



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

10560-NWWCE

## رنگزدایی و حذف COD از فاضلاب حاوی رنگزای آزوی AR18 در بیوراکتور غشائی ناپیوسته متوالی (SBMBR) تحت تأثیر زمان ماند هیدرولیکی (HRT)

مریم حسنی زنوزی<sup>۱</sup>، سیدمحمد رضا علوی مقدم<sup>۲</sup>، رضا مکنون<sup>۳</sup>

۱- استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

۳- استادیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

mhzonoozi@iust.ac.ir, maryamzonooz@yahoo.com

### خلاصه

هدف از انجام این مطالعه بررسی عملکرد بیوراکتور غشائی ناپیوسته متوالی (SBMBR) در رنگزدایی و حذف COD از فاضلاب حاوی رنگزای آزوی AR18 تحت تأثیر پارامتر عملیاتی زمان ماند هیدرولیکی (HRT) می باشد. برای این منظور سه دستگاه SBMBR در مقیاس آزمایشگاهی تحت HRT های ۴۸، ۲۴ و ۱۶ ساعت به مدت حدود ۹۰ روز مورد بهره برداری قرار گرفتند. طبق نتایج به دست آمده، با کاهش HRT از ۴۸ به ۱۶ ساعت، غلظت MLSS از ۲۶۹۴ mg/L به ۵۱۷۶ mg/L افزایش یافت و در مقابل، بازدهی رنگزدایی از ۷۸/۷٪ به ۵۲/۹٪ کاهش یافت. رنگزدایی ناکامل (۷۸/۷٪) در طولانی ترین مرحله واکنش بی هوازی تحت زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت نشان داد که فرایند آنزیمی احیای رنگزای AR18 به شدت زمان بر بوده و دستیابی به رنگزدایی کامل این رنگزا نیازمند بکارگیری HRT طولانی تری می باشد. پروفیل تغییرات زمانی غلظت رنگزا در مرحله بی هوازی در هر سه راکتور انطباق خوبی بر سینتیک درجه صفر (خطی) نشان داد. افزایش غلظت MLSS با کاهش HRT موجب افزایش نرخ خطی رنگزدایی گردید. اما این افزایش نرخ رنگزدایی به اندازه ای نبود که بتواند کاهش زمان ماند هیدرولیکی را جبران نموده و موجب دستیابی به درصد حذف رنگ بیشتر در HRT های ۱۶ و ۲۴ ساعت نسبت به HRT ۴۸ ساعت شود. تغییر HRT در بازه ۴۸ تا ۱۶ ساعت تأثیر معناداری بر بازدهی حذف COD نداشت و در هر سه راکتور بیش از ۹۰٪ حذف COD به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** بیوراکتور غشائی ناپیوسته متوالی (SBMBR)، رنگزای آزو، رنگزدایی، حذف COD، زمان ماند هیدرولیکی

### ۱. مقدمه

رنگزاهای آزو به عنوان پرمصرفترین گروه رنگزاهای صنعتی شناخته شده اند و در صنایع متعددی نظیر صنعت نساجی کاربرد فراوانی دارند [۱]. مشخصه اصلی رنگزاهای آزو وجود یک یا چند گروه کروموفور آزو ( $-N=N-$ ) در ساختار شیمیایی آنها می باشد که پلی را بین دو قسمت آلی ملکول رنگزا که حداقل یکی از آنها آروماتیک (حلقوی) می باشد، تشکیل می دهد [۲]. اثرات مخرب بسیاری از رنگزاهای آزو بر محیط زیست و سلامت موجودات زنده (نظیر سمیت، سرطانزایی و جهش زاایی) به اثبات رسیده است. به همین دلیل حذف این ترکیبات از فاضلابها پیش از تخلیه آنها به محیطهای طبیعی پذیرنده ضروری می باشد [۱].

روشهای بیولوژیکی به دلیل مزایایی نظیر هزینه کمتر و قابلیت تثبیت کامل رنگزاهای آزو، به طور وسیعی برای تصفیه فاضلابهای رنگی مورد استفاده قرار گرفته اند. رنگزدایی و تجزیه کامل یک ملکول رنگزای آزو طی دو مرحله بیولوژیکی متوالی قابل استحصال است. مرحله اول واکنش احیا یا شکست پیوند آزو در شرایط عدم هوادهی (بی هوازی) می باشد که طی آن چهار الکترون (معادل های کاهنده) به پیوند آزو انتقال یافته و رنگزدایی صورت می گیرد. مرحله دوم تجزیه هوازی جزئی و یا کامل آروماتیک های تشکیل شده طی احیای بی هوازی رنگزای آزو می باشد [۳، ۱].

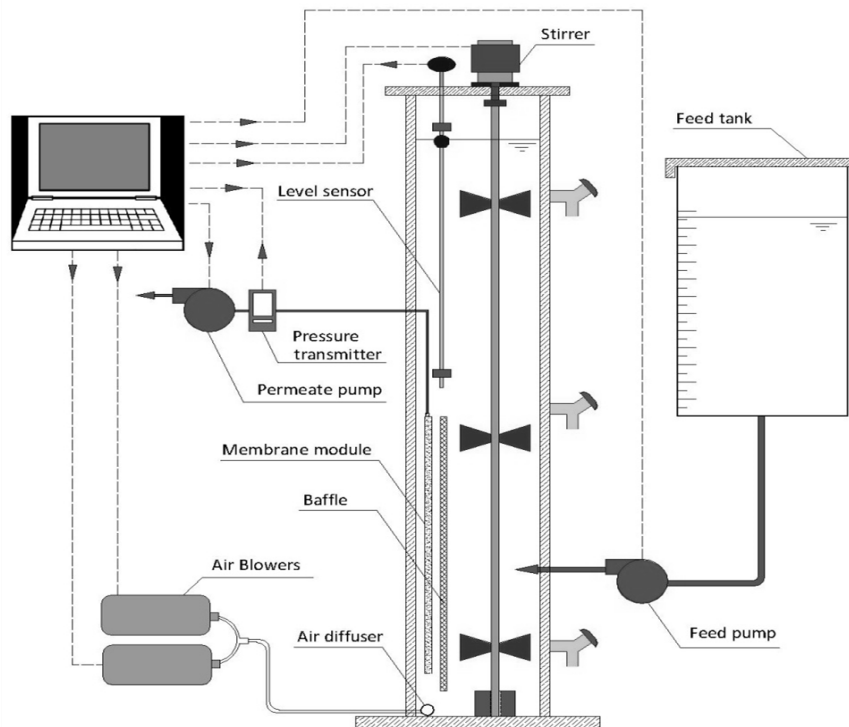
راکتورهای ناپیوسته متوالی (Sequencing Batch Reactor, SBR) به دلیل دارا بودن قابلیت تغییر سیکلهای عملیاتی بسته به ویژگیهای فاضلاب ورودی و اهداف تصفیه، به طور وسیعی برای تصفیه فاضلابهای حاوی رنگزاهای آزو مورد استفاده قرار گرفته اند. اما در عین حال معایبی نظیر

آبشویی جامدات معلق در زمان ته نشینی ضعیف و حجیم شدگی لجن و نیز مشکلات ناشی از حجم بالای لجن مازاد بیولوژیکی تولید شده را دارا می‌باشند [۴،۵]. تلفیق راکتور SBR با فرایند جداسازی غشائی که تحت عنوان بیوراکتور غشائی ناپیوسته متوالی ( Sequencing Batch Membrane Bioreactor, SBMBR) شناخته شده است، با حفظ مزایای راکتور SBR، بسیاری از معایب این روش تصفیه (من جمله معایب نامبرده) را نیز مرتفع می‌سازد. جایگزین شدن مرحله ته نشینی با فرایند جداسازی غشائی در سیستم تصفیه SBMBR، از سویی موجب می‌شود تا کیفیت جریان خروجی به قابلیت ته نشینی لجن وابسته نباشد و از سوی دیگر با ایجاد امکان بهره برداری از سیستم تصفیه تحت زمان ماند لجن ( Sludge Retention Time, SRT) بالا، کاهش نرخ تولید لجن مازاد بیولوژیکی را نیز به همراه دارد [۶،۷].

در مطالعه حاضر عملکرد سیستم تصفیه SBMBR در رنگزدایی و حذف COD (Chemical Oxygen Demand) از فاضلاب حاوی رنگزای آزوی انتخابی تحت تاثیر پارامتر عملیاتی زمان ماند هیدرولیکی (Hydraulic Retention Time, HRT) مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به عدم وابستگی کیفیت جریان خروجی در سیستم SBMBR به قابلیت ته نشینی لجن، در این مطالعه امکان دستیابی به بازدهی بالای رنگزدایی تحت شرایط HRT پایین و غلظت بیومس (Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS) بالا در مقابل شرایط HRT بالا و غلظت بیومس پایین بررسی شده است.

## ۲. مواد و روشها

سه راکتور SBMBR با حجم مفید ۱۳ لیتر، ارتفاع حدود ۱ متر و سطح مقطع تقریبی ۱۵۰ سانتی متر مربع از جنس پلکسی گلاس، ساخته شد. در نیمه تحتانی هر راکتور یک غشاء صفحه تخت از جنس پلی اتیلن با قطر منافذ ۰/۴ میکرومتر و مساحت  $0.11 \text{ m}^2$  (محصول شرکت کوبوتا، ژاپن) قرار داده شد. نمای شماتیکی از راکتور SBMBR در شکل ۱ مشاهده می‌شود. سه مخزن خوراک از جنس پلکسی گلاس و یک پمپ تزریق مشترک بین سه راکتور (Etatron, DLS-MA, Italy) برای تغذیه راکتورها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین یک پمپ پریستالتیک (Heidolph, PD 5201, Germany) به طور مشترک بین سه راکتور، جهت تخلیه پساب خروجی به کار گرفته شد.



شکل ۱- نمای شماتیکی از راکتور SBMBR مورد استفاده

راکتورها به مدت حدود ۳ ماه بر اساس برنامه زمانی شامل چهار مرحله پرکردن، واکنش، تخلیه و استراحت راه اندازی شدند. مرحله واکنش شامل دو مرحله متوالی بی هوازی و هوازی بود. شرایط بی هوازی از طریق یک موتور همزن با دور تقریبی ۱۰۰ دور در دقیقه و پروانه های متصل به آن ایجاد گردید. شرایط هوازی از طریق دو عدد دمنده هوا با دبی مجموع ۱۰ L/min (برای هر راکتور) فراهم گشت. هوا از طریق دمنده ها وارد یک لوله از جنس پلکسی گلاس با منافذی به قطر ۲ mm شده و سپس به درون راکتور منتقل می گشت. جهت محافظت غشاء از برخورد پروانه های همزن و نیز به منظور هدایت حبابهای هوا به سمت غشاء جهت کنترل گرفتگی آن، از صفحه پلکسی گلاس به عنوان محافظ (اغتشاش گیر) استفاده شد. زمان شروع به کار و خاموشی اجزاء سیستم شامل همزن، پمپ تزریق، پمپ تخلیه و هواده ها و نیز زمان قطع و وصل شیرهای برقی از طریق یک نرم افزار اتوماسیون و یک کنترلر که رابط بین اجزاء سیستم و نرم افزار بود، صورت گرفت. در هر راکتور یک سنسور سطح برای دادن پیغام به کنترلر در زمانهای رسیدن به سطوح پیشینه و کمینه سیال قرار داده شد. یک عدد فشار سنسور نیز در لوله خروجی مشترک بین سه راکتور و قبل از پمپ تخلیه نصب گردید تا فشار عبوری از غشاءها (TMP) را اندازه گیری نموده و برای ثبت به نرم افزار ارسال نماید (شکل ۱).

در ساخت فاضلاب مصنوعی، از رنگزای آزو با نام Acid Red 18 (AR18, C.I.: 16255) با فرمول شیمیایی  $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$  و طول موج پیشینه  $507 \text{ nm } (\lambda_{\text{max}})$  استفاده شد. رنگزای نامبرده یکی از رنگزاهای پر مصرف در صنعت نساجی ایران بوده و از شرکت الوان ثابت (ایران) خریداری گردید. COD معادل  $100 \text{ mg/L}$  از رنگزای AR18 برابر با حدود  $60 \text{ mg/L}$  می باشد. سایر ترکیبات مورد استفاده جهت ساخت فاضلاب مصنوعی به عنوان منبع اصلی کربن، نیتروژن و فسفر به ترتیب عبارت از  $750 \text{ mg/L}$  گلوکز ( $C_6H_{12}O_6$ )،  $80 \text{ mg/L}$  اوره ( $CH_4N_2O$ ) و  $33 \text{ mg/L}$  مونوپتاسیم فسفات ( $KH_2PO_4$ ) بودند. نسبت BOD:N:P در فاضلاب ورودی به راکتورها ۵:۱:۱۰۰ بود. از آب شهری برای تهیه فاضلاب مصنوعی استفاده گردید.

راکتورهای SBMBR با وارد کردن لجن حوضچه تماسی تصفیه خانه صاحبقرانیه تهران (به عنوان بذر اولیه) راه اندازی شدند. جهت سازگار نمودن لجن بیولوژیکی با شرایط آزمایشگاهی، غلظت COD و رنگزا در فاضلاب ورودی به راکتورها از مقادیر اولیه به تدریج افزایش داده شد تا به مقادیر نهایی مورد نظر برسد. در همین مدت تعداد سیکلها در SBMBR2 و SBMBR3 از ۱ سیکل در روز به ترتیب به ۲ و ۳ سیکل در روز افزایش داده شد و در SBMBR1 تعداد ۱ سیکل در روز ثابت باقی ماند. با خارج کردن روزانه مقدار مشخصی از مایع مخلوط از راکتورها، زمان ماند لجن برابر با ۲۰ روز تنظیم گردید. مهمترین پارامترهای عملیاتی راکتورهای SBMBR در جدول ۱ ارائه شد است.

جدول ۱- پارامترهای عملیاتی مهم در سیستمهای SBMBR با HRTهای متفاوت

راکتور			پارامتر
SBMBR3	SBMBR2	SBMBR1	
۱۶	۲۴	۴۸	HRT (h)
۳	۲	۱	تعداد سیکل تصفیه در روز
۸	۱۲	۲۴	طول زمان هر سیکل تصفیه (h)
۴-۴	۶-۶	۱۲-۱۲	طول زمان مراحل بی هوازی- هوازی در هر سیکل (h)
۰/۵	۰/۵	۰/۵	نسبت تخلیه حجم (VER)
۲۴۳۰	۱۶۲۰	۸۱۰	نرخ بارگذاری مواد آلی (Organic Loading Rate, OLR) ( $\text{mg COD/L.d}$ )

غلظت رنگزا در نمونه های مورد آزمایش، با اندازه گیری میزان جذب در طول موج ماکزیمم رنگزا و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل HACH/DR4000 (USA) و منحنی کالیبراسیون جذب-غلظت رنگزا محاسبه گردید. جهت تعیین غلظت MLSS و COD در نمونه های مورد نظر به ترتیب از دستورالعمل شماره ۲۵۴۰ و دستورالعمل شماره D ۵۲۲۰ ارائه شده در کتاب Standard Methods [۸] استفاده شد. آنالیز حساسیت سنجی پاسخها به متغیرهای مورد آزمایش با استفاده از نرم افزار MINITAB (release v. 15.1) و با به کارگیری روش One-way ANOVA (analysis of variance)، به انجام رسید. برای این منظور در کلیه آنالیزها دامنه اطمینان برابر با ۹۵٪ لحاظ گردید.

جهت بررسی سینتیک رنگزدایی بیولوژیکی مدل معرفی شده توسط Yu و همکاران [۹] مورد استفاده قرار گرفت (رابطه ۱).

$$\frac{dC}{dt} = -kM^m C^n \Rightarrow \left(\frac{C}{C_0}\right)^{1-n} = 1 - \frac{(1-n)kM^m}{C_0^{(1-n)}} t \quad (n \neq 1) \quad (1)$$

در رابطه فوق،  $t$  زمان ( $\text{min}$ )،  $M$  غلظت بیومس ( $\text{mg/L}$ )،  $C$  غلظت رنگزا ( $\text{mg/L}$ )،  $k$  ثابت نرخ رنگزدایی،  $n$  و  $m$  ثابت مربوط به مرتبه واکنش نسبت به غلظت رنگزا و غلظت میکروارگانیزم می باشند. برای زمانی که مرتبه واکنش نسبت به غلظت رنگزا صفر ( $n=0$ ) و یا یک ( $n=1$ ) باشد و در صورتیکه از تغییرات غلظت میکروارگانیزم صرف نظر شود، رابطه ۱ به صورت روابط ۲ و ۳ خلاصه می شود:

$$C = (-K_0 t) + C_0 \quad (n=0, M^m = cte) \quad (2)$$

$$C = C_0 \exp(-K_1 t) \quad (n=1, M^m = cte) \quad (3)$$

در روابط ۲ و ۳،  $K_0$  و  $K_1$  به ترتیب عبارت از نرخ رنگزدایی مرتبه صفر و مرتبه اول می باشند. برازش داده های سینتیک رنگزدایی بر مدلها با استفاده از نرم افزار MATLAB (release v. 7.10) انجام شد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. تاثیر HRT بر غلظت بیومس

بررسی غلظت MLSS در سه راکتور نشان داد که این پارامتر بعد از حدود ۳۵ روز از آغاز بهره برداری به شرایط پایدار رسید. طبق اطلاعات ارائه شده در جدول ۲ میانگین غلظت MLSS در شرایط پایدار در راکتورهای ۱، ۲ و ۳ به ترتیب برابر با  $2694 \text{ mg/L}$ ،  $3966$  و  $5176$  بود که به این ترتیب با کاهش HRT از ۴۸ ساعت در راکتور ۱ تا ۱۶ ساعت در راکتور ۳، میانگین غلظت MLSS به طور معنی داری افزایش یافته است. دلیل افزایش غلظت MLSS با کاهش HRT، افزایش نرخ بارگذاری مواد آلی با افزایش تعداد سیکل تصفیه در روز (جدول ۱) و متعاقباً افزایش نسبت  $F/M$  در راکتورها می باشد. نتایج مشابهی توسط محققان دیگر گزارش شده است [۱۰-۱۲].

جدول ۲- مقادیر متوسط MLSS و F/M در راکتورها با HRTهای متفاوت در شرایط پایدار

نتایج آنالیز ANOVA		راکتور			پارامتر
F	P	SBMBR3 (HRT: 16 h)	SBMBR2 (HRT: 24 h)	SBMBR1 (HRT: 48 h)	
۱۷۳/۴	۰/۰۰۰	$5176 \pm 301$	$3966 \pm 278$	$2694 \pm 354$	غلظت MLSS میانگین ( $\text{mg/L}$ )
۶۶/۶	۰/۰۰۰	$0.47 \pm 0.03$	$0.41 \pm 0.03$	$0.31 \pm 0.04$	F/M میانگین ( $\text{kg COD/kg MLSS. d}$ )

#### ۳.۲. تاثیر HRT بر بازدهی حذف COD و رنگ

طبق نتایج به دست آمده، بازدهی نهایی حذف COD براساس غلظت COD در مایع خروجی از غشاء در هر سه راکتور SBMBR در حدود ۹۲٪ بود. نتایج آنالیز ANOVA به خوبی نشان داد که میزان حذف نهایی COD تحت تاثیر تغییرات HRT در محدوده مورد استفاده نبوده است که یک دلیل مهم آن طبیعت زود تجزیه پذیر COD مورد استفاده در این مطالعه (گلوکز با غلظت  $750 \text{ mg/L}$ ) می باشد [۱۲]. نتایج مذکور، با نتایج ارائه شده توسط Sant'Anna Jr و Viero [۱۳] همخوانی دارد. آنها گزارش کردند که در تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی COD زود تجزیه پذیر، HRT اثری بر میزان بازدهی حذف COD در سیستم MBR نداشته است. در حالیکه در یک فاضلاب صنعتی حاوی ترکیبات پیچیده (فاضلاب پالایشگاه نفت)، حتی تغییرات کوچک در HRT بر میزان حذف COD در سیستم مذکور اثرگذار بوده است [۱۳].

اما بررسی تغییرات زمانی غلظت COD در طول یک سیکل تصفیه کامل (شامل مراحل متوالی بی هوازی و هوازی) حاکی از آن بود که در هر سه راکتور SBMBR، میزان COD مایع مخلوط در کمتر از یک ساعت از آغاز مرحله واکنش بی هوازی به میزان بیش از ۸۴٪ کاهش می یابد. گروه تحقیقاتی Zuriaga-Agusti [۱۴]، که به طور مشابه در سیستم بیوراکتور غشائی خود دارای دو مرحله بی هوازی و هوازی متوالی بودند، رفتار مشابهی را مشاهده نموده و دلیل آن را جذب سطحی سریع ماده آلی زود تجزیه پذیر توسط فلاکهای بیولوژیکی که پس از مرحله هوازی ناگهان تحت شرایط تنش زای بی هوازی قرار گرفته اند، گزارش کردند [۱۴].

در همین زمینه باید به این مساله نیز توجه داشت که به دلیل وجود مرحله هوازی در هر سیکل واکنش، به طور قطع لجن بیولوژیکی حاوی باکتریهای بی هوازی اختیاری بوده و باکتریهای بی هوازی صرف در آن حضور نداشته است. لذا می توان نتیجه گرفت که در مرحله بی هوازی به دلیل

عدم حضور باکتریهای بی هوازی صرف، فرایند متان زایی صورت نگرفته و تجزیه ماده آلی فقط تا مرحله اسید زایی پیش رفته است. به این ترتیب می توان گفت که در مرحله بی هوازی، حذف و تجزیه کامل COD صورت نگرفته است بلکه تنها جذب COD توسط میکروارگانیسمها و تبدیل آن به اسید استیک و سایر محصولات اسیدزایی رخ داده و سپس در مرحله هوازی، محصولات اسیدزایی توسط باکتریهای بی هوازی اختیاری و با استفاده از مکانیزم سوخت و ساز تنفس هوازی به محصولات نهایی آب و دی اکسید کربن تبدیل شده اند [۱۲]. در جدول ۳ مقادیر متوسط بازدهی حذف رنگ و COD در سه راکتور SBMBR تحت HRT های متفاوت در شرایط پایدار ارائه شده است.

جدول ۳- مقادیر متوسط بازدهی حذف رنگ و COD در سه راکتور SBMBR تحت HRT های متفاوت در شرایط پایدار

نتایج آنالیز ANOVA		راکتور			پارامتر
F	P	SBMBR3 (HRT: ۱۶ ساعت)	SBMBR2 (HRT: ۲۴ ساعت)	SBMBR1 (HRT: ۴۸ ساعت)	
۰/۳۶	۰/۷۱	۹۱/۵±۲/۳	۹۱/۶±۲/۹	۹۲/۸±۲/۵	میانگین بازدهی نهایی حذف COD (بر اساس غلظت در مایع خروجی از غشاء) (%)
۲/۶	۰/۱۱	۸۴/۴±۱/۲	۸۶/۸±۳/۳	۸۸/۰±۳/۰	میانگین کاهش COD مایع مخلوط در کمتر از یک ساعت از شروع مرحله بی هوازی (%)
۴۶/۱	۰/۰۰۰	۵۲/۹±۴/۹	۵۹/۹±۵/۳	۷۸/۷±۴/۱	میانگین بازدهی حذف رنگ در انتهای مرحله بی هوازی (%) <sup>*</sup>

\* طبق اندازه گیریهای صورت گرفته، میزان رنگزدایی در طول مرحله هوازی بسیار ناچیز و قابل صرف نظر است.

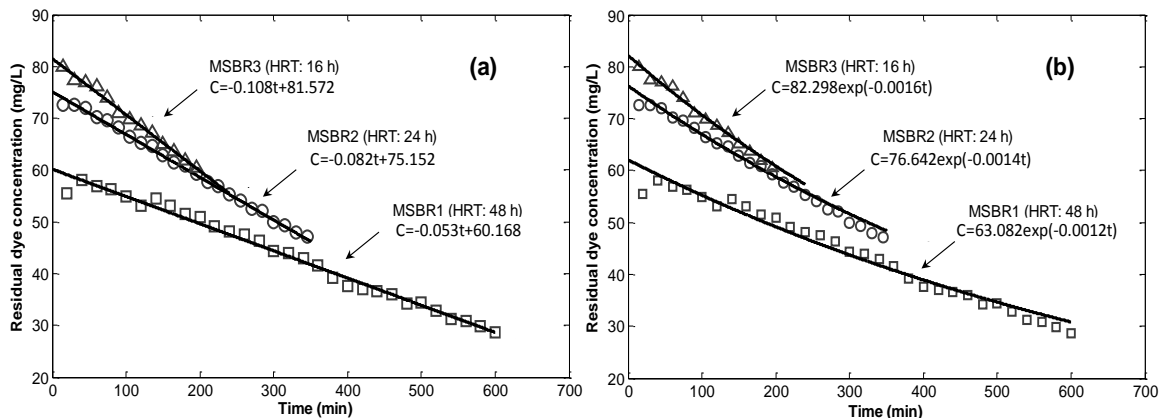
حذف رنگ در راکتورها تقریباً ۲۰ روز پس از ورود رنگزا به راکتورها به شرایط پایدار رسید. بر اساس نتایج به دست آمده تغییرات HRT اثر قابل توجهی بر میزان بازدهی حذف رنگ داشت به نحویکه SBMBR1 با بیشترین زمان ماند هیدرولیکی (معادل بیشترین زمان مرحله بی هوازی: ۱۲ ساعت)، بیشترین درصد رنگزدایی (حدود ۷۹٪) و SBMBR3 با کمترین HRT (معادل کمترین زمان مرحله بی هوازی: ۴ ساعت)، کمترین درصد حذف رنگ (حدود ۵۳٪) را به خود اختصاص دادند. نتایج آنالیز ANOVA نیز معنی دار بودن تفاوت مشاهده شده در درصدهای رنگزدایی سه راکتور را به خوبی تأیید می کند. نتیجه فوق اهمیت بسیار بالای HRT را به عنوان یک پارامتر عملیاتی در تصفیه فاضلاب رنگی نشان می دهد. از سوی دیگر، با توجه به مقادیر غلظت MLSS در سه راکتور می توان فهمید که SBMBR1 با کمترین غلظت MLSS (۲۶۹۴ mg/L) و SBMBR3 با بیشترین غلظت MLSS (۵۱۷۶ mg/L) به ترتیب دارای بیشترین و کمترین بازدهی حذف رنگ بوده اند. این مساله نیز اهمیت زمان ماند هیدرولیکی را تأیید نموده و نشان می دهد که اثر کاهش HRT (معادل با کاهش زمان مرحله بی هوازی) بر بازدهی حذف رنگ، با اثر افزایش غلظت MLSS قابل جبران نبوده است [۱۳].

### ۳.۲. تأثیر HRT بر سینتیک رنگزدایی

برای مطالعه سینتیک حذف رنگ تحت تأثیر HRT، از مدل‌های سینتیکی درجه صفر (رابطه ۲) و درجه یک (رابطه ۳) استفاده گردید. نتایج به دست آمده از برازش نمودن مدلها بر روی پروفیل‌های حذف رنگ در مرحله بی هوازی در شکل ۲ و جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به جدول ۴، مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) به دست آمده برای مدل سینتیکی درجه صفر نسبت به مدل سینتیکی درجه یک، نسبتاً بالاتر بوده و نیز مقادیر پارامتر  $RMSE$  (root mean square error) به دست آمده برای مدل سینتیکی درجه صفر نسبت به مدل سینتیکی درجه یک کمتر می باشند. بنابراین می توان گفت که مدل سینتیکی خطی (درجه صفر) برازش بهتری را با داده های تغییرات غلظت رنگ با زمان در هر سه راکتور داشته است. اگرچه تغییرات غلظت رنگ با زمان با مدل درجه یک نیز برازش خوبی داده است، اما با توجه به مقادیر بسیار ناچیزی که برای نرخ رنگزدایی مرتبه یک ( $K_1$ ) به دست آمده است، می توان سینتیک حذف رنگ در راکتورها را با تقریب خوبی خطی در نظر گرفت [۱۲].

به منظور بررسی کاملتر نتایج سینتیک حذف رنگ تحت تأثیر HRT، مقادیر نرخ رنگزدایی خطی ( $K_0$ )، نرخ رنگزدایی ویژه (یا نرخ رنگزدایی نرمال شده: میزان رنگ حذف شده به ازای واحد جرم بیومس در مدت زمان مشخص،  $normalized K_0 = K_0 / MLSS$ ) و غلظت MLSS مربوط به زمان انجام آزمایش سینتیک رنگزدایی در شکل ۳ ارائه شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، با کاهش HRT از ۴۸ به ۱۶ ساعت، نرخ رنگزدایی خطی ( $K_0$ ) از ۰/۰۵۳ mg dye/L.min به ۰/۱۰۸ mg dye/L.min افزایش یافته است. بررسی بیشتر مشخص می کند که دلیل اصلی

افزایش نرخ رنگزدایی خطی با کاهش HRT، افزایش غلظت MLSS با کاهش HRT بوده است چراکه با محاسبه نرخ رنگزدایی ویژه، مقادیر بسیار مشابهی برای این پارامتر در هر سه راکتور SBMBR به دست آمده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۳، نرخ رنگزدایی ویژه در سه راکتور با HRTهای ۴۸، ۲۴ و ۱۶ ساعت به ترتیب برابر با  $0.053 \pm 0.00168$ ،  $0.082 \pm 0.00152$  و  $0.108 \pm 0.001572$  mg dye/g MLSS.min بوده است [۱۲].



شکل ۲- تغییرات غلظت رنگ با زمان در مرحله واکنش بی هوازی و مدل‌های خطی و نمایی برازش شده بر داده‌ها  
(a) مدل درجه صفر و (b) مدل درجه یک

به منظور کسب اطمینان از عدم تاثیر گذاری HRT بر نرخ رنگزدایی ویژه راکتورها و با فرض آنکه سینتیک رنگزدایی بی هوازی راکتورها پس از رسیدن به شرایط پایدار خطی بوده است، میانگین نرخ رنگزدایی ویژه مرحله واکنش بی هوازی برای طول مدت شرایط پایدار بهره برداری محاسبه گردید. طبق محاسبات به عمل آمده، میانگین نرخ رنگزدایی ویژه مرحله واکنش بی هوازی در طول شرایط پایدار، برای راکتورهای SBMBR1، SBMBR2 و SBMBR3 به ترتیب برابر با  $0.039 \pm 0.003$ ،  $0.042 \pm 0.005$  و  $0.041 \pm 0.005$  mg dye/g MLSS.min (F=0.78 و P=0.478) می‌باشد. به دست آمد که مویده نتایج فوق الذکر بوده و نشان می‌دهد که نرخ رنگزدایی ویژه مرحله واکنش بی هوازی در سه راکتور با HRTهای ۴۸، ۲۴ و ۱۶ ساعت بسیار مشابه بوده است و تفاوت قابل توجهی نداشته است. به عبارت دیگر کاهش زمان ماند هیدرولیکی از ۴۸ به ۱۶ ساعت و متعاقباً افزایش OLR از  $810 \text{ mg COD/d}$  به  $2430 \text{ mg COD/d}$ ، تاثیری بر نرخ فعالیت آنزیمی میکروارگانیسمها برای انتقال معادلهای کاهنده به ملکولهای رنگزا ایجاد نکرده و تنها از طریق افزایش جمعیت میکروبی موجب افزایش نرخ رنگزدایی شده است. به طور کلی، با بررسی نتایج بازدهی و سینتیک رنگزدایی تحت تاثیر HRT می‌توان گفت که اگرچه با کاهش HRT و متعاقباً افزایش MLSS، نرخ رنگزدایی افزایش یافته است اما این افزایش به اندازه ای نبوده است که بتواند کاهش زمان ماند هیدرولیکی را جبران نموده و موجب دستیابی به درصد حذف رنگ بیشتر در HRTهای ۱۶ و ۲۴ ساعت نسبت به HRT ۴۸ ساعت شود [۱۲].

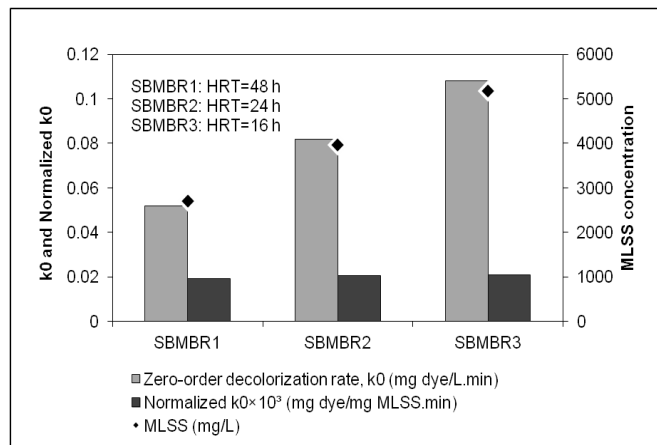
جدول ۴- ثوابت سینتیکی و ضرایب همبستگی به دست آمده برای رنگزدایی بی هوازی رنگزا تحت HRTهای مختلف

مرتبه واکنش نسبت به غلظت رنگزا (Kinetic order)							
واکنش مرتبه یک				واکنش مرتبه صفر			
RMSE	R <sup>2</sup>	C <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>1</sub> (1/min)	RMSE	R <sup>2</sup>	C <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>0</sub> (mg/L.min)
۱/۵۸۶	۰/۹۷۴	۶۳/۰۸	$12 \times 10^{-4}$	۱/۰۳۹	۰/۹۸۹	۶۰/۱۷	۰/۰۵۳
۰/۸۰۶	۰/۹۹۲	۷۶/۶۴	$14 \times 10^{-4}$	۰/۴۷۰	۰/۹۹۷	۷۵/۱۵	۰/۰۸۲
۰/۶۳۹	۰/۹۹۲	۸۲/۲۹	$16 \times 10^{-4}$	۰/۵۵۴	۰/۹۹۴	۸۱/۵۷	۰/۱۰۸

نکته قابل توجه دیگر، تفاوت مشاهده شده در سرعت جذب سطحی COD بر فلاکهای بیولوژیکی و سرعت رنگزدایی می‌باشد. طبق توضیحات ارائه شده در بخش ۲، ۳، COD ورودی به سیستم در هر سه راکتور به سرعت و در کمتر از یک ساعت اول مرحله بی هوازی جذب فلاکهای لیجن می‌گردید. اما طبق داده‌های مربوط به سینتیک حذف رنگ، با شروع مرحله بی هوازی، حذف رنگ آغاز شده و تا پایان این مرحله ادامه داشته است. این



موضوع نشان می دهد که فرایند تولید معادلهای کاهنده مورد نیاز جهت احیای پیوند آزوی ملکولهای رنگزا و همچنین فعالیت آنزیمی جهت انتقال آنها به ملکولهای رنگزا به کندی انجام شده و در طول کل زمان مرحله بی هوازی ادامه داشته است [۱۲].



شکل ۳- نرخ رنگزدایی خطی ( $K_0$ )، نرخ رنگزدایی ویژه ( $\text{Normalized } K_0$ ) و غلظت MLSS در آزمایش سینتیک رنگزدایی

طبق گزارش ارائه شده توسط van der Zee و همکاران [۱،۱۵]، در رنگزدایی توسط لجن بی هوازی با جمعیت مختلط باکتریایی، انتقال واحدهای کاهنده به رنگزای آزو مرحله محدود کننده واکنش می باشد. همچنین van der Zee و همکاران توضیح داده اند که افزایش میزان رنگزدایی بی هوازی رنگزاهای آزو با افزایش زمان ماند هیدرولیکی و افزایش غلظت MLSS، همگی نشان دهنده آن است که فاکتور تعیین کننده زمان در این واکنش، انتقال اکی والانهای کاهنده به ملکول رنگزا می باشد [۱،۱۵]. به طور کلی مقایسه بین نتایج بازدهی حذف رنگ در سه راکتور نشان می دهد که فرایند آنزیمی احیای رنگزای AR18 به شدت زمان بر بوده و حتی در طولانی ترین زمان مرحله بی هوازی مورد استفاده (۱۲ ساعت تحت HRT ۴۸ ساعت در SBMBR1)، رنگزدایی کامل صورت نگرفته است. بنابراین زمان ماند هیدرولیکی طولانی تری برای دستیابی به رنگزدایی کامل رنگزای AR18 در شرایط موجود در آزمایش، مورد نیاز می باشد [۱۲].

#### ۴. نتیجه گیری

در مطالعه حاضر عملکرد سیستم تصفیه SBMBR در رنگزدایی و حذف COD از فاضلاب حاوی رنگزای آزو AR18 تحت تاثیر HRT بررسی گردیده است. برای این منظور سه دستگاه SBMBR در مقیاس آزمایشگاهی تحت HRT های ۴۸، ۲۴ و ۱۶ ساعت به مدت حدود ۹۰ روز مورد بهره برداری قرار گرفتند. طبق نتایج به دست آمده با کاهش HRT از ۴۸ به ۱۶ ساعت، غلظت MLSS از ۲۶۹۴ mg/L به ۵۱۷۶ mg/L افزایش یافت. افزایش MLSS با کاهش HRT موجب افزایش نرخ رنگزدایی خطی از ۰/۰۵۳ mg dye/L.min به ۰/۱۰۸ mg dye/L.min گردید. با این وجود بازدهی رنگزدایی با کاهش HRT در محدوده مذکور، از ۷۸/۷٪ به ۵۲/۹٪ کاهش یافت. به بیان دیگر، میزان افزایش نرخ رنگزدایی با کاهش HRT و افزایش MLSS در سیستم SBMBR، به اندازه ای نبود که بتواند مدت زمان کمتر در HRT های ۱۶ و ۲۴ ساعت را جبران نموده و موجب دستیابی به بازدهی رنگزدایی بالاتر نسبت به زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت شود. نرخ رنگزدایی ویژه (mg dye/mg MLSS.min) تفاوت قابل توجهی در سه HRT نشان نداد. به عبارت دیگر، کاهش HRT از ۴۸ به ۱۶ ساعت و متعاقباً افزایش نرخ بارگذاری مواد آلی (OLR) از ۸۱۰ mg COD/d به ۲۴۳۰ mg COD/d تاثیری بر نرخ فعالیت آنزیمی میکروارگانیسمها برای انتقال معادلهای کاهنده به ملکولهای رنگزا ایجاد نکرد و تنها از طریق افزایش جمعیت میکروبی موجب افزایش نرخ رنگزدایی گردید. کاهش HRT تاثیر معناداری بر بازدهی حذف COD نداشت.

#### ۵. قدردانی

بدینوسیله از دانشگاه صنعتی امیرکبیر (دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست) و صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) به جهت حمایت های مالی و در اختیار قرار دادن مواد و تجهیزات آزمایشگاهی تشکر و قدردانی به عمل می آید.



## ۶. مراجع

1. Van der Zee, F.P., Villaverde, S., (2005). Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies. *Water Research*, 39, pp. 1425-1440.
2. Stolz, A., (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*. 56, pp. 69-80.
3. Isik, M., Sponza, D.T., (2004). Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system. *Journal of Hazardous Materials*, 114, pp. 29-39.
4. Lotito, A.M., Di Iaconi, C., Fratino, U., Mancini, A., Bergna, G., (2001). Sequencing batch biofilter granular reactor for textile wastewater treatment. *New Biotechnology (Formerly known as Biomolecular Engineering)*, 29 (1), pp. 9-16.
5. McAdam, E., Judd, S.J., Gildemeister, R., Drews, A., Kraume, M., (2005). Critical analysis of submerged membrane sequencing batch reactor operating conditions. *Water Research*, 39, pp. 4001-4019.
6. Yang, S., Yang, F., Fu, Z., Lei, R., (2009). Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal. *Bioresource Technology*, 100, pp. 2369-2374.
7. Zhao, W.T., Huang, X., Lee, D.J., Wang, X.H., Shen, Y.X., (2009). Use of submerged anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor to treat highly toxic coke wastewater with complete sludge retention. *Journal of Membrane Science*, 330, pp. 57-64.
8. APHA, AWWA, WPCF, (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th Edition, American Public Health Association, Washington, DC, USA.
9. Yu, J.; Wang, X.; Yue, P. (2001). Optimal decolorization and kinetic modeling of synthetic dyes by *Pseudomonas* strains. *Water Research*, 35(15), pp. 3579-3586.
10. Huang, Z., Ong, S.L., Ng, H.Y., (2011). Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: Effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling. *Water Research*, 45, pp. 705-713.
11. Pajoum Shariati, S.R., Bonakdarpour, B., Zare, N., Zokaee Ashtiani, F., (2011). The effect of hydraulic retention time on the performance and fouling characteristics of membrane sequencing batch reactors used for the treatment of synthetic petroleum refinery wastewater. *Bioresource Technology*, 102, pp. 7692-7699.
12. Hasani Zonoozi, M., Alavi Moghaddam, M.R., Maknoon, R., (under press). Treatment of azo dye-containing wastewater in integrated anaerobic/aerobic MSBR at different HRTs. *Environmental Engineering and Management Journal*.
13. Viero, A.F., Sant'Anna Jr, G.L., (2008). Is hydraulic retention time an essential parameter for MBR performance?. *Journal of Hazardous Materials*, 150, pp. 185-186.
14. Zuriaga-Agusti, E., Iborra-Clar, M.I., Mendoza-Roca, J.A., Tancredi, M., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, A., (2010). Sequencing batch reactor technology coupled with nanofiltration for textile wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal*, 161, pp. 122-128.
15. van der Zee, F.P., Lettinga, G., Field, J.A., (2001). Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere*, 44, pp. 1169-1176.