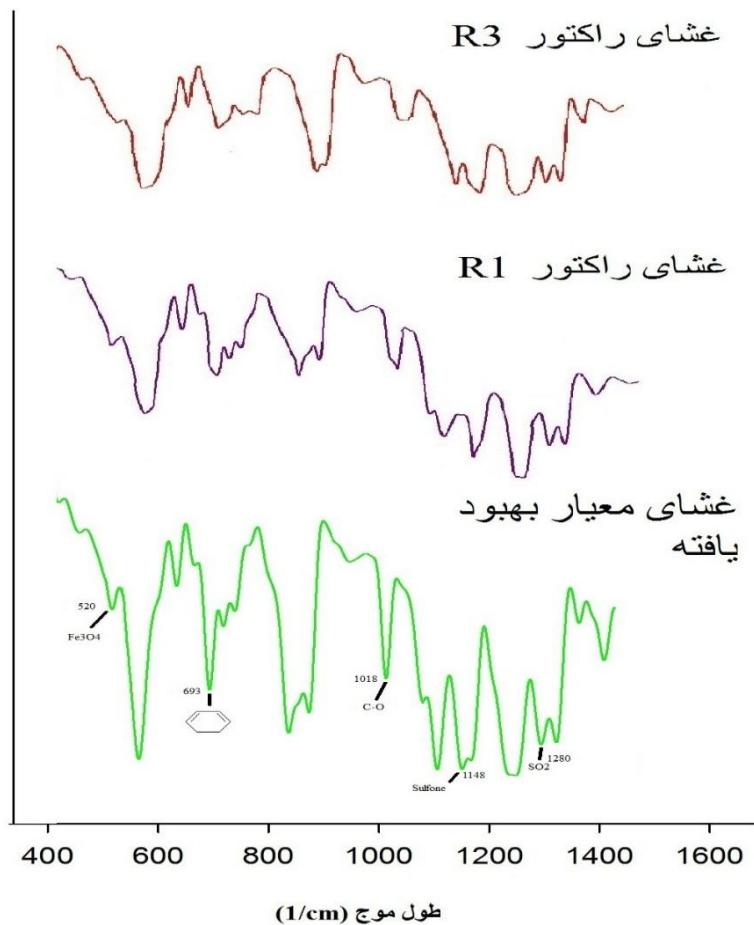
شکل (۲۶-۴) و (۲۷-۴) تغییرات حاصل شده در ساختار شیمیایی غشای پلی‌سولفونی پایه و غشای پلی‌سولفونی بهبود با نانوذره Fe_3O_4 را با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز نشان می‌دهد. در طیف مربوط به غشای اصلاح شده پیک موجود در 520 cm^{-1} ، نانوذره Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. همچنین در هر دو غشای پایه و اصلاح شده، پیک موجود در 693 cm^{-1} ، حلقه‌های بنزنی موجود در ساختار پلی‌سولفون را نشان داده و پیک موجود در 1018 cm^{-1} ، بیان‌گر وجود گروه CO در ساختار غشا می‌باشد و گروه SO_2 در پیکی در حوالی موجود در 1280 cm^{-1} مشخص شده است [۷۷].

همچنین شکل (۲۶-۴) و (۲۷-۴) تغییرات ایجاد شده در پیوندهای شیمیایی غشاها R1 و R2 و R3 را قبل و بعد از عملیات تصفیه نشان می‌دهد. در شکل (۲۶-۴) غشای راکتور R2 و در شکل (۲۷-۴) غشای راکتورهای R1 و R3 مشاهده می‌شود. در تمامی راکتورها بعد از عملیات تصفیه، پیک‌های مربوط به

گروهای بنزنی، سولفونی و ... بر اثر پدیده گرفتگی به شدت ضعیف شده است. شدت این اتفاق برای غشاها R2 و R3 نسبت به غشای راکتور R1 بیشتر بوده است. همچنین با توجه به شکل در غشاها R2 و R3 بعضی پیک‌ها در برخی از نقاط طیف بطور کامل حذف شده اند و یا بر اثر گرفتگی این پیک‌ها در نقاط دیگری از طیف تشکیل شده اند. به طور کلی همزمانی حضور PAC در راکتور و نانوذره در غشا سبب کاهش تغییرات در ساختار شیمیایی غشاها شده و یا به عبارتی دیگر تخریب پیوندهای شیمیایی غشا به تاخیر می‌اندازد. بطور مثال پیک مربوط به نانو ذره Fe_3O_4 در غشای راکتور R1 به دلیل حضور PAC نسبت به غشای راکتور R3 واضح‌تر و تیزتر می‌باشد.



۲۶-۴ طیف مادون قرمز غشای راکتور R2 قبل و بعد از عملیات تصفیه

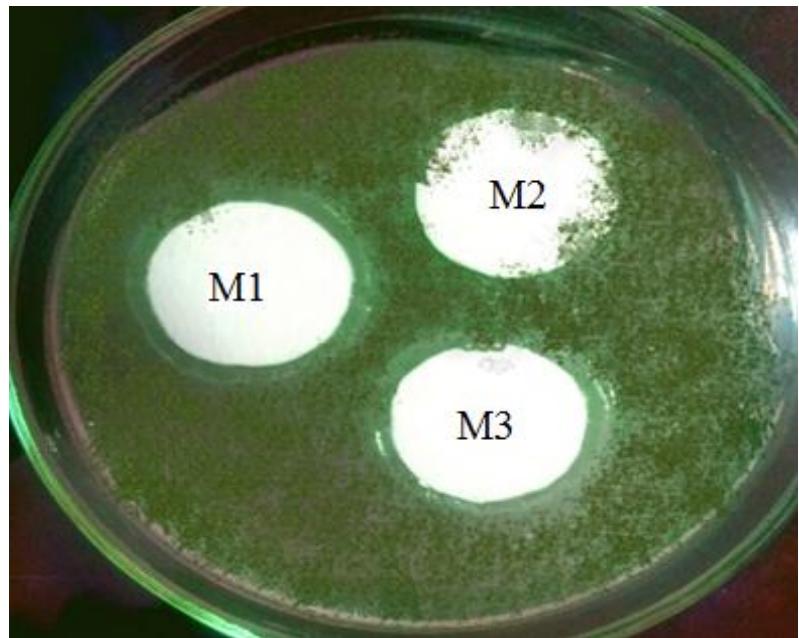


۲۷-۴ طیف مادون قرمز غشای راکتورهای R1 و R3 قبل و بعد از عملیات تصفیه

۲-۵-۳-۴ آزمایشات بیولوژیکی ضد گرفتگی

همانطور که اشاره شد اضافه شدن نانو ذرات سمی بر سطح غشا باعث اضافه شدن خاصیت قوی ضد گرفتگی بیولوژیکی در سطح غشا گردیده است. با توجه به آزمایش بیولوژیکی که صورت گرفت، با مشاهده منطقه بازدارندگی^۱ در سطح غشاهای شکل (۲۸-۴) می‌توان به صحت این موضوع پی برد. همان‌گونه از تصاویر قابل مشاهده است، هیچ منطقه بازدارندگی در اطراف غشای M2 (بدون نانوذره) مشاهده نگردید. این موضوع نشان می‌دهد که غشا هیچ‌گونه خاصیت سمی برای میکروجلبک نداشته است؛ اما سایر غشاهای M1 و M3 کمابیش دارای خاصیت ضد میکروارگانیسمی بوده است. همچنین رشد جلبک و تغییر رنگ محیط کشت در اطراف غشا M2، نشان‌دهنده عدم خاصیت ضد میکروارگانیسمی در غشا می‌باشد. تفاوت در قطر منطقه بازدارندگی نیز بیانگر میزان قدرتمندی خاصیت ضد میکروارگانیسمی غشا خواهد بود [۲۸].

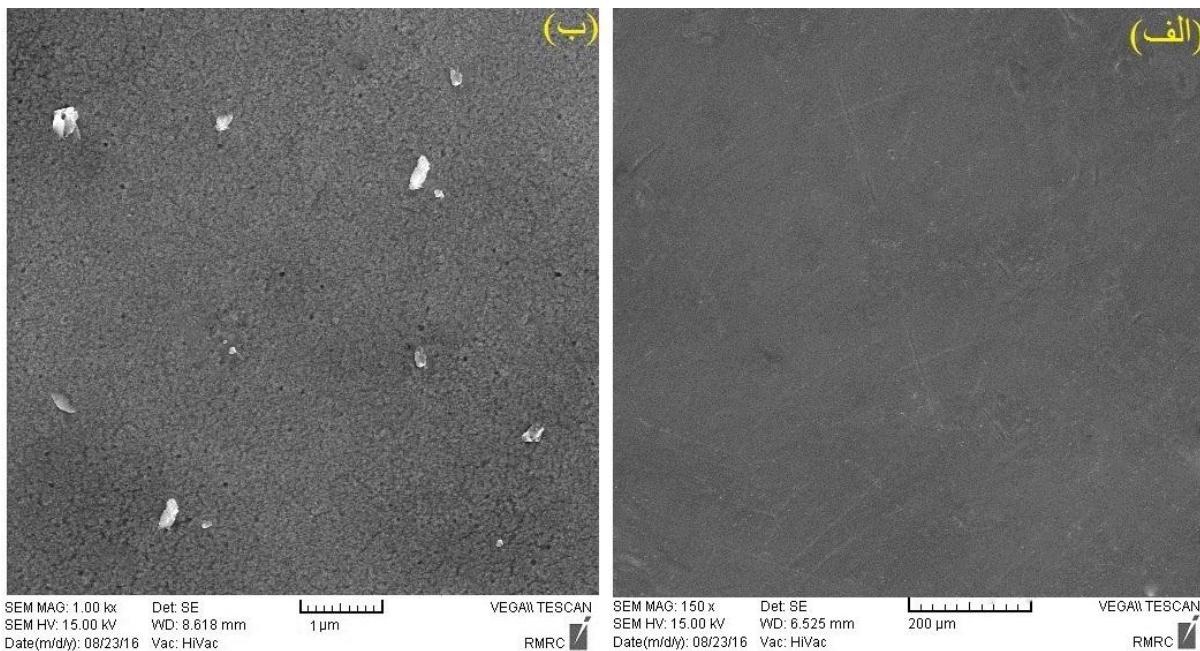
^۱ Inhibition Zone



۲۸-۴ آزمایشات ضد بیولوژیکی غشاها فتوبیوراکتور غشایی

۳-۵-۳-۴ تحلیل ساختاری غشاها با استفاده از آنالیز SEM

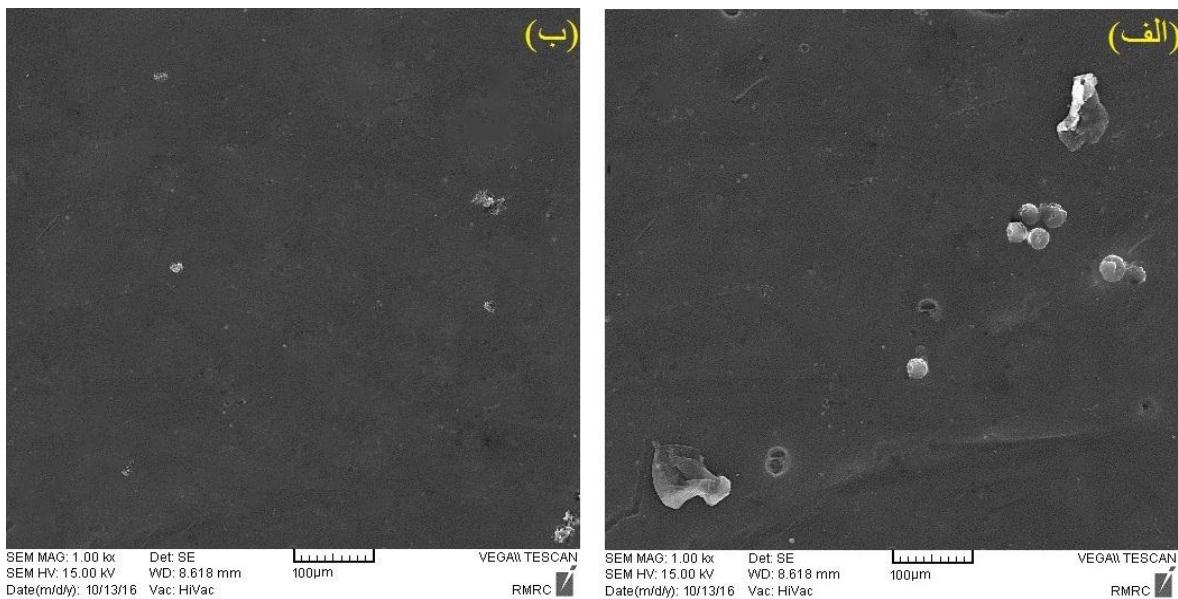
برای بررسی دقیق سطوح غشاها نانو کامپوزیتی ساخته شده با نانو ذره آهن اکسید از تصاویر SEM استفاده شده است. این تصاویر در شکل (۲۹-۴) قابل مشاهده است. شکل (۲۹-۴) قسمت الف، نشان دهنده غشای معیار پلی سولفونی می باشد. قسمت ب شکل (۲۹-۴) نشان دهنده توزیع نانو ذرات آهن اکسید در سطح غشای UF می باشد. نانو ذرات غیر کره ای آهن با اندازه تقریبی و متوسط زیر 400 نانومتر در سطح غشا مشخص شده اند. نانو ذرات تشکیل شده در سطح غشا می تواند باعث افزایش زبری در سطح غشا در مقایسه با غشای معیار گردد [۷۹].



شکل ۲۹-۴ تصاویر SEM از سطح غشای پلی سولفونی (الف) معيار ب) نانو کامپوزیتی اکسید آهن

برای بررسی کمی و دقیق‌تر خاصیت ضد میکرووارگانیسمی غشاها توسط یافته حاصله نیز، از آنالیز SEM استفاده شد. این غشاها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محیط کشت میکروجلبک مورد آنالیز قرار گرفته و نتایج آن در عکس ۳۰-۴ نشان داده شده است.

همان‌گونه در تصاویر مشخص است، در غشای پایه میکروجلبک‌ها سطح غشای معيار را پوشانده‌اند (قسمت الف شکل ۳۰-۴) و به این ترتیب برخی نقاط از ساختار سطحی غشا غیر قابل مشاهده و تخریب شده است. ساختار سطحی غشای اصلاح شده بسیار تمیزتر از غشای پایه بوده و میزان میکروجلبک‌های چسبیده به سطح غشا به‌طور محسوسی کاهش پیداکرده است (قسمت ب شکل ۳۰-۴). تصاویر به‌دست آمده از سطح غشای اصلاح شده بیانگر خواص ضد میکرووارگانیسمی بسیار خوبی در این غشا می‌باشد به طوری که ساختار معمول غشا به‌راحتی قابل مشاهده و میکروجلبک‌های نشسته بر این سطح بسیار محدود است. این امر به خواص ضد میکرووارگانیسمی قوی نانو ذره آهن اکسید اشاره دارد که باعث بهبود فوق العاده گرفتگی بیولوژیکی می‌گردد.



شکل ۳۰-۴ تصاویر SEM از سطح غشاهای (الف) معيار و (ب) غشای نانوکامپوزیتی اکسید آهن پس از ۲۴ ساعت حضور در محیط کشت

فصل پنجم

نتایج و پیشنهادات

۱-۵ نتیجه گیری

در این پژوهش، با بررسی روش‌های بیولوژیکی، جذب سطحی و غشایی، و همچنین استفاده از میکروجلبک‌ها در بیوراکتور جذبی غشایی به منظور تصفیه شیرابه زباله استفاده شد.

در ابتدا پژوهش، بهینه سازی پارامتر های بیولوژیکی و جذب سطحی در سیستم ترکیبی بیولوژیکی-جذب سطحی انجام گرفت. در ادامه پیش تصفیه قلیایی و افزودن جاذب به سیستم به منظور افزایش نرخ حذف و همچنین بهبود فعالیت میکروارگانیسم‌ها صورت گرفت. جاذب پرلیت به همراه جاذب پودر کربن فعال بعنوان یک جاذب ثانویه در تصفیه مورد قیاس قرار گرفت. سپس تصفیه شیرابه زباله در مدت ۵۰ روز تحت HRT ۴۸ ساعت و با نسبت $F/M = 0.233$ در ۴ راکتور متفاوت انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که پیش قلیایی باعث افزایش حذف فلزات سنگین در سیستم گردید. با کاهش فلزات سنگین متابولیسم میکروارگانیسم‌ها در سیستم افزایش یافت و نرخ مؤثر حذف COD سیستم از ۳۱٪ به ۳۹٪ افزایش یافت. همچنین جاذب‌ها از طریق جذب مواد آلی، ایجاد بستر مناسب برای رشد میکروارگانیسم‌ها، افزایش MLSS و بهبود نرخ اکسیژن مصرفی سیستم موجب افزایش کارایی شدند. ظرفیت جذب نیز با بررسی مدل‌های ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فرندولیچ مورد ارزیابی قرار گرفت. داده‌های تجربی از راکتور‌های حاوی جاذب و پیش تصفیه قلیایی بیشترین تطابق را با مدل‌های ایزوترم داشتند. در آزمایش دوم غشاهای پلی‌سولفونی نانو PACRه سنتز شده به شکل مدول‌های صفحه و قاب در بیوراکتور جذبی مستغرق شدند. عملکرد جاذب MABR در طول دوره ۵۲ روزه تصفیه شیرابه زباله مورد بررسی قرار گرفت. افزودن PAC به میزان ۱ g/l به سیستم باعث افزایش میزان MLSS و افزایش راندمان حذف COD تا ۸۲٪ گردید. همچنین PAC با حفظ و پایداری شارعبوری از غشا در طول دوره تصفیه شیرابه زباله موجب کند شدن روند کاهشی شار در طول دوره تصفیه گردید. شارعبوری از MBR و MABR در کمترین مقدار خود در طول دوره تصفیه شیرابه زباله به ترتیب به $kg/m^2.h$ ۱۹/۲۵ و $13/20$ $kg/m^2.h$ بوده است. در آزمایش سوم غشاهای نانو کامپوزیتی اولترافیلتراسیون حاوی نانو ذره Fe_3O_4 سنتز شدند. مدول‌های غشایی به شکل صفحه و قاب در فتوبیوراکتور‌های جذبی غشایی مستغرق شدند. این نانو ذره از جهات مختلفی مورد ارزیابی قرار گرفت.

ابتدا هدف از افزودن این نانو ذره ایجاد خاصیت ضدگرفتگی بر روی غشاها بوده است. نتایج آزمایشات نشان داد که شار عبوری از این غشاها بالا بوده و بر سطح این غشاها میکروجلبک‌ها رشد چندانی نداشته‌اند. همچنین تمایل آهن بعنوان یک عنصر واسطه در جذب ترکیبات یونی باعث گردید که علاوه بر LFL میکروجلبک‌ها که در حذف نیترات و فسفات توانمند هستند، این نانو ذره نیز در جذب این یون‌ها از کارایی لازم را داشته باشند. سیستم ترکیبی فتوبیوراکتور جذبی غشایی با نانوذرات آهن اکسید در انتهای دوره تصفیه با حذف NO_3^- و PO_4^{3-} درصد در بالاترین سطح بسیار مؤثر واقع شد.

در نهایت ساختار و سطح غشاها توسط آنالیزهای FT-IR، SEM و AFM مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲-۵ پیشنهادات

- طراحی و راهاندازی سیستم MAPBR و MABR به صورت پیوسته و مقایسه این دو سیستم
- ساخت و راهاندازی مدول‌های غشایی مختلف در سیستم MAPBR و MABR به صورت خارج از محل
- استفاده از تصفیه تکمیلی NF یا RO بعد از MABR جهت افزایش نرخ تصفیه در سیستم
- سنتز سایر نانو ذرات فلزی بر سطح غشاها UF و استفاده از خواص مختلف آن‌ها مخصوصاً خواص ضد میکروارگانیسمی
- استفاده از سیستم تلفیقی لجن‌فعال و میکروجلبک در MABR
- استفاده از منعقد کننده‌ها بجای جاذب در سیستم MPBR و MBR
- تغییر پارامتر عملیاتی همچون HRT و SRT در راندمان حذف COD شیرابه
- بررسی اثر شیرابه‌های ترکیبی جوان و ثبیت شده با نسبت‌های مختلف، بر راندمان حذف COD در MABR
- استفاده از مرحله پیش تصفیه بی‌هوایی جهت حذف ترکیبات آمونیاک پیش از مرحله هوایی به منظور کاهش اثر بازدارندگی آمونیاک بر فعالیت میکروارگانیسم‌های هوایی

مراجع

- [1]. Foo, K. Y., et al. "An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process" *hazardous materials*, 171 (2009) 54-60.
- [2]. Renou, S., et al. "Landfill leachate treatment: Review and opportunity" *hazardous materials* 150 (2008) 468-493.
- [3]. Farah Naz, A., et al. "Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review" *Desalination*, 287(2012) 41-54.
- [4]. Qasim, S.R., et al. "Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment", CRC Press, (1994).
- [5]. Kulikowska, Do., et al. "Municipal landfill leachate nitrification in RBC biofilm–Process efficiency and molecular analysis of microbial structure" *Bioresource technology*, 101 (2010) 3400-3405.
- [6]. Baig, S., et al. "Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrod case studies" (1999) 1-22.
- [7] Zhang, D., et al. "Microbes in biological processes for municipal landfill leachate treatment: Community, function and interaction" *International Biodeterioration & Biodegradation*. (2016).
- [8] Al-Wabel, M., et al. "Characteristics of landfill leachates and bio-solids of municipal solid waste (MSW) in Riyadh City, Saudi Arabia" *Saudi Society of Agricultural Sciences* 10(2011) 65-70.
- [9] Abdallaa, K. Z., et al. "Correlation between biochemical oxygen demand and chemical oxygen demand for various wastewater treatment plants in Egypt to obtain the biodegradability indices" *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research* 13(2014) 42-48.
- [10]. Schiopu, A., et al. "Options for the treatment and management of municipal landfill leachate: common and specific issues" *CLEAN–Soil, Air, Water* 38 (2010) 1101-1110.
- [11] Van Dijk, L., et al. "Membrane bioreactors for wastewater treatment: the state of the art and new developments", *Water Science and Technology*, 35(1997) 35–41,
- [12] Frascari, D., et al. "Longterm characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill", *Chemosphere*, 54(2004) 335–343.
- [13] Yangin, C., et al. "A new process for the combined treatment of municipal wastewaters and landfill leachates in coastal areas", *Water Science and Technology*, 46(2002) 111–118.
- [14] Marttinen, S.K., et al. "Screening of physical–chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates", *Chemosphere*, 46(2002) 851–858.

- [15] Spagni, A., et al. "Optimisation of sanitary landfill leachate treatment in a sequencing batch reactor", *Water Science and Technology*, 58 (2008) 337-345.
- [16] Aboot, A., et al. "Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration", *Waste management*, 34(2014) 439-447.
- [17] Laitinen, N., et al. "Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor", *Desalination*, 191(2006) 86-91.
- [18] Neczaj, E., et al. "Sequencing batch reactor system for the co-treatment of landfill leachate and dairy wastewater", *Desalination*, 222(2008) 404-409.
- [19] Mahvi, A. "Sequencing batch reactor: a promising technology in wastewater treatment" *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 5(2008) 79-90.
- [20] Kennedy, K.J, et al. "Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors", *Water Research*, 4(2000) 3640–3656.
- [21] Welander, U., et al. "Nitrification of landfill leachate using suspended-carrier biofilm technology", *Water Research* 31(1997) 2351–2355.
- [22]. Cakir, F. Y., et al. "Greenhouse gas production: a comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology", *Water Research*, 39(2005) 4197-4203.
- [23]. Vera, M., et al. "Optimization of a sequential anaerobic-aerobic treatment of a saline fishing effluent", *Process Safety and Environmental Protection*, 77(1999) 275-290.
- [24]. Chan, Y., et al. "A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater", *Chemical Engineering* 155 (2009) 1-18.
- [25]. Fox, Pe. et al. "Coupled anaerobic/aerobic treatment of high-sulfate wastewater with sulfate reduction and biological sulfide oxidation", *Water Science and Technology*, 34 (1996) 359-366.
- [26] Aghamohammadi, N., et al. "Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology", *Bioresource Technology*, 98(2007) 3570-3578.
- [27] Lim, P.E., et al. "Treatment of landfill leachate in sequencing batch reactor supplemented with activated rice husk as adsorbent", *Chemical Engineering* 159(2010) 123-128.
- [28] Yu, J., et al. "Removal of perfluorinated compounds by membrane bioreactor with powdered activated carbon (PAC): Adsorption onto sludge and PAC", *Desalination*, 334(2014) 23-28.

- [29] Wang, D., et al. "Evaluating the removal of organic fraction of commingled chemical industrial wastewater by activated sludge process augmented with powdered activated carbon", Arabian Journal of Chemistry, (2015).
- [30] Hu, Q.-Y., et al. "Influence of powdered activated carbon addition on water quality, sludge properties, and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater", hazardous materials 295(2015) 1-8.
- [31] Asude, A., et al. "The Adsorption of Dye Removal from Textile Industry Wastewater with Natural Adsorbents", Selcuk University Natural and Applied Science, (2014) 275-282.
- [32] Ali, I., et al. "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater", environmental management 113(2012) 170-183.
- [33] Foo, K., et al. "An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process", Hazardous Materials, 171(2009) 54-60.
- [34]. Rubio, J., et al. "Overview of flotation as a wastewater treatment technique" Minerals Engineering, 15(2002) 139-155.
- [35]. Van Dijk, L., et al. "Membrane bioreactors for wastewater treatment: the state of the art and new developments" Water Science and Technology, 35 (1997) 35-41.
- [36] Lobos, J., et al. "Effects of starvation conditions on biomass behaviour for minimization of sludge production in membrane bioreactors" Water Science and Technology, 51(2005) 35-44.
- [37] Widjaja, T. et al. "Effect of powdered activated carbon addition on a submerged membrane adsorption hybrid bioreactor with shock loading of a toxic compound" Mathematics and Technology, 82(2010) 139-146.
- [38] Lobos, J., et al. "Sequencing versus continuous membrane bioreactors: effect of substrate to biomass ratio (F/M) on process performance" Membrane Science, 317(2008) 71-77.
- [39]. Melin, T., et al. "Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse" Desalination, 187 (2006) 271-282.
- [40] J. Mallevalle, P.E., et al. "Water treatment membrane processes", American Water Works Association, (1996).
- [41] Cuperus, F., et al. " Characterization of UF membranes: Membrane characteristics and characterization techniques", Advances in Colloid and Interface Science, 34(1991) 135-173.
- [42] Baker, R.W., "Membrane technology", Wiley Online Library, (2000)
- [43] Rahimpour, A., et al "Polymeric membranes: Application, Preparation and modification" Babol University of Technology Publication, (2015).

- [44] Bray, D.T., "Reverse osmosis purification apparatus", in Google Patents, (1968).
- [45] Mulder, M., "Basic principles of membrane technology", Springer, (1996).
- [46] Malaisamy, R., et al. "Cellulose acetate and sulfonated polysulfone blend Ultrafiltration membranes". I.Preparation and characterization. *Applied Polymer Science*, 86(2002) 1749-176.
- [47] Yunos, M.Z., et al "Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes: Effect of polyethylene glycol (PEG)" *Desalination*, 333 (2014) 36-44.
- [48] Rahimpour, A. et al. "Development of high performance nano-porous polyethersulfone ultrafiltration membranes with hydrophilic surface and superior antifouling properties" *Applied Surface Science*, 255(2009) 9166-9173.
- [49] Rajabi, H., et al. "Nanoclay embedded mixed matrix PVDF nanocomposite membrane: Preparation, characterization and biofouling resistance", *Applied surface science*, 313 (2014) 207-214.
- [50] Cong, M., et al. "High concentration powdered activated carbon-membrane bioreactor (PAC-MBR) for slightly polluted surface water treatment at low temperature", *Bioresource Technology*, 113(2012) 136–142
- [51] Torretta, V., et al. "Effect of Powdered Activated Carbon to Reduce Fouling in Membrane Bioreactors: A Sustainable Solution. Case Study", *Journal of Sustainability*, 5(2013) 1501-1509
- [52] Jia-yu, T., et al. "Membrane adsorption bioreactor (MABR) for treating slightly polluted surface water supplies: As compared to membrane bioreactor (MBR)", *Membrane Science*, 325(2008) 262–270.
- [53] Sanghyun, J., et al. "Effect of microbial community structure on organic removal and biofouling in membrane adsorption bioreactor used in seawater pretreatment", *Chemical Engineering Journal*, 294(2016) 30–39.
- [54] Delai Sun, D., et al. "Impact of prolonged sludge retention time on the performance of a submerged membrane bioreactor", *Desalination*, 208, (2007) 101–112
- [55] Muller, E.B., et al. "Aerobic domestic waste water treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration", *Water Research*, 29(1995) 1179–1189,
- [56] He, Y., et al "High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor", *Water Research*, 39(2005) 4110–4118.
- [57] Judd, S., "The status of membrane bioreactor technology", *Trends Biotechnology*, 26(2008) 109–116.

- [58] Chen, S., et al. "Landfill leachate treatment by MBR: Performance and molecular weight distribution of organic contaminant", *China Science Bull*, 51(2006) 2831–2838
- [59] Kaczorek, K., et al. "Kinetics of nitrogen removal from sanitary landfill leachate", *Bioprocess Biosystems Engineering*, 29(2006) 291–304.
- [60] Kim, J., et al. "Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation Process", *Biochemistry* 43(2008) 154–160.
- [61] Wang, F., et al. "Effect of high-strength ammonia nitrogen acclimation on sludge activity in sequencing batch reactor", *Environment Science*, 22(2010) 1683–1688.
- [62] Sadri, S., et al. "Aerobic treatment of landfill leachate using a submerged membrane bioreactor - Prospects for on-site use", *Environmental Technology*, 29(2008) 899–907.
- [63] Wang, L.K., et al. "Treatment of industrial effluents, municipal wastes, and potable water by membrane bioreactors", (*Handbook of Environmental Engineering*), *Membrane and Desalination Technologies*, 40(2008) 201–236.
- [64] Han, S., et al. "Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system", *Process Biochemistry*, 40(2005) 2393–2400.
- [65] Wang, Y., et al. "Nitrogen and carbon removals from food processing wastewater by an anoxic/aerobic membrane bioreactor", *Process Biochemistry*, 40(2005) 1733–1739.
- [66] Gao, F., et al. "Continuous microalgae cultivation in aquaculture wastewater by a membrane photobioreactor for biomass production and nutrients removal" *Ecological Engineering* 92(2016) 55-61.
- [67] Gao, F., et al. "Concentrated microalgae cultivation in treated sewage by membrane photobioreactor operated in batch flow mode" *Bioresource technology* 167(2014) 441-446.
- [68] Gao, F., et al. "A novel algal biofilm membrane photobioreactor for attached microalgae growth and nutrients removal from secondary effluent" *Bioresource technology* 179(2015) 8-12.
- [69] Marbelia, L., et al. "Membrane photobioreactors for integrated microalgae cultivation and nutrient remediation of membrane bioreactors effluent" *Bioresource technology* 163(2014) 228-235.
- [70] Sukačová, K., et al. "Phosphorus removal using a microalgal biofilm in a new biofilm photobioreactor for tertiary wastewater treatment" *Water research* 71(2015) 55-63.
- [71] Tang, H., et al. "Continuous microalgae cultivation in a photobioreactor" *Biotechnology and bioengineering*, 109(2012) 2468-2474.
- [72] Weissman, J. C., et al. "Photobioreactor design: mixing, carbon utilization, and oxygen accumulation" *Biotechnology and bioengineering* 31(1988) 336-344.

[73] Xiaochun Z., et al. "New insight into the biological treatment by activated sludge: The role of adsorption process", *Bioresource Technology*, 153(2014) 160–164

[74] Wan Ngah, W.S., et al. "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review", *Bioresource Technology*, 99(2008) 3935–3948

[75] Kristensen.H., et al. "Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR and OUR", *Water Science and Technology*, 25(1992) 43–57.

[76] N.F. gray, *biology of wastewater treatment*, (2004)

[77] Tayefeh, A., et al. "Synthesis and Surface Characterization of Magnetite-Titania Nanoparticles/Polyamide Nanocomposite Smart RO Membrane", *Procedia Materials Science*, 11(2015) 342 – 346

[78] Shasha Liu, a., et al. "The anti-biofouling properties of thin-film composite nanofiltration membranes grafted with biogenic silver nanoparticles", *Desalination*, 375(2015) 121–128

[79] Amendola, V., et al. "Laser generation of iron-doped silver nanotruffles with magnetic and plasmonic properties", *Nano Research*, 8(2015) 4007-4023

Abstract

In this research, treatment of Landfill leachate (LFL) was investigated by hybrid process batch mode membrane adsorption bioreactor (MABR). In the first step, the optimization of activated sludge process and hybrid process of activated sludge and adsorption (ABR) were performed. Treatment process in ABR was conducted in the sequencing batch reactor (SBR) during 50 days operation. In order to survey the porosity role of absorbents, perlite was employed as an alternative with low porosity and was compared to powdered activated carbon (PAC) in treatment process. As a result, the COD removal efficiency increased from 31% to 39.8% when alkali LFL was loaded to the SBR reactors at the optimum conditions of aeration rate and F/M ratio (COD basis) of 0.233 gCOD/g.d under hydraulic retention time (HRT) of 48h. Also at the same of condition, both SBR reactors containing perlite and PAC showed good COD removals of over 50 and 60%, respectively. The adsorption capacity (the uptake of COD) has been analyzed with Langmuir and Freundlich isotherm models and the results showed that both isotherm models fitted well with the experimental data. In the second part, ultrafiltration membranes were synthesized and immersed in the MABR. After loading of PAC, LFL feed was added to MABR system and 82.4% of COD was removed during 52 days. The results confirmed that the MABR had higher flux and COD removal improved in comparison to the MBR. In the third experiment, nano porous polysulfone membranes with Fe_3O_4 were synthesized. The result of the performance of UF membranes at removal of NO_3^- , PO_4^{3-} and COD and fouling behavior in LFL treatment in membrane adsorption photobioreactor (MAPBR) was investigated during 16 days. Adsorption of nitrate and phosphate increased when the nanoparticle coated on the membrane surface and also indicated that flux LFL was about $27 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$. Synthetic membranes have been biological antifouling properties and successfully used for nitrate and phosphate removal. The co-treatment system performed successfully in removing of nitrate, phosphate and COD, showing around 92.4, 71 and 65% removal for maximum level, respectively. Finally, nanocomposite membranes characterized by scanning electron microscope, atomic force microscopy and FT-IR analyzer.

Keyword: Landfill leachate, Membrane adsorption bioreactor, Activated sludge, Ultrafiltration membrane, Nanoporous adsorbent, Biological fouling



Babol Noshivani University of Technology
Department of Chemical engineering

Thesis Title

**Landfill leachate treatment by membrane
adsorption bioreactor using porous nanoparticle**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Degree of Master of Science in Chemical Engineering**

By:

Etesam Ganjian

Supervisors:

Dr. M. Peyravi

Prof. A.A. Ghoreyshi

Advisor:

Prof. M. Jahanshahi

2016