بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک

گروه مهندسی معدن گرایش اکتشاف

عنوان پایان نامه ارشد

بررسی حذف فنل از پساب پالایشگاه با استفاده از دو روش اکسیداسیون پیشرفته و تصفیه بیولوژیکی

هانیه جلایری

استاد راهنما:

دکتر فرامرز دولتی

دکتر رضا مرندی

پایاننامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تابستان ۸۹

تقدیم به

پدر و مادرم به پاس سالها مهربانی

و تقدیم به

همسرم، همسفرم در تمامی ثانیه های زندگیم

با تشکر و قدردانی از جناب آقای دکتر دولتی که دلسوزی ها و راهنمایی های بی دریغ ایشان باعث انجام این تحقیق شد.

همچنین از جناب آقای دکتر مرندی که در انجام این پایانامه مرا خالصانه یاری نمودند تشکر مینمایم.

تشکر میکنم از سرکار خانم مظهر که در انجام کارهای آزمایشگاهی مرا یاری نمودند.

در پایان از تمامی اساتید محترم و همچنین داوران گرامی که زحمت قضاوت این پایان نامه را تقبل نمودند کمال تشکر را دارم.

چکیده

ترکیبات فنلی بسیار سمی هستند و برای انسان سرطان زا شناخته شده اند، این آلاینده ها در فاضلاب خروجی بسیاری از صنایع از جمله پالایشگاه نفت، کارخانه تولید مواد شیمیایی، کارخانه مواد منفجره و کوره زغال کک دیده میشوند؛ آنها همچنین در تهیه گندزداها، رنگها، صمغهای مصنوعی(رزین)، آفت کشها و روغن مورد استفاده قرار میگیرند.

امروزه از روش های اکسیداسیون پیشرفته نظیر ازن زنی که یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته میباشد و همچنین روش های تصفیه بیولوژیکی مانند استفاده از لجن فعال و باکتری های مختلف به منظور حذف ترکیبات آلی به دلیل کم هزینه بودن آن ها مورد استفاده قرار گرفته اند.

در این تحقیق با استفاده از ازن زنی و تصفیه بیولوژیکی کآرایی این دو روش در حذف فنل به عنوان یکی از ترکیبات آروماتیک سمی که هم اکنون مشکل تصفیه پساب بسیاری از صنایع میباشد، مورد مطالعه قرار گرفت. بدین ترتیب با بررسی عملکرد سیستم ازن زنی در غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و۴۰۰ ppm که به ترتیب در طی زمان های ۱۵، ۳۵، ۵۵، ۷۵ دقیقه کارآیی آن به حداکثر ۹۹٪ حذف فنل رسید. همچنین شرایط بهینه pH درحدود ۱۱ بوده است و عامل اکسنده دیگری مانند پراکسید هیدروژن تاثیر چندانی در افزایش سرعت واکنش و تغییر در حذف غلظت آلاینده نداشت. سیستم متعارف لجن فعال (که یکی از متداول ترین روش های تصفیه بیولوژیکی جهت تصفیه پساب های صنعتی است) مورد بررسی قرارگرفت به طوریکه پارامترهای موثر در حذف فنل بهینه سازی شد. pH بهینه، pH ۷ و میزان تلقیح ۵ میلی لیتر از لجن فعال بهترین درصد حذف را در زمان کمتری نشان داد. همچنین در غلظت های ۱۰۰ ، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ ppm که مورد آزمایش فرار گرفت، به ترتیب در زمان های ۱۸، ۲۱، ۲۴/۲۵ و ۲۸ ساعت، ماکزیمم مقدار حذف فنل به دست آمد.

کلید واژه: فنل،اکسیداسیون پیشرفته، ازناسیون، لجن فعال، باکتری، سودوموناس

مقاله استخراج شده:

هانیه جلایری، رضا مرندی، فرامرز دولتی ارده جانی (۱۳۸۹) "حذف فنل از پساب های صنعتی به روش ازن زنی" چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران

فهرســت مطالــب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه

۱ـ۱مقدمه ۲

۱ـ۲ـ مروری بر مطالعات انجام شده ۳

۱ـ۳ـ اهداف تحقیق ۴

۱ـ۴ـ ضرورت تحقیق ۵

۱ـ۵ـ ساختار پایان‌نامه ۵

فصل دوم: کلیات

۲ـ۱ـ پساب و انواع آن ۸

۲ـ۱ـ۱ـ آلودگی ناشی از پساب‌های صنعتی ۱۰

۲ـ۱ـ۲ـ آلودگی ناشی از پساب‌های کشاورزی ۱۱

۲ـ۱ـ۳ـ آلودگی ناشی از سایر آلوده کننده‌ها ۱۱

۲ـ۲ـ آلاینده‌های آلی ۱۲

۲ـ۲ـ۱ـ منشا مواد آلی و نحوه ورود آنها به منابع آب ۱۲

۲ـ۲ـ۲ـ تقسیم‌بندی مواد آلی در آب و مشکلات عمده آنها ۱۳

۲ـ۳ـ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فنل ۱۴

۲ـ۳ـ۱ـ منابع تولید فنل در فاضلاب‌های صنعتی ۱۵

۲ـ۳ـ۲ـ استاندارد بهداشتی و تماس مجاز ۱۷

۲ـ۳ـ۳ـ اثرات فنل بر سلامت انسان ۱۸

۲ـ۴ـ فرآیندهای تصفیه ترکیبات فنلی ۱۹

۲ـ۴ـ۱ـ فرآیندهای تصفیه فیزیکی ۲۰

۲ـ۴ـ۱ـ۱ـ جذب سطحی بر روی کربن فعال ۲۰
۲ـ۴ـ۱ـ۲ـ استخراج با حلال ۲۳
۲ـ۴ـ۱ـ۳ـ جداسازی با تزریق بخار به پساب ۲۴
۲ـ۴ـ۱ـ۴ـ روش انجماد ـ تبلور ۲۵
۲ـ۴ـ۱ـ۵ـ تصفیه غشایی ۲۵
۲ـ۴ـ۲ـ فرآیندهای تصفیه فیزیکی شیمیایی ۲۶
۲ـ۴ـ۲ـ۱ـ اکسیداسیون شیمیایی ۲۶
۲ـ۴ـ۲ـ۱ـ۱ـ اکسیدکننده‌های مختلف ۲۶
۲ـ۴ـ۲ـ۲ـ اکسیداسیون مرطوب ۲۸
۲ـ۴ـ۲ـ۳ـ حذف فنل توسط اکسیداسیون ازنی ۲۸
۲ـ۴ـ۲ـ۴ـ تبادل یونی ۲۹
۲ـ۴ـ۲ـ۵ـ پرتوافکنی اشعه گاما ۲۹
۲ـ۴ـ۳ـ روش‌های بیولوژیکی ۳۰
۲ـ۴ـ۳ـ۱ـ سیستم‌های هوازی ۳۲
۲ـ۴ـ۳ـ۱ـ۱ـ لجن فعال ۳۳
۲ـ۴ـ۳ـ۱ـ۲ـ راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک ۳۳
۲ـ۴ـ۳ـ۱ـ۳ـ راکتور بیولوژیکی دیسک‌های چرخان ۳۵
۲ـ۴ـ۳ـ۱ـ۴ـ بیوراکتورهای دوفازی (TPPB) ۳۶
۲ـ۴ـ۳ـ۱ـ۵ـ راکتور ناپیوسته ترتیبی ۳۶
۲ـ۴ـ۳ـ۲ـ سیستم‌های بی‌هوازی ۳۸
۲ـ۴ـ۳ـ۲ـ۱ـ لاگون ۳۸
۲ـ۴ـ۳ـ۲ـ۲ـ راکتور بی‌هوازی با لجن دانه‌ای و جریان رو بالا ۳۹

فصل سوم: تئوری

۳ـ۱ـ شیمی ازن ۴۲

۳ـ۲ـ تولید ازن ۴۴

۳ـ۳ـ مکانیزم واکنش ازن ۴۵

۳ـ۴ـ باکتری‌ها ۴۷

۳ـ۵ـ شکل باکتری‌ها ۴۷

۳ـ۵ـ۱ـ ساختمان باکتری‌ها ۴۸

۳ـ۶ـ باکتری سودوموناس ۴۹

۳ـ۷ـ محیط کشت ۵۰

۳ـ۸ـ روش‌های کشت میکروارگانیسم‌ها ۵۲

۳ـ۸ـ۱ـ کشت خطی ۵۲

۳ـ۸ـ۲ـ روش جداسازی و تهیه رقت ۵۴

۳ـ۸ـ۳ـ کشت گسترده ۵۴

۳ـ۹ـ لجن فعال ۵۴

۳ـ۹ـ۱ـ فرایند تشکیل لجن فعال ۵۴

۳ـ۹ـ۱ـ۱ـ مرحله انتقال ۵۴

۳ـ۹ـ۱ـ۲ـ مرحل تبدیل ۵۵

۳ـ۹ـ۱ـ۳ـ مرحله تجمع ۵۶

۳ـ۹ـ۲ـ میکروبیولوژی سیستم لجن فعال ۵۸

۳ـ۹ـ۲ـ۱ـ باکتری‌ها ۵۸

۳ـ۹ـ۲ـ۲ـ قارچ‌ها ۵۹

۳ـ۹ـ۲ـ۳ـ پروتوزها ۶۰

۳ـ۹ـ۲ـ۴ـ روتیفرها ۶۱
۳ـ۱۰ـ تثبیت میکروارگانیسم در بستر(کلسیم آلژینات) ۶۱
۳ـ۱۱ـ چگونگی رشد بیوفیلم و عوامل موثر بر آن ۶۲

فصل چهارم: مواد و روش ها

۴-۱- عملیات شیمیایی ۶۶
۴-۱-۱- تهیه پساب مصنوعی ۶۶
۴-۱-۲- عملیات ازن زنی ۶۶
۴-۱-۲-۱- طراحی ستون ازن زنی ۶۶
۴-۱-۲-۳- تنظیم pH پساب مصنوعی ۶۷
۴-۱-۲-۴- تاثیر مقدار پراکسید هیدروژن ۶۷
۴-۲- عملیات میکروبیولوژی ۶۸
۴-۲-۱- ساخت محیط کشت جامد در داخل پلیت ۶۸
۴-۲-۲- ساخت محیط کشت مایع در داخل ارلن ۶۹
۴-۲-۳- تهیه محیط کشت MS ۶۹
۴-۲-۴- کشت سودوموناس در پلیت ۶۹
۴-۲-۵- مطالعات میکروسکوپی ۷۰
۴-۲-۵-۱- تهیه لام و بررسی میکرو ارگانیسم در زیر میکروسکوپ ۷۰
۴-۲-۵-۲- رنگ آمیزی گرم ۷۰
۴-۲-۶- تهیه محلول استوک فنل در شرایط استریل ۷۱
۴-۲-۷- تهیه کدورت نیم مکفارلند از باکتری سودو موناس ۷۲
۴-۲-۸- تلقیح رقت های مختلف فنل در پلیت و بررسی میزان بازداری باکتری ۷۲
۴-۲-۹- انجام عملیات حذف فنل در سیستم ناپیوسته ۷۳

۴-۲-۹- ۱- انجام عملیات حذف فنل در سیستم فلاسک غوطه ور توسط باکتری سودوموناس..... ۷۳
۴-۲-۹- ۲- انجام عملیات حذف فنل در سیستم فلاسک غوطه ور توسط لجن فعال ۷۵
۴-۳- تلفیق دو روش ازن زنی و لجن فعال ۷۶
۴-۳- نمونه برداری از لجن فعال ۷۶
۴-۴- نمونه برداری از ارلن ها به منظور اندازه گیری غلظت فنل ۷۶
۴ـ۵ـ روش تهیه آلژینات ۷۷
۴-۶- آنالیز نمونه ها ۷۸
۴-۶-۱- اندازه گیری غلظت فنل ۷۸
۴-۶-۱-۱- روش کار ۷۸
۴-۶-۲- اندازه گیری غلظت میکروارگانیسم ۷۹

فصل پنجم: نتایج و بحث

۵ـ۱ـمقدمه ۸۱
۵-۲- فرایند ازن زنی ۸۱
۵ـ۱ـ۱ـ بررسی تاثیر غلظت اولیه فنل ۸۱
۵ـ۱ـ۲ـ بررسی تاثیر pH..... ۸۲
۵ـ۱ـ۳ـ تاثیر پراکسید هیدروژن..... ۸۴
۵ـ۲ـ فرآیندهای بیولوژیکی ۸۶
۵ـ۲ـ۱ـ بررسی میزان بازداری باکتری سودوموناس..... ۸۶
۵ـ۲ـ۲ـ عملیات بررسی حذف فنل درسیستم ناپیوسته توسط باکتری سودوموناس ۸۸
۵ـ۲ـ۲ـ۱ـ بررسی میزان تلقیح ۸۸
۵ـ۲ـ۲ـ۲ـ بررسی غلظت اولیه فنل ۸۹
۵ـ۲ـ۲ـ۳ـ بررسی اثر pH..... ۹۰

۵ـ۲ـ۳ـ انجام عملیات حذف فنل در سیستم فلاسک غوطه‌ور توسط لجن فعال ۹۱
۵ـ۲ـ۳ـ۱ـ بررسی میزان تلقیح بهینه لجن فعال ۹۱
۵ـ۲ـ۳ـ۲ـ اثر غلظت اولیه فنل ۹۳
۵ـ۲ـ۳ـ۳ـ تاثیر pH ۹۴
۵ـ۳ـ تلفیق دو روش ازن زنی و لجن فعال ۹۵
۵ـ۴ـ بررسی تثبیت بیوفیلم بر روی آلژینات ۹۷

فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۶ـ۱ـ نتایج ۱۰۰
۶ـ۱ـ۱ـ در بررسی حذف فنل در فرآیند شیمیایی ازن زنی نتایج زیر حاصل شد ۱۰۰
۶ـ۱ـ۲ـ در بررسی حذف بیولوژیکی فنل در پساب مصنوعی نتایج زیر حاصل شد ۱۰۰
۶ـ۱ـ۲ـ۱ـ عملیات حذف در سیستم ناپیوسته توسط باکتری سودوموناس ۱۰۰
۶ـ۱ـ۲ـ۲ـ عملیات حذف در سیستم ناپیوسته توسط لجن فعال ۱۰۱
۶ـ۱ـ۳ـ بررسی آلژینات به منظور تثبیت میکروارگانیسم‌ها بر روی آن ۱۰۱
۶ـ۲ـ پیشنهادات ۱۰۱
منابع ۱۰۳

فهرست اشکال

شکل ۲ـ۱ـ فرآیند استخراج با حلال ۲۴

شکل ۲ـ۲ـ راکتور با سیستم پرتوافکنی گاما ۳۰

شکل ۲ـ۳ـ متابولیک و هوازی تجزیه فنل ۳۲

شکل ۲ـ۴ـ شمای کلی راکتور MBBR ۳۴

شکل ۲ـ۵ـ شمای کلی راکتور RBC ۳۵

شکل ۲ـ۶ـ بیوراکتورهای دوفازی ۳۶

شکل ۲ـ۷ـ شمای کلی راکتور SBR ۳۷

شکل ۲ـ۸ـ اجزای اصلی راکتور UASB ۴۰

شکل ۳ـ۱ـ واکنش‌های اکسیداسیون ترکیبات (سوبسترا) در طول ازوناسیون آب ۴۳

شکل ۳ـ۲ـ اشکال مختلف باکتری‌ها ۴۷

شکل ۳ـ۳ـ ساختمان و اجزای تشکیل‌دهنده باکتری ۴۸

شکل ۳ـ۴ـ سودوموناس آئروژینوزا ۵۰

شکل ۳ـ۵ـ کشت خطی باکتری‌ها ۵۳

شکل ۳ـ۶ـ جداسازی و تهیه رقت ۵۳

شکل ۳ـ۷ـ فرآیند انتقال در لجن فعال ۵۵

شکل ۳ـ۸ـ فرآیند تجمع در لجن فعال ۵۶

شکل ۳ـ۹ـ Floc در زیر میکروسکوپ ۵۷

شکل ۳ـ۱۰ـ انواع پروتوزوها ۶۰

شکل ۳ـ۱۱ـ انواع روتیفرها ۶۱

شکل ۴ـ۱ـ ستون ازن زنی ۶۷

شکل ۴ـ۲ـ دستگاه اتوکلاو ۶۸

شکل ۴ـ۳ـ تصویر میکروسکوپی باکتری سودوموناس ۷۱
شکل ۴ـ۴ـ فور ۶۴
شکل ۴ـ۵ـ شیکر انکوباتور ۶۳
شکل ۴ـ۶ـ حوضچه برگشتی لجن فعال تصفیه خانه قیطریه ۷۶
شکل ۴ـ۷ـ دستگاه اپندرف ۷۷
شکل ۴ـ۸ـ دستگاه ورتکس ۷۸
شکل ۵ـ۱ـ تاثیر غلظت اولیه فنل روی درصد حذف آن برحسب زمان برای ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول فنل ۸۲
شکل ۵ـ۲ـ تاثیر pH روی درصد حذف آن برحسب زمان برای ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول فنل ۸۳
شکل ۵ـ۳ـ تاثیر pH روی درصد حذف فنل در ۱۰ دقیقه ابتدایی آزمایش ۸۴
شکل ۵ـ۴ـ درصد حذف فنل در مقادیر مختلف H_2O_2 ..... ۸۵
شکل ۵ـ۵ـ درصد حذف فنل در ۱۰دقیقه ابتدایی بر حسب مقادیر متفاوت پراکسید هیدروژن ۸۶
شکل ۵ـ۶ـ چاهک‌های حاوی ۵۰ ، ۶۰ و ۷۰ ppm فنل ۸۷
شکل ۵ـ۷ـ چاهک‌های حاوی ۲۰۰ ، ۲۴۰ و ۲۵۰ ppm فنل ۸۷
شکل ۵-۸: میزان رشد باکتری در ۶۰۰ ppm فنل برحسب زمان در ۳ تلقیح متفاوت ۸۸
شکل ۵-۹: میزان رشد باکتری در ۸۰۰ ppm فنل برحسب زمان در ۳ تلقیح متفاوت ۸۹
شکل ۵-۱۰: تاثیر غلطت اولیه فنل بر در صد حذف آن ۹۰
شکل ۵-۱۱: درصد حذف فنل در pH های مختلف ۹۱
شکل ۵-۱۲: مقدار حذف ۱۰۰ ppm فنل در تلقیح های مختلف لجن فعال ۹۲
شکل ۵-۱۳: مقدار حذف ۴۰۰ ppm فنل در تلقیح های مختلف لجن فعال ۹۲
شکل ۵-۱۴: مقدار حذف ۸۰۰ ppm فنل در تلقیح های مختلف لجن فعال ۹۳
شکل ۵-۱۵: درصد حذف فنل در غلظت‌های مختلف فنل ۹۴

شکل ۵-۱۶: درصد حذف فنل در pH های مختلف ۹۵
شکل ۵-۱۷: حذف ۸۰۰ ppm فنل نسبت به زمان در مرحله ازن زنی ۹۶
شکل ۵ـ۱۸ـ حذف مابقی فنل نسبت به زمان در تصفیه بیولوژیکی توسط لجن فعال ۹۷
شکل ۵-۱۹: تغییرات وزن ارلن ها بر حسب زمان ۹۸

فهرست جداول

جدول ۲-۱-روشهای کلی حذف مواد زاید ۹

جدول ۲ـ۲ـ خصوصیات فیزیکی فنل ۱۵

جدول ۲ـ۳ـ ترکیبات فنلی موجود در برخی از صنایع ۱۶

جدول ۲ـ۴ـ غلظت ترکیبات فنلیک موجود در فاضلاب برخی صنایع ۱۷

جدول ۳ـ۱ـ سیستم‌های معمول تولید ازن ۴۳

فصل اول :

مقدمه

۱ ۱ -مقدمه

بسیاری از فرآیندهای صنعتی محصولات جانبی تولید میکنند که باعث ورود مقادیر زیادی از ترکیبات به خاک، هوا و آب های سطحی می شوند. عمده این ترکیبات، آلاینده های آلی هستند که بیشتر آنها توسط روش های تصفیه بیولوژیکی حذف می گردند.

در این ارتباط با توجه به توسعه وگسترش روز افزون صنایع شیمیایی به ویژه بر پایه مواد نفتی، نیاز به فرآورده های نفتی بیشتر شده است. بنابراین پالایش نفت خام و تولید فرآورده های مربوطه نیاز به فضای وسیع و مناسب تولید، دخالت گسترده آب در فرآیند تولید و نهایتاً آلودگی شدید آب و تولید انواع پساب های حاوی ترکیباتی چون هیدروکربن های آروماتیک، چربی و روغن، سولفید هیدروژن و... را منجر شده است. بنابراین بررسی دقیق و ارائه راه های مناسب جمع آوری، تصفیه و دفع پساب های فوق از اهمیت خاصی برخوردار است.

هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAH_s)، مدت مدیدی است که در فهرست آلاینده های مقدم آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (US EPA) قرار دارند. این ترکیبات خواص سمی، جهش - زایی و یا سرطانزایی از خود نشان می دهند. تماس انسان با PAH هایی که وزن مولکولی کم و انحلال پذیری آبی بیشتری دارند می تواند از طریق آب آلوده اتفاق بیافتد [۱]. در بین ترکیبات شیمیایی موجود در پساب های صنعتی، فنل از جمله آروماتیک های تک حلقه ای مهم است. این ماده و مشتقات آن یکی از ترکیبات فراگیر است که علاوه بر روش های مصنوعی از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب شده و همچنین به دلیل پایداری در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی، مورد توجه است [۲]. اجزاء فنل و مشتقاتش در پسابهای صنعتی زیادی از جمله پالایشگاه نفت، کارخانه تولید مواد شیمیایی، کارخانه مواد منفجره و کوره زغال کک دیده میشوند؛ همچنین در تهیه گندزداها، رنگها، صمغهای مصنوعی(رزین)، آفت کشها و روغن مورد استفاده قرار میگیرند [۳-۶].

۱-۲- مروری برمطالعات انجام شده

وو و همکارانش در سال ۲۰۰۰ محلول آبی فنل را برای اولین بار در pH بیشتر از ۱۲ تحت ازن زنی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH نرخ تولید رادیکال ها افزایش می یابد و حذف فنل سریع تر رخ می دهد[۷].

پوزنیاک و همکارانش در سال ۲۰۰۵ کاربرد شبکه های عصبی را برای ازناسیون فنل در آب مورد بررسی قرار دادند[۸].

در سال ۲۰۰۹ موسوی و همکارانش تحقیقاتی در زمینه ازناسیون و همچنین ترکیب ازناسیون در فرآیندهای بیولوژیکی به منظور حذف فنل از پساب های حاوی نمک انجام دادند[۹].

کاتن و همکارانش در سال ۲۰۰۲ حذف محلول فنلی را به وسیله ازناسیون با استفاده از نمک مس و آهن به همراه لامپ UV انجام دادند[۱۰].

در سال ۲۰۰۱ اسپلوگاز و همکارانش مقایسه ای را بین روش های مختلف اکسیداسیون پیشرفته O_3، O_3/H_2O_2 ، UV، UV/ O_3، H_2O_2/UV، O_3/H_2O_2/UV و H_2O_2/Fe^+ به منظور حذف فنل انجام دادند[۱۱]. هونگ هانگ و همکارانش تخریب فنل را به وسیله اشعه مایکروویو در فرآیند H_2O_2/UV بررسی کردند [۱۲]. ویلهومن[۱] و همکارانش نیز با استفاده از اشعه UV و پراکسید هیدروژن حذف فنل را از فاز آبی بررسی کردند [۱۳].

رویگ[۲] و همکارانش مطالعاتی را روی حذف فنل به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر انجام دادند [۱۴].

لی و همکارانش فرآیند BAC- UV/ O_3 را به منظور حذف آلاینده های آلی انجام دادند[۱۵].

کومار[۳] و همکارانش سینتیک حذف فنل را با استفاده از سودوموناس پوتیدا MTCC۱۱۹۴ مورد بررسی قرار دادند[۱۶].

---

[۱] Vilhumen
[۲] Roig
[۳] kumar

تسای[1] و همکاران، حذف مخلوط فنل و سیلیکات سدیم را به وسیله سودوموناس پوتیدا CCRC۱۴۳۶۵ مورد مطالعه قرار دادند [۱۷]. همچنین در این زمینه نوردن[2] و همکارانش مطالعاتی را روی حذف فنل به وسیله سودوموناس پوتیدا تثبیت شده روی قطعاتی از پومیس(سنگ پا) انجام دادند[۱۸].

آنادورای[3] و همکاران حذف بیولوژیکی فنل با استفاده از مخلوط سودوموناس پوتیدا و لجن فعال را بررسی کردند[۱۹].

باندهیوپادهیایی[4] و همکارانش حذف فنل را به وسیله سودوموناس پوتیدا MTCC۱۱۹۴ تثبیت شده روی کلسیم آلژینات انجام دادند[۲۰].

۱-۳- اهداف تحقیق

ایران به عنوان یکی از تولیدکنندگان و صادرکنندگان اصلی نفت خام در دنیا همواره با آلودگی خاک، آب های سطحی، رسوبات و آب های زیر زمینی با نفت و مشتقات آن که یک مشکل زیست محیطی می باشد، مواجه بوده است. پساب صنایع نفتی اعم از پالایشگاه ها و شرکت های پتروشیمی واجد مقادیر زیادی ترکیبات نفتی مختلف اعم از هیدروکربن های آلیفاتیک و آروماتیک می باشد که باید به طریقی آن ها را تجزیه کرد. استفاده از میکروارگانیسم ها چه به صورت میدانی و چه به صورت لجن فعال در حوضچه های تصفیه در تمامی کشورهایی که با این مسئله روبرو هستند، یکی از راهکارهای اصلی برای تجزیه زیستی این آلاینده ها می باشد. در تحقیقات صورت گرفته مشخص شده است که بسیاری از ترکیبات آلی سمی، به علت حضور غلظت های نسبتاً بالای سوبستراهایی که به آسانی قابل تجزیه بیولوژیکی نیستند، توسط سیستم های تصفیه بیولوژیکی معمولی قابل حذف نیستند [۲۱].

---

۱ Tsai
۲ Nurdan
۳ Annadurai
٤ Bandhyopadhyay

پس می توان با استفاده از روش های شیمیایی این آلاینده ها را به ترکیبات دیگری تجزیه کرد و با استفاده از روش های بیولوژیکی آن ها را حذف نمود.

۱-۴- ضرورت تحقیق

غلظتهای مختلف فنل در نمونههای نفت پالایشگاه تأثیر منفی بر روند تصفیه پساب پالایشگاهها می گذارد. برای جلوگیری از اثرات جبران ناپذیر بر محیط زیست لازم است در خصوص تصفیه چنین پسابهایی، با عنایت بر اجرای استانداردهای زیست محیطی اقدام نمود. با توجه به اینکه پساب بعضی از پالایشگاههای داخل کشور دارای معضل وجود غلظتهای بالای فنل میباشند، لزوم تصفیه پذیری چنین پسابهایی بر مبنای کاهش غلظت فنل و به استاندارد رسانی پساب به منظور تخلیه به محیط انکارناپذیر میباشد.

با توجه به مطالعات انجام شده روش های مختلفی جهت حذف فنل از پسابهای صنعتی پیشنهاد شده است؛ با در نظر گرفتن اینکه اثر بهینهترین مسیر تصفیه مدنظر میباشد، استفاده از روشهای اکسیداسیون پیشرفته (که عمدتاً در غالب عملیات ازنزنی مطرح میباشد) و عملیات تصفیه بیولوژیکی میتواند در تصفیه پساب مؤثر واقع شود.

۱-۵- ساختار پایان نامه

پایان نامه حاضر در ۶ فصل تنظیم گردیده است که فصول آن به شرح زیر می باشد:

در فصل اول پس از مقدمه، مروری بر مطالعات انجام گرفته، ضرورت و هدف انجام این مطالعه و ساختار پایان نامه، و نیز کلیاتی راجع به روش های حذف آلودگی بیان شده است. فصل دوم پایان نامه به کلیاتی درباره پساب و انواع آن، منابع مختلف آلودگی و انواع آلاینده ها، مباحثی پیرامون نحوه ورود آلاینده ها به منابع آب، کلیاتی راجع به فنل و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و منابع تولید آن اختصاص یافته و همچنین فرآیندهای مختلف جهت تصفیه ترکیبات فنلی اعم از فیزیکی، فیزیکی-شیمیایی و بیولوژیکی به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته اند. تئوری کار در فصل سوم بیان شده که

در این فصل انواع فرآیندهای اکسیداسیون، فرآیند ازن زنی، تولید ازن، مکانیزم واکنش های ازن، باکتری ها و ساختار آن ها، باکتری سودوموناس، روش های کشت باکتری ها، لجن فعال و فرآیند تشکیل آن به تفصیل شرح داده شده اند. در فصل چهارم لوازم، دستگاه ها و مواد مورد استفاده به همراه روش کار به طور کامل و با ارائه شکل شرح داده شده است. فصل پنجم به ارائه گزارشی از نتایج حاصل از انجام آزمایشات و همچنین بحث پیرامون آن ها می پردازد. در نهایت در فصل ششم نتیجه گیری و برخی پیشنهادات مطرح گردیده است. تعریف برخی واژ ه ها و اصطلاحات که در این پایان نامه مورد استفاده قرارگرفته اند، به عنوان پیوست در پایان اضافه گردیده است.

فصل دوم:

کلیات

مقدمه:

یکی از آلودگیهای محیط زیست، آلودگی منابع آبی است که منتج از افزودن هر جسم خارجی به آب میباشد؛ بطوریکه بر کیفیت فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آن تاثیر بگذارد که آب از حد معیار طبیعی و استانداردهای تعیین شده جهت مصرف خارج شده باشد.

تقریباً هر مادهای تا اندازهای در آب محلول است و این حلالیت به دما، فشار،pH، پتانسیل شیمیایی و به غلظت نسبی دیگر مواد موجود در آب بستگی دارد. در واقع آب یکی از مشهورترین حلالهاست. مخصوصاً مواد قطبی (مثل نمکها) به مقدار زیادی در آب حل میشوند. از این رو آب بطور خالص در طبیعت وجود ندارد. به طور خلاصه ناخالصیهای آب را میتوان به جهار دسته تقسیم کرد.

مواد معلق: همانند باکتریها، گل و لای، روغن، جلبکها و مواد ریز کلوئیدی.

گازها: همانند اکسیژن، دیاکسیدکربن، نیتروژن، سولفید هیدروژن و متان.

عامل دیگری که بر روی مقدار گاز موجود در آب تاثیر میگذارد، باکتریها هستند. باکتریهای هوازی با مصرف اکسیژن در آب، باعث کاهش اکسیژن میشوند. ولی باکتریهای غیر هوازی با مصرف بعضی ناخالصیهای موجود در آب باعث تولید هیدروژن میشوند که معرف فعالیت باکتریهای غیر هوازی در آب است از این رو وجود چنین گازهایی میتواند نشانه آلودگی آب به فاضلابهای صنایع شیمیایی و مواد آلی در حال فساد باشد.

نمکهای محلول: معمولاً نمکهای محلول در آب به صورت کاتیونها و آنیونها هستند.

آنیونهای مهم شامل بیکربنات و سولفات و کاتیونها شامل کلسیم، منیزیم، آهن، منگنز و سدیم می باشند.

ناخالصیهای آلی در آب: آلایندههای آلی ممکن است باعث بو، رنگ و طعم نامطبوع آب شوند. به خاطر تنوع زیاد مواد آلی و نیاز به آزمایشهای طولانی و بعضاً پر هزینه، روش معمول این است که ناخالصیهای آلی را با چند تست شاخص از جمله اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی ۵(BOD)، اکسیژن

مورد نیاز شیمیایی (COD) و کل کربن آلی (TOC) گزارش کنند. این تستهای شاخص، در عین سهولت و ارزانی، معرفهای خوبی برای آلودگی آب به مواد آلی هستند. واحد این شاخصها mg/l یا ppm است.در جدول ۱-۱ فرآیندهای تصفیه این ناخالصیها به اختصار ذکر شده اند.

جدول ۲-۱ روشهای کلی حذف مواد زاید[۲۲]

ناخالصی	روش
ذرات معلق آب	الف- فیلتراسیون صرف یا همراه انعقاد سازی و فیلتراسیون ب- انعقاد سازی و ته نشینی سپس فیلتراسیون
رنگ	انعقاد سازی به همراه افزایش خاک رس و ته نشینی و فیلتراسیون
مواد آلی	الف- کلر زنی یا افزایش پرمنگنات و سپس فیلتراسیون ب- جذب سطحی با کربن فعال ج- جذب توسط رزینهای تعویض یونی آنیونی
سیلیکای معلق	الف- انعقاد سازی و ته‌نشینی و سپس فیلتراسیون ب- استفاده از رزین‌های کاتیونی و آنیونی
باکتری‌ها و ویروس‌ها	کلر زنی و فیلتراسیون
روغن	فیلتراسیون یا فلوتاسیون
ذرات خوردگی در آب مقطر	الف- فیلتراسیون بهمراه استفاده از سلولز به عنوان کمک فیلتر ب- رزین‌های یونی کاتیونی ج- فیلتراسیون به همراه استفاده از رزین‌های مختلط

با پیشرفت فناوری ها، نیاز صنایع به آب نیز افزایش یافته است. بنابراین کمیت و کیفیت فاضلاب های تولید شده باید دقیقاً ارزیابی شده و امکان جداسازی مواد از آن بررسی شود و با انتخاب سیستم

تصفیه مناسب و بازگشت آب به چرخه داخلی صنایع و یا تخلیه فاضلاب شهری، آب به چرخه طبیعی بازگردانده شود.

۲-۱- منشاء آلودگی‌های آب

بطور کلی منشاء آلودگی‌های آب به چهار گروه عمده تقسیم‌بندی می‌شود که معمولترین آنها آلودگی ناشی از فاضلاب شهری می‌باشد و سه گروه دیگر در ادامه به اختصار شرح داده می‌شوند[۲۲].

۲-۱-۱-آلودگی ناشی از پساب‌های صنعتی

تخلیه پساب‌های صنعتی درآب ها، می‌تواند آلودگی‌های زیر را تولید نماید:

- اسیدیته آب را بالا ببرد
- باعث قلیایی شدن آب گردد
- غلظت مواد محلول در آب را زیاد کند
- چربی و روغن، داخل آب نماید
- فلزات سنگین را که اکثراً در غلظت‌های بسیار کم باعث مسمومیت می شود، افزایش دهد.
- گازهای سمی و بدبو را داخل آب کند.
- مواد معلق ومواد رنگی آب را افزایش دهد
- باعث ورود مواد رادیواکتیو به آب ها گردد
- میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا داخل آب نماید

مواد معلق مانند چربی، روغن و مواد رنگی می‌توانند با ایجاد لایه نازکی بر سطح آب، علاوه بر بد منظر کردن جریان‌ها و مصرف اکسیژن محلول در آب، برای اکسیداسیون مواد آلی مانع عملیات فتوسنتز یا اکسیژن‌گیری آب ها بشود. به علاوه تامین آب موردنیاز برای مصارف مختلف، از این آب ها پر خرج خواهد بود و بعضاً حذف مواد رنگی با اشکالات زیادی مواجه خواهد گردید.

ورود سیانور و املاح سنگین نظیر مس، کروم، روی و غیره به آب ها، با توجه به خاصیت مسمومیت این ترکیبات برای آبزیان و انسان، علاوه بر اینکه باعث کوچ نمودن این موجودات می‌شود، متاسفانه موجب تغلیظ شدید مواد سمی فلزات در بدن آبزیان گردیده و ورود آن‌ها از طریق مصرف آبزیان، باعث مسمومیت شدید انسان خواهد شد[۲۳].

۲-۱-۲-آلودگی ناشی از پساب های کشاورزی

همه ساله عده زیادی از انسان‌ها در اثر بیماری‌هایی که ناقل آنها حشرات بوده‌اند، تلف می‌شوند. مقادیر زیادی از مواد غذایی حاصل از فعالیت‌های کشاورزی نیز در اثر آفات نباتی از بین می‌روند. توجه به مراتب یاد شده، لزوم مبارزه با آفات درتمام سطوح کشاورزی را آشکار می‌سازد. مجموعه موادی که در مبارزه با این آفات بکار می‌رود، با نام کلی حشره‌کش مورد مطالعه قرار می‌گیرد. به کار بردن مواد حشره‌کش، علاوه بر حشرات مضر، تعدادی از حشرات مفید را نیز نابود خواهد نمود حشره‌کش‌ها معمولاً به طریق زیر موجبات آلودگی آب ها را نیز فراهم می‌سازند:

- انتقال حشره‌کش‌ها از سطح زمین توسط باران به آب های جاری یا آب های زیرزمینی
- جذب حشره‌کش‌ها بوسیله خاک و انتقال آن به آب ها از طریق فرسایش زمین
- پاشش مستقیم حشره‌کش‌ها حین سمپاشی در جریان‌های آب
- تخلیه پساب‌های مراکز تولید حشره‌کش در آب ها
- تخلیه پساب شستشوی میوه‌جاتی که قبلاً سمپاشی شده‌اند.
- انتقال حشره‌کش ها بوسیله باد به نقاط دور دست و ورود آنها به جریان‌های آبی [۲۳].

۲-۱-۳- آلودگی ناشی از سایر آلوده‌کننده‌ها

از دیگر مواد آلوده کننده آب ها، می‌توان حرارت، مواد رادیواکتیو و هیدروکربورها را نام برد. حرارت و مواد رادیواکتیو که ممکن است از طریق فعالیت‌های صنعتی وارد آب ها شود، علاوه بر آلوده ساختن

آنها، اکسیژن محلول در آب را نیز به شدت تقلیل می‌دهد. تخلیه پسابهای صنعتی ممکن است باعث آلودگی آب توسط میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا باشد [۲۳].

از میان آلاینده‌های موجود در فاضلاب های صنعتی، حضور آن دسته از آلاینده‌هایی که ورودشان به سیستم‌های تصفیه باعث ایجاد شوک سمی می‌شود، بیش از سایر آلاینده‌ها موجب نگرانی می‌شوند. از بین این آلاینده‌ها نیز می‌توان ترکیبات آلی حلقوی را نام برد. فنل که ساده‌ترین ترکیب آلی حلقوی است، با توجه به اثرات نامطلوب این ترکیب به بدن انسان و اثرات حاد و مزمن آن در چرخه حیات، جزء مواد خطرناک دسته‌بندی شده و تاکنون نیز تحقیقات فراوانی مبنی بر حذف آن از فاضلاب انجام شده است از جمله روش‌هایی که برای حذف فنل در سال‌های اخیر مورد استفاده قرار گرفته است تصفیه بیولوژیکی میباشد.

۲-۲-آلایندههای آلی

یکی از مشخصات جوامع امروزی به ویژه در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه، تولید محصولات زاید می‌باشد، در عمل هر فعالیت انسانی باعث تولید مواد زاید می شود و بعلاوه یک رابطه مستقیم بین استاندارد زندگی در اجتماع یا کشور و مقدار محصولات زاید تولید شده وجود دارد. تقریباً ۲۳٪ جمعیت دنیا در کشورهای توسعه یافته زندگی می‌کنند که ۷۸٪ منابع را مصرف می‌کنند و ۸۲٪ محصولات زاید را تولید می‌کنند [۲۴].

ورود مواد آلی به آب های پذیرنده باعث آلودگی منابع آب می‌شود. حضور این نوع آلاینده‌ها در محلول آبی مشکل‌ساز می‌باشد. بویژه هنگامی که زایدات باقیمانده به طور مشخص و منظم ذخیره‌سازی نشوند. زیرا یک حجم کم این مواد باعث آلودگی حجم زیادی از منابع آب های پذیرنده می‌شوند. در حال حاضر حدود پنج میلیون مواد آلی مشخص و به شکل ثبت شده وجود دارند که تعداد هفتاد هزار نوع از آنها به شکل گسترده در تمام دنیا استفاده می‌شوند و برآورده شده است که هر سال هزار ماده شیمیایی جدید به این فهرست اضافه می‌شود [۲۵].

۲-۲-۱-منشا مواد آلی و نحوه ورود آنها به منابع آب

منشا مواد آلی موجود در منابع آب عبارتند از:

الف- تجزیه و تخریب مواد آلی طبیعی

ب- فعالیت‌های مختلف صنعتی، شهری و کشاورزی

ج- انجام واکنش‌های مختلف به هنگام عملیات تصفیه، انتقال و توزیع آب

گروه (الف) مواد هیومیک، اسیدهای فولویک، بقایای میکروارگانیسم‌ها و متابولیت‌های آنها، هیدروکربورهای آروماتیک و آلیفاتیک با منشا نفتی و با وزن مولکولی بالا را شامل می‌شوند.

اکثر مواد آلی شناخته شده در آب با اثرات سو بهداشتی در گروه (ب) قرار می‌گیرند که ناشی از فعالیت‌های گوناگون شهری، صنعتی و کشاورزی هستند مانند آفت‌کش‌ها، حلال ها، مواد چربی زدا از سطح فلزات (تری‌کلرواتیلن و تری‌کلرواتان) و مواد مصرفی در ساخت پلیمرها.

مهمترین آلاینده‌های آلی که در مراحل تصفیه آب تشکیل می‌شوند در گروه (ج) قرار میگیرند که شامل فراورده‌های جانبی گندزدایی است. مانند تری هالومتانها، همچنین به هنگام انتقال و توزیع آب نیز در اثر خوردگی جدار لوله و اتصالات و یا پوشش‌های آنها، ترکیبات آلی مضر و نامطلوبی می‌توانند وارد آب شوند که از میان آنها می‌توان به هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای اشاره کرد [۲۶].

۲-۲-۲-تقسیم‌بندی مواد آلی در آب و مشکلات عمده آنها

مواد آلی موجود در آب به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

الف- ترکیبات آلی طبیعی

ب- ترکیبات آلی سنتتیک

الف) ترکیبات آلی طبیعی شامل پروتئین‌ها، کربوهیدراتها و چربی ها هستند که در طی فرآیندهای مختلفی گستره وسیعی از ترکیبات را ایجاد می‌کنند که به طور کلی به آنها مواد هیومیک گویند.

ترکیبات آلی طبیعی موجود در آب های جاری و زیرزمینی ناشی از تجزیه مواد گیاهی و حیوانی است

و معمول ترین ترکیب آلی طبیعی یافت شده در آب های سطحی هیومیک اسید است و گاهی تجزیه مواد آلی طبیعی باعث ایجاد مواد سرطان زا مثل بنزوآپیرن که یک نوع PAH است می شود [۲۷].

غلظت مواد آلی طبیعی ممکن است در محدوده صفر (در آب‌های زیرزمینی حفاظت شده) تا ۱۰-۳۰µg/L (در آب های سطحی آلوده) دیده شود. مواد آلی در آب ممکن است مشکلات زیر را ایجاد کنند:

- کدورت و تشکیل رنگ
- کاهش اکسیژن محلول
- مشکلات طعم و بو
- تداخل با فرآیندهای تصفیه آب
- تشکیل ترکیبات هالوژنه (هنگام کلرزنی آب)

ب) گروه‌های اصلی مواد آلی مصنوعی عبارتند از: آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها، حلال‌های پاک کننده، پلی‌کلرینیتد بی‌فنیل، محصولات فرعی ضدعفونی کننده

مشکلات عمده بهداشتی ایجاد شده توسط این مواد در سه دسته قرار می‌گیرند [۲۷]:

۱- سرطان‌زا

۲- موتانوژنیک (جهش ژنی)

۲ - تراتوژنیک

۲-۳-خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فنل

فنل (یا کربولیک اسید، فنیلیک اسید، بنزوفنل، هیدروکسی بنزن) یک ترکیب آروماتیکی است که شامل یک گروه هیدروکسیل که مستقیماً به حلقه بنزن متصل است و فرمول شیمیایی آن C_6H_5OH می باشد. فنل خالص، به صورت جامد و به رنگ سفید است و نوع کریستالی آن در حضور نور و یا داشتن ناخالصی به رنگ صورتی یا قرمز می‌باشد. از هوا بخارات آب را جذب کرده و مایع می‌شود، بوی

مشخص و مزه تند و سوزاننده داشته و در محلول‌های با غلظت خیلی کم، مزه شیرینی دارد. قابلیت حل در الکل، آب، اتر، کلروفرم، گلیسرول، کربن دی‌سولفاید را داشته، قابلیت احتراق را نیز داراست و توسط پوست جذب شده و سمی می‌باشد. جدول ۲-۱ خصوصیات فیزیکی فنل را نشان می‌دهد [۲۸]. اگرچه فنل شباهت زیادی به الکل دارد، خواص منحصر به فرد آن موجب شده تا نتوان آن را در گروه الکل های آلیفاتیک قرار داد. این خواص بیشتر به دلیل اتصال گروه هیدروکسیل به کربن غیراشباع می‌باشد. فنل‌ها عموماً به خاطر داشت حلقه بنزنی (آروماتیک) از اسیدیته نسبی بالاتری نسبت به الکل‌ها برخوردار می‌باشند. اسیدیته باند هیدروکسیل در فنل چیزی بین اسیدیته الکل‌های آلیفاتیک و اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد.

جدول ۲-۲ خصوصیات فیزیکی فنل[۲۸]

خواص فیزیکی فنل	مقدار
نقطه ذوب (°C)	۴۱
نقطه جوش (°C)	۱۸۲
نقطه فلاش (°C)	۷۸
نقطه خودسوزی (°C)	۷۱۵
دانسیته جامد (g/cm^3)	۱/۰۷۱
دانسیته مایع (g/cm^3)	۱/۰۴۹
حلالیت (درصد) (۲۵°C)	۸/۷
وزن مولکولی	۹۴/۱۱
چگالی بخار	۳/۲۴
ضریب شکست	۱/۵۴
فشار بخار (۲۵°C) (mmHg)	۰/۳۵۱۳

۲-۳-۱-منابع تولید فنل در فاضلاب‌های صنعتی

منبع اصلی فنل در محیط طبیعی به دو صورت آنتروپوژنیک و زنوبیوتیک می‌باشد.

منبع آنتروپوژنیک: آتش‌سوزی جنگل‌ها، خروج طبیعی از محیط شهری حاصل از آسفالت‌ها که به عنوان مواد چسبنده بکار می‌روند و فساد طبیعی مواد لیگنوسلولزی در این دسته قرار می‌گیرند.

منبع زنوبیوتیک: شامل پسماندهای صنعتی حاصل از استخراج سوخت‌های فسیلی و فرآیندهای سودمند شیمیایی از قبیل صنایع تولید فنل و رزین‌های فنلی، صنایع چوب و کاغذ، صنایع تولید انواع حشره‌کش‌ها و سموم کشاورزی، صنایع چرم و دباغی، صنایع رنگ، صنایع تولید انواع مواد پاک کننده می‌باشد. در جدول ۲-۲ منابع اصلی تولید فنل و ترکیبات مختلف فنلی نشان داده شده است [۲۹].

نظر به اینکه فرآیندهای تصفیه موجب افزایش بوی بسیاری از ترکیبات فنلی می‌گردند، توصیه می‌شود که در منابع تامین آب مصرف عمومی، غلظت ترکیبات فنلی از یک میکروگرم در لیتر تجاوز نکند. همچنین حد مجاز فنل در فاضلاب‌ها و پساب های خروجی صنایع در ایران یک میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است [۳۰]. در جدول ۲-۳ غلظت ترکیبات فنلیک موجود در فاضلاب بعضی از صنایع ارائه گردیده است.

جدول ۲-۳ ترکیبات فنلی موجود در برخی از صنایع[۲۹]

ترکیبات فنلی	منابع
بی‌فنیل‌ها و توئولن‌ها و بنزن ها و (هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک، سیکلوآلکانها و آلکانها) هیدروکربن‌ها، الکل ها، نرمال دکانها و نرمال اکتانها، بوتادین، نفتالین‌ها، فنلها	پالایشگاه نفت
آنیلین، کلروبنزنها، تولوئن، دی‌نیتروفنل، نیتروفنل، m- آمینوفنل و اسیدهای سولفوریک بنزن	پتروشیمی و صنایع شیمیایی تولید مواد آلی
بنزوئیک اسید، زایلن‌ها، پیروگالل، p,m,c کرزول، کتکول و فنل	زغال سنگ
کلروفرم، اتر، اتیل الکل، فنیل استیک اسید، بنزن الکل‌ها، تولوئن‌ها	صنایع دارویی

جدول ۲-۴ غلظت ترکیبات فنلیک موجود در فاضلاب برخی صنایع[۳۰]

نوع صنعت	غلظت ترکیبات فنلیک (Mg/l)
تولید کک	۱۴۰۰-۲۵۰۰
تولید سوختای گازی و مایع از زغال سنگ	۱۴۰۰-۶۶۰۰
پالایش نفت	۴۰-۸۰
پتروشیمی	۵۰-۶۰۰
نگهداری و تعمیر هواپیما	۲۰۰-۴۰۰
تولید سموم آفت‌کش‌ها	۲/۸-۱۲۹
ریخته‌گری و ذوب فلزات	۵/۶-۹/۱
بازیابی واحیای لاستیک	۳-۱۰
تولید خمیر کاغذ از چوب	۲۲
تولید چسب چوب	۴/۷
تولید چسب و ترکیبات دزدگیر	۴۷-۲۴۴
چرم سازی	۴/۴-۵/۵
تولید رزین‌های فنلیک	۱۶۰۰

۲-۱۰-استاندارد بهداشتی وتماس مجاز

حداکثر مقدار توصیه شده غلظت فنل برای ۸ ساعت کار در روز معادل ۵ قسمت در میلیون حجمی (۱۹ گرم در متر مکعب هوا) تعیین شده است. بر طبق عقیده آیریش[۱] غلظت های معادل ۵ قسمت در میلیون یا کمتر در هوا یا بخار آب برای افراد قابل درک است. عده ای عقیده دارند که تا ۴ قسمت در

[۱] Irish

میلیون فنل در هوا قابل درک است و تا فاصله ای نزدیک به ۲ کیلومتر سبزی ها و میوه هایی که در آن محدوده رویانده شده اند دارای مزه ی فنلی خواهند بود.

براساس آخرین اطلاعات به دست آمده از سازمان حفاظت محیط زیست، حد مجاز فنل برای تخلیه به آب های سطحی، یک میلی گرم در لیتر، مصارف کشاورزی و آبیاری یک میلی گرم در لیتر و تخلیه به چاه جاذب، بسیار ناچیز ذکر شده است. نظر به این که فرآیند های تصفیه موجب افزایش بوی بسیاری از ترکیبات فنلی می گردد، توصیه میشود که در منابع آب مصرفی عمومی، غلظت ترکیبات از یک میلی گرم در لیتر تجاوز نکند. همچنین حد مجاز فنل خروجی از پساب حاصل از کارخانجات صنعتی، یک میلی گرم در لیتر، گزارش شده است [۳۱].

۲-۳-۳-اثرات فنل بر سلامت انسان

فنل معمولاً در صنایع دارویی نیز به کار می رود. همانطور که ذکر شد در مقادیر بسیار کم، ضدعفونی کننده خوب برای پوست و درون دهان شویه است. داروی بی حس کننده و ضد درد بوده و برای قرص های گلودرد مصرف می شود البته در این موارد اثر نامطلوبی ندارد. اثر نامطلوب فنل به مقدار خوردن یا نوشیدن غذای آلوده به فنل در کوتاه مدت باعث سوزش دهان وگلو، زخم دهان، مری و معده، دردهای شکمی، استفراغ و اسهال می شود، در حالیکه خوردن و آشامیدن مقادیر زیاد از فنل غلیظ باعث صدمات جدی جبران ناپذیر بر کبد و گولبول های قرمز خون شده و در موارد جدی تر مرگ رخ خواهد داد.

تنفس فنل در کوتاه مدت باعث اختلال در تنفس، سوزش شش ها و چشم ها و نیز خس خس سینه می شود. تماس طولانی مدت با غلظت بالا باعث ضعف، سرگیجه، درد عضلانی، بی اشتهایی، سردرد، کاهش وزن، ادرار تیره گشته، همچنین روی قلب نیز تاثیر می گذارد.

اگر پوست در تماس با فنل قرار گیرد باعث بی حسی شده ازینرو برای بی حسی موضعی به کار می رود. اگر تماس ادامه پیدا کند درد، التهاب و بی رنگ شدن بافت رخ خواهد داد. روی هم رفته تماس

با غلظت کم فنل، مثلاً با داروها و صنایع تجاری، تاثیر نامطلوبی را ایجاد نمی کند، اما تماس با غلظت های بالای فنل اثرات خطرناک وسیعی خواهد داشت. در ضمن اطلاعات محدودی در مورد در معرض فنل قرار گرفتن در حین بارداری نشان می دهد، آن غلظتی از فنل که برای مادر سمی نیست باعث افزایش نقص عضوهای مادر زادی یا سقط جنین نمی شود [۳۲].

۲-۴-فرآیند های تصفیه ترکیبات فنلی

جهت تصفیه ترکیبات حاوی فنل از آب های صنعتی از روش های تصفیه متفاوتی بهره گرفته می شود.

دسته بندی های متفاوتی نیز برای این روش ها وجود دارد. از یک طرف می توان آنها را به دو دسته اصلی تحت عنوان روش های از بین برنده و روش های احیا کننده تقسیم بندی کرد که در این صورت گروه از بین برنده شامل تصفیه بیولوژیکی، سوزاندن، اکسیداسیون شیمیایی و اکسیداسیون مرطوب می باشد. در مقابل گروه احیا کننده شامل روش های جذب، رزین های تبادل یونی و تصفیه غشایی می باشد. از طرفی دیگر نیز این روش های مورد استفاده را می توان به سه دسته تقسیم بندی نمود که عبارتند از [۳۱]:

- فرآیندهای تصفیه فیزیکی (فرآیندهای جداسازی)
- فرآیند های تصفیه فیزیکی و شیمیایی
- فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی

بطور مثال فنل را می توان با جذب (تصفیه فیزیکی)، اکسیداسیون شیمیایی (تصفیه شیمیایی) و یا اکسیداسیون بیولوژیکی (تصفیه بیولوژیکی)، حذف و تصفیه نمود. در اکسیداسیون شیمیایی هزینه سرمایه گذاری اولیه زیاد، اما هزینه عملیاتی کم می باشد. فرآیند جذب نیز هزینه سرمایه گذاری بالا و هزینه عملاتی بالا نیاز دارد. انتخاب هر کدام از موارد نام برده بستگی به عوامل مختلفی دارد که

البته مهمترین آنها غلظت فنل و دیگر آلاینده های شیمیایی در فاضلاب است. بسته به شرایط، یک ترکیبی از این سیستم ها برای تصفیه فنل بکار می روند [۳۱].

برای فاضلاب دارای فنل با غلظتی حدود ۵۰۰-۲۰۰۰ mg/l انتخاب مناسب بازیافت فنل به کمک استخراج با حلال و جذب بر روی کربن دانه ای می باشد.

در مقابل، استخراج با حلال برای فاضلاب با غلظت متوسط و کم فنل، انتخابی مناسب نبوده و در صورتی که هزینه های سرمایه گذاری اولیه معقول باشد می توان از جذب با کربن فعال و روشهای بیولوژیکی استفاده کرد. بطوریکه اگر فاضلاب فاقد مواد سمی باشد تصفیه بیولوژیکی قادر است که فنل را از ۳۰۰-۲۰۰۰ mg/l تا ۰/۵-۱ mg/l کاهش دهد. برای فنل با غلظت ۵ mg/l یا کمتر نیز تصفیه بیولوژیکی یا جذب مناسب نبوده حذف باید از طریق اکسید کننده های شیمیایی انجام پذیرد [۳۳].

۲-۴-۱-فرآیندهای تصفیه فیزیکی

۲-۴-۱-۱-جذب سطحی بر روی کربن فعال

جدا سازی با فرآیند جذب با کربن فعال، روشی برای حذف فنل از فاضلاب می باشد. امروزه رزین های پلیمری زیادی برای جذب مورد استفاده قرار می گیرند، اما کربن فعال هنوز انتخابی مناسب برای این هدف است زیرا که دارای سطح تماس زیاد، ریز حفره های طبیعی، ظرفیت جذب بالا، خلوص زیاد و دسترسی آسان می باشد و همانطور که برای سایر واکنشها کاتالیزور خوبی شناخته شده برای اکسیداسیون نیز کاتالیزور مناسبی است کربن مصرفی در این روش می تواند به صورت گرانول و یا پودر مورد استفاده قرار گیرد.

جذب فنل بر روی کربن فعال، روشی پر هزینه محسوب می شود اما با این وجود به دلیل قابلیت استفاده مجدد از آن، این روش صرفه اقتصادی دارد. فرآیند جذب در راکتوهای پر شده با آکنه، بستر

سیال[1] و بستر متحرک انجام می شود. برای افزایش راندمان حذف، انواع راکتورهای مورد بررسی قرار گرفته اند و برج های حباب ساز[2] و راکتور airlift دارای راندمان بهتری نسبت به دیگر راکتورها داشته اند [۳۴]. زمانیکه کربن فعال به اندازه کافی مصرف شد، آنرا با استفاده از روش های بدون آسیب به کربن فعال، مانند استفاده از مواد رقیق کننده و یا روش های تخریب کننده مانند احیای دمایی بازیافت می کنند. در این، روش احیا فنل را تحت شرایط کنترل شده ای اکسید می کنند. با وجود اینکه احیا در این روش کامل نیست اما نسبت به روش های دیگر ترجیح داده می شود. در حین احیا دمایی فنل، قسمتی از جذب فیزیکی فنل به جذب شیمیایی تبدیل می شود، که حذف آنها تنها تحت دمای بالای احتراق صورت گرفته و در این شرایط نیز بخش قابل توجهی از کربن فعال از دست می رود. از طرفی دیگر حضور اکسیژن محلول باعث افزایش ظرفیت جذب می شود زیرا که در حضور کاتالیزور کربن فعال و اکسیژن، واکنش پلمریزه شدن فنل رخ می دهد. جدا سازی این پلمرها از سطح کربن فعال بسیار مشکل بوده و میزان احیا را محدود می سازد [۳۵].

در سال ۱۹۹۸، تحقیقی در مورد جذب فنل توسط کربن فعال صورت گرفت در این تحقیق از کربن فعال تجاری به عنوان جاذب استفاده شد. برای بررسی جذب فنل بر روی کربن فعال، سیستم ناپیوسته در دمای اتاق ($۲۲\pm۱\ ^oC$) و برای اندازه گیری غلظت فنل در محلول، دستگاه اسپکتروفتومتر UV-visibte با طول موج ۲۶۹ nm بکار گرفته شد. در ابتدا وابستگی جذب فنل به زمان تماس، مورد بررسی قرار گرفت در این مرحله ۱۰ mL محلول و در فواصل زمانی مختلف بین ۲ تا ۱۲۰ دقیقه میزان فنل اندازه گیری گردید. نتیجه نشان داد که در ۵ دقیقه اول، فرآیند جذب به تعادل می رسد. بنابر این برای مراحل بعدی فنل با غلظت ۰/۰۱ g/L (pH= ۳/۴) با ۰/۱g کربن فعال به عنوان یک راکتور ناپیوسته انتخاب شده و زمان هم زدن ۱۰ دقیقه انتخاب شد. پارامتر دیگری که جذب را

[1] fludized bed

[2] Bubble column

کنترل می کند، میزان کربن [1] فعال مصرفی می باشد که در مرحله بعد تغییر داده شد و نتیجه نشان داد که مقدار g۰/۱ کربن فعال تقریباً ۹۹٪ فنل را از محلول حذف می کند. سپس غلظت فنل بین ۰/۱ تا g/l ۰/۷ تغییر داده شد و نتیجه این بود که تا غلظت g/ l ۰/۳ در صد حذف فنل بالاتر از ۰/۹۹باقی می ماند اما پس از آن با افزایش غلظت فنل، درصد جذب کاهش یافت. در نهایت برای احیای کربن فعال و بازیافت مجدد فنل به عنوان ماده خام از سه ماده آب مقطر، NaOH ۰/۵ M و M HCL ۰/۱ برای شستشوی کربن در ستونی به ابعاد cm(i.d) ۷۰ *۳۰cm استفاده گردید و نتایج با یکدیگر مقایسه شدند.

آب مقطر > ۰/۱M HCL<۰/۵ M NaOH

نتیجه تحقیق فوق به این ترتیب حاصل شد که از کربن فعال می توان برای حذف فنل از فاضلاب قبل از ورود به محیط زیست استفاده کرد زیرا که این روش ساده، اقتصادی، سریع و بدون نیاز به تصفیه شیمیایی بوده و در ضمن فنل جذب شده نیز می تواند بازیافت و به عنوان ماده اولیه در صنایع مختلف بکار رود در حالیکه کربن فعال مصرفی نیز مجدداً قابل استفاده بوده و نیاز به مدیریت ضایعات وجود ندارد [۳۶].

در سال ۱۹۹۹ نیز حذف مواد آلی یا ترکیبات فنلی در سیستم راکتور ناپیوسته کربن فعال دانه ای (SBR-GAR)[2] مورد بررسی قرارگرفت. فاضلاب مورد استفاده در این تحقیق شامل Mg/l ۳۴۰۰ گلوگز به عنوان COD و Mg/l ۱۰۰۰ فنل بود. حداکثر قابلیت جذب COD و فنل این سستم ۷۶۱ mg/l و ۲۴۰ mg/l به ازای هر گرم کربن فعال ثبت شد. نتیجه تحقیق به این ترتیب بود که راندمان حذف در اولین روز بیشترین مقدار (۶ ٪ برای کاهش COD و ۵۰٪ برای حذف فنل) و بعد از سه روز

---

1 Theymal

2 Batch

[۲] Granular Activated Carbon- Sequencing Batch Reactor (GAC- SBR)

کمترین مقدار خود را داشته است. مقدار مناسب GAR در راکتور SBR در شرایط یک روز ماند، ۱۰۰۰ mg/l بوده و میزان COD و فنل خروجی این سیستم ۱۶ mg/l و ۰/۲ mg/l ثبت شد در حالیکه با استفاده از سیستم SBR به تنهایی میزان COD و فنل خروجی ۱۲۲ و ۱/۳ mg/l می باشد. با اعمال زمان ماند ۳، ۵ و ۱۰ روز در سیستم SBR به تنهایی میزان COD و فنل خروجی برابر با ۴۸، ۳۲ و۱۶ mg/l برای COD و ۰/۳۵، ۱۸ /۰ و ۱۸ ۰/۰ mg/l برای فنل بوده و درسیستم GAC-SBR با همین زمان ماند نتایج برابر با ۱۶ و ۱۴/۵ و۸ mg/l برای COD و ۰/۰۸ و ۲۳ ۰/۰ و ۰/۰۱۸ mg/l برای فنل حاصل شد [۳۷].

۲-۴-۱-۲-استخراج با حلال

بطور کلی فرآیند استخراج را می توان به دو دسته تقسیم بندی نمود که عبارتند از: استخراج مایع – مایع و استخراج مایع – جامد.

در تصفیه پساب های حاوی ترکیبات آلی صرفاً از روش استخراج مایع – مایع استفاده می گردد که اساساً یک فرآیند فیزیکی است و طی آن ضمن انتقال یک ماده از یک فاز به فاز دیگر، تغییری در ساختمان شیمیایی آن حاصل نمی گردد. بیشترین کاربرد این روش هنگامی است که ترکیبات آلاینده برای ما ارزش داشته و هدف بازیابی آنها باشد [۳۱].

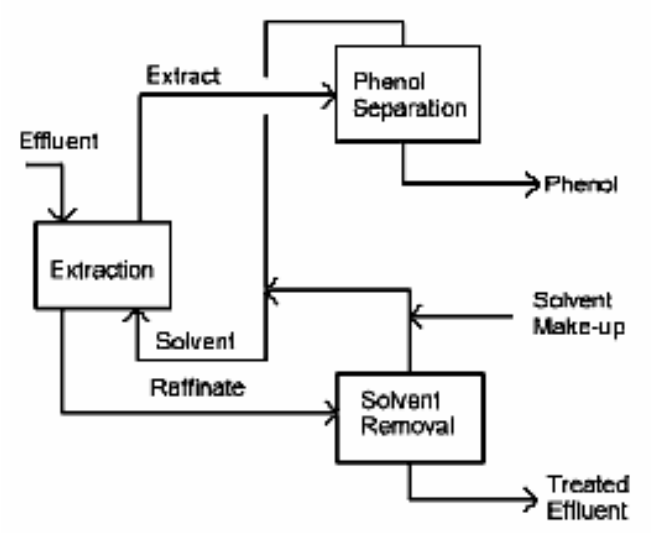
بنابراین یک روش سنتی برای حذف و بازیافت فنل از فاضلاب، استخراج فنل با حلال است. این روش نسبت به سایر روش ها برای غلظت فنل بالغ بر ۱۰۰۰ ppm روش بهتری بوده و حتی برای غلظت ۱۰۰۰ ppm فنل این سیستم مناسب تر عمل می کند. طی مطالعات انجام گرفته این روش نسبت به روش های سوزاندن، اکسیداسیون با هوای مرطوب و فرآیند های بیولوژیکی، اقتصادی تر است.

این روش معمولاً شامل سه قسمت اصلی می باشد:

۱- استخراج فنل از فاضلاب، ۲- جداسازی فنل از حلال، ۳- جداسازی حلال از فاضلاب

جداسازی فنل از حلال نیز به چند روش مختلف از قبیل استخراج ثانویه با حلال، تقطیر، تبخیر یا واکنش شیمیایی انجام می شود. مورد آخر، با اختلالات محلول سود و تشکیل فنلاب سدیم به طور مؤثری امکانپذیر است [۳۸].

بوتان مایع و حلال های غیرقطبی فرار مشابه حلال های مناسبی برای حذف مواد آلی هستند. زمانی که گازهایی مثل پروپان، مایع می شوند خواص فیزیکی و شیمیایی خاصی خواهند داشت که آنها را به استخراج کننده ای ایده آل و غیر سمی تبدیل می کند. شکل(۲-۱) فرآیند استخراج با حلال را نشان میدهد[۳۹].



شکل۲-۱: فرآیند استخراج با حلال

دی اکسید کربن اشباع (مایع شده) را نیز می توان به عنوان یک حلال مناسب نام برد. در این روش فاضلاب را سرد کرده تا به شرایط مناسب برای استخراج برسد. سپس حلال اشباع را تحت جریان های مخالف با فاضلاب حاوی فنل تماس داده تا فنل در حلال حل و از فاضلاب خارج شود. فاضلاب بدون فنل را کمی گرم می کنند تا حلال به صورت گاز از آن خارج شود. سپس مخلوط فنل، کمی آب و حلال را گرم و مجدداً به کمک برج استخراج کننده دیگری فنل را از حلال جدا و آن را احیا می کنند [۴۰].

۲-۴-۱-۳-جداسازی با تزریق بخار به پساب

فرآیند تزریق بخار نیز مانند روش هوا دهی می تواند در حذف ترکیبات آلی فرار درون آب یا پساب مورد استفاده قرار گیرد. این فرآیند نوعی فرآیند تقطیر جز به جز است که فاقد برگشتی می باشد. در این روش جداسازی به این صورت است که ابتدا پساب حاوی ترکیبات آلی از بالای یک برج پر شده و یا برج سینی دار وارد شده و بخار تازه از پایین برج وارد میگردد. در اثر تزریق بخار، آلاینده به فاز بخار منتقل شده و آنچه که از پایین برج خارج میشود همان پساب است.

بخار خارج شده از بالای برج نیز که حاوی مخلوطی از مواد فرار می باشد در یک مبدل حرارتی، گرمای خود را به آب سرد منتقل نموده و به صورت مایع در می آید و سپس مایع مزبور در یک مخزن ته نشینی به فاز سبک در بالا که مخلوطی از آلاینده ها می باشد و فاز سنگین و یا همان آب در پایین که غنی از آلاینده است تقسیم می شود. فاز آب را می توان با پساب ورودی برج مخلوط کرد [۳۱].

۲-۴-۱-۴-روش انجماد –تبلور

در این فرآیند ترکیبات آلاینده موجود در پساب را با استفاده از سرد کردن محلول تا شروع تشکیل کریستال های ترکیبات آلی ادامه می دهند. پس از تشکیل کریستال های آلاینده، کریستال های تشکیل شده از مایع باقی مانده جدا شده که می توان با ذوب کردن آنها، محصولات جانبی خوبی با کیفیت بالا به دست آورد. لازم به ذکر است که در این روش غلظت آلاینده در پساب باید بالا باشد و کریستال های تشکیل شده در اغلب موارد خالص هستند [۳۱].

۲-۴-۱-۵-تصفیه غشایی

همانطور که تاکنون ذکر شده است روش های کلاسیک برای حذف آلاینده های آلی که فراریت کمی دارند عبارتند از: استخراج با حلال، جذب با کربن فعال و پلیمرها و روشی دیگر که فرآیند غشایی نام دارد. از جمله مشکلاتی که برای این روش ها نیز وجود دارد، می توان بطور مثال تلفات حلال و جاذب، تغییرات جریان ورودی، ناپایداری فاز جذب، شدت انتقال جرم پایین و هزینه زیاد را نام برد.

امروزه فرآیند استخراج غشایی[1] که ترکیبی از جداسازی غشایی و استخراج با حلال است به دلیل عدم وجود اختلاط معکوس[2] و انعطاف در تشکیل تجهیزات مورد توجه قرار گرفته است. مهمترین مشکل موجود در این روش، افزایش مقاومت غشا است که باعث کاهش شدت انتقال جرم می شود البته قسمتی از این مشکل با اصلاح مواد غشا، بر طرف می شود. به دلیل امکان بروز شکاف در سوراخ های فیلتر غشا، غشاهای سوراخ دار برای این منظور مناسب نبوده و از غشا بدون سوراخ استفاده می شود. این نوع غشا در صورت وجود اختلات پتانسیل شیمیایی در دو طرف غشا تمایل زیادی برای تراوش مولکول های آلی آب گریز دارد. برخلاف غشا سوراخ دار این نوع غشا پایدار بوده و فشار بیشتری را برای شکافتن تحمل می کند و البته به همین دلیل دارای شدت انتقال جرم کمتری است. غشا سیلیکون معمولاً به عنوان غشا بدون سوراخ برای جداسازی فنل به کار می رود [۴۱].

۲-۴-۲-فرآیندهای تصفیه فیزیکی شیمیایی

۲-۴-۲-۱-اکسیداسیون شیمیایی

معمول ترین اکسید کننده ها که برای اکسیداسیون شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند دی اکسید کلر، پراکسید هیدروژن و پرومنگنات پتاسیم، کلر و ازن می باشد.

اکسیداسیون شیمیایی برای سه حالت مختلف کارآیی دارد:

- تصفیه ناپیوسته: برای یک واحد ناپیوسته کوچک که فاضلاب دارای غلظت بالای فنل است، به کار می رود البته در صورتیکه نسبت به سوزاندن یا تصفیه بیولوزیکی، هزینه کمتری داشته باشد.
- پیش تصفیه: به عنوان یک واحد پیش تصفیه بیولوژیکی بکار می رود، تا فاضلاب دارای غلظت بالای فنل را از این مواد سمی که برای سیستم بیولوژیکی مضر است، تصفیه کند.

---

[1] Membrene Extraction

[2] Back Mixing

- تصفیه نهایی: پس از به کارگیری روش های دیگر تصفیه، برای تصفیه نهایی به کار می رود و یا گاهی برای فاضلابی که دارای فنل و مواد آلی کم است نیز استفاده می شود.

به طور مثال، دی اکسیدکلر در فرآیند تصفیه آب و فاضلاب همچنین برای اکسیداسیون فنل و ترکیبات فنلی در فاضلاب در صنایع به عنوان ضد عفونی کننده و اکسید کننده کارآیی فراوان دارد. واکنش آن با فنل در شرایط خنثی و قلیایی نسبت به پراکسید هیدروژن و پرمنگنات پتاسیم، سریع تر و کامل تر از سایر اکسیدان ها است. بر خلاف پراکسید هیدروژن، دی اکسید کلر خیلی سریع با فنل و ترکیبات فنلی واکنش می دهد و محصول جانبی زیان آوری ایجاد نمی کند [۳۳].

اکسید کننده های مختلف

- پراکسید هیدروژن: این اکسید کننده در صورتی فنل را تصفیه می کند که از فروسولفات به عنوان کاتالیزور استفاده شود. برای اینکه این دو ماده در کنار یکدیگر واکنش دهند pH محیط باید اسیدی و بین ۳ تا ۵ باشد حتی در شرایط ایده آل نیز یعنی pH=۴ نیز واکنش به کندی صورت گرفته و ضایعات جامد زیادی تولید می کند و در نتیجه هزینه دفن آنها بالا می رود[۱].
- پرمنگنات پتاسیم: از این اکسید کننده بطور وسیعی برای حذف فنل استفاده شده است زیرا اکسید کننده ای قوی بوده، و محصول جانبی آن MnO_2 است که البته نامحلول می باشد. همین عامل باعث افزایش ضایعات جامد و در نتیجه بالا رفتن هزینه دفن به طور چشمگیری می شود.
- کلر: کلر با فنل ترکیب شده و مواد فوق العاده سمی ترکیبات فنلی کلردار را تولید می کند. این مواد در بو و مزه آب شرب تأثیر نامطلوب دارد.
- ازن با خواص اکسید کنندگی بالا قابلیت تجزیه بسیاری از ترکیبات را دارا می باشد. در آب محلول بوده و به آسانی و به سرعت به اکسیژن و آب تبدیل شده و آلوده کننده نمی باشد.

---

[۱] 1-ClO2

- دی اکسید کلر: ClO_2 برای حذف فنل با غلظت Mg/l ۵، کمترین هزینه را دارد. به تنظیم pH نیاز نداشته و به سرعت واکنش می دهد در ضمن تولید ضایعات جامد را افزایش نمی دهد. این ماده ترکیباتی فنلی را بطور کامل اکسید کرده و در صورتی که از نسبت های درست استفاده شود ترکیباتی فنلی کلردار تولید نمی شود[۳۳].

در pH زیر ۱۰، به حداقل Mg/l ۱/۵ دی اکسید کلر برای اکسید کردن ۱Mg/l فنل در اینجا نیاز است. در pH بالای ۱۰، به طور متوسط ۳/۳Mg/l دی اکسید کلر؛ Mg/l ۱ فنل را به مخلوطی از ترکیبات با جرم مولکولی کوچک، غیر آروماتیک، اسیدهای کربوکسیل (مثل اسید اکزالیک و و مالئیک) و جامدات معلق اکسید می کند، که البته حضورشان در فاضلاب مضر می باشد. در pH=۷ واکنش فنل کامل و سریع بوده و همه فنل ها مصرف می شوند [۳۳].

۲-۴-۲-۲-اکسیداسیون مرطوب[۱]

روش اکسیداسیون مرطوب برای تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی کارآیی فراوان دارد و جز فرآیندهای فیزیکی- شیمیایی به شمار می آید و در واقع یک فرآیند اکسیداسیون در فاز آبی است. در این روش، محلول آلوده با هوا یا اکسیژن در دمای 150^oC -300^oC و فشار بین MPa ۲۰-۵ اکسید می شود. CWO [۲] نیز، اکسیداسیون با کاتالیزور است که امکان انجام واکنش را در دما و فشار پایین تر ممکن می سازد. کاتالیزور محلولی از برومید، نیترات و منگنز می باشد. در ضمن روشی است که از نظر اقتصادی به صرفه تر بوده و مواد آلی مشکل ساز را مانند فنل به دی اکسید کربن، ازت، بخار آب، هوای اضافی و مواد واسطه بی ضرری مانند اسیدهای چرب تبدیل می کند که البته این مواد واسطه، سرانجام توسط روش های بیولوژیکی تصفیه می شوند [۴۲].

۲-۴-۲-۳-حذف فنل توسط اکسیداسیون ازنی

[۱] Wet oxidation (WO).

[۲] Catalic Wet Oxidation(CWO)

فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی مانند کلراسیون، ازناسیون اکسیداسیون، پرمنگنات پتاسیم اکسیداسیون پراکسید هیدروژنی همگی روش هایی برای حذف شیمیایی مواد سمی و آلوده کننده از پساب های صنعتی می‌باشند. در میان اکسید کننده‌ها ازن دارای خواص مطلوبی برای استفاده در تصفیه می‌باشند. ازن با خواص اکسید کنندگی بالا قابلیت تجزیه بسیاری از ترکیبات آلی را دارا می‌باشند. در آب محلول بوده و به آسانی قابل دسترسی است. به سرعت به اکسیژن و آب تجزیه شده و آلوده کننده نمی‌باشد. قابلیت ازن در کاهش TOC[1]، COD و BOD توسط آزمایشات متعدد به اثبات رسیده است. از مواد اکسید کننده دیگر که قابلیت کاهش مواد فنلی را دارند می‌توان هیدروژن پراکسید (H_2O_2) به اندازه دو درصد، pH= ۱۱ /۵، به مدت دوازده ساعت بیشترین بازدهی را دارد[۴۳].

۲-۴-۲-۴-تبادیل یونی

جذب فنل از فاضلاب صنایع و آب های اسیدی پالایشگاه ها با کمک رزین های تبادل یونی، روشی جدید محسوب می شود. جذب هیدروکربن ها به کمک رزین های پلیمری بدون بار روشی کارامد به شمار می آید و به عوامل زیادی از قبیل دما، pH و خواص ماده جذب شونده از قبیل خواص شیمیایی و میکرو تخلخل آن بستگی دارد. با این وجود این مواد، برای حذف فنل نسبت به کربن فعال از خود ظرفیت کمتری نشان داده اند. با استفاده از رزین های آنیونی حذف پیچیده ای برای مثال بین هیدروکسیل ها و مواد فنلی و آنیون های موجود در رزین ها انجام می پذیرد. جدا سازی مواد فنلی در pH های بالاتر، بهتر رخ می دهد و روشی مؤثر و به صرفه برای جایگزینی یون های آلاینده از فاضلاب با یون های آزاد شده مطلوب است. در حقیقت جدا سازی بر اساس واکنش درونی اسید و باز بین OH^- خانواده فنل و باز ساختمان رزین ها است. Amberlite IRT ۴۲۰ جامدی است دارای بار الکتریکی ثابت و تخلخل بالا که قادر است با واکنش آب گریزی، جذب مولکولی خوبی داشته باشد.

[1] Total Organic Carbon

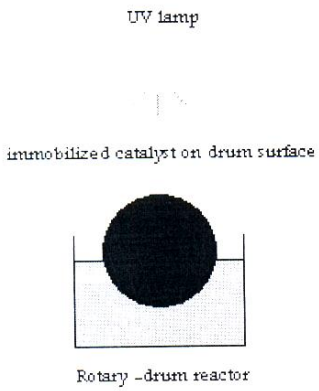
بدین ترتیب، فنل با جذب به صورت تجزیه نشده و نیز با تبادل یونی از فاضلاب تفکیک می شود [۴۴].

۲-۴-۲-۵-پرتوافکنی اشعه گاما

بطور کلی، مواد آلی مستقیماً با تابش یون ساز، تجزیه می شوند. اما روش مذکور برای استفاده تجاری باید راندمان بسیار بالایی داشته باشد. تجزیه مواد آلی به روش کاتالیزوی نوری همواره مورد مطالعه بوده است و از جمله فواید آن این است که برای واکنش، از انرژی خورشیدی و مواد نیمه هادی مثل TiO_2 به عنوان کاتالیزور نوری استفاده می شود. اما چون میزان نفوذ فوتونه ای مرئی به درون محلول بسیار کوتاه است نمی توان از این روش برای راکتورهای بزرگ استفاده کرد.

طبق مطالعات انجام شده، با پخش نانوذراتی مثل TiO_2 و Alo_2 در آب می توان راندمان فرآیند تغییر شکل هیدروژن با تابش اشعه گاما را نسبت به آب خالص بطور مؤثری افزایش داد. انرژی بالای فوتون های گاما قادر است تا حتی Al_2O_3، که معمولاً به عنوان عایق معرفی شده است را فعال کند. به نظر می رسد که این فرآیند کاتالیزوری نوری، با وجود نانوذرات شیمیایی پیشرفت می کند.

به عبارتی با پخش نانوذرات به عنوان کاتالیزور در فاضلاب و با تابش اشعه گاما، این سطوح کاتالیزور فعال شده و فرآیند تجزیه مواد آلی و یا فنل که در آب محلول و ساده ترین ترکیب آروماتیک سمی است، بر روی این سطح کاتالیزوری انجام می شود. با این وجود مسئله اتلاف کاتالیست در حین فرآیند شستشو و بازیافت مجدد مسئله ای مهم است که برای حل این مشکل تلاش شده است تا نانوذرات کاتالیست (TiO_2) را بر روی یک سطح مناسب مستقر کنند. شکل(۲-۲) نشان می دهد که چگونه می توان با این روش فاضلاب را تصفیه کرد [۴۵].



شکل۲-۲:راکتور با سیستم پرتوافکنی گاما[۴۵]

۲-۴-۳-روش های بیولوژیکی

توانایی میکروب ها در تجزیه فنل توسط محققان بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است. انواع مختلفی از میکروارگانیسم ها قادرند تا ترکیبات آلی را تجزیه کنند در نتیجه بیشتر فاضلاب ها به وسیله روش بیولوژیکی تجزیه می‌شوند. با این وجود تصفیه بیولوژیکی ترکیبات فنلی به دلیل سمیت فنل برای میکروارگانیسم‌ها روشی آسان نمی‌باشد و حتی غلظت کم ترکیبات فنلی ۱-۲۰۰ Mg/l مانع از رشد میکروبی می‌شود.

بدین ترتیب محدودیت فرآیندهای بیولوژیکی وابستگی فراوانی به سازگار شدن توده میکروبی (بیومس) به فنل دارد چرا که وقتی فنل به داخل آب وارد می‌شود، از رشد طبیعی جمعیت‌های میکروبی موجود در آب جلوگیری می‌کند. در نتیجه سیستم باید به حضور فنل عادت داده شود [۴۶]. فرآیندهای لجن فعال، راکتورهای آکنه‌دار با بستر ثابت و سیال و نیز راکتورهای بیوفیلم با بستر متحرک از جمله فرآیندهای بیولوژیکی هستند که به صورت تحقیقاتی برای تصفیه فنل از فاضلاب به کار برده شده‌اند [۴۷].

همان طور که فرآیندهای بیولوژیکی به دو دسته هوازی و بی‌هوازی تقسیم‌بندی می‌شوند فنل نیز به دو صورت هوازی و بی‌هوازی قابل تجزیه است.

۱ـ روش هوازی: بسیاری از باکتری ها و قارچ ها می‌توانند از ترکیبات آروماتیکی به عنوان تنها منبع غنی کربن و انرژی استفاده کنند. یکی از روش های متابولیکی ترکیبات آروماتیک، دهیدروکسیلاسیون حلقه بنزن از طریق اکسیداسیون اورتو یا متا می‌باشد.

به عنوان مثال یک باکتری گونه Pseudomonas فنل را از مسیر اورتو و با آنزیم ۱، ۲ـ اکسیژناز مصرف می‌کند. اما مخمر Trichosporon cutaneum از مسیر متا با آنزیم ۲، ۳ـ اکسیژناز انجام می‌دهد.

۲ـ روش بی‌هوازی: یکی از راه های تجزیه بی‌هوازی تجزیه فنل به CO_2 در شرایط دنیتروفیکاسیون است. در این مکانیزم فنل ابتدا به سیکلو هگزانول کاهش یافته و سپس به سیکلو هگزانون تبدیل می‌شود [۴۸].

هر دو روش فوق در سیستم‌هایی با میکروارگانیسم‌های معلق [۱] و یا تثبیت شده [۲] بر روی یک سطح کاربرد دارد اما تثبیت میکروارگانیسم‌ها بر روی سطح پایه باعث می‌شود که سیستم راندمان بهتری داشته باشد. در نتیجه به این سیستم‌ها توجه بیشتری می‌شود. اصلی‌ترین مزیت این سیستم‌ها نسبت به سیستم‌های معلق وجود غلظت بالاتری از میکروارگانیسم‌ها درون راکتور، محافظت از سلول ها در مقابل مواد سمی و جلوگیری از خروج توده‌های میکروبی بیومس در جریان خروجی می‌باشد. به علاوه، این سیستم ها به طور کلی دارای راندمان بالاتر و پایداری بیشتری هستند [۴۸].

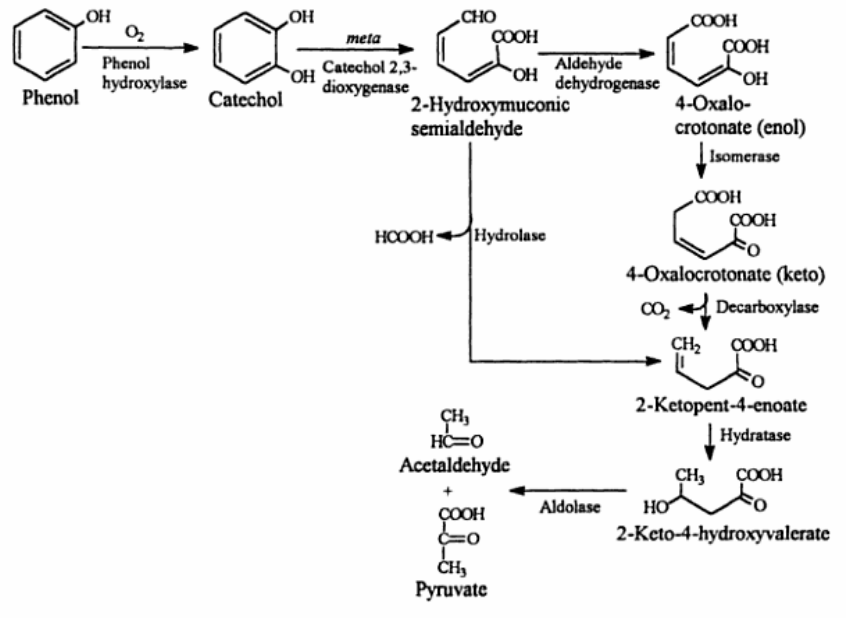
در شکل (۲-۳) متابولیک تجزیه هوازی فنل نشان داده شده است[۴۹].

در ادامه چند نمونه از روش های هوازی و بی‌هوازی که برای حذف فنل به کار می‌رود به اختصار توضیح داده می‌شوند:

---

[۱] Suspended Growth

[۲] Attached Growth



شکل ۲-۳: متابولیک هوازی تجزیه فنل [۴۹]

۲-۴-۳-۱-سیستم های هوازی

میکروارگانیسم‌های متعددی وجود دارند که قادرند در سیستم‌های معلق و یا چسبیده به سطوح خاص برای تصفیه مواد آلی به کار روند. این باکتری ها از اکسیژن هوا و مواد آلی برای متابولیسم رشد خود استفاده کرده و قادرند تا با تولید پلیمرهای خارج سلولی، مواد آلی را تجزیه کنند. توده‌های پلیمری تولید شده در سیستم های معلق، توده زیستی نامیده می‌شود که در سیستم های تثبیت شده، به آنها بیوفیلم اطلاق می‌شود. این توده‌های شکل گرفته سرانجام به واسطه ته نشین شدن از سیستم جدا و خارج می‌شود.

از انواع سیستم های هوازی می‌توان لجن فعال، MBBR ، RBC و SBR را برای تصفیه فنل نام برد.

۲-۴-۳-۱-۱-لجن فعال

فرآیند لجن فعال یکی از روش های متداول در تصفیه فاضلاب است. در این فرآیند هوازی معلق، رویش‌های زیستی فعال به وجود می‌آید که قادرند مواد آلی را از فاضلاب جذب و توسط سیستم های آنزیمی اکسایشی آنها را به فرآورده‌های ساده تبدیل کنند. لخته‌های موجود، مجموعه زنده‌ای از

میکروارگانیسم‌ها، غذا و مواد نرم و سیالی می‌باشند که مراکز فوق العاده فعال زندگی بیولوژیکی هستند. بنابر این، این سیستم ها به نام لجن فعال نامیده می‌شوند. فرآیندهای تصفیه زیستی توسط لجن فعال به دلیل ملاحظات اقتصادی و آسان بودن فرآیند مورد توجه قرار می‌گیرند. این فرآیند تصفیه به منظور حذف زیستی فنل نیز به کار گرفته شده و موفقیت‌هایی حاصل شده است.

سیستم‌های تصفیه لجن فعال در محدوده‌های پایین غلظت فنل و به طور کلی در مقادیر کم COD[1] بسیار مناسب می‌باشند لیکن حساسیت این سیستم‌ها به شوک‌های آلی به خصوص در مورد پساب‌های سمی کارایی آنها را برای حذف زیستی فنل در محدوده‌های بالای آلودگی کاهش می‌دهد. با استفاده از فناوری افزایش زیستی می‌توان مقاومت سیستم را در برابر شوک های سمی افزایش داد [۲۲].

۲-۴-۳-۱-۲-راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک[2]

یک سیستم بیوفیلم هوازی دارای آکنه است و برخلاف دیگر سیستم های بیوفیلم از تمام حجم مخزن برای رشد بیومس استفاده می‌کند. در ضمن دارای افت فشار کمی بوده و مانند سیستم لجن فعال به چرخش لجن نیاز ندارد، چرا که بیومس بر روی آکنه‌ها که آزادانه در حجم راکتور در حرکت هستند، رشد می‌کند. چرخش آکنه‌های حامل بیوفیلم توسط هوادهی انجام می‌شود.

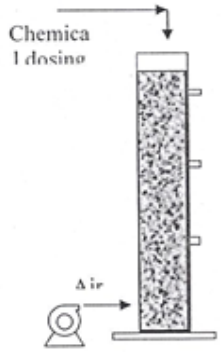
با توجه به این که آکنه‌های حامل بیوفیلم باید آزادانه در راکتور در حرکت باشند، درصد حجم اشغال شده توسط آکنه‌ها نباید بیش از ۷۰٪ باشد. این سیستم می‌تواند دارای آکنه‌های با شکل و اندازه های متفاوت و در نتیجه سطح مخصوص متفاوت باشد [۴۷].

---

[1] Chemical Oxygen Demand

[2] Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)

شکل (۲-۴) شمای یک راکتور MBBR را نشان می‌دهد.



شکل۲-۴: شمای کلی راکتور MBBR [۴۷]

در سال ۱۳۸۰، تحقیقی بر روی سیستم MBBR و اثر بازدارندگی فنل بر عملکرد آن انجام گرفت .در این تحقیق از فاضلاب مصنوعی با COD ثابت ۸۰۰ mg/l استفاده شد و نتایج آن به شرح زیر به دست آمد: با افزایش غلظت فنل بازدهی حذف COD افزایش یافت و بعد از رسیدن به یک مقدار ماکزیمم، فنل اثر بازدارندگی خود را نشان داده و بازدهی کاهش یافت. با اعمال زمان ماندهای مختلف، ماکزیمم بازدهی حذف با نسبت فنل به COD برابر ۰/۶ ثابت ماند. البته در کلیه زمان ماندهای مختلف راندمان حذف بالاتر از ۹۴٪ حفظ شد. سیستم مورد استفاده در مقابل اعمال شوک هیدرولیکی و غلظتی بسیار پایدار بود به طوری که با افزایش غلظت فنل از ۲۰۰ به ۱۰۰۰ mg/l راکتور بعد از کمتر از ۲۴ ساعت به حال پایدار رسید. همچنین با کاهش ناگهانی زمان ماند هیدرولیکی از ۱۲ ساعت به ۶ ساعت در شرایطی که جریان ورود دارای COD ۸۰۰ mg/l و غلظت فنل ۵۰۰ mg/l بود، راکتور مجدداً در کمتر از ۲۴ ساعت به حالت اولیه رسید [۳۱].

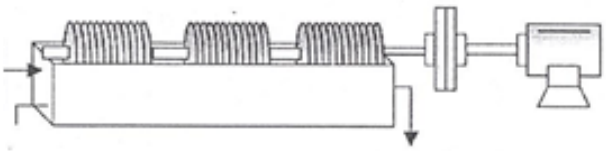
۲-۴-۳-۱-۳-راکتور بیولوژیکی دیسک های چرخان[۱]

در سال ۱۹۶۰ این سیستم اولین بار در المان غربی به کار رفت و پس از آن در ایالات متحده از آن استفاده گردید. یک واحد RBC شامل دیسک های دوار از جنس پلی استایرن [۱] یا پلی ونیل [۲] کلراید

[۱] Rotary Biological Contactor (RBC)

است که بر روی یک شفت افقی در کنار هم قرار گرفته‌اند که در فاضلاب غوطه‌ور می‌باشند. این شفت توسط موتوری در گردش بوده در نتیجه کل سطح این دیسک ها درون فاضلاب می‌چرخد[۵۰].

شکل(۲-۵) شمای کلی راکتور RBC نشان میدهد [۵۱].



شکل ۲-۵ : شمای کلی راکتور RBC

در سال ۲۰۰۲ نیز از این سیستم برای حذف فنل استفاده شد. در این تحقیق با به کار بردن سیستم RBC با ۲۴ دیسک برای فاضلاب مصنوعی شامل بار آلی ۵۰۰ و ۸۰۰ و mg/dm^3 ۲۰۰۰، افزایش بار هیدرولیکی باعث کاهش راندمان تصفیه می‌شود. تأثیر دما بین ۱۳ تا ۴۳°C بر عملکرد سیستم نیز مورد بررسی قرار گرفت و دمای بهینه برابر با ۳۶°C به دست آمد. سه مکانیسم مختلف تجزیه بیولوژیکی، جذب و تبخیر باعث حذف فنل شدند البته دو مورد آخر تنها باعث ۱۰٪ از کل راندمان حذف بودند [۵۱].

۲-۴-۳-۱-۴-بیوراکتورهای دو فازی [۳](TPPB)

در تصفیهٔ زیست شناختی ترکیبات زنوبیوتیک (ترکیبات آلی سمی)، مهمترین کار اضافه کردن سوبسترا به مقدار مناسب می‌باشد. بدین دلیل که اضافه کردن سوبسترا با غلظت بالا باعث مهار یا کشته شدن ارگانیسم‌ها می‌شود. در حالی که اضافه کردن سوبسترا به مقدار کم باعث گرسنه ماندن سلول ها و در نتیجه عملکرد پائین فرآیند می‌شود. با توجه به این که میزان سمیت ترکیبات زنوبیوتیک از چند ده تا چند صد میلی گرم در لیتر تغییر می‌کند، اضافه کردن دقیق و کنترل شدهٔ

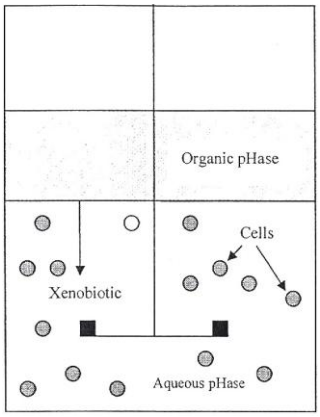
---

[۱] Polystyrene

[۲] Polyvinyl Choloride

[۳] Two Phase Bioreactor

این مواد از اهمیت زیادی برخوردار است. در شکل (۲-۶) نمای کلی از یک بیوراکتور دو فازی نشان داده شده است[۵۲].



شکل(۲-۶): بیوراکتورهای دو فازی[۵۲]

۲-۴-۳-۱-۵-راکتور ناپیوسته ترتیبی

این سیستم در حقیقت راکتوری است که به صورت سیستم ناپیوسته، پر و خالی می‌شود. هر راکتور SBR دارای پنج مرحله می‌باشد که همگی با زمان ماند مناسب در یک راکتور انجام می‌شود:

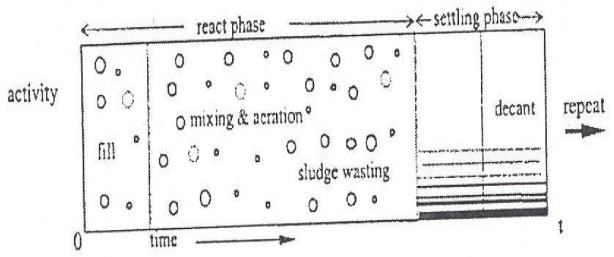
۱ـ مرحله پر شدن،

۲ـ مرحله واکنش، که به وسیله هوادهی عمل مخلوط شدن به طور کامل در آن انجام می‌شود.

۳ـ مرحله ته نشینی

۴ـ مرحله تخلیه و مرحله نهایی که سیستم در این زمان ساکن می‌ماند. برای یک فرآیند پیوسته حداقل به وجود دو راکتور نیاز است [۵۰].

شکل (۲-۷) شمای کلی یک راکتور SBR را نشان میدهد.



شکل ۲-۷: شمای کلی راکتور SBR [۵۰]

در سال ۱۹۹۹ از یک سیستم برای حذف فنل استفاده شد و مشاهده شد که تصفیه بیولوژیکی با غلظت بالای فنل به خوبی در راکتور SBR انجام می‌گیرد. در این تحقیق با قطع هوادهی تنها به اندازه یک دقیقه و اندازه گیری سرعت مصرف اکسیژن[۱] در مراحل مختلف به بررسی فرآیند پرداخته شد. در حین مرحله پر شدن، بیشترین مقدار OUR و در حین مرحله تخلیه، کمترین مقدار OUR به دست آمد. مقادیر OUR مستقیماً به میزان سوبسترای باقی مانده در محلول (COD) بستگی داشته و آن را وسیله‌ای مناسب برای تشخیص میزان بار آلی فاضلاب و کنترل عملکرد SBR، معرفی کرد. در زمان ماند ۱۰ ساعت به راندمان حذف ۹۷٪ دست یافت [۵۳].

۲-۴-۳-۲-سیستم های بی‌هوازی

در این سیستم ها نیز میکروارگانیسم‌های مختلفی اکسیژن موجود در ترکیبات آلی و انرژی حاصل از تجزیه این مواد را جهت فعالیت و تکثیر توده میکروبی خود مورد استفاده قرار می دهند. به عبارتی مواد آلی را احیا می‌کنند و نتیجه این فعالیت، تجزیه مواد آلی ناپایدار و ایجاد نمک های معدنی پایدار و گازهایی از قبیل CH_4, H_2S, CO_2, N_2 می‌باشد. میکرواورگانیسم ها در این سیستم ها نیز به دو صورت شناور و چسبیده به فعالیت خود می‌پردازند. از انواع سیستم‌های بی‌هوازی نیز می‌توان لاگون ها و UASB را برای تصفیه فنل نام برد.

[۱] Oxigen Up take Rate (OUR)

۲-۴-۳-۲-۱-لاگون

تاکنون لاگون ها به طور گسترده‌ای برای تصفیه فاضلاب استفاده شده‌اند. البته در صورتی که زمین مناسب در دسترس باشد جانشینی با هزینه کمتر برای فرآیندهای بیولوژیکی متداول می‌باشد. اگرچه همواره از لاگون برای تصفیه فاضلاب شهری استفاده شده است اما مشخص شده است که این سیستم قابلیت تصفیه فاضلاب‌های شامل مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیکی را نیز دارد.

در سال ۲۰۰۰ با استفاده از دو لاگون ناپیوسته سعی بر مدل سازی یک لاگون پیوسته شد. در این تحقیق با تقریباً ۲۴ ساعت هوادهی یک هشتم و یا یک دهم حجم کل لاگون و سپس قطع سیستم و پوشانیدن لاگون ها، شرایط بی‌هوازی در طول ۱۴ روز آینده مهیا شد. نتیجه این تحقیق نیز بدین ترتیب شد که با تصفیه شیرآبه حاوی فنل در دمای ۲۰ °C، میزان COD به اندازه ۵۵ـ۶۴٪ و ۵۴ـ۵۶٪ کاهش یافت. همچنین افزایش حجم هوادهی، در کاهش COD اثر مثبت نداشته است. فنل نیز در این فرآیند تصفیه به خوبی تجزیه شد [۵۴].

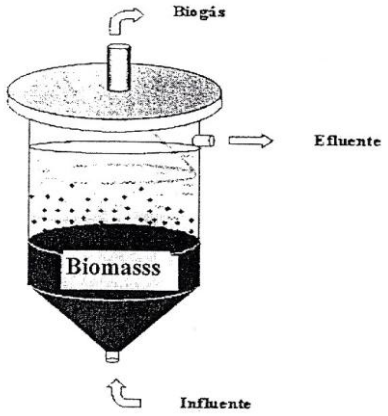
۲-۴-۳-۲-۲-راکتور بی‌هوازی با لجن دانه‌ای و جریان رو به بالا[۱]

روشی بی‌هوازی برای تصفیه فاضلاب حاوی فنل است که باید شرایط مزوفیلیک (< ۲۵ °C) برای آن اعمال شود. اجزای اصلی راکتور UASB در شکل (۲-۸) نشان داده شده است. راکتور بالارو با بستری از لجن بی هوازی است که برای تصفیه پساب‌های رقیق و غلیظ قابل کاربرد است. راکتورهای UASB معمولاً برای تصفیه پساب‌هایی که مواد آلی، آلوده کننده اصلی آنهاست، مورد استفاده قرار می‌گیرد. پساب‌هایی که حاوی مواد جامد معلق (SS) زیادی هستند، کارایی سیستم فوق را کاهش می‌دهند [۵۵]. اجزای اصلی راکتور عبارتند از: سیستم توزیع جریان ورودی، جدا کننده گاز ـ جامد ـ مایع (متشکل از منحرف کنندهٔ گاز، جمع کنندهٔ گاز و ته نشین کننده) و سیستم جریان خروجی از راکتور. در این سیستم، جریان پساب از ته راکتور وارد شده و توسط جریان ورودی، با لجن بی‌هوازی موجود

[۱] Up flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB)

در داخل راکتور مخلوط می‌شود. با عبور جریان به سمت بالاتر از میان بستر لجن، مواد آلی پساب عمدتاً به بیوگاز و بخشی نیز به لجن جدید تبدیل می‌شود. گاز تولید شده تماس لجن و پساب را افزایش می‌دهد. با استفاده از یک منحرف کنندهٔ گاز که در بالای بستر لجن قرار گرفته، از ورود گاز به قسمت ته نشین کننده جلوگیری می‌شود و گاز صرفاً وارد جمع کنندهٔ گاز می‌شود. لجن که همراه جریان به قسمت بالای راکتور حمل شده است، در ته نشین کننده جدا و به ته راکتور بر می‌گردد. جریان خروجی نیز توسط سر ریزهایی به طور یکنواخت از سطح ته نشین کننده خارج می‌شود[۵۶].

در سال ۲۰۰۶ از این راکتور برای حذف فنل استفاده شد. عملکرد راکتور با راندمان حذف COD، ترکیب گاز CH_4 در بایوگاز حاصل و راندمان حذف فنل مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف فنل در این راکتور ۹۹٪ با غلظت خروجی کمتر از Mg/l ۴ گزارش شد. دما در این راکتور مرحله به مرحله از °C ۱۵ به °C ۹/۵ کاهش یافت. در ضمن راندمان کاهش COD ۹۰٪ بود [۵۴].



شکل (۲-۸): اجزای اصلی راکتور UASB [۵۵]

فصل سوم:

تئوری

مقدمه

در قسمت اول این فصل کلیاتی در خصوص گاز ازن، واکنش ازن با ترکیبات موجود و همچنین چگونگی تولید ازن و مکانیزم واکنش ازن بیان شده است در قسمت بعد به بیان کلیاتی در مورد باکتریها ، خصوصیات آنها، باکتری سودوموناس، محیط کشت و طریقه کشت پرداخته شد و در بخش سوم این فصل لجن فعال، مراحل تشکیل آن و خصوصیات لجن فعال مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱- شیمی ازن

ازن گازی بدون رنگ با بوی تند است که در غلظت‌هایی کمتر از حد نگران کننده از لحاظ سلامتی، قابل تشخیص است. ازن گازی شدیداً خورنده و سمی است که در فشارهای بالا سریعا تجزیه میشود. ازن یک اکسید کننده قوی است که معمولا برای گندزدایی و تصفیه فاضلاب استفاده شده و به سختی در آب حل میشود به طوریکه حلالیت آن در دمای 20^0C حدود $570^{mg}/_{l}$است[۵۷]. در حالیکه حلالیت ازن در آب بیشتر از اکسیژن است، حلالیت گاز کلر ۱۲ برابر ازن در آب است. غلظت های ازن استفاده شده در تصفیه آب به طور عمده زیر ۱۴ ٪ می باشد و همین امر باعث محدودیت نیروی موثر و یا انتقال جرم ازن گازی به داخل آب می شود. بدین ترتیب، هر چند غلظت های بیشتر تحت شرایط ایده آل قابل دستیابی است اما غلظت هایی که عمدتاً در طول تصفیه آب با ازن یافت می شود از ۰/۱ تا ۱ mg/l می باشند .

تحقیقات نشان میدهند که تجزیهٔ ازن در طول تصفیهٔ آب به طور همزمان به وسیله مکانیزم های پیچیده ای منجر به تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل می شود. این رادیکال ها با سرعت های واکنش بین $10^{10}-10^{13}M^{-1}S$ (نزدیک به سرعت های واکنش بین هیدروکربن های آروماتیک، ترکیبات غیر اشباع، الکل های آلیفاتیک و اسید فرمیک) در میان سایر عوامل اکسید کننده از بیشترین سرعت واکنش برخوردارند [۵۸]. به عبارت دیگر نیمه عمر رادیکال های آزاد هیدروکسیل در

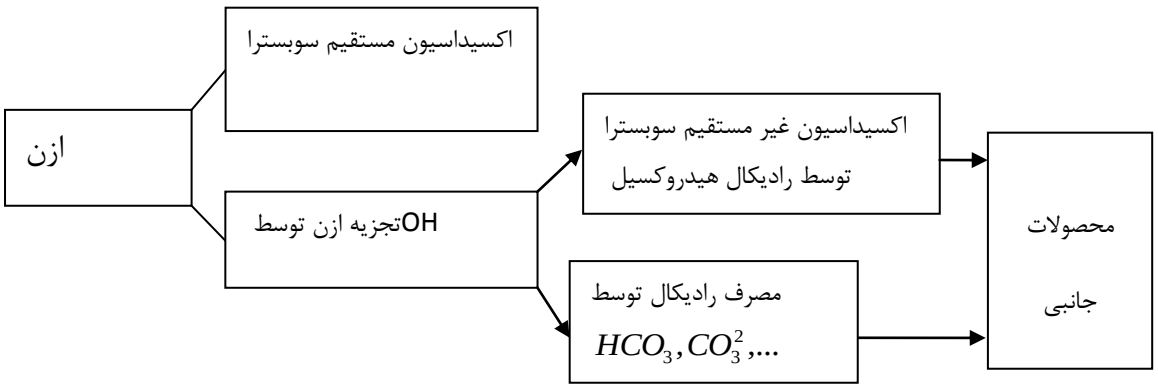
حد میکروثانیه است، به طوری که غلظت رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل هرگز نمی تواند به بالای $10^{-12}m$برسد [۵۹].

بر اساس آنچه در شکل ۳-۱نشان داده شده است، ازن می تواند به دو روش در محلول های مائی (آبی) واکنش دهد[۶۰]:

- **اکسیداسیون مستقیم** ترکیبات به وسیله ازن مولکولی

اکسیداسیون مستقیم با ازن مائی نسبتاً کند است (در مقایسه با اکسیداسیون رادیکال های آزاد هیدروکسیل). به عبارت دیگر واکنش رادیکال هیدروکسیل سریع است.

- **اکسیداسیون غیر مستقیم** ترکیبات به وسیله رادیکال های آزاد هیدروکسیل تولید شده در طول تجزیه و مسیر اکسیداسیون رقابتی برای سوبسترا (یعنی ترکیباتی که قرار است اکسید شوند). هوئین و بادر دریافتند که تحت شرایط اسیدی، اکسیداسیون مستقیم با ازن مولکولی در درجه اول اهمیت قرار دارد؛ و تحت شرایط مستعد برای تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل نظیر pH بالا، در مجاورت قرار گرفتن با UV یا افزودن پراکسید هیدروژن، اکسیداسیون هیدروکسیل فرآیند غالب می شود[۶۰].



شکل ۳-۱: واکنش های اکسیداسیون ترکیبات (سوبسترا) در طول ازناسیون آب

در حضور بسیاری از ترکیباتی که به طور معمول در تصفیه آب وجود دارند، تجزیه ازن منجر به تشکیل رادیکال های آزاد هیدروکسیل می شود.

ازن مورد نیاز به دلایل زیر ایجاد می شود:

- **واکنش با مواد آلی طبیعی (NOM)[1] در آب:** اکسیداسیون NOM منجر به تولید آلدئیدها، اسیدهای آلی و آلدواسید ها وکتو اسیدها می شود.
- **محصولات جانبی اکسیداسیون ترکیبات آلی:** محصولات جانبی اکسیداسیون ترکیبات آلی در بسیاری از موارد قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی بیشتری دارند و به عنوان کربن آلی جذب شده برای تولید سلول (AOC)[2] یا کربن آلی محلول قابل تجزیه بیولوژیکی BDOC[3] می توانند اندازه گیری شوند.
- **ترکیبات آلی سنتزی SOCS[4]** : بعضی از ترکیبات آلی سنتزی تحت شرایط مناسب می توانند اکسید شده و به ترکیبات معدنی تبدیل شوند. برای انجام این فرآیند، معمولاً باید اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل (نظیر آنچه که در اکسیداسیون پیشرفته به دست می آید) غالب باشد.
- **اکسیداسیون یون برمید:** اکسیداسیون برمید توسط رادیکالهای آزاد منجر به تولید اسید هیدروبرموس، یون هیپوبرمیت، یون برمات، مواد آلی برمید شده و برمین می شود. برای فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته وقتی مسیرهای اکسیداسیون رادیکال غالب باشد، این واکنش ها از اهمیت بیشتری برخوردارند.

۳-۲- تولید ازن

ازن به دلیل اینکه یک مولکول ناپایدار است، می باید در همان محل آزمایش تولید شود. به طورکلی ازن به وسیلهٔ ترکیب شدن یک اتم اکسیژن با یک مولکول اکسیژن (O_2) تولید می‌شود

1Natural Organic Material

1- Assimilable Organic Carbon

۳- Biodegradable Dissolved Organic Carbon

٤- Synthetic Organic Compounds

($3O_2 \rightarrow 2O_3$). این واکنش گرما خواه بوده و نیاز به انرژی قابل توجهی دارد.

سچونهین[1] در ابتدا سنتز ازن را از طریق الکترولیز اسید سولفوریک کشف کرد. هر چند روش تخلیهٔ کرونا در تولید صنعتی بیشتر استفاده می شود، اما ازن از چند راه می تواند تولید شود. همچنین می توان ازن را به وسیله تاباندن اشعه به یک گاز حاوی اکسیژن با نور ماوراء بنفش، واکنش الکترولیتیک و سایر فن آوری های کشف شده به وسیله رایس[2] تولید کرد [۶۱].

۳-۳- مکانیزیم واکنش ازن

تجزیه ازن در آب به خصوص در pH های بالا، تولید رادیکال های آزاد می کند:

$$O_3 \rightarrow O^0 + O_2 \qquad (۱-۳)$$

سرعت تجزیه را می توان به عنوان تابعی از pH (مشخص شده به صورت $(O\overline{H})$) به صورت واکنش درجه اول زیر نوشت :

$$do_3 / dt = r_d = -9.8\times10^7 [OH]^{0.123}[O_3]\exp(-5606/T) \qquad (۲-۳)$$

که در آن:

r_d: سرعت خود تجزیه پذیری O_3 $(ml/\min)$

$[O_3]$ و $[OH]$: غلظت های $[OH]^-$ و O_3 در محلول مائی (M)

T: درجه حرارت (k^o)

بنابراین مکانیزیم واکنش ازن به طور شدیدی به سرعت انتقال جرم به فاز مائی بستگی دارد و سه منطقه واکنشی پدید می آید [۵۷]:

منطقه (۱): pH بالا و یا میزان ازن پایین: در این منطقه مکانیزم عمده واکنش با ترکیبات هدف، به وسیله OH^o می‌باشد و واکنش های انتخابی به میزان کم رخ می دهد.

۱- Schonhein

۲- Rice

منطقه (۲): سرعت های تجزیه و انتقال جرم تقریباً برابر، در این وضعیت هر دو واکنش های مستقیم O_3 و OH^o مهم هستند .

منطقه (۳): pH پایین یا میزان ازن بسیار بالا: اکسیداسیون مستقیم ترکیبات هدف به وسیله O_3، کنترل کننده واکنش می باشد و واکنش های انتخابی ممکن است به میزان زیادی رخ دهند.

مکانیزیم های اکسیداسیون ترکیبات آلی با ازن عبارتند از:

الف) اکسیداسیون الکل ها به آلدئیدها و سپس به اسیدهای آلی

ب) جانشین سازی یک اتم اکسیژن بر روی یک باند آروماتیک

ج) باز کردن باندهای دوگانه کربن

ازناسیون می تواند برای حذف رنگ و ترکیبات آلی مقاوم باقیمانده در پساب ها به کار رود. به طور مثال در یک مورد، پس از ازناسیون پساب نهایی فیلترشده ضمن مشاهده کاهش در TOC پساب به دلیل تبدیل ترکیبات آلی با زنجیره طولانی مقاوم به فعالیت های بیولوژیکی به ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی BOD_5 محلول از ۱۰ به ۴۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافت. همچنین به وسیله ازناسیون یک پساب ثانویه حاصل از واحدهای لجن فعال با بارگذاری پایین و بالا که فاضلاب فرآیندهای تنباکوسازی را تصفیه می کردند، نتایج مشابهی به دست آمد. TOC تا وقتی کربن آلی به CO_2 اکسید نشود کاهش نخواهد یافت، درحالیکه COD به طورکلی با هر اکسیداسیون کاهش خواهد یافت [۵۷].

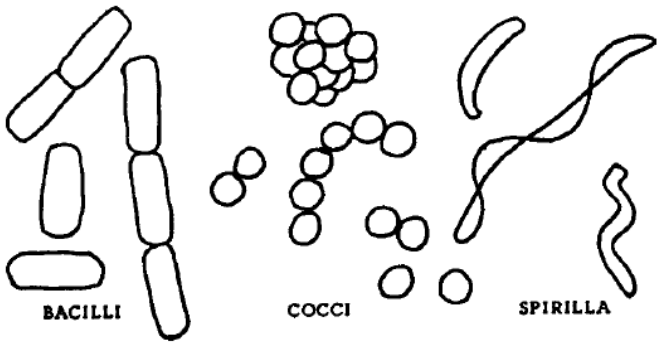
۳-۴- باکتری‌ها

گروهی از موجودات تک سلولی ذره‌بینی هستند که پوشش بیرونی نسبتاً ضخیمی آنها را احاطه کرده است. این موجودات ساختار ساده‌ای دارند و به گروه پروکاریوت‌ها تعلق دارند.

باکتری‌ها متنوع‌ترین و مهم‌ترین میکروارگانیسم‌ها هستند. تعداد کمی از آنها در انسان ، حیوانات و گیاهان بیماریزا است. بطور کلی بدون فعالیت آنها، حیات بر روی زمین مختل می‌گردد. بطور یقین یوکاریوت‌ها از موجودات زنده باکتری مانند بوجود آمده‌اند. نظر به اینکه باکتری‌ها را می‌توان به آسانی در شرایط آزمایشگاه کشت داد و تحت کنترل درآورد، میکروب شناسان مطالعه وسیعی درباره فرآیندهای حیاتی آنها انجام داده‌اند[۶۲].

۳-۵- شکل باکتری ها

باکتری ها دارای سه شکل کروی (کوکوس)، استوانه ای یا میله ای (باسیلوس) و مارپیچی (اسپریلوم) می باشند (شکل۳-۲). اکثر باکتری ها با تقسیم دوتایی و تشکیل دو سلول جدا از هم که فیزیولوژی مستقل دارند تولید مثل می کنند ولی گاهی این سلول ها پس از تقسیم از هم جدا نمی شوند و بدین نحو با مجتمع شدن آرایش ویژه ای پیدا می کنند که در نتیجه تقسیم سلول در سطوح مختلف حاصل می گردد.

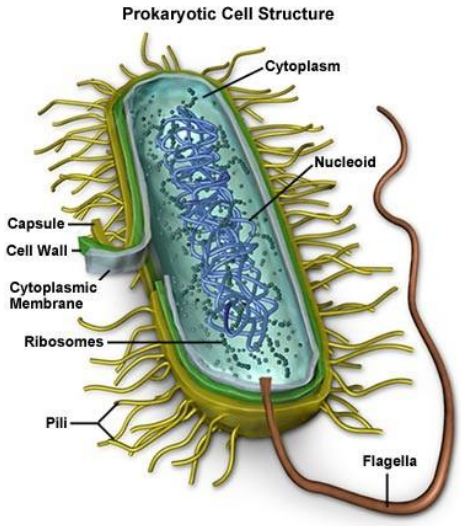


شکل۳-۲: اشکال مختلف باکتری ها[۶۷]

۳-۵-۱- ساختمان باکتری ها

ساختمان کلی اکثر باکتری ها مشابه یکدیگر است. بیشتر آ نها دارای هسته، ریبوزوم، کپسول، غشای سیتوپلاسمی، دیواره سلولی سخت و تاژک می باشند (شکل۳-۳). ساختمان باکتری ها باید دارای خصوصیات زیر باشد:

- محتویات داخل سلول را در برگرفته و آن را از محیط خارج جدا کند.
- اطلاعات ژنتیکی را ذخیره کرده و همانندسازی نماید.
- ترکیبات پر انرژی را تولید نموده، ذخیره نماید و به مصرف رساند.



شکل۳-۳: ساختمان و اجزای تشکیل دهنده باکتری[۷۲]

علاوه بر خصوصیات فوق، برخی از باکتری ها دارای اختصاصات زیر نیز می باشند:

- حرکت سلولی
- انتقال اطلاعات ژنتیکی
- ذخیره کردن انرژی و واحدهای سازنده مواد

اکثر باکتری ها دارای دو نوع ساختار دیواره سلولی و غشاء سیتوپلاسمی می باشند. در برخی از آنها ساختار سومی بنام کپسول نیز و جود دارد. این لایه ها را غالباً پوشش سلولی می نامند. کپسول ساختار

ژلاتینی است که برخی از باکتری ها را از خارج احاطه می نماید. ترکیب شیمیایی کپسول متغیر است. در برخی از باکتری ها کپسول پلی ساکاریدی[۱] و در سایرین پلی پپتید[۲] مرکب از یک یا دو نوع اسید آمینه[۳] است. اگرچه کپسول لایه محافظی در برابر شرایط خاص، محیط برای باکتری ایجاد می نماید ولی در اکثر موارد نقش آن به درستی شناخته نشده است.

دیواره سلولی، به لایه بین کپسول و غشاء سیتوپلاسمی اطلاق می گردد. دیواره سلولی در باکتری ها چند نقش ایفا می کند. به باکتری ها شکل می دهد به طوری که بدون حضور آن باکتری شکل خود را از دست می دهد. دیواره سلولی به صورت یک لایه محکم در اطراف سلول قرار می گیرد و بدون آن باکتری ها بر اساس ترکیب دیواره سلولی شان به دو نوع گرم مثبت و منفی تقسیم می شوند[۶۳].

۳-۶- باکتری سودوموناس

خانواده سودوموناس شامل گروه بزرگی از باکتری های میله ای شکل، گرم منفی و غیر تخمیری است. اعضای این خانواده دارای یک یا بیش از یک تاژک قطبی و معمولاً اکسیداز مثبت هستند، به طور گسترده در طبیعت، آب، فاضلاب، گردوغبار، هوا و خاک پراکنده اند و معمولاً قادر به رشد در محیط های بسیار ساده می باشند. تعدادی از آن ها در گیاهان و جانوران بیماری ایجاد می کنند.

سودوموناس بر اساس همولوژی ریبوزومی به پنج گروه تقسیم می شوند که سه گروه از آن ها شامل ارگانیسم های بیماری زای انسان هستند و دو گروه دیگر را اعضای جنسی سودوموناس تشکیل می دهند [۶۴].

سودوموناس آئروژینوزا به شکل میله ای، مستقیم به ابعاد ۰/۵تا۰/۸در۱/۵ تا۳ میکرومتر است که یک تا سه تاژک قطبی دارد و کاملاً متحرک است. مطلقاً هوازی است و به آسانی روی محیط های معمولی

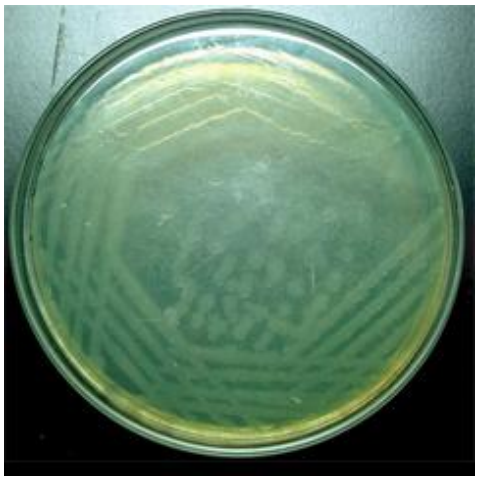
---

[۱] Polysaccharide

[۲] Polypeptide

[۳] Amino acid

و ساده رشد می کند. با اینکه این باکتری هوازی است اما می تواند با احیای نیترات به نیتریت به صورت بی هوازی رشد کند. سودوموناس آئروژینوزا کربوهیدرات ها را تخمیر نمی کند ولی قادر است برای رشد خود بیش از ۸۰ ترکیب آلی را مورد استفاده قرار دهد. مناسب ترین دما برای رشد آنها بین ۳۰ تا ۳۷ درجه سانتی گراد می باشد. اما محدوده حرارتی رشد آنها بین ۵ تا ۴۲ درجه سانتی گراد قرار دارد. این باکتری گرم منفی، اکسیداز و کاتالاز مثبت و فاقد اسپور است. برخی سویه ها دارای لایه های پلی ساکاریدی شبیه به کپسول در سطح خارجی خود هستند که اکثرا در سودوموناس آئروژینوزا دارای رنگ دانه سبز- آبی هستند. این باکتری به علت تولید تری متیل آمین دارای بوی مخصوصی است. سودوموناس آئروژینوزا (شکل ۳-۴) قادر است به راحتی خود را با شرایط فیزیکی و شیمیایی گوناگون تطبیق دهد و با حداقل مواد غذایی ساده ماه ها زنده بماند [۶۴,۶۵].



شکل۳-۴: سودوموناس آئروژینوزا

۳-۷- محیط کشت[۱]

تدام بقاء و رشد میکروب ها بستگی به تامین مواد غذایی کافی و محیط مناسب دارد. به عنوان مثال مواد محلول با وزن مولکولی پایین، حاصل تجزیه آنزیمی مواد غذایی پیچیده مورد نیاز اکثر

[۱] Culture Media

میکروب‌ها می باشند که باید در دسترسشان قرار گیرد. محلولی که حاوی چنین مواد مغذی باشد محیط کشت نامیده می شود. محیط های کشت را به سه دسته مایع، نیمه جامد و جامد تقسیم می کنند.

محیط کشتی که فاقد ماده جامد کننده باشد محیط کشت مایع [1] خوانده می شود. چنانچه به محیط مایع عامل جدا کننده ای به نام آگار افزوده شود این محیط به صورت نیمه جامد در می آید. آگار ماده ای است که از نوعی جلبک قرمز دریایی استخراج می شود و اساساً کربوهیدرات پیچیده ای است که از واحدهای گالاکتوز تشکیل یافته و ارزش غذایی ندارد. از آگار به عنوان عاملی برای جدا نمودن مایعات استفاده می شود زیرا در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد ذوب شده و به حالت مایع در می آید و در دمای ۴۰ درجه منجمد می شود و به حالت جامد در می آید. به علت دارا بودن این ویژگی خاص، میکروب ها به خصوص انواع بیماری زا را می توان در دمای $۳۷^{0}C$ در چنین محیطی تلقیح کرد بدون اینکه در این دما محیط کشت ذوب شود. برای جامد نمودن کامل یک محیط غلظت آگار مورد نیاز باید در حدود ۱/۵ درصد الی ۱/۸ درصد باشد. آگار در غلظت کمتر از میزان یک درصد (۰/۵-۰/۲٪) محیط را به حالت نیمه جامد در می آورد.

مزیت محیط کشت جامد نسبت به سایر محیط ها این است که سطح جامد و محکمی برای رشد میکروب ها فراهم می شود به طوری که بر روی این محیط ها کلنی های تک و مجزایی ناشی از رشد میکروب های یکسان تشکیل می گردد. با استفاده ازروش های ویژه جداسازی می توان این کلنی ها را که حاوی سلول های گونه خاصی می باشند، برداشته و به محیط دیگری انتقال داد وکشت خالصی تهیه نمود.

از روش آگار مورب[2] نیزمی توان برای تهیه کشت خالص استفاده نمود. بدین ترتیب که محیط کشت

---

[1] Broth Medium

[2] Stants Agar

جامد مذاب را وارد لوله آزمایش کرده و آن را به صورت مورب قرار می دهند تا سرد شود و به حالت جامد در بیاید. سپس میکروب مورد نظر را روی آن کشت می دهند. چنانچه محیط کشت ذوب شده در لوله آزمایش به حالت عمودی بماند تا سرد شود، آگار عمیق [1] تشکیل می گردد که از آن برای بررسی نیاز میکروارگانیسم ها به گاز اکسیژن استفاده می نمایند. هر دو حالت فوق را می توان در آب جوش ذوب کرده و به پلیت شیشه ای منتقل نمود تا سطح وسیعی برای جداسازی و بررسی میکروارگانیسم ها فراهم گردد.

۳-۸- روش های کشت میکروارگانیسم ها

میکروارگانیسم ها موجوداتی هستند که در همه جا از جمله آب، هوا، خاک، سطح بدن موجودات دیگر، مواد غذایی، فاضلاب و ...یافت می شوند. هرگاه بیش از یک میکروب در محیط مشاهده گردد در این صورت باید حتماً آنها را از یکدیگر جدا نموده و کشت خالص تهیه نماییم. برای این کار لازم است میکروب ها را در محیط های مغذی مصنوعی کشت داده و خواص آنها را مورد مطالعه قرار دهیم. محیط کشتی که فقط واجد یک نوع میکروارگانیسم باشد، محیط کشت خالص نامیده می شود. سه روش برای کشت دادن میکروارگانیسم ها و خالص سازی آنها وجود دارد:

۳-۸-۱- کشت خطی

ابتدا آنس را برای استریل شدن روی شعله قرار داده تا کاملاً سرخ شود. سپس کمی صبر می کنیم تا خنک گردد. با رعایت تکنیک ها ی ضد عفونی، از کلنی باکتری به وسیله آنس استریل برداشت کرده، آن را بر روی سطح محیط کشت آگاردار در منطقه یک قرار داده و به صورت متراکم خطوط عرضی ترسیم می نماییم. با دوباره استریل کردن آنس، کمی صبر می کنیم تا سرد شود. پلیت را به اندازه ۹۰ درجه چرخانده و آنس را در محلی در تماس با منطقه یک قرار می دهیم. سپس آن را چند بار در عرض منطقه ۲ می کشیم. دقت می کنیم که خطوط ابتدایی با منطقه یک در تماس باشند اما خطوط بعدی

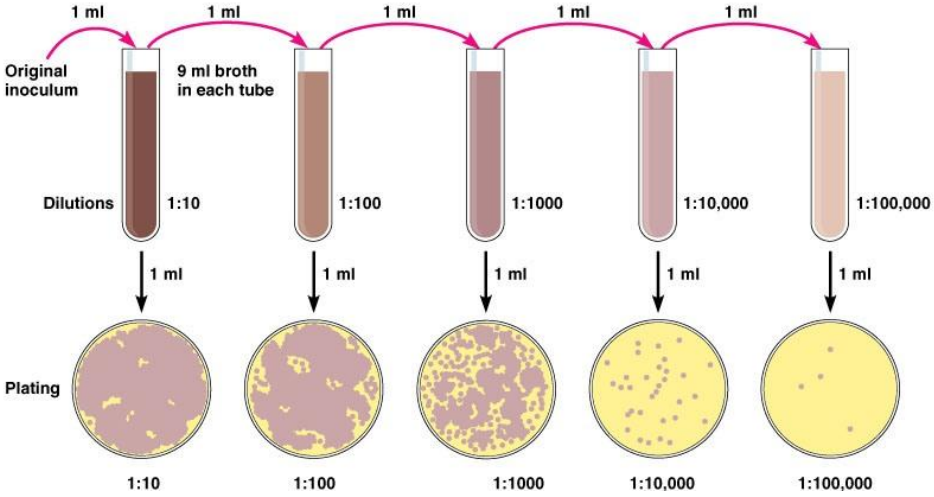
[1] Deep Agar

مستقل گردند. پس از آن، آنس را حرارت داده و سرد می کنیم. پلیت را۹۰ درجه چرخانده و کشت را از یک گوشه منطقه ۲ به منطقه ۳ می کشیم. در مرحله آخر، پس از استریل کردن و خنک نمودن آنس مجدداً پلیت را ۹۰ درجه چرخانده و کشت را از یک گوشه منطقه ۳ به منطقه ۴ می کشیم. در اثر حرارت دادن مکرر آنس، در هر یک از مراحل، از تراکم باکتری ها در هر منطقه کاسته می شود و این امر سبب ایجاد کلنی های مجزایی که دارای فاصله مناسب از یکدیگر هستند می گردد (شکل۳-۵).

شکل۳-۵: کشت خطی باکتری ها

۳-۸-۲- روش جداسازی و تهیه رقت

در این روش رقت های سریال از سوسپانسیون میکروبی تهیه می شود. سپس با استفاده از پیپت استریل، کشت ها ی رقیق شده را به درون پلیت هایی که حاوی محیط مغذی آگاردار مذاب است وارد می نمایند. پلیت ها را به منظور مخلوط شدن سوسپانسیون میکروبی با محیط مغذی آگاردار با حرکت دورانی تکان می دهند تا محیط سرد گردد و به حالت جامد در آید (شکل۳-۶).



شکل۳-۶: جداسازی و تهیه رقت[۷۳]

۳-۸-۳- کشت گسترده

در این روش از میکروارگانیسم های مخلوط که قبلاً رقیق شده اند، استفاده می گردد. همچنین جهت کشت دادن سلول ها در تمام سطح محیط جامد، پلیت را بر روی میز چرخشی خاصی به نام لیزی – سوزن قرار داده و از میله شیشه ای که به شکل L می باشد استفاده می کنند.

۳-۹- لجن فعال

۳-۹-۱- فرآیند تشکیل لجن فعال

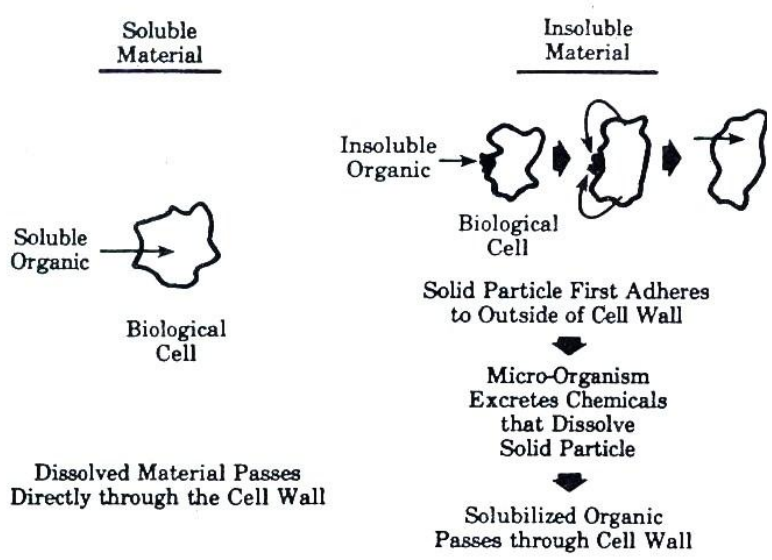
برای تشکیل لجن فعال سه مرحله به شرح ذیل وجود دارد[۶۵]:

این مراحل به طور همزمان و دائم در ظرف هوادهی اتفاق می افتد.

۳-۹-۱-۱- مرحله انتقال

در طول مرحله انتقال، مواد آلی محلول از طریق دیواره سلولی میکروارگانیسم ها وارد سلول‌ها می شود که در آنجا مواد شکسته می شود. ذرات جامد ابتدا در دیواره سلولی جذب شده و پس از شکسته شدن از طریق دیواره سلول ها جذب می شود. جذب شدن مواد نسبتاً سریع اتفاق می افتد و حدوداً ۱۵ تا ۳۰ دقیقه طول می کشد. انتقال مواد از طریق دیواره سلولی و فرآیند هضم شدن مدت بیشتری طول می کشد. وقتی مواد جامد جذب دیواره سلولی می شوند، میکروارگانیسم ها مواد شیمیایی

ترشح می کنند که به حل شدن این مواد جامد کمک می کند و انتقال آن را از دیواره سلولی سهولت می بخشد. فرآیند انتقال در شکل (۳-۷) نشان داده شده است.



شکل ۳-۷: فرآیند انتقال در لجن فعال[۶۵]

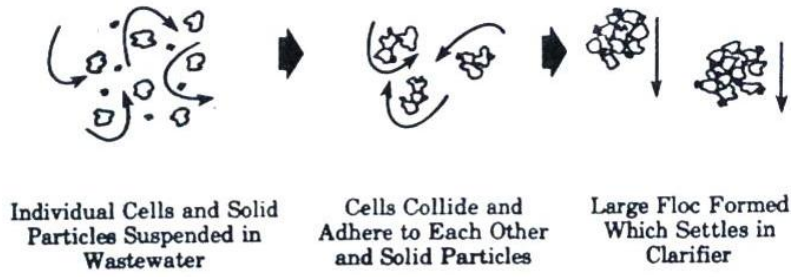
۳-۹-۱-۲- مرحله تبدیل

مرحله تبدیل قسمت دوم فرآیند تشکیل لجن فعال است. به محض اینکه مواد آلی توسط میکروارگانیسم ها جذب شد، فرآیند تبدیل آغاز می شود. فرآیند تبدیل شدن شامل سنتز و اکسیداسیون است. سنتز به طور ساده به تولید سلول های جدید اشاره دارد و اکسیداسیون به معنی تشکیل کربن دی اکسید، آب و انرژی است. این دو واکنش سازنده فرآیند متابولیک میکروارگانیسم ها می باشد. برای تجزیه و شکستن مواد آلی میکروارگانیسم ها آنزیم‌های بخصوص را تولید می کنند (کاتالیست های بیولوژیکی). این آنزیم ها درون میکروارگانیسم ها و در آب اطراف آنها وجود دارد. مواد آلی مختلف به آنزیم های به خصوصی برای تجزیه شدن نیاز دارند. به همین علت است که

سیستم بیولوژیکی می باید ابتدا به محیط سازش [1] پیدا کند. در طول آغاز به کار یک سیستم، میکروارگانیسم ها یاد می گیرند که چگونه و چه آنزیم‌هایی را برای تجزیه مواد آلی پیرامونشان تولید کنند. میکروارگانیسم ها باید به طور کامل به فاضلاب مورد نظر عادت داده شوند.

۳-۹-۱-۳- مرحله تجمع

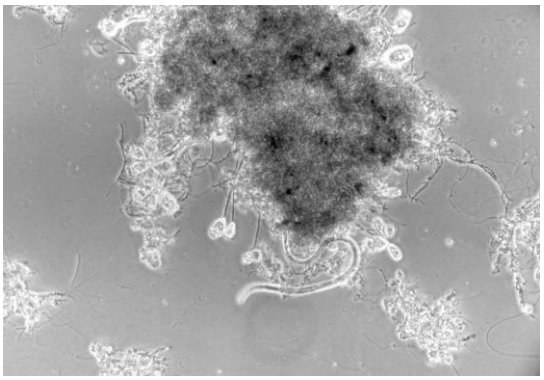
مرحله سوم در تشکیل لجن فعال، مرحله تجمع است . همان طورکه میکروارگانیسم ها در ظرف هوادهی مخلوط می شوند، به یکدیگر برخورد می کنند و به هم می چسبند تا ذرات بزرگی به نام floc تشکیل شود. این یک فرآیند مطلوبی است زیرا سلول های مجزا به خوبی ته نشین نمی‌شوند. شکل(۳-۸) فرآیند تجمع را نشان می دهد. اما floc های بزرگ به راحتی ته نشین می شوند. همانطور که این سلول ها دائماً در ظرف هوادهی همزده می شوند، با مواد معلق و کلوئیدی نامحلول نیز برخورد می کنند. این مواد هم به میکروارگانیسم ها می چسبند و موجب رشد بیشتر floc ها می شود. سرانجام همه مکان‌های روی یک سلول اشغال می شود و مواد بیشتری نمی تواند روی آن بچسبد. اما، میکروارگانیسم ها دائماً خوراک دهی می شوند و رشد می کنند و در نتیجه مکان های جدیدی برای این منظور به وجود می آید. بدین ترتیب floc هایی به وجود می آید که برای میکروارگانیسم‌های مختلف بسیار متنوع است و در هر صورت floc ها رمز تصفیه بیولوژیکی فاضلاب ها در سیستم لجن فعال است.



شکل۳-۸: فرآیند تجمع در لجن فعال[۶۵]

[1] Acclimation

قطرfloc ها معادل ۰/۱ میلی متر یا بیشتر است در حالیکه قطر یک باکتری ۱ تا ۲ میکرومتر است. بخش زیادی از حجم floc را مواد برون سلولی تشکیل می دهد که از خود میکروارگانیسم ها تولید شده است. تصور می رود که یکی از عوامل چسبیدن میکروارگانیسم ها به یکدیگر و به مواد معلق دیگر وجود همین مواد برون سلولی باشد [۷۰]. این عوامل پیوندی تحت شرایط محدود کننده رشد به وجود می آید. اینکه چرا این لایه پیوندی ظاهر می شود به طور واضح مشخص نیست اما احتمال دارد این لایه نقش محافظت سلول ها را به عهده داشته باشد. در محیط کشت های ناپیوسته[۱] افزایش عمق این لایه و در نتیجه افزایش تجمع سلول ها کنار هم قابل توجه است و این مورد با کاهش غلظت سوبسترا و کاهش سرعت رشد محیط افزایش می یابد. تقریباً همه مواد سمی موجود در فاضلاب ها به نحوی روی دیواره سلولی اثر می‌گذارند که تشکیل floc را تسریع می کند. شکل (۳-۹) یکی از فلک ها را زیر میکروسکوپ نشان می دهد.



شکل۳-۹: Floc در زیر میکروسکوپ[۶۶]

سیستم های لجن فعال که در اوایل قرن حاضر در کشورانگلیس رواج پیدا کرده، به طور کلی شامل دو مرحله زیر است[۶۷]:

[۱] batch

تانک هوادهی: فاضلاب بعد از گذشتن از واحد تصفیه ابتدایی با لجن برگشتی مخلوط شده و سپس وارد تانک هوادهی می شود. در مخلوط فاضلاب و لجن برگشتی، غلظت لجن معادل ۱۵۰۰- ۲۰۰۰Mg/l است. خصوصیت مهم فرآیند لجن فعال در جریان برگشتی لجن است که همین امر سبب بالا رفتن سن لجن می شود به گونه ای که زمان ماند سلولی بالاتر از زمان ماند هیدرولیکی است و در مدت زمان کوتاه هوادهی تعداد زیادی از میکروارگانیسم های فعال در تانک هوادهی وجود دارد.

تانک ته نشینی: این تانک برای ته نشینی فلاک ها و توده های میکروسکوپی که در طول فاز اکسیداسیون تولید شده اند، به کار می روند. قسمتی از لجن ته نشین شده تانکر هوادهی برگشت داده می شود و بخش دیگری از آن برای ثابت نگه داشتن نسبت $\frac{f}{m}$ به عنوان لجن مازاد در نظر گرفته می شود. توجه شود که نسبت $\frac{f}{m}$ از تقسیم بار آلی به مقدار لجن تولیدی به دست می آید.

۳-۹-۲- میکروبیولوژی سیستم لجن فعال

توده های لجن در سیستم لجن فعال شامل باکتری، ذرات آلی و غیر آلی می باشند، اندازه توده‌های لجن بین ۱ تا ۱۰۰۰ میکرومتر متغیر است. بعضی از تحقیقات نشان می دهد که در توده لجن فعال ۱ الی ۳ درصد کل باکتری ها فعال هستند[۶۸]. اما تحقیقات جدیدتر بیانگر این موضوع است که مقدار جرم میکروبی فعال، بیش از این مقدار می باشد. توده های لجن فعال شامل گستره وسیعی از میکروارگانیسم های پروکاریوت و یوکاریوت است[۶۹].

۳-۹-۲-۱- باکتری ها

باکتری ها قسمت مهمی از توده لجن فعال هستند. صدها نوع باکتری در لجن فعال رشد می کنند اما فقط قسمت کوچکی از آنها قابل تشخیص می باشد. باکتری ها، مواد آلی و نوترینت ها را اکسید کرده و تولید پلی ساکارید و مواد پلیمری می کنند که باعث لخته شدن میکروارگانیسم ها و تولید بیومس می شود. Bacillus SSp, Zoo lea, Pseudomonas, Flavobacterium, Acinetobacter و باکتری های رشته ای Sphaerotilus و Beggiata جز مهمترین میکروارگانیسم های لجن فعال می باشند.

مقدار اکسیژن در داخل فلاک ها یک عامل محدود کننده است و تعداد باکتری های هوازی را کاهش می دهد. هر چه اندازه توده لجنی بزرگتر باشد، واکنش های بی هوازی در لایه های داخلی بیشتر رخ می دهد و باکتری ها بی هوازی مثل Methanogens و باکتری های احیا کننده سولفات فعال‌تر می گردند. از مهمترین باکتری های موجود در لجن فعال باکتری های تولید کننده پلی ساکاریدها مانند Zooglea هستند که باعث به وجود آمدن فلاک ها می شوند. Finger Like شامل مجموعه ای از سلول های Zooglea هستند که توسط شبکه ای از پلی ساکاریدها احاطه شده اند. این مجموعه از باکتری ها، مواد غذایی غنی مثل بوتائول و نشاسته را به عنوان منبع کربنی مورد استفاده قرار می دهند. در لجن فعال تعدادی از باکتری های اوتوتروف مثل نیتریفایر هم دیده می شود که آمونیوم را به نیترات تبدیل می کند[۶۷].

۳-۹-۲-۲- قارچ ها

رشد قارچ ها در لجن فعال چندان مشاهده نمی شود. گرچه مقداری از قارچ های رشته ای [۱] در این فرآیند وجود دارند. قارچ ها معمولاً تحت شرایط ویژه ای از شرایط زیستی (pH پایین، وجود برخی از مواد سمی و دفع ناقص نیتروژن) رشد می کنند.

Alternaria، Penicillium و Geoitchum نمونه هایی از قارچ های موجود در لجن فعال می‌باشند. بعضی از قارچ ها (مانند Geotrichum و Candidum) باعث ایجاد تورم لجن در سیستم های لجن فعال می شوند که این قارچ ها تحت شرایط pH پایین رشد می کنند[۶۷].

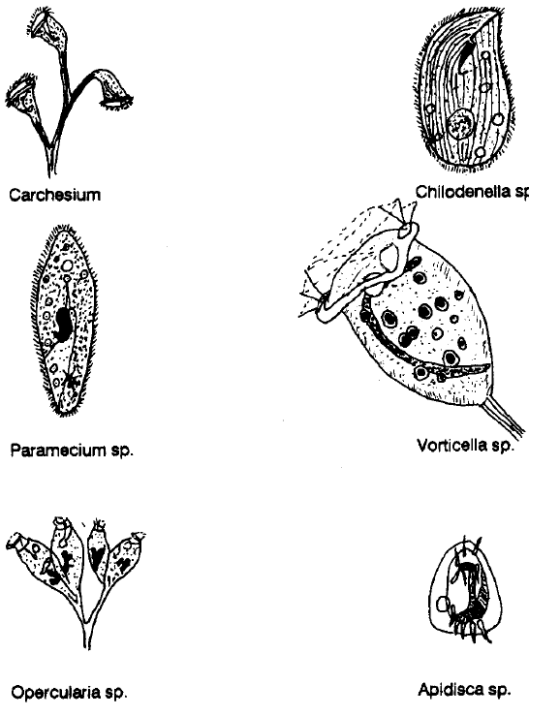
۳-۹-۲-۳- پروتوزاها

پروتوزاها نیز قسمت مهمی از میکروارگانیسم های موجود در لجن فعال هستند که منبع تغذیه آنها باکتری ها می باشد. برخی از پروتوزاها از باکتری های رشد کرده در مجاورت مواد سمی (مانند فلزات

[۱] Fugal filament

سنگین) تغذیه می کنند، به عنوان مثال Aspidisca costata از باکتری های موجود در لجن فعال که در مجاورت کادمیم رشد کرده اند، تغذیه می کند.

پروتوزاها معمولاً مقدار BOD، جامدات معلق، باکتری ها و پاتوژن ها را کاهش می دهند. رابطه‌ای بین مقدار پروتوزاهای موجود در فاضلاب و مقدار SS و COD در جریان خروجی وجود دارد. نوع پروتوزاهای موجود در سیستم بازتابی از شرایط محیطی، نسبت $\frac{f}{m}$، نیتریفیکاسیون، سن لجن و اکسیژن محلول در تانک هوادهی است. شکل (۳-۱۰) نمونه ای از پرتوزاها را نشان می دهد[۶۷].

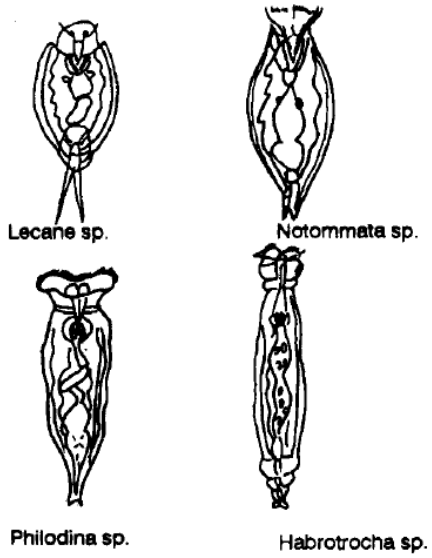


شکل۳-۱۰: انواع پروتوزاها[۶۷]

۳-۹-۲-۴- روتیفرها

روتیفرها چند سلولی هایی هستند که اندازه شان بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر می باشد، روتیفرها بر روی floc ها لنگر انداخته و آنها را به داخل بدن خود می کشند. روتیفرها در لجن فعال به حذف باکتری های معلق آزاد کمک می کنند و سهم زیادی در ترشح موادی دارند که باعث تولید توده لجنی می شوند. روتیفرها در مراحل بعدی تصفیه باعث به وجود آمدن موجوداتی می شوند که فعالیت

شان بیشتر از پروتوزوا است و باکتری های معلق را راحتر مصرف می کند. شکل (۳-۱۱) نمونه ای از روتیفرها را نشان می دهد[۶۷].



شکل۳-۱۱: انواع روتیفرها[۶۷]

۳-۱۰- تثبیت میکروارگانیسم در بستر(کلسیم آلژینات)

اساس تثبیت سلول های زنده بسیار شبیه به رونوشت برداری آنزیمی است . سلول های متنوعی مانند باکتری ها، مخمرها، قارچ ها، بافت های گیاهی، بافت های پستانداران و حشرات برای تثبیت مورد استفاده قرار می گیرند. میکروارگانیسم های برتر مثل باکتری ها ،مخمرها و قارچها ترجیحاً از طریق ژل های آلژینات کلسیم با استفاده از تکنیک مشابه تثبیت آنزیمی به دام می افتند. از محیط های تثبیت کننده دیگر می توان پلی اکریل امید، ژلاتین و ژل های کاراگینان کا (k-carrageenan gels) و چیتوسان(chitosan) را نام برد. هر چند انتخاب های درست و مناسبی از تکنیک های تثبیت و مواد نگهدارنده برای به حداقل رساندن وضعیت های تثبیت مورد نیاز می باشد، یکی از روش های مناسبی که بیشتر برای تثبیت سلولی مورد استفاده قرار می گیرد به تله انداختن سلول ها در کلسیم آلژینات است که علت استفاده از آن ارزان و ساده بودن تکنیک و امکان استفاده مجدد و مکرر از آن می باشد.

سدیم آلژینات نیز یک ماده بیولوژیکی غیر سمی است که به سهولت نیز در دسترس است. بنابراین به عنوان یک ماده زمینه برای تثبیت ملکول های زیستی و میکروارگانیسم ها مناسب می باشد[۷۱]. گویچه های کلسیم آلژینات به طور وسیع برای به تله انداختن سلول های قارچی و باکتریایی مورد استفاده قرار می گیرد[۷۱]. در واقع کلسیم آلژینات از ترکیب کردن سدیم آلژینات با کلسیم کلرید حاصل می شود. در واقع این بستر از یک ماده ژلاتینه از گیاهان دریایی می باشد.

۳-۱۱- چگونگی رشد بیو فیلم و عوامل موثر بر آن

صرف نظر از خصوصیات راکتور، متابولیسم بیولوژیکی فاضلاب در سیستم های رشد چسبیده به طور قابل ملاحظه ای شبیه سیستم های رشد معلق می باشد. میکروارگانیسم هایی که خود را به سطح می چسبانند تقریباً مشابه گروه های موجود در سیستم های رشد معلق هستند. اکثراً شامل هتروتروف ها بوده و پروتوزاها و قارچ ها نیز در آنها به وفور یافت می شوند. مدت یک تا سه هفته طول می کشد تا میکروارگانیسم ها خود را به بستر چسبانده و تشکیل لایه ای غلیظ، چسبناک و ژلاتین مانند به نام بیو فیلم بدهند.

یکی از فرضیات پیشنهاد شده در مورد واکنش بین میکروارگانیسم ها و سطوح جامد به این قرار است که در مجاورت سطح جامد، سوسپانسیونی از میکروارگانیسم ها به وسیله نیروهایی از قبیل واندروالس، جذب سطوح می شوند که این عمل به طور مداوم تکرار شده و در نتیجه لایه ای از میکروارگانیسم ها تشکیل فیلم میکروبی می دهند.

اکسیژن از طریق هوا و یا فاضلاب جذب بیو فیلم می شود و همیشه به دلیل مصرف اکسیژن توسط بیو فیلم، اختلاف غلظتی بین لایه بیولوژیکی و پساب وجود دارد.

با توجه به گرادیان غلظت، فاضلاب در تماس با این لایه بیولوژیکی، مواد محلول خود را به داخل بیوفیلم منتشر می کند و مواد معلق و کلوئیدی قادر به نفوذ به داخل بیو فیلم نبوده و اغلب در سطح

تجمع می یابند. به علت دارا بودن گرادیان غلظت، مواد زائد حاصل از متابولیسم از لایه بیولوژیکی به فاضلاب نفوذ می کنند و یا وارد هوا می شوند.

از قدیمی ترین نظریه های مربوط به رشد بیو فیلم نظریه زوبل [۱] می باشد. این نظریه به این صورت بیان می شود که مواد غذایی را سلول های شناور احاطه می کنند و این مواد به وسیله آنزیمها هیدرولیز شده و سپس مورد استفاده قرار می گیرند. ذرات مواد غذایی در نزدیکی سطح متمرکز شده و غلظت مواد غذایی در این نقاط بالا می رود. در مرحله بعد آنزیم ها در فواصل موجود بین سلول و سطح نفوذ کرده و سبب هیدرولیز شدن ذرات مواد غذایی می شوند. به این ترتیب سلول می تواند در چنین نواحی به راحتی مواد غذایی را مصرف کند و در نهایت باعث تکثیر سلول و به وجود آمدن بیو فیلم شود.

از نظریات جدید در مورد رشد بیو فیلم، نظریه الماله و گراسمیک [۲] است که مراحل رشد بیولوژیکی را به صورت زیر شرح می دهد.

- تجمع تعدادی از میکروارگانیسم هوازی یک لایه ژلاتینی را ایجاد می کنند که دارای دانسیته پایینی است.
- میکروارگانیسم های هوازی به سرعت رشد کرده، متراکم شده و دانسیته بالایی را پیدا می کنند.
- ضخامت لایه بیولوژیکی افزایش می یابد.
- به علت ضخیم شدن لایه بیولوژیکی نفوذ اکسیژن به عمق کاهش می یابد و در نتیجه میکروارگانیسم های بی هوازی در عمق لایه فعال می شوند و دانسیته بیشتر می گردد.
- حالت تعادل بین لایه هوازی و بی هوازی حاصل می شود و در این حالت دانسیته لایه به حد ثابتی می رسد.

---

[۱] Zobell

[۲] Elmaleh and Grasmick

- به علت نرسیدن سوبسترا، لایه بی هوازی شروع به لیز شدن کرده و لایه کنده می شود.
- لایه جدید شروع به رشد می کند.

سطح موجود از مهمترین عوامل موثر در تشکیل فیلم میکروبی است، اما تحقیقات نشان می دهد که افزایش سطح به تنهایی عامل موثری نبوده و نحوه توزیع سطح عامل اصلی و موثر می باشد.

خواص فیزیکی بر روی ساختمان بیو فیلم اثرات قابل ملاحظه ای دارند. به عنوان مثال یک بیوفیلم محکم و هموژن در حضور نیروی تنشی بالا به دست می آید و تحقیقات نشان می دهد که تاثیر جذب مواد آلی پلیمری و پروتئین ها بر روی رشد بیو فیلم از جذب مواد معدنی بیشتر است. نرخ تشکیل بیو فیلم به میکروارگانیسم های مختلف موجود در فاضلاب، نیروی برشی و شرایط محیطی بستگی دارد.

با ضخیم شدن لایه بیوفیلم انتقال مواد غذایی و اکسیژن به عمق کاهش یافته و سرانجام در فاز مشترک بیو فیلم و سطح بستر متابولیسم بی هوازی آغاز می شود. میکروارگانیسم ها وارد فاز خودخوری می شوند که در این مرحله به علت تولید گاز و کاهش قدرت چسبندگی و تنش های موجود، بیو فیلم از سطح بستر کنده شده[۱] و وارد فاز مایع می شود.

ضخامت بیو فیلم بستگی به حجم بیومس چسبیده دارد در نتیجه در طول مراحل رشد بیو فیلم ضخامت متفاوت می باشد. ضخامت بیو فیلم تا حدی ادامه دارد که به یک ضخامت بحرانی برسیم. این ضخامت بحرانی به هیدرودینامیک و شرایط عملیاتی سیستم بستگی دارد و می تواند از ضخامت فعال بیو فیلم بیشتر باشد. رابطه ای بین ضخامت بیو فیلم و دانسیته وجود دارد. برای مثال در سال ۱۹۷۳ هوهن[۲] بیان کرد که در ابتدای رشد بیو فیلم دانسیته بالاتر از $\frac{mg}{cm^3}$ ۱۰۵ بوده ولی همین دانسیته زمانی که ضخامت بیو فیلم به μm ۱۰۰ می رسد به $\frac{mg}{cm^3}$ ۳۵-۲۵ تقلیل یافته است.

---

[۱] Sloughing

[۲] Hoehn

فصل چهارم:

مواد و روش ها

۴-۱- عملیات شیمیایی

در این بخش به بررسی حذف فنل، با روش اکسیداسیون پیشرفته ازن زنی، پرداخته شد و پارامترهای pH، غلظت اولیه محلول فنلی و مقدار پراکسیدهیدروژن مورد بررسی قرار گرفت.

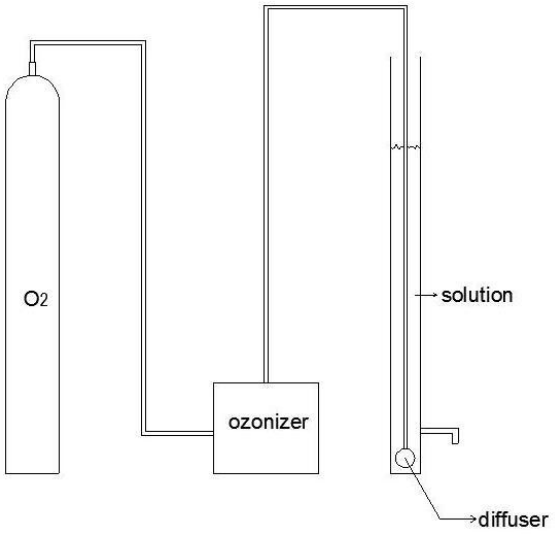
۴-۱-۱- تهیه پساب مصنوعی

برای تهیه پساب مصنوعی با غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ ppm به ترتیب به میزان ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲ و ۰/۳ گرم از فنل موجود در آزمایشگاه که ساخت شرکت Merck بود داخل یک بالن ۵۰۰mL ریخته شد و با آب دیونیزه به حجم رسانیده شد، سپس بالن به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه شیکر قرار داده شد و پس از پایان زمان ۱۰ دقیقه به عنوان پساب مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۱-۲- عملیات ازن زنی

۴-۱-۲-۱- طراحی ستون ازن زنی

یک ستون شیشه ای به قطر ۴/۵ سانتی متر و طول ۷۵ سانتی متر طراحی شد که یک شیر در ۵ سانتی متری پایین آن برای نمونه برداری تعبیه گردید. گاز اکسیژن به دستگاه تولید کننده ازن متصل شد و توسط دستگاه ازن ساز از اکسیژن خاص ازن تولید شد. سپس یک لوله پلاستیکی به یک میله شیشه ای توخالی به منظور انتقال گاز ازن به داخل ستون متصل گردید. در سر این میله یک پخش کننده گاز قرار داده شد تا گاز ازن در سرتاسر ستون پخش شود وکارآیی گاز ازن بالا برود. در شکل ۴-۱ ستون ازن زنی نشان داده شده است.



شکل ۴-۱: ستون ازن زنی

۴-۱-۲-۲-تاثیر غلظت اولیه فنل

۵۰۰ میلی لیتر از محلول آبی فنل با غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppm به همراه آب دیونیزه تهیه گردید و به ستون ازن زنی انتقال دادیم تا مورد بررسی قرار گیرد.

۴-۱-۲-۳- تنظیم pH پساب مصنوعی

ابتدا از H_2So_4 غلیظ موجود در آزمایشگاه توسط آب دیونیز شده، H_2So_4 ۱ نرمال تهیه گردید، سپس برای تنظیم pH اسیدی، محلول اسید سولفوریک ۱ نرمال قطره قطره اضافه شد و با استفاده از دستگاه pH متر، pH قرائت گردید. سپس اسید سولفوریک تا جایی اضافه شد که pH موردنظر به دست آمده و پس از به دست آوردن pH مورد نظر عملیات متوقف گشت. همچنین برای تهیه pH قلیایی، NaOH ۱ نرمال که در آزمایشگاه تهیه شد مورد استفاده قرار گرفت. همان طور که در بالا گفته شد هیدرواکسید سدیم ۱ نرمال قطره قطره اضافه شد تا محلول به pH موردنظر رسید.

۴-۱-۲-۴- تاثیر مقدار پراکسید هیدروژن

پراکسید هیدروژن یک اکسید کننده قوی می باشد که تولید رادیکال OH را تسریع می بخشد. البته تسریع واکنش به طور مستقیم به مقدار پراکسید هیدروژن بستگی دارد. آزمایشات با مقادیر ۵۰ ، ۷۵، ۱۰۰، ۲۰۰ cc از H_2O_2 با درصد خلوص ۳۰ % انجام گرفت که این مقدار پراکسید هیدروژن به نمونه های آبی فنل اضافه گردید و فرآیند ازن زنی در داخل ستون انجام گرفت.

۴-۲- عملیات میکروبیولوژی

۴-۲-۱- ساخت محیط کشت جامد در داخل پلیت

برای ساخت محیط کشت های نوترین آگار و مولر آگار در ابتدا به مقدار به ترتیب ۱۰ و ۱۷ گرم از محیط ها بر اساس دستور ساخت شرکت Merck برداشته و به طور جداگانه در یک ارلن ۱۰۰۰ ریخته و به آن ۵۰۰ cc آب مقطر اضافه کرده و سپس ۲ gr آگار به هر کدام از ارلن ها افزوده شد. سپس در ارلن ها را با پنبه و فویل بسته و داخل اتوکلاو قرار دادیم تا محیط استریل شود شکل (۴-۲). بعد از در آوردن محیط ها از داخل اتوکلاو مدت زمانی صبر کردیم تا دمای محیط کاهش یافت. باید دقت شود محیط ها نباید به قدری سرد شوند تا آگار آن ببندد. سپس در کنار شعله و تحت شرایط استریل محیط ها در داخل پلیت ریخته شد و در مرحله آخر محیط هایی که در داخل پلیت بود شعله پاشی شد و در جای ثابتی قرار داده شدند تا کاملاً ببندند. این فرآیند حدوداً ۳ الی ۴ ساعت به طول انجامید که در پایان این مدت محیط ها قابل استفاده بود.

شکل ۴-۲: دستگاه اتوکلاو

۴-۲-۲- ساخت محیط کشت مایع در داخل ارلن

برای ساخت محیط کشت مایع، مقدار تعیین شده از محیط های ساخته شده توسط شرکت Merck به ازای ۱۰۰mL آب مقطر را به داخل ارلن ریخته و سپس ارلن با پنبه و فویل بسته شد و در اتوکلاو قرار گرفت. پس از اتمام عملیات اتوکلاو، اجازه داده شد تا اندکی محیط سرد شده و سپس از آن استفاده گردید. محیط کشت مایع مانند محیط کشت جامد است با این تفاوت که به آن آگار اضافه نمی شود.

۴-۲-۳- تهیه محیط کشت MS

محیط کشت MS از ۷۰۰mL آب مقطر، ۱۰۰mL بافر نوع A، ۱۰۰mL محلول نوع B، ۵۰ mL محلول نوع C و ۵۰ mL محلول نوع D تشکیل شده است. ترکیبات هر محلول به ترتیب زیر است[۷۴]:

- محلول بافر A، شامل ۱ gr از K_2HPO_4، ۰/۵ gr از $KHPO_4$ و ۰/۵ gr از $(NH)_4SO_4$ به همراه ۱۰۰ mL آب مقطر می باشد.
- محلول B که عناصر تریس می باشد شامل ۰/۵ gr NaCl، ۰/۰۲gr CaCl2 ، ۰/۰۲ gr MnSO4، ۰/۰۲ gr CuSO4.5H2O و ۰/۰۱ gr H3BO3 به همراه ۱۰۰mL آب مقطر است.
- محلول C حاوی ۰/۵ gr $MgSO_4.7H_2O$ و ۵۰mL آب مقطر است.
- محلول D دارای ترکیبات ۰/۰۲ gr $FeSO_4$، ۰/۰۲ gr پودر مولیبدن و ۵۰mL آب مقطر است.

برای جلوگیری از رسوب $CaSO_4$ و $MgSO_4$ محلول A، B، C و D به طور جداگانه در اوتوکلاو در دمای ۱۲۱ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده و سپس بعد از سرد شدن محیط ها در شرایط کاملاً استریل در کنار شعله محلول ها را با یکدیگر مخلوط می کنیم.

۴-۲-۴- کشت سودوموناس در پلیت

به منظور جلوگیری از آلودگی، باکتری را کشت مجدد دادیم. به این ترتیب که آنس استریل در کنار شعله را به باکتری آغشته کرده و به روش کشت خطی در پلیت های حاوی مولر آگار یا نوترین آگار کشت مجدد انجام دادیم. سپس پلیت ها را پارافیلم کشیده و داخل انکوباتور در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار دادیم، که در این مدت زمان باکتری کاملاً رشد کرده است. بعد از ۲۴ ساعت پلیت ها را برای جلوگیری از آلودگی باکتری در داخل یخچال قرار دادیم.

۴-۲-۵- مطالعات میکروسکوپی

۴-۲-۵-۱- تهیه لام و بررسی میکرو ارگانیسم در زیر میکروسکوپ

به منظور تهیه لام از محیط کشت جامد (مولر آگار و نوترین آگار) ابتدا یک قطره آب مقطر روی یک لام تمیز و بدون چربی ریخته و سپس با استفاده از آنس که در روی شعله، استریل شده است مقداری باکتری، از یک از کلنی های تشکیل شده در روی محیط کشت برداشته و به روی لام انتقال دادیم سپس میکروارگانیسم با آب مقطر توسط آنس به طور یکنواخت در سرتاسر لام به صورت دورانی حل گردید.

در حالتی که محیط کشت مایع باشد آنس استریل را وارد ارلن کرده و چندین مرتبه تکان دادیم تا مقداری از مایع داخل آنس قرار گیرد سپس آنس را روی لام قرار داده و مایع داخل آنس را در تمامی لام پخش کردیم که به این مرحله، مرحله گسترش گویند.

بعد از این مرحله برای تثبیت کردن میکروارگانیسم ها لام را چندین بار به طور متوالی و سریع از روی شعله عبور دادیم. باید دقت شود که لام زیاد حرارت نبیند در غیر این صورت، شکل باکتری تغییر کرده است. به این مرحله، مرحله تثبیت گویند. سپس لام را در محیط آزمایشگاه قرار داده تا کاملاً خشک شده و برای رنگ آمیزی آماده گردد.

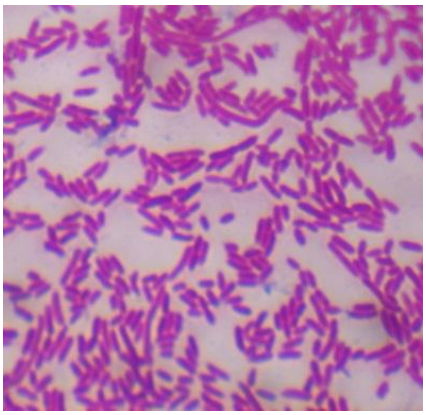
۴-۲-۵-۲- رنگ آمیزی گرم

این رنگ آمیزی، اولین بار در سال ۱۸۸۴ توسط هانس کریستین گرم ابداع شد، که یکی از مفیدترین رنگ آمیزی ها در آزمایشگاه میکروبیولوژی است.

بر اساس این روش، بعد از طی دو مرحله تهیه گسترش و تثبیت، چند قطره کریستال ویوله روی لام ریخته که مدت یک دقیقه روی آن قرار گرفت. سپس با آب شستشو داده شده، در مرحله بعد با محلول گلول به مدت یک دقیقه لام را رنگ کرده پس از شستشو با آب، چند ثانیه در محلول الکل استن قرار داده تا لام بی رنگ شود. در این مرحله باکتری های گرم مثبت، بنفش و باکتری های گرم منفی، بی رنگ شد. برای رنگ آمیزی باکتری های گرم منفی، از فویش یا سافرانیس به مدت سی ثانیه استفاده گردید و پس از شستشو با آب، اجازه داده شد تا خشک شود.

در مرحله پایانی، با استفاده از یک قطره روغن ایمرسیون و عدسی ۱۰۰ برابر، لام مورد بررسی قرار گرفت.

شکل(۴-۳) تصویر میکروسکوپی باکتری سودوموناس را نشان میدهد.



شکل۴-۳: تصویر میکروسکوپی باکتری سودوموناس

در این روش باکتری های گرم مثبت، به علت ساختمان شیمیایی دیواره سلولی، رنگ ویوله را از دست نمیدهند ولی باکتری های گرم منفی، به علت ترکیبات چربی زیاد در دیواره سلولی، رنگ گرم را از دست می دهند. چون الکل در دیواره نفوذ کرده و رنگ را در خود حل می کند. با افزودن فوشین

یا سافرانیس، باکتری های گرم منفی به رنگ قرمز و باکتری های گرم مثبت به رنگ آبی دیده می شوند.

۴-۲-۶- تهیه محلول استوک فنل در شرایط استریل

به منظور تهیه یک محلول فنل با غلظت مشخص، ابتدا در داخل یک بالن ۵۰۰ میلی لیتر تا قبل از خط نشانه آب مقطر ریخته و سرآن را بسته و پس از فویل کشیدن به مدت ۱۵ دقیقه در داخل اتوکلاو و در دمای ۱۲۱ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا استریل گردد. سپس مقدار یک گرم فنل را در کنار شعله تحت شرایط استریل به داخل بالن انتقال داده، توسط آب مقطر استریل بالن را به حجم رسانده سپس به مدت ۱۰ دقیقه روی شیکر قرار می دهند تا کاملاً حل گردد. محلول استوک مورد نظر با غلظت ppm ۲۰۰۰ است که باید در داخل یخچال نگه داری شود. این محلول به مدت یک ماه قابل استفاده است.

۴-۲-۷- تهیه کدورت نیم مکفارلند از باکتری سودو موناس

کدورت Mc ۰/۵ از طریق مخلوط کردن ۰/۵ میلی لیتر از کلرید باریم ۰/۰۴۸ مولار با ۹۹/۵ میلی لیتر از اسید سولفوریک ۰/۱۸ مولار به دست می آید. پس از تهیه محلول، آن را داخل سل دستگاه اسپکتروفتومتر ریختیم و محلول را در مقابل شاهد آب مقطر قرار دادیم و جذب آن، در طول موج ۲۶۵nm قرائت گردید. اگر عدد جذب قرائت شده در محدوده ۰/۰۸ تا ۰/۰۱۳قرار می داشت این استاندارد قابل قبول بود[۷۵].

۴-۲-۸- تلقیح رقت های مختلف فنل در پلیت و بررسی میزان بازداری باکتری[۷۵]

ابتدا چندین لوله حاوی ۱۰ میلی لیتر آب مقطر را پنبه و فویل کشیده در درون ارتوکلاو و در دمای ۱۲۱ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده تا استریل گردد. سپس پلیت هایی که، کشت باکتری در آنها جدید است، به کنار شعله انتقال داده شد. با استفاده از یک آنس استریل مقداری باکتری از داخل پلیت برداشته و به لوله آزمایش حاوی ۱۰ میلی لیتر آب مقطر انتقال داده شد. سپس

لوله تکان داده شد. میزان باکتری در آب مقطر باید طوری باشد که کدورت آن به اندازه کدورت ۰/۵MC باشد. برای این منظور، مقداری از محتوی لوله آزمایش را در شرایط استریل به کوت انتقال داده و میزان جذب آن در محدوده ۲۶۵nm قرائت گردید که میزان قرائت شده باید در محدوده ۰/۰۸ تا ۰/۰۱۳ قرار گیرد. در مرحله بعد، ۲ سوآب استریل داخل لوله گذاشته شده و پنبه روی لوله قرارگرفت. سپس صبر کرده تا باکتری به داخل سوآب نفوذ کند. در این فاصله زمانی پلیت های حاوی مولر آگار را برداشته و در کنار شعله با استفاده از پیپت پاستور استریل چاهک هایی در داخل پلیت ایجاد می شود و با استفاده از سوآب باکتری در سرتاسر پلیت کاملاً پخش می گردد. به این منظور سوآب را در بیش از ۲ جهت مختلف حرکت داده سپس با استفاده از سر سمپلر استریل غلظت های مختلف فنل را در چاهک ها تلقیح کرده و سپس در پلیت را بسته و به آرامی در داخل نایلون قرار داده و پس از چسب زدن به داخل انکوباتور با درجه حرارت ۳۷ درجه سانتی گراد منتقل گردید.

۴-۲-۹- انجام عملیات حذف فنل در سیستم ناپیوسته

در این بخش چگونگی حذف فنل در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرارگرفت. حذف فنل در سیستم ناپیوسته توسط باکتری سودوموناس و لجن فعال صورت گرفت که این مطالعات به منظور بهینه سازی پارامترهای موثر بر میزان حذف فنل توسط باکتری سودوموناس و لجن فعال انجام گرفت. در تمامی آزمایشات ۱۰۰ میلی لیتر از پساب سنتزی در داخل ارلن های ۵۰۰ میلی لیتر ریخته شد تا خوب هوادهی گردد.

۴-۲-۹- ۱- انجام عملیات حذف فنل در سیستم فلاسک غوطه ور توسط باکتری سودوموناس

۱) بررسی میزان تلقیح بهینه باکتری

۱۰۰ میلی لیتر محلول های فنل با غلظت های مورد نظر در داخل محیط کشت BHI براث در ارلن های ۵۰۰ میلی لیتر ایجاد شد. سپس رقت MC ۰/۵ از باکتری سودوموناس در لوله آزمایش تهیه

گردید و به میزان ۱، ۳ و ۵ میلی لیتر از رقت MC ۰/۵ باکتری به داخل محیط ها از طریق پیپت استریل شده در داخل فور (شکل ۴-۴) ، انتقال داده شده سپس ارلن ها در شیکر انکوباتور (شکل ۴-۵) در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد و دور ۱۲۰rpm قرار داده شد.

شکل ۴-۴: فور

شکل ۴-۵: شیکر انکوباتور

۲) بررسی تغییرات غلظت اولیه فنل

۱۰۰ میلی لیتر محلول BHI را در داخل ارلن ۵۰۰ میلی لیتر تهیه کرده و غلظت های ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm به وسیله محلول استوک فنل در این ارلن ها درست کرده و سپس میزان تلقیح بهینه را

به هر ارلن اضافه کرده و ارلن ها به داخل شیکر انکوباتور در دمای ۳۷درجه سانتی گراد و دور ۱۲۰rpm انتقال می گردد.

۳) بررسی زمان در حذف فنل

از ارلن های حاوی غلظت های مختلف فنل که در شیکر انکوباتور قرار داشت به طور متوالی با فواصل زمانی ۳ ساعت نمونه برداری شد و حذف فنل با تغییر زمان مورد بررسی قرار گرفت.

۴) بررسی تغییرات pH در حذف فنل

۱۰۰ میلی لیتر محلول BHI را تهیه کرده و در کنار شعله ۵ میلی لیتر از محلول استوک ۲۰۰۰ppm فنل را با پیت استریل به داخل محلول BHI انتقال داده تا محلول ۱۰۰ppm فنل تهیه شود. با استفاده از H_2SO_4 و NaoH ۱ نرمال، pH محلول ها را تغییر داده تا pH های مورد نظر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ حاصل گردد. پس از آماده سازی محلول ها با pH های مورد نظر، ارلن ها به داخل شیکر انکوباتور انتقال داده شد و در فواصل زمانی نمونه برداری صورت پذیرفت.

۴-۲-۹- ۲- انجام عملیات حذف فنل در سیستم فلاسک غوطه ور توسط لجن فعال

۱) تهیه محلول فنل با غلظت های مختلف[۷۴]

ابتدا یک استوانه مدرج ۵۰ میلی لیتر را داخل ارتوکلاو قرار داده تا استریل شود سپس ۵۰ میلی لیتر از محیط MS را با استفاده از استوانه مدرج در کنار شعله به داخل ارلن ریخته سپس برای تهیه غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ ppm به ترتیب به میزان ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی لیتر، از محلول استوک ۲۰۰۰ppm فنل داخل یخچال با استفاده از پیپت استریل برداشته و در داخل ارلن ها ریختیم. به دنبال آن، به ترتیب میزان ۴۵، ۴۰ و ۳۵،... آب مقطر استریل به داخل ارلن ها اضافه گردید تا غلظت های مختلف فنل به دست آمد.

۲) بررسی میزان تلقیح بهینه لجن فعال

محلول های فنل به مقدار ۱۰۰ میلی لیتر در داخل ارلن های ۵۰۰cc تهیه شد. برای بررسی میزان تلقیح لجن فعال، میزان ۱، ۳ و ۵ میلی لیتر لجن فعال توسط پیت استریل در کنار شعله به داخل ارلن ها انتقال داده شده و سپس ارلن ها در شیکر انکوباتور قرار گرفت تا خوب هوا دهی شود.

اثر غلظت اولیه فنل، اثر تغییرات pH و زمان حذف فنل نیز در لجن فعال مورد بررسی قرار گرفت که مشابه آن را در باکتری سودوموناس انجام دادیم.

۴-۳- تلفیق دو روش ازن زنی و لجن فعال

محلول فنل با غلظت ۸۰۰ ppm تهیه گردید. برای این منظور، ابتدا در ستون ازن زنی در مدت زمان مشخصی ازن زنی شد. سپس محلول های فنل توسط سیستم ناپیوسته با میزان تلقیح ۵ میلی لیتر لجن فعال، مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۳- نمونه برداری از لجن فعال

ابتدا یک ظرف مثل ارلن را پنبه و فویل کشیده و با استفاده از اتوکلاو استریل گردید. سپس به تصفیه خانه انتقال داده شد. مقداری از لجن فعال از حوضچه برگشتی لجن فعال تصفیه خانه قیطریه (شکل ۴-۶) را برداشته و داخل ظرف ریختیم و آزمایشات مورد نظر با استفاده از این لجن فعال انجام شد.

شکل ۴-۶: حوضچه برگشتی لجن فعال تصفیه خانه قیطریه

۴-۴- نمونه برداری از ارلن ها به منظور اندازه گیری غلظت فنل

به میزان ۲ میلی لیتر از ارلن های حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول فنل تحت شرایط استریل در کنار شعله داخل لوله اپندرف ریخته و سر آن را بسته و داخل سانتریفوژ با دور ۱۳۵۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه قرار دادیم تا تمامی میکروارگانیسم ها ته نشین شود. بعد از اتمام عملیات سانتریفوژ، ۰/۲ میلی لیتر از مایع رویی اپندرف (شکل ۴-۷) را برداشته و به یک لوله آزمایش انتقال گردید تا با استفاده از محلول های معرف میزان غلظت فنل اندازه گیری گردد.

شکل ۴-۷: دستگاه اپندرف

۴-۵- روش تهیه آلژینات :

۱ - ۶ گرم آلژینات سدیم را در ۳۰۰cc آب ریخته و روی هیتر در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار دادیم تا پودر مذکور حل شود .

۲ - ۱۴گرم کلرید کلسیم را در ۵۰۰ میلی لیتر آب حل کردیم.

۳ - ابتدا صبر کرده آلژینات سرد شد سپس آلژینات در داخل بورت ریخته و بورت را به پایه متصل کردیم. آلژینات را به صورت قطره قطره به محلول کلرید کلسیم در حالیکه این محلول بر روی همزن است اضافه کردیم. با ورود آلژینات به محلول فوق گوییچه های ژله های (مهره های ژلی

مانند) به ابعاد ۲ میلی متر بدست آمد (ابعاد استاندارد ۰.۵ تا ۲ میلی متراست). در واقع کلسیم کلرید باعث پلیمره شدن آلژینات می شود.

۴ - خارج کردن آهسته کلرید کلسیم قبلی و جایگزین کردن کلرید کلسیم تازه روی دانه های حاصل جهت سفت و محکم شدن آنها و نگهداری در دمای ۴ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت.

۵ - شستشوی گوییچه های حاصل با آب مقطر استریل برای حذف یونهای کلسیم اضافی[۷۱].

بررسی تثبیت بیوفیلم بر روی آلژینات:

ابتدا آب آلژینات را گرفته و آن را در داخل ارلن قرار دادیم سپس آن را به مدت ۱۵ دقیقه در اتوکلاو قرار داده و شیر اتوکلاو را باز گذاشته، بعد از اتمام اتوکلاو آلژینات را بیرون آورده و به حجم های ۱۰، 20 و ۶۰ میلی لیتر از آلژینات را با استفاده از استوانه مدرج در داخل ارلن های ۵۰۰ میلی لیتر قرار داده و سپس به میزان ۵ میلی لیتر لجن فعال به داخل هر کدام از ارلن ها تلقیح کرده و محیط کشت MS را به آن اضافه کردیم. در این مرحله ارلن ها را وزن کرده و سپس ارلن ها را در داخل شیکر انکوباتور در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد و ۱۲۰ rpm قرار دادیم و در مدت زمان های مختلف ارلن ها را وزن کردیم.

۴-۶- آنالیز نمونه ها

۴-۶-۱- اندازه گیری غلظت فنل

غلظت فنل به وسیله یک روش رنگ سنجی، به صورتی که در ادامه آمده است تعیین گردید [۷۶]. در این روش از چند معرف استفاده شد که طریقه ساخت معرف ها به ترتیب زیر است:

الف- بافر کربنات- بی کربنات: ۳/۱۸ gr کربنات سدیم به علاوه ۱/۶۸ gr بی کربنات سدیم را در یک بالن ۱۰۰۰ mL با آب دوبار تقطیر شده به حجم رسانده و حل کردیم. pH این بافر باید ۱۰/۱ باشد.

ب- محلول A: ۴۵ mg ۴- آمینوآنتی پرین (۴-AAP) را در ۱۰۰ mL بافر کربنات- بی کربنات حل کردیم.

پ- محلول B: gr۱/۳ اسید بوریک و gr ۰/۱۹ فری سیانید پتاسیم را در mL ۱۰۰ آب دوبار تقطیر شده حل کردیم.

۴-۶-۱-۱- روش کار

۰/۲میلی لیتر از نمونه به داخل لوله آزمایش انتقال داده و به مقدار ۱/۵ میلی لیتر از محلول A به لوله آزمایش اضافه کرده و با استفاده از ورتکس(شکل ۴-۸) به خوبی مخلوط شد. سپس ۱/۵ میلی لیتر از محلول B به هر نمونه اضافه گردید. لوله آزمایش را به حالت خود گذاشته و به مدت سه دقیقه صبر کرده و جذب نوری محلول داخل لوله توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۰۰nm در مقابل بلانک قرائت شد.

شکل ۴-۸: دستگاه ورتکس

۴-۶-۲- اندازه گیری غلظت میکروارگانیسم

برای اندازه گیری غلظت میکروارگانیسم ها، از روش فتومتری و اندازه گیری OD[۱] استفاده گردید. به این صورت که جذب نوری نمونه موردنظر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۰۰nm قرائت شد.

[۱] Optical Density

فصل پنجم:

نتایج و بحث

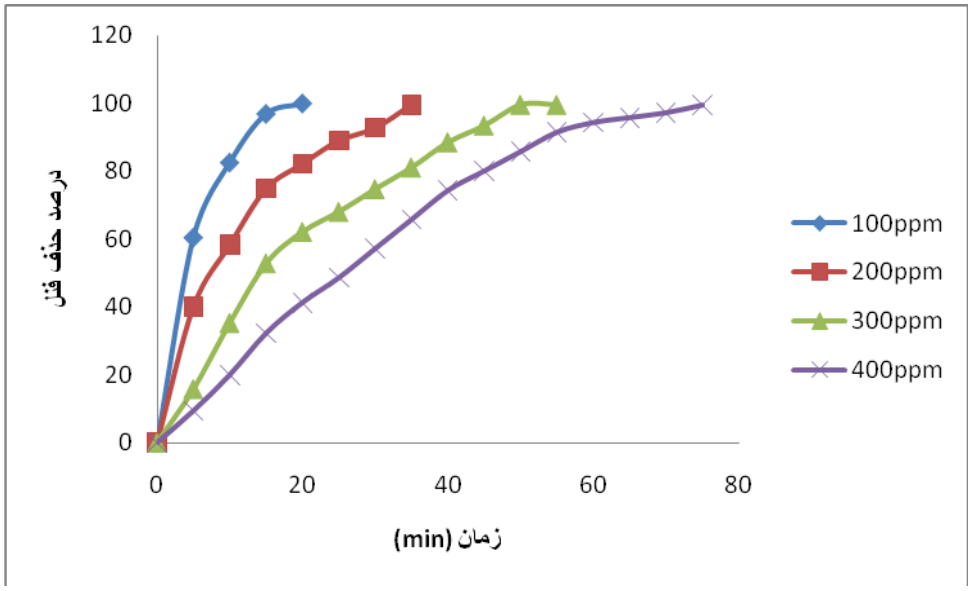
۵-۱-مقدمه

در این فصل تاثیر برخی پارامترها روی حذف فنل با استفاده از دو روش اکسیداسیون پیشرفته و تصفیه بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفته است. ازجمله پارامترهای مورد بررسی در اکسیداسیون پیشرفته pH، غلظت اولیه فنل و تاثیر مقدار پرواکسیدهیدروژن است و پارامترهای بحث شده در تصفیه بیولوژیکی میزان تلقیح بهینه، pH و غلظت اولیه فنل هستند.

۵-۲- فرآیند ازن زنی

۵-۲-۱- بررسی تاثیر غلظت اولیه فنل

با افزایش غلظت فنل نرخ حذف آن با زمان کاهش می یابد. چرا که مقدار ازن ثابت بوده و غلظت فنل افزایش یافته است. با ثابت بودن مقدار ازن رادیکال های تولید شده در غلظت های مختلف ثابت بوده است و این ثابت بودن رادیکال ها در غلظت های پائین نرخ اکسیداسیون را نسبت به غلظت های بالا به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش داده است. با توجه به شکل(۵-۱) در غلظت ppm ۱۰۰، در ۵ دقیقهٔ اول واکنش ازن و فنل، ۶۰ درصد کاهش فنل مشاهده گردید و با افزایش زمان ازن زنی بعد از ۱۵ دقیقه درصد حذف به ۹۹درصد افزایش یافت. در غلظت ppm ۲۰۰ در ۶ دقیقه اول مقدار حذف فنل به ۶۰ درصد رسید. با افزایش زمان درصد حذف فنل افزایش یافت به طوری که بعد از دقیقهٔ ۳۵ به ۹۹درصد نزدیک گردید. برای غلظت ppm ۳۰۰، پس از ۶ دقیقه از شروع آزمایش، ۱۲/۸درصد از فنل حذف گردید که در نهایت در زمان ۵۵ دقیقه به بیشترین میزان درصد حذف فنل یعنی ۹۹ رسید. در غلظت ppm ۴۰۰، ۹/۶ درصد حذف فنل در ۶ دقیقهٔ آغازین مشاهده شد. با افزایش زمان ازن زنی درصد حذف فنل افزایش یافت تا جائی که در دقیقهٔ ۷۵ مقدار فنل به صفر نزدیک شد و درصد حذف آن به ۹۹ رسید.



شکل ۵-۱: تأثیر غلظت اولیه فنل روی درصد حذف آن بر حسب زمان برای ۵۰۰ میلی لیتر محلول فنل

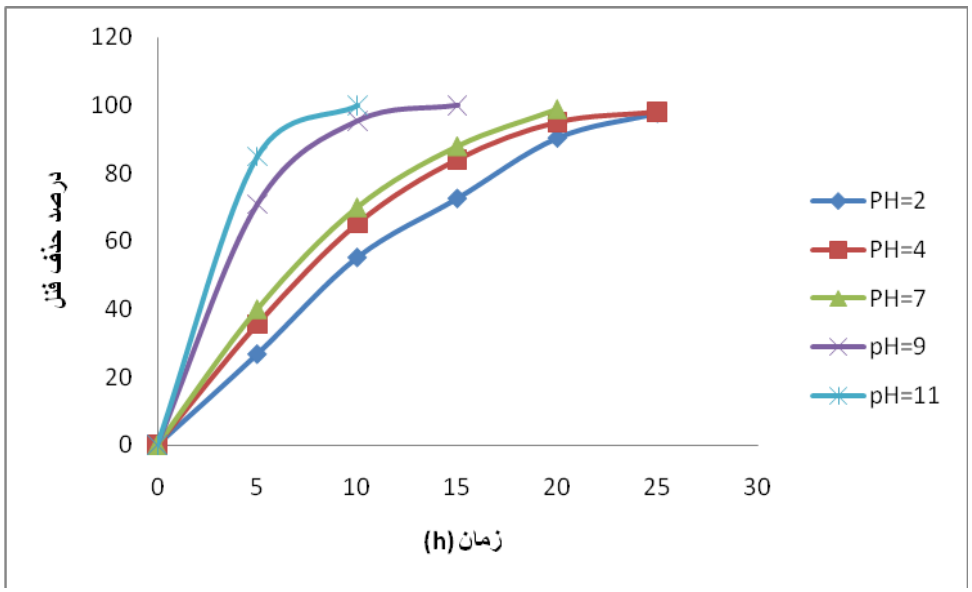
بررسی نشان داد که فرآیند اکسیداسیون با افزایش غلظت فنل کاهش می یابد. بدین ترتیب که درصد حذف فنل کاهش یافت به طوریکه برای غلظت ppm ۱۰۰، در ۱۰ دقیقهٔ ابتدائی، ۸۲/۵۱ درصد از فنل حذف شد. در صورتی که با افزایش غلظت فنل این مقدار حذف به ۲۴ درصد (برای حالتی که غلظت ppm۱۰۰بود) کاهش یافت. همچنین میزان حذف با افزایش غلظت فنل تا ppm ۴۰۰ به مقدار ۱۹/۹۷درصد رسید که نسبت به حالت اولیه ۶۲ درصد میزان حذف و اکسیداسیون کاهش داشت.

۵-۱-۲- بررسی تاثیر pH

pH یکی از عوامل کلیدی برای پایداری ازن می باشد و تاثیر آن در واکنش شیمیایی ازن با محلول فنل از اهمیت بسیاری برخوردار است. همچنین pH محلول آبی یکی از مهمترین پارامترهای محیطی موثر برای حذف آلاینده ها می باشد. pH نقش مهمی را در تشکیل OH، بازی می کند و نرخ اکسیداسیون آلاینده را افزایش می دهد. با افزایش pH واکنش با سرعت بیشتری صورت می گیرد [۷]. بعضی محققان معتقدند که مکانیزم غیر مستقیم ممکن است یکی از مسیرهای واکنش باشد [۸،

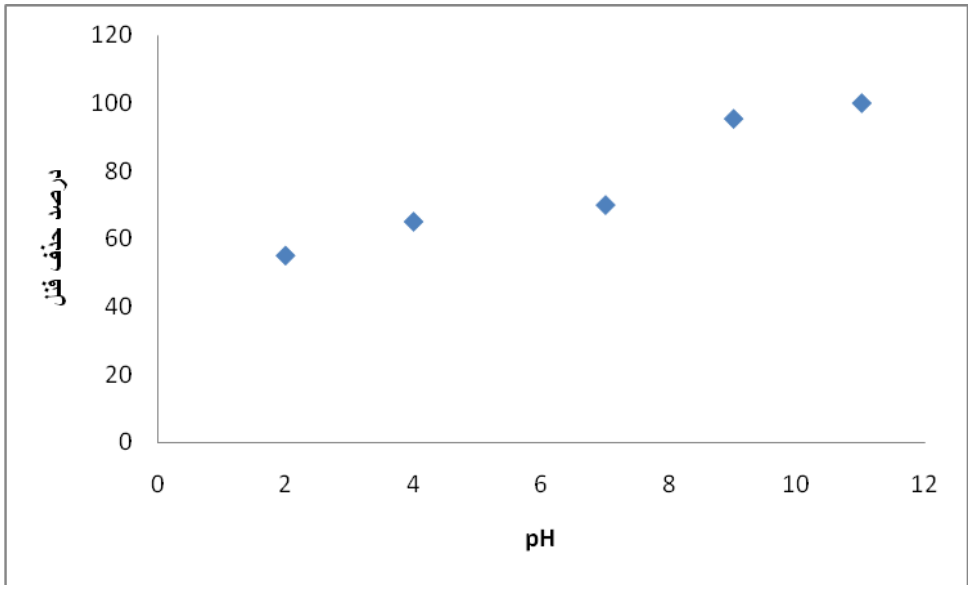
۹، ۱۰ و ۱۱]. سایرین معتقدند که تجزیه فنل به وسیله ازن نتیجه واکنش مستقیم ازن با فنل است [۱۲ و ۱۳]. واکنش رادیکالی غیر مستقیم در pH های بالا اتفاق میافتد در حالی که واکنش غیر مستقیم در pH های پایین متداول است.

بررسی های انجام شده در pH های ۲ ، ۴، ۷ ،۹ و ۱۲ انجام گرفت. نتایج حاصل نشان داد که در pH = ۲ در ۵ دقیقهٔ ابتدائی ۲۶/۷۵ درصد از فنل، حذف شد. با افزایش زمان ازن زنی، درصد حذف افزایش یافت به طوریکه در دقیقهٔ ۲۵، ۹۷/۶۴درصد فنل حذف گردید. در pH برابر ۴، ۳۵/۵ درصد حذف فنل را در ۵ دقیقهٔ آغازین نشان داد، با افزایش زمان ازن زنی به ۲۵ دقیقه، ۹۸ درصد از فنل، حذف گردید. در pH خنثی با گذشت ۲۰ دقیقه، ۹۸/۹ درصد از فنل، حذف شد بطوری که مقدار حذف در ۵ دقیقهٔ اول ۳۹ درصد بوده است. همچنین در pHهای ۹ و ۱۲ در ابتدای آزمایش به ترتیب ۷۰/۸ و ۸۵/۵ درصد حذف فنل مشاهده شد بطوری که بعد از ۱۵ دقیقه در pH =۹ مقدار حذف فنل به ۹۹/۸ رسید و در pH =۱۲ بعد از ۱۰ دقیقه مقدار حذف ۹۹/۹ درصد حاصل شد. شکل (۵-۲) درصد حذف فنل را بر حسب زمان نشان می دهد.



شکل ۵-۲: تأثیر pH روی درصد حذف فنل بر حسب زمان برای ۵۰۰ میلی لیتر محلول فنل

نتایج نشان داد که با افزایش pH درصد حذف فنل افزایش یافت که این افزایش درصد حذف به دلیل افزایش تولید هیدروکسیل و افزایش نرخ اکسیداسیون بوده است. شکل (۵-۳) درصد حذف فنل را در ۱۰ دقیقه ابتدایی نشان میدهد.

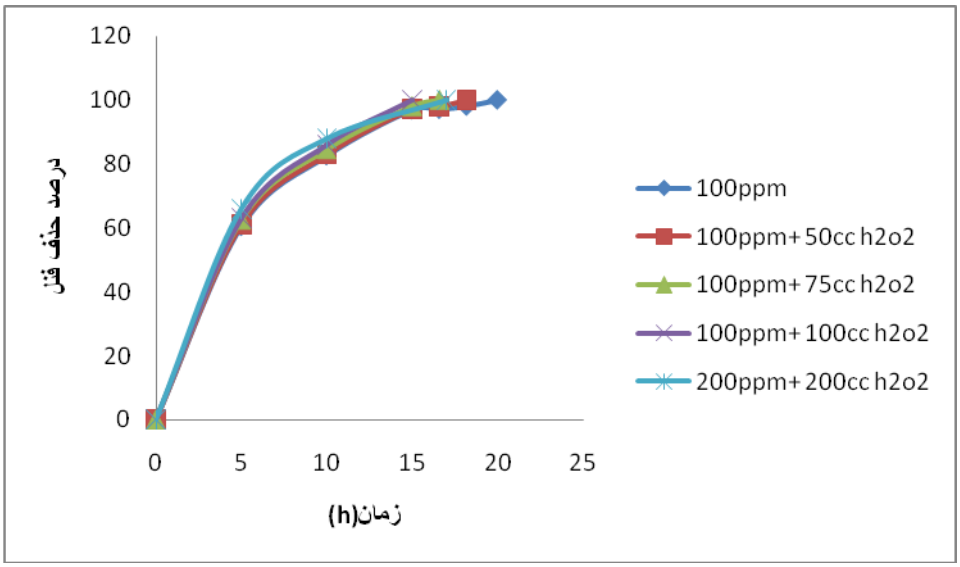


شکل۵-۳: تأثیر pH روی درصد حذف فنل در ۱۰ دقیقه ابتدایی آزمایش

۵-۱-۳-تأثیر پر اکسید هیدروژن

سیستم ازن زنی به همراه پراکسید هیدروژن بر این پایه است که حضور پراکسید هیدروژن منجر به تشکیل رادیکال هیدروکسیل میشود و تولید رادیکال هیدروکسیل را تسریع میبخشد. افزایش پراکسید هیدروژن باعث افزایش نرخ اکسیداسیون مواد آلی می گردد. اگر مؤلفه های آلی به سرعت با ازن واکنش دهند، افزایش پراکسید هیدروژن بی اثر خواهد بود. یعنی با افزایش پراکسید هیدروژن در نرخ واکنش و همچنین فرآیند حذف تأثیری ایجاد نخواهد شد. گروهی از ترکیبات آروماتیک با

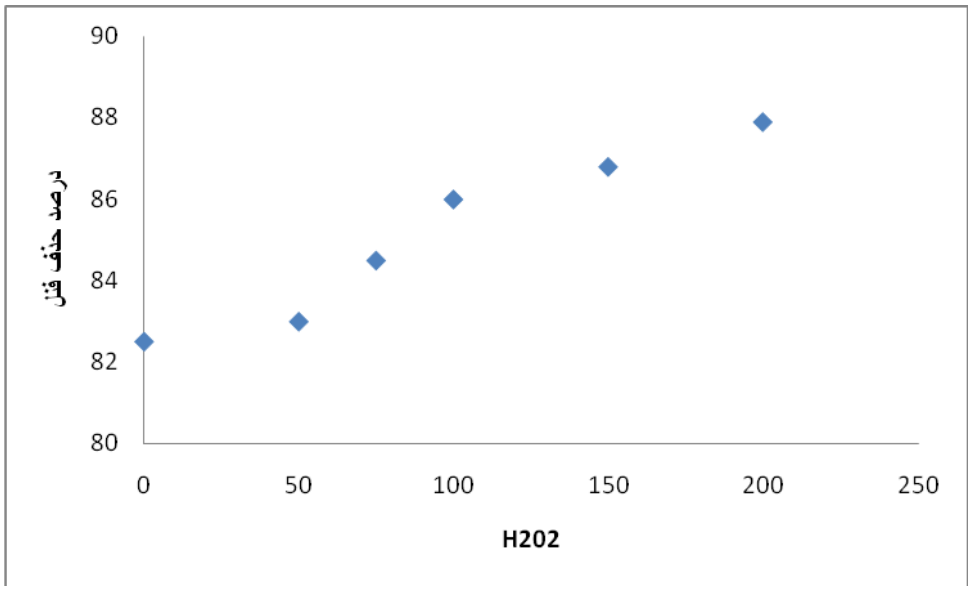
مولکول های ازن نسبتاً واکنش پذیر هستند. استفاده از پراکسید هیدروژن برای مؤلفه هایی که با ازن واکنش پذیر نیستند مفید می باشد. نتایج حاصل در شکل (۵-۴) نشان داده شده است.



شکل ۵-۴: درصد حذف فنل در مقادیر مختلف H_2O_2

مقادیر ۵۰ ، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن تأثیر چندانی بر افزایش نرخ اکسیداسیون و همچنین تأثیری در افزایش نرخ حذف فنل نداشت. چرا که سرعت واکنش ازن به تنهایی با فنل به قدری زیاد بود که افزایش پراکسید هیدروژن به محلول فنلی تغییری در واکنش ایجاد نکرد.

به منظور بررسی بیشتر تاثیر پراکسید هیدروژن، درصد حذف فنل در ۱۰ دقیقه ابتدایی برحسب مقادیر متفاوت پراکسید هیدروژن در شکل (۵-۵) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، با افزایش مقادیر متفاوت پراکسید هیدروژن درصد حذف تغییر چندانی نکرده است.



شکل ۵-۵: درصد حذف فنل در ۱۰ دقیقه ابتدایی برحسب مقادیر متفاوت پراکسید هیدروژن

۵-۲- فرآیند بیولوژیکی

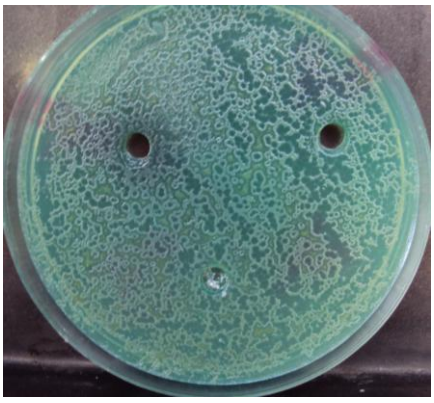
۵-۲-۱- بررسی میزان بازداری باکتری سودوموناس

محلول های ۵۰ تا ۲۵۰ ppm فنل به منظور بررسی بازداری باکتری سودوموناس مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به مشاهدات انجام شده این باکتری در غلظت های بین ۵۰ تا ۲۵۰ ppm از خود بازداری نشان نداد که بیانگر این واقعیت است که باکتری از فنل به عنوان یک منبع کربن و انرژی استفاده کرده است و حضور فنل تا غلظت ۲۵۰ ppm از رشد باکتری جلوگیری نکرده است.

شکل (۵-۶) چاهک های حاوی ۵۰، ۶۰ و ۷۰ ppm فنل که سودوموناس در مجاورت آن ها رشد کرده است را نشان می دهد.

شکل ۵-۶: چاهک های حاوی ۵۰، ۶۰ و ۷۰ ppm فنل

شکل (۵-۷) چاهک های حاوی ۲۰۰، ۲۴۰ و ۲۵۰ ppm فنل را نشان می دهد که بیانگر رشد سودوموناس است و بازداری دیده نشد.



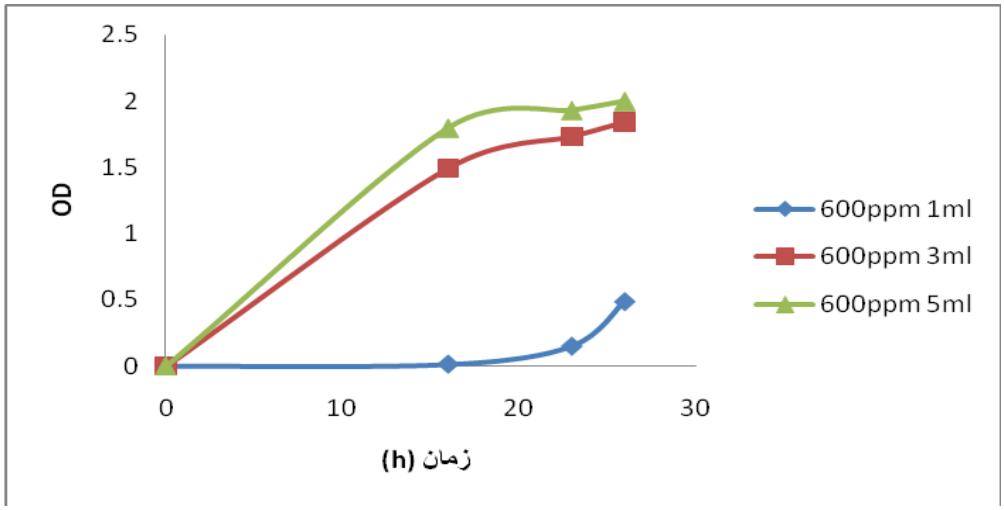
شکل ۵-۷: چاهک های حاوی ۲۰۰، ۲۴۰ و ۲۵۰ ppm فنل

با توجه به اینکه سودوموناس جدا شده از منطقهٔ نفتی در برابر غلظت های بالای فنل از خود بازداری نشان نداد می توان عملیات بررسی حذف فنل در سیستم ناپیوسته یا فلاسک غوطه ور را با باکتری سودوموناس آغاز نمود.

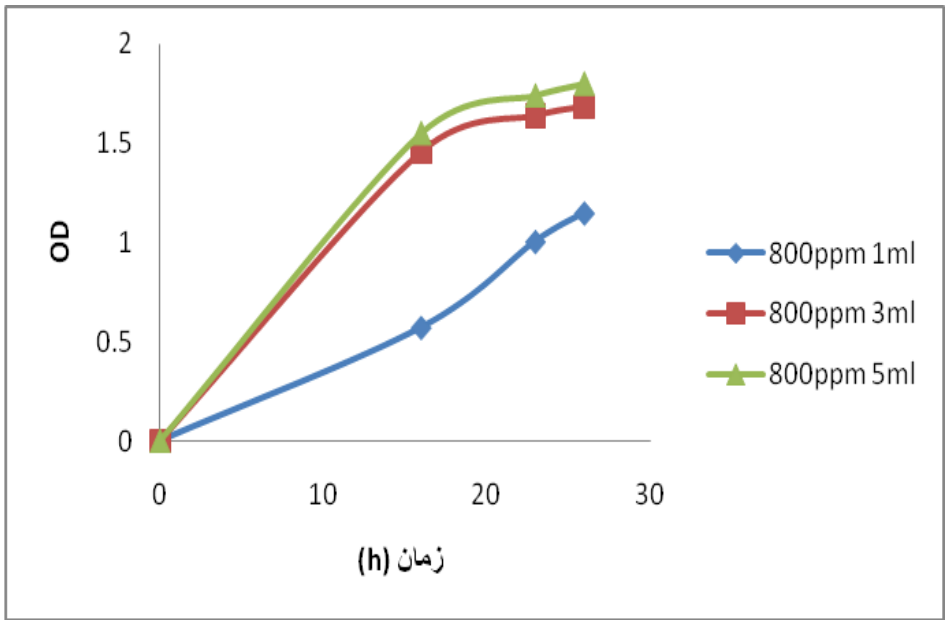
۵-۲-۲- عملیات بررسی حذف فنل در سیستم ناپیوسته

۵-۲-۲-۱- بررسی میزان تلقیح

با توجه به نتایج حاصل که در اشکال نشان داده شده است. میزان تلقیح ۵ میلی لیتر بهترین میزان می باشد چرا که در تلقیح ۵ میلی لیتر از باکتری با کدورت نیم مکفارلند میزان رشد باکتری بیشتر می باشد. همانگونه که در شکل های ۵-۸ و ۵-۹ نشان داده شده، غلظت های ۶۰۰ و ۸۰۰ ppm فنل در محیط BHI براث در تلقیح های ۱، ۳ و ۵ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۵-۸: میزان رشد باکتری در ۶۰۰ ppm فنل برحسب زمان در ۳ تلقیح متفاوت

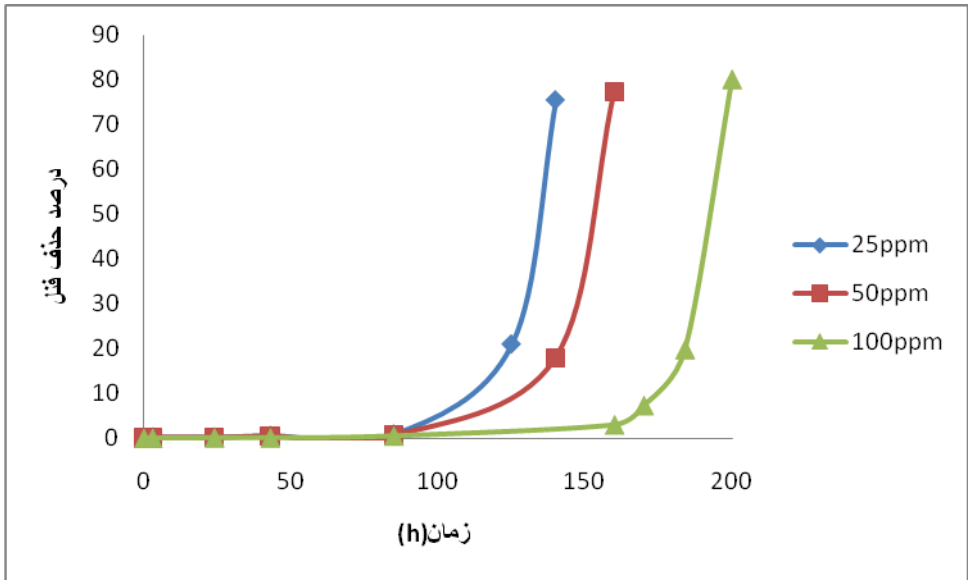


شکل ۵-۹: میزان رشد باکتری در ۸۰۰ ppm فنل برحسب زمان در ۳ تلقیح متفاوت

۵-۲-۲-۲- بررسی غلظت اولیه فنل

غلظت اولیه فنل نقش مهمی را در فرآیند حذف بیولوژیکی بازی می کند. بعضی آلاینده های هیدروکربنی که فنل نیز شامل آن ها می شود تأثیر بازدارنده ای بر روی فعالیت بیومس دارند.

هر افزایش در غلظت اولیه فنل نرخ حذف آن را کاهش می دهد که این تأثیر بازدارندۀ فنل را نشان می دهد. نتایج حاصل در شکل (۵-۱۰) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیۀ فنل درصد حذف آن کاهش یافت. به طوری که در غلظت ۲۵ ppm محلول فنل باکتری سودوموناس بعد از ۱۶۰ ساعت، درصد حذف فنل به میزان ۷۵ درصد رسید. در صورتی که در غلظت های ۵۰ و ۱۰۰ ppm به ترتیب ۱۷/۹ و ۱/۸ درصد برای حذف فنل مشاهده گردید.

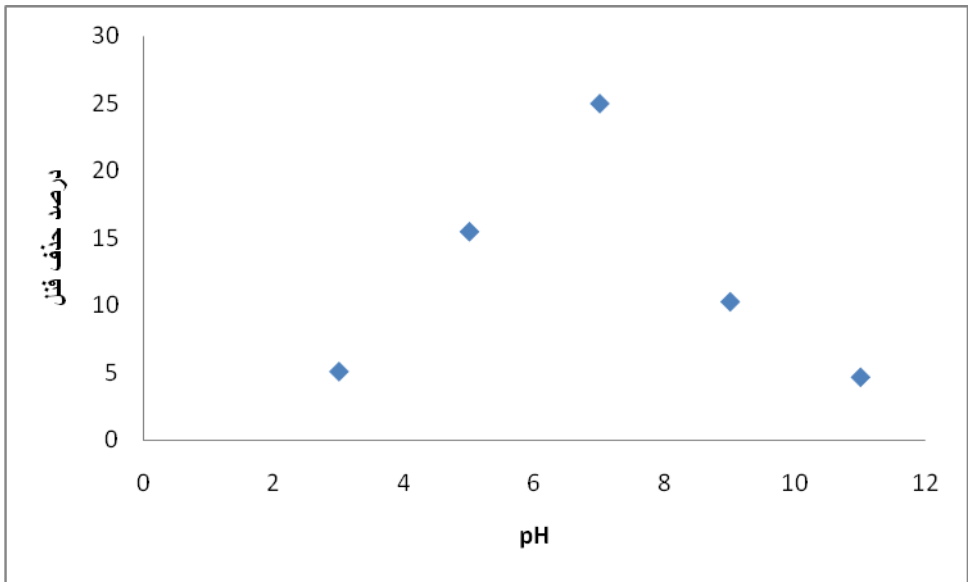


شکل ۵-۱۰: تاثیر غلظت اولیه فنل بر در صد حذف آن

۵-۲-۲-۳- بررسی اثر pH

تغییر pH بر روی واکنش های بیوشیمیایی حذف فنل تأثیر بسزائی دارد. محدودهٔ مناسب pH برای رشد و فعالیت های میکرواگانیسم ها بین ۶ تا ۸ می باشد.

با توجه به نتایج حاصل که در شکل (۵-۱۱) نشان داده شده است، حذف فنل در شرایطی که pH محیط خنثی باشد افزایش می یابد و در صورتی که از pH خنثی خارج شود حذف فنل کاهش می یابد. همانطور که در این شکل دیده می شود، در مدت زمان ۸۰ ساعت درصد حذف فنل در pH ۷ به میزان ۲۵ درصد رسید که با اسیدی و بازی شدن محیط درصد حذف فنل به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش یافت.



شکل ۵-۱۱: درصد حذف فنل در pH های مختلف

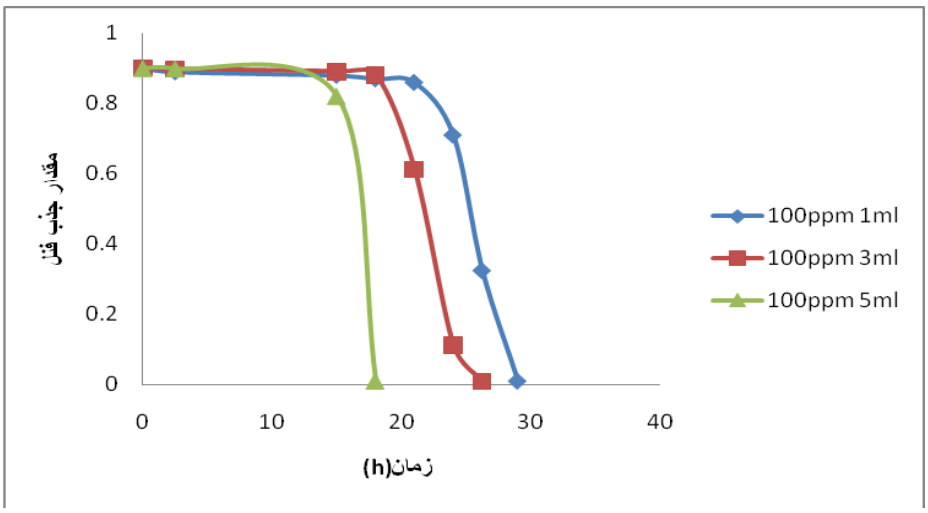
۵-۲-۳- انجام عملیات حذف فنل در سیستم فلاسک غوطه ور توسط لجن فعال

۵-۲-۳-۱- بررسی میزان تلقیح بهینه لجن فعال

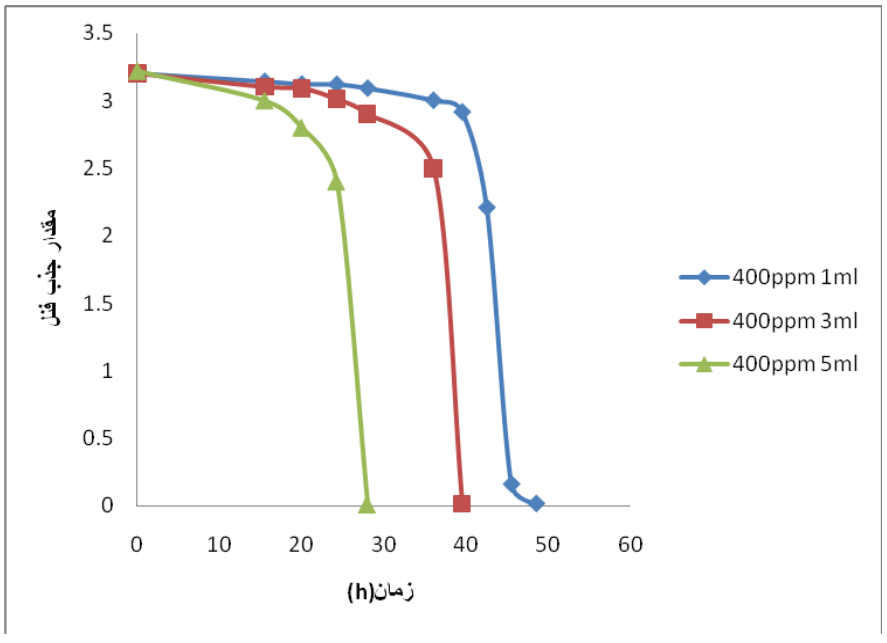
با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی سه غلظت متفاوت محلول های فنلی ۱۰۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ ppm ، میزان تلقیح ۵ میلی لیتر لجن فعال درصد حذف بسیار سریعتر و بیشتر از سایر تلقیح ها از خود نشان داد.. همانطور که در شکل (۵-۱۲) نشان داده شده است، زمان حذف ۱۰۰ppm فنل در تلقیح ۱ میلی لیتر بعد از ۲۹ ساعت می باشد. در صورتی که زمان حذف آن برای تلقیح های ۳ و ۵ میلی لیتر به ترتیب ۲۶ و ۱۸ می باشد.

با توجه به شکل (۵-۱۳) زمان حذف ۴۰۰ ppm فنل در تلقیح ۱میلی لیتر بعد از ۴۸ ساعت بوده است و این مقدار غلظت فنل با افزایش مقدار تلقیح در زمان کمتری حذف گردید. به طوری که در تلقیح ۳ و ۵ میلی لیتر به ترتیب زمان حذف فنل به ۳۹/۵ و ۲۸ ساعت رسید. همچنین در غلظت

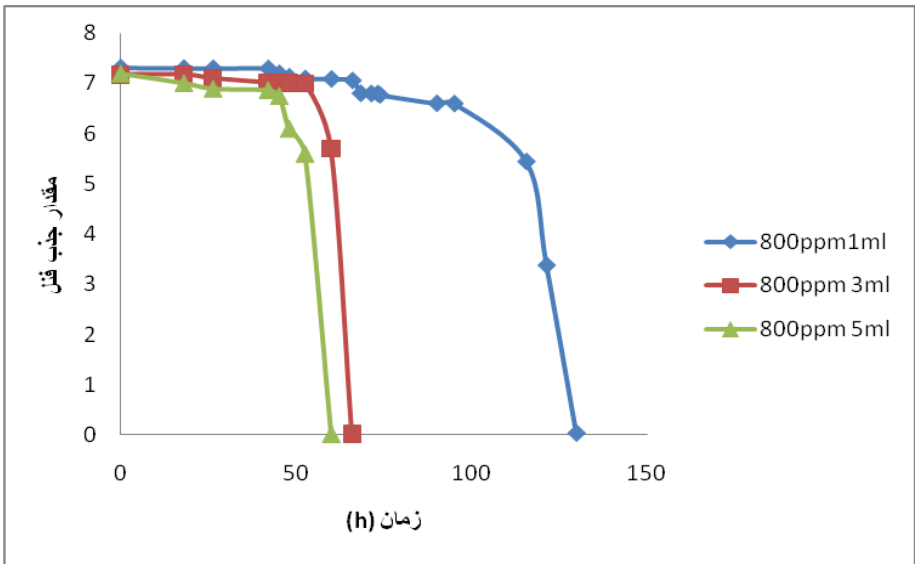
۸۰۰ ppm با توجه به شکل (۵-۱۴) در تلقیح های ۱، ۳ و ۵ میلی لیتر به ترتیب در زمان های ۱۳۰، ۶۶ و ۶۰ ساعت درصد حذف به حداکثر مقدار خود رسید.



شکل ۵-۱۲: مقدار حذف ۱۰۰ ppm فنل در تلقیح های مختلف لجن فعال



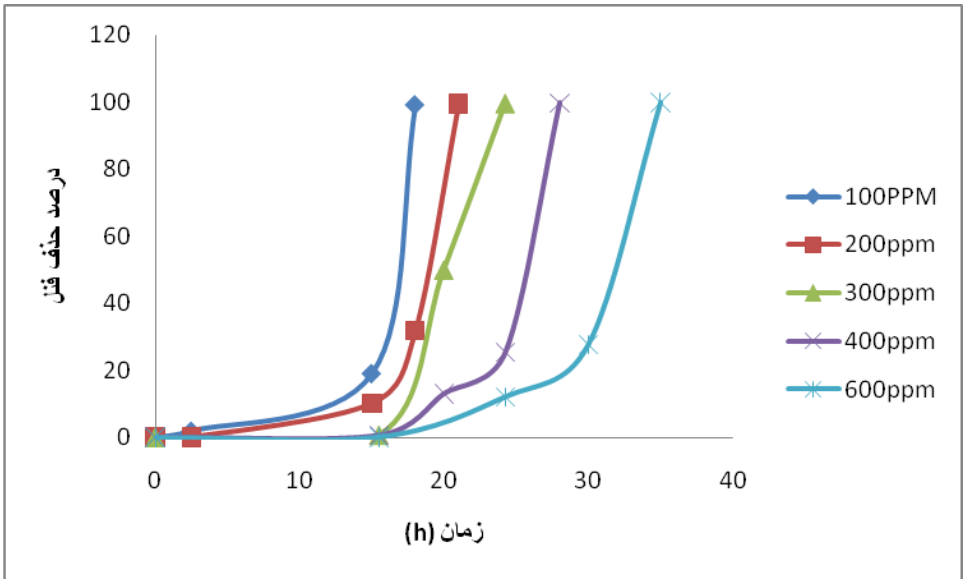
شکل ۵-۱۳: مقدار حذف ۴۰۰ ppm فنل در تلقیح های مختلف لجن فعال



شکل ۵-۱۴: مقدار حذف ppm ۸۰۰ فنل در تلقیح های مختلف لجن فعال

۵-۲-۳-۲- اثر غلظت اولیه فنل

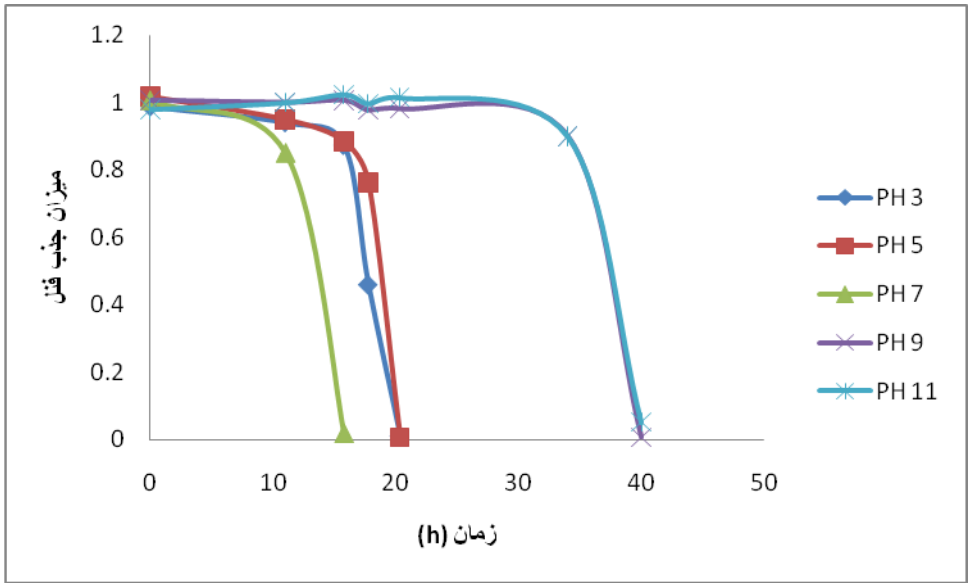
با توجه به مشاهدات انجام شده، با افزایش غلظت اولیه سوبسترا میزان حذف فنل تغییر خواهد کرد. همانطوری که در شکل (۵-۱۵) نشان داده شده است، محلول ppm۱۰۰ فنل در ۱۸ ساعت آغازین به حداکثر حذف خود دست یافت. در صورتی که برای غلظت های ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppm به ترتیب در زمان های ۲۱، ۲۴/۲۵ و ۲۸ ساعت ماکزیمم مقدار حذف به دست آمد. با توجه به نتایج حاصله می توان بیان نمود که درصد حذف فنل در زمان های یکسان برای غلظت های مختلف سوبسترا متفاوت خواهد بود. به این ترتیب که افزایش سوبسترا درصد حذف را در زمان ثابت کاهش می دهد. این امر به دلیل خاصیت بازدارندگی فنل در غلظت های بالا می باشد.



شکل ۵-۱۵: درصد حذف فنل در غلظت های مختلف فنل برحسب زمان

۵-۲-۳-۳- تاثیر pH

مهمترین پارامتر مؤثر در فرآیند جذب بیولوژیکی پارامتر pH است. pH اولیه محیط به مکانیزم جذب روی سطح جاذب و واکنش فیزیکی و شیمیایی قطعات داخل محلول مرتبط است. pH اولیه بر خصوصیات سطح بیوس لجن فعال اثر می گذارد. سطح سلول های لجن فعال به عنوان یک بیو جاذب استفاده می شود. همانطور که در شکل (۵-۱۶) مشاهده می شود محیطی که pH آن ۷ بوده است بعد از ۱۷/۷۵ ساعت، درصد حذف فنل به بالاترین مقدار خود رسیده است. بعد از pH =۷، در pH های ۳ و ۵ بعد از ۲۰ ساعت درصد حذف به ۹۰ رسید. درصد حذف در محیط هایی با pH های ۹ و ۱۱ در زمان ۴۰ ساعت به حداکثر مقدار خود رسید. pH بهینه در روش حذف فنل در سیستم ناپیوسته با لجن فعال، pH خنثی می باشد.



شکل ۵-۱۶: درصد حذف فنل در pH های مختلف

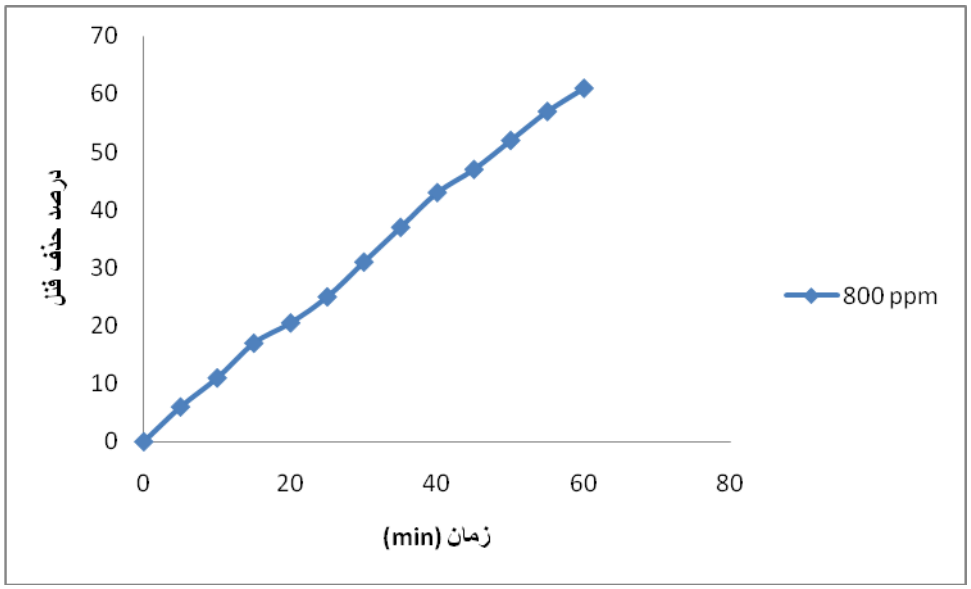
۵-۳-تلفیق دو روش ازن زنی و لجن فعال

تصفیه بیولوژیکی کم هزینه ترین و موثرترین روش برای حذف آلاینده های آلی است. بسیاری از آلاینده ها به وسیله میکروارگانیسم ها توسط یک سری فرآیندها حذف میشوند. متأسفانه همه مواد قابلیت تصفیه بیولوژیکی را ندارند یا بسیار کند تصفیه میشوند. تصفیه ترکیبی فرآیند های شیمیایی و بیولوژیکی این قابلیت را دارد تا آلاینده هایی که از طریق تصفیه بیولوژیکی قابلیت تصفیه کمی دارند از طریق تصفیه شیمیایی اکسید شوند و سپس مورد تصفیه بیولوژیکی قرار گیرند.

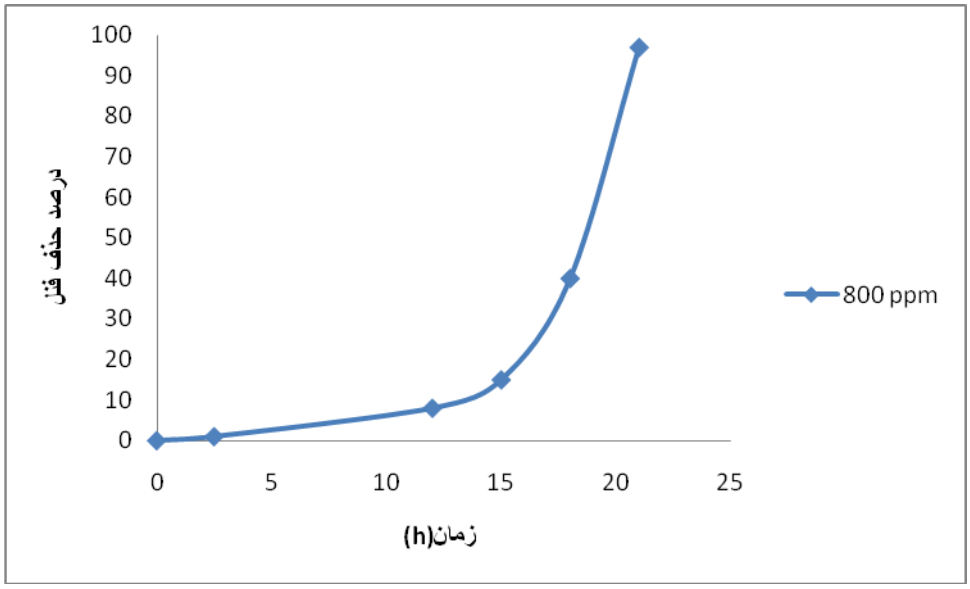
هدف اصلی از ترکیب اکسیداسیون شیمیایی با یک فرآیند بیولوژیکی کم کردن مقدار اکسید کننده مورد نیاز و بنابراین کاهش وقت و هزینه میباشد. در این تحقیق با توجه به نتایج حاصل، لجن فعال به تنهایی در غلظت های بالای فنل خوب عمل نمیکند و فرآیند تصفیه بسیار کند صورت میگیرد بنابراین میتوان از ترکیب ازن زنی و لجن فعال استفاده نمود تا در غلظت های بالا، فنل با صرف وقت و هزینه کمتر حذف گردد.

گاز ازن بسیار سمی و تنفس آن بسیار خطرناک است. همچنین ازن گاز بسیار گران قیمت است به همین دلیل از این گاز باید در مدت زمان کمی استفاده شود. بدین ترتیب از صرف هزینه زیاد و آسیب رساندن به محیط زیست اجتناب می گردد. با توجه به معایب گاز ازن تلیفیق دو روش فوق موثر خواهد بود.

شکل(۵-۱۷) درصد حذف ۸۰۰ ppm فنل را در مرحله ازن زنی نشان میدهد که نسبت به سایر غلظت ها واکنش بسیار کندتر صورت میگیرد که در ۶۰ دقیقه ابتدایی درصد حذف به ۶۲٪ رسید و شکل(۵-۱۸) درصد حذف مابقی فنل را در تصفیه بیولوژیکی با استفاده از لجن فعال را نشان می دهد که بعد از مدت زمان ۲۰ ساعت به حداکثر حذف فنل رسید.



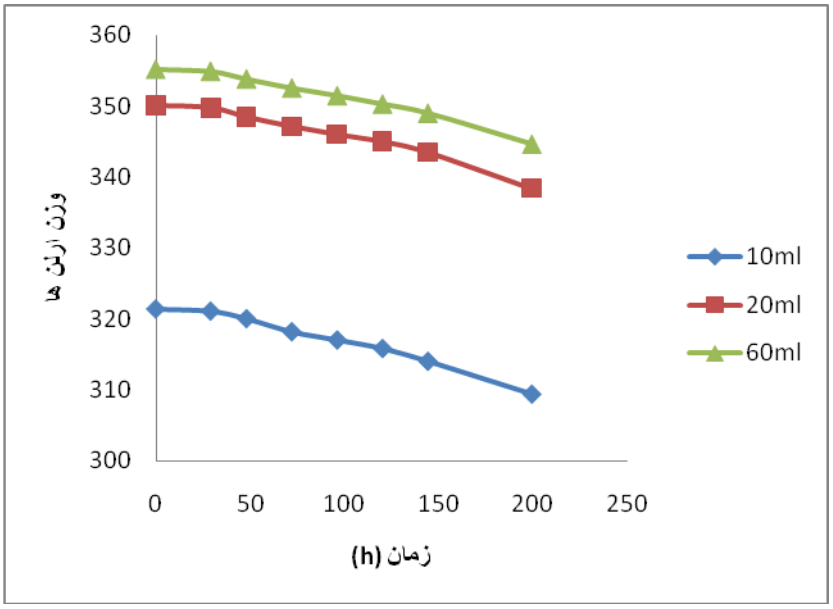
شکل ۵-۱۷: حذف ۸۰۰ ppm فنل نسبت به زمان در مرحله ازن زنی



شکل۵-۱۸: حذف مابقی فنل نسبت به زمان در تصفیه بیولوژیکی توسط لجن فعال

۵-۴- بررسی تثبیت بیوفیلم بر روی آلژینات

با توجه به نتایج حاصل که در شکل (۵-۱۹) نشان داده شده است میتوان نتیجه گرفت که با افزایش زمان، وزن ارلن ها کاهش یافته که نه تنها بیوفیلمی بر روی آلژینات تشکیل نشده است بلکه اندازه آلژینات کاهش یافته است. مشاهدات در آزمایشگاه نیز نشان داد که با افزایش زمان، اندازه حدودی گویچه های آلژینات کاهش یافت که میتوان گفت گویچه های آلژینات توسط میکروارگانیسم های موجود در لجن فعال مصرف گردیده است. همچنین با بررسی های میکروسکوپی گویچه های آلژینات، هیچ میکروارگانیسمی بر روی سطح آلژینات تشکیل نشده بود که میتوان به این نتیجه رسید که گویچه های آلژینات بستر مناسبی برای تثبیت میکروارگانیسم های موجود در لجن فعال نمی باشد.



شکل ۵-۱۹: تغییرات وزن ارلن های حاوی گویچه های آلژینات بر حسب زمان

فصل ششم:

نتیجه گیری و پیشنهادات

۶-۱- نتایج

۶-۱-۱- در بررسی حذف فنل در فرآیند شیمیایی ازن زنی نتایج زیر حاصل شد:

۱ - استفاده از گاز ازن به منظور تصفیه پساب حاوی فنل بسیار کارآمد و مناسب است. اما با توجه به سمی بودن آن باید از مصرف زیاد آن جلوگیری کرد.

۲ - پارامترهایی همچون غلظت اولیه فنل، pH و زمان ازن زنی در فرآیند ازن زنی تاثیر بسزایی دارند. یعنی فرآیند ازن زنی به آن وابسته است که با تعیین مقدار بهینه این پارامترها میزان حذف در مدت زمان کمتری افزایش مییابد.

۳ - پارامتر pH از اهمیت بسیاری برخوردار است چرا که افزایش آن منجر به افزایش تشکیل رادیکال هیدروکسیل میشود و هچنین باعث افزایش درصد حذف میگردد.

۴ - در سیستم ناپیوسته ازن زنی در بهترین شرایط می توان حذف فنل موجود را به حداکثر درصد حذف یعنی ۹۹/۹ رساند.

۵ - عملیات ازن زنی به صورت ناپیوسته نسبتاً سریع انجام شد. چرا که محلول ۱۰۰ ppm فنل در بهترین شرایط در ۱۰ دقیقه کاملاً حذف گردید و درصد حذف به ۹۹/۹ رسید.

۶-۱-۲- در بررسی حذف بیولوژیکی فنل در پساب مصنوعی نتایج زیر حاصل شد:

۶-۱-۲-۱- عملیات حذف در سیستم ناپیوسته توسط باکتری سودوموناس:

۱ - عملیات حذف در سیستم ناپیوسته توسط باکتری سودوموناس کارآ و مناسب نبود.

۲ - عملیات حذف در مدت زمان بسیار طولانی با درصد حذف ۷۵ ٪ صورت گرفت که سرعت واکنش حذف بسیار کند بوده است.

۳ - عملیات حذف در سیستم ناپیوسته توسط باکتری سودوموناس وابستگی به میزان تلقیح، غلظت اولیه سوبسترا (فنل)، pH و مدت زمان انجام عملیات دارد.

۶-۱-۲-۲- عملیات حذف در سیستم ناپیوسته توسط لجن فعال

۱ - در عملیات حذف به صورت ناپیوسته توسط لجن فعال، از لجن فعال به عنوان بیوجاذب استفاده شد که در حذف فنل کارآیی بالایی داشت.

۲ - پارامترهای موثر در عملیات حذف فنل توسط لجن فعال، میزان تلقیح لجن فعال، غلظت اولیه فنل، pH و مدت زمان انجام عملیات حذف میباشند، که با تعیین مقادیر بهینه این عوامل و اعمال آن ها، مقدار حذف به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش مییابد.

۳ - عملیات حذف توسط لجن فعال بسیار مناسب تر و بسیار سریع تر از عملیات حذف توسط سودوموناس انجام گرفت.

۴ - در عملیات حذف با لجن فعال میزان غلظت اولیه فنل بسیار تاثیرگذار بود. به طوری که با افزایش غلظت اولیه فنل میزان کارآیی استفاده از لجن فعال کاهش مییابد و مدت زمان حذف به مقدار زیادی افزایش می یابد.

۵ - تلفیق دو روش ازن زنی و لجن فعال با صرف وقت و هزینه کمتر و افزایش درصد حذف در مدت زمان کمتر انجام گرفت که کارآیی بالایی داشت.

۶-۱-۳- بررسی آلژینات به منظور تثبیت میکروارگانیسم ها در روی آن

۱ - بررسی آلژینات به عنوان یک بستر مناسب برای تشکیل بیوفیلم از میکروارگانیسم های موجود در لجن فعال نشان داد که آلژینات بستر مناسبی برای تشکیل بیوفیلم از میکروارگانیسم های لجن فعال نیست.

۶-۲- پیشنهادات

پیشنهادات زیر به منظور انجام تحقیقات بهتر و بیشتر ارائه میشود:

۱ - جداسازی باکتری های مناسب موجود در محیط های نفتی که سازگاری کامل با آلاینده های نفتی دارند.

۲ - سازگاری لجن فعال و همچنین باکتری سودوموناس با فنل که باعث افزایش درصد حذف فنل میشود.

۳ - استفاده از ترکیب باکتری های جداشده از مناطق نفتی به منظور حذف.

۴ - استفاده از ترکیب لجن فعال و باکتری سودوموناس سازگار با مناطق نفتی.

۵ - استفاده از لجن فعال موجود در پالایشگاه برای حذف فنل.

۶ - بهینه سازی پارامترهای موثر و اعمال همزمان تمامی پارامترها.

۷ - آنالیز رفتاری باکتری های مناسب حذف فنل، در پساب های صنعتی مختلف.

۸ - بررسی های لازم به منظور یافتن یک سطح بستر مناسب برای تشکیل بیوفیلم و استفاده از آن در ستون، برای انجام عملیات حذف در سیستم پیوسته.

۹ - بهینه سازی عملیات حذف در سیستم پیوسته.

منابع:

[1] Smith JD, Bagg J, Wrigley I (1991),"**Extractable polycyclic hydrocarbons in waters from rivers in south-eastern Australia Water Res.**", pp. 25: 1145-1150

[2] Nemerow, N. L. (1991), "**Industrial and Hazardous Waste Treatment**", Van Norstrand
Reinhold New York

[3] Sittig M (1997),"**How to Remove Pollutants and Toxic Materials from Air and Water — A Practical Guide**", Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, USA

[4] Nemerow, N. L. (1978) **"Industrial Water Pollution — Origin, Characteristics and Treatment**", Addison-Wesley, London

[5] Patterson J.W. (1985), "**Industrial Wastewater Treatment Technology**", 2nd Edition, Butterworths, USA

[6] Berkowitz J.B. (1988), "**Standard Handbook of Hazardous Water Treatment and Disposal — Hazardous waste recovery processes**", (Chapter 6) McGraw-Hill, New York

[7] Wu Jiangning, Rudy Klaas, Spark Josef (2000), "**Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase**", Advances in Environmental Research 4, pp.339-346

[8] Poznyak T., Chairez I., Poznyak A. (2005), "**Application of a neural observer to phenols ozonation inwater:Simulation and kinetic parameters identification**", Water Research 39,pp.2611–2620

[9] Moussavi Gholamreza , Khavanin Ali, Alizadeh Rahimeh (2009), "**The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters**", Journal of Hazardous Materials, pp.171 175–181

[10] Canton Cristina, Esplugas Santiago, Casado Juan (2003), "**Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonationusing iron or copper salts and light**", Applied Catalysis B: Environmental 43, pp. 139–149

[11] Esplugas Santiago, Gimenez Jaime, Contreras Sandra, Pascual Esther, Rodriguez Miguel (2002), "**Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**" Water Research 36, pp.1034–1042

[12] Do-Hung Han, Sang-Yeob Cha, Hae-Young Yang (2004), "**Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H2O2 process and kinetic study**",Water Research 38, pp.2782–2790

[13] Vilhunen Sari H., Sillanpaa Mika E.T. (2009), "**Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol**", Journal of Hazardous Materials 161 , pp.1530–1534

[14] Roig B., Gonzalez C., Thomas O. (2003), "**Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet Spectroscopy**", SpectrochimicaActa Part A 59, pp. 303-307

[15] Laisheng Li, Wanpeng Zhu, Pengyi Zhang, Ping Lu, Qiuyun Zhang, Zulin Zhang(2007), "**UV/O3-BAC process for removing organic pollutants in secondary effluents**", Desalination 207, pp.114–124

[16] Kumar Arinjay, Kumar Shashi, Kumar Surendra (2005), "**Biodegradation kinetics of phenol and catechol using Pseudomonas putida MTCC 1194** ", Biochemical Engineering Journal 22, pp. 51–159

[17] Tsai Shang-Yuan, Juang Ruey-Shin (2006), "**Biodegradation of phenol and sodium salicylate mixtures by suspended Pseudomonas putida CCRC 14365** ", Journal of Hazardous Materials B138, pp.125–132

[18] Nurdan Kasikara Pazarlioglu, Azmi Telefoncu (2005), "**Biodegradation of phenol by Pseudomonas putida immobilized on activated pumice particles**", Process Biochemistry 40, pp. 1807–1814

[19] Gurusamy Annadurai, Ruey-Shin Juang, Duu-Jong Lee (2002), "**Microbiological degradation of phenol using mixed liquors of Pseudomonas putida and activated sludge**" Waste Management 22, pp. 703–710

[20] Bandhyopadhyay K., Das D., Bhattacharyya P., Maiti B.R. (2001), "**Reaction engineering studies on biodegradation of phenol by Pseudomonas putida MTCC 1194 immobilized on calcium alginate**", Biochemical Engineering Journal 8, pp.179–186

[21] Ordaz N.R., Lagunez J.C.R., Gonzalez J.H.C., Manzano E.H., Urbina E.C., Ayer J.G. (2001), "**Phenol Biodegradation using a repeated Batch Culture of Candida Tropicalis in a Multistage Bubble Column",**RevistaLatinoamericana de Microbiology 43, pp. 19-25.

[۲۲] نمرو، نلسون لئونارد، ۱۳۶۸، " **فاضلاب صنعتی**". ترجمه اسدی محمود ، مرکز نشر دانشگاه‌ی تهران

[۲۳] دکتر عباس پور، ۱۳۸۲، " **مهندسی محیط زیست** " مرکز انتشارات علمی دانشگاه آزاد اسلامی، چاپ سوم

[24] Rodriguez, M. (2003)," **Fenton and UV-Vis based advanced oxidation , mineralization and biodegradability enhancement** ",Dooctoral thesis, Department of chemical engineering University of Barcelona

[25] Rittmann ,B.E.,McCarty, P,L. (2001), "**Environmental Biotechnology: Principles and Applications**" , First edition , Mc-Graw Hill, New York, USA

[26] AWWA (1990),"**Water Quality and Treatment**", Mc-GrawHill , New York , USA

[27] Degremont (1991), "**Water Treatment Handbook**", 6thEdition.

[28] Ullmanns(1991), "**Encyclopedia of Industrial Chemistry**" , 5thedition, VCH, pp.415-419

[29] Kumaran P. and Paruchuri Y.L. (1997),"**Kinetics of phenol bitransformation** ",Vol. 31,No.1, Wat. Res., pp.11-22

[30] Legrini ,O.,Oliveros ,E.and Braun,A.M.(1993), " **Photochemical processes for water treatment**", Chem. Rev.93, pp.671-698

[۳۱] حسینی، سید حسن، ۱۳۸۰، **" بررسی اثر بازدارندگی فنل در فاضلابهای صنعتی با استفاده از راکتورهای بیوفیلمی با بستر متحرک"**، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

[32] Bull S. (2006)," **Phenol general information**", Health Protection Agncy, First Version, CHAPD HQ

[33] "**Phenol destruction with chlorine dioxide**" Siemens Water Technologies Applications Bulletin AB 85, pp.272-13, UA, www.usfilter.com

[34] Kaustubha Mohantya, Debabrata , Manindra Nath Biswas (2007), " **Treatment of phenolic wasteswater in a novel multi- stage external loop airlift reactor using activated carbon**", Separation and Purification Technology

[35] Fortunya ,J.Font , A.Fabregat (1998), "**Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst**", Applied Catalysis B: Environmental 19, pp.165 -173

[36] Qadeeer Riaz, Rehan Abdul Hameed (2002),"**Astudy of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions**", Turk J Chem 26, pp.357-361,(c) TU. BI-TAK

[37] (January1999), "**Removal of organic and phenol compound from the waste water by using granular carbon- sequence batch reactor system**", Vol.4, No.1,ThammasartInterational Technology, .pp.38-48.

[38] Palma M.S.A, Paiva J.L., Zilli M., Converti A. (2007), "**Batch phenol removal from methy1 isobuty1 ketone by liquid- liquid extraction with chemical reaction** ", Chemical Engineering and Processing, pp.46764-768 .

[39] Chun Yang*, KhayChuanTeo, Yan RongXu(2004),"**Butane extraction of Model organic pollutants from water**", Jounal of Hazardous Materials B108, pp.77-83

[40] Ghonsagi D., Gupta S., Dooley K.M.,and Knopf F.C. (1991)," **Phenol Wastewater Treament with Supercitical CO_2**" , The Journal of Supercritical Fluids 4, pp.53-59

[41] Min Xiao, Jiti Yue Tan , Aili Zhang , Yuanhua Xia, Lei Ji (2006), "**Treatment of highly- concentrated phenol wastewater with an extractive membrane reactor using silicone rubber**", Desalination 195, pp.281-293

[42] Fortunya,C.Miro, J.Font, A.Fabregat (1999),"**Three- phase reactors for environmental remediation: catalytic wet oxidation of phenol using active carbon**", Catalysis Today 48, pp.323-328 .

[43] Weber, W.J. (1970),"**Physicochemical processes for waste and wastewater treatment**", John Wiley Inter Science,USA

[44] Manuel Carmone, Antonio De Lucas, Jose L.Valverde , Belen Velasco, Juan F. Rodr 1guez m (2006), "**Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420** ", Chemical Engineering Journal 117, pp.155-160

[45] Seionl S., Yammoto T.A., Hashimoto K., Okuda S., Chitose N., Ueta S. and Okitsu K. "**Gamma- ray irradiationeffect on aqueous phenol solutions dispersing TiO_2 or Al_2O_3nanoparticles**"

[46] Marrot B., Barrios-MARTINEZ A., Moulin p., Roche N. (2006) ,"**Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor**", Biochemical Engineering Journal 30, pp.174-183

[47] Ayati Bita,"**Phenol degaration using moving bed biofilm reactors**", MSC. Thesis, TarbiatModares Univ. Civil Eng. Dept.

[48] Tziotzios G., Teliou M., Kaltsouni V., Lyberatos G., Vayenas D.V. (2005), "**Biological phenol removal using suspended growth and packed reactors**", Biochemical Engineering Journal 26, pp.67-71

[49] Gordon, A., Hill and Campbell, W., Robinson (1975), "**Substrate Inhibition Kinetics: Phenol Degradation by Pseudomonas putida**", Biotechnology and Bioengineering, Vol. XVII, pp. 1599-1615

[50] Metclf& Eddy(2004), "**Wastewater Engineering**", Fourth edition, Mc Grow Hill, New York, USA

[51] Alemzadeh, Vossoughi F., Houshmandi M. (2002), "**Phenol biodegradation by rotating biological contactor**", Biochemical Engineering Journal 11, pp.19-23

[52] Daugulis, A. J. (2001), " **Two- Phase Partitioning Bioreactors: a New Technology Platform for Destroying Xenobiotics**", Vol. 19, No. 11, Trends in Biotechnology, pp. 457- 462

[53] Yoong E.T., Lant P.A. and Greenfield P.F. (2000), " **In situ respirometry in an SBR treating wastewater with hihgh phenol** ", Vol.34, No.1, Wat Res., pp.239-245

[54] K.Orupo, Tenno T. and Henrysson T. (2000), "**Biological lagooning of phenols containing oil shale ash heaps**", Vol. 34, No.18,Wat. Res., pp.4389-4396

[55]Colm Scully, Gavin Collins, Vincent O,Flaherty (2006), " **Anaerobic biological treatment of phenol at 9.5-15 1C in an expanded granular sludge bed (EGSB)-based bioreactor**", Water Research 40, pp.3737-3744

[۵۶] رفیعی، بهروز،1375، **"طراحی و بررسی مسائل اجزائی و اقتصادی راکتور UASB در تصفیه فاضلاب صنایع نفت"**، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف

[57]Welsey E, Ckenfelder J (2000),"**Industrial water pollution control**", Third edirion, Mc-Graw Hill, New York, USA, pp.467-469

[58] Hoigne J, Bader H (1975), "**Ozonation of Water, role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates**", Science, pp.190, 782-788

[59] Laze W, Kang J (1988) ,"**Advanced oxidation process for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Laboratory studies**", Jour. AWWA, pp. 88, 5, 57

[60] Hoigne J, Bader H (1977), "**The role of hydroxyl radical reacting in ozonation process in acqueous solutions"**, Wat. Res., pp.10, 377, 386

[61] Eckenfelder W (1991),"**The role of chemical oxidation in wastewater treatment process, in chemical oxidation technologies for the nine ties**", technom, pub. Com., pp.7-10

[62] Wikipedia

[۶۳]ف، شهامت م، (۱۳۷۳)، "میکروبیولوژی عمومی" چاپ سوم انتشارات شهرآب، ص ۳۵-۴۱ملک زاده

[64] Walker T.S. (1998),"**Pseudomonadaceae. In Microbiology**", W.B Sanders company, pp. 173-181

[65] U. P. R. Drew W.L, Kobayashi G.S. and Thampson J.H. (1990),"**Medical Microbiology**", Mosby Company, pp. 253-360

[65] Junkins K, Deeny K, Eckhoff T (1983),"**The Activated Sludge Process: Fundamentals of Operation"**

[66] Gray. N. F, (2004), "**BIOLOGY OF WASTEWATER TREATMENT**" Second Edition, Imperial College Press, London, pp.475-476

[67] Bitton, Gabriel, (2005) "**Wastewater Microbiology**", Third Edition, A JOHN WILEY & SONS. INC., Canada, pp. 235-238

[68] Hanel, K. (1988),"**Biological Treatment of Sewage by the Activated Sludge Process",** Ellis Horwood Limited Publishers

[69] Wesley Eckenfelder (1998), "**Agricultural Sludge Process Design and Control**", Second Edition

[70] Schroeder, E.D (1977),"**Water an Wastewater Treatment"** , Mc-GrawHill, New York, USA

[71] UsamaBeshay (2003), "**production of alkaline protease by Teredinobacterturnirae cells immobilized in ca-alginate beads**",vol 2, African Journal of Biotechnology, pp.60-65

[72] Ict-science-to-society.org/.../bacteria.htm

[73]http://classes.midlandstech.com/carterp/Courses/bio225/chap06/Microbial%20Growth%20ss5.htm

[74] Agarry S. E., Solomon B. O., (2008), "**Kinetics of batch microbial degradation of phenols by indigenous Pseudomonas fluorescence**" Int. J. Environ. Sci. Tech., 5 (2), pp.223-232

[75] Naithani Vijay, Kumar Shailesh, Srivastava Sanjay Mohan, Pathak Naveen &Chaudhary Manu, (2010), "**AN EVALUATION OF ANTIMICROBIAL EFFICACY OF ACNANO AGAINST SOME ACNE CAUSING MICROORGANISMS**", Int. J. Drug Dev. & Res., 2(1), pp.134-140

[76] Yoshlhisa Yamaguchi, Choz Hayashi(1977),"**Determination of urinary total phenolic compounds with use of 4- aminoantipyrine: suggested screening test for hyperthyroidism and for catecholamine- producing tumor**"

[77]Hoigne J., Rice R.G., Netzer A. _Eds. (1982),"**Handbook of Ozone Technology and Applications, Chapter 12, Mechanisms, Rates and Selectivities of Oxidations**

of Organic Compounds Initiated by Ozonation of Water" Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp. 341-379

[78] Singer, P.C., Gurol, M.D.(1983), **Dynamics of the ozonation of phenol-I: experimental observations**", W. Res. 17, pp.1163-1171

[79]Gurol, M.D., Vatistas, R.(1987),**"Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozoneu.v. radiation: a comparative study**", W. Res. 21, pp.895-900

[80] Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R. (1990),"**Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**", vol. 36-38, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, pp. 43-45.

[81] Trapido M., Veressinina Y., Munter R. (1995),"**Ozonation of phenols containing in wastewaters from oil shale chemical treatment. Environ. Technol."** 16, pp.233-241

[82] Beltran F.J.(1995),"**Theoretical aspects of the kinetics of competitive ozone reactions in water**", Ozone Sci. Eng. 17, pp.163-181

[83] Beltran F.J., Alvarez P. (1996), "**Rate constant determination of ozone-organic fast reactions in water using an agitated cell**", J. Environ. Sci. Health A31, pp.1159-1178

[84] Beltran F.J. (2005), "**Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**", Taylor & Francis e-Library, pp.149-150

[85] Muftah H. El-Naas, Shaheen A. Al-Muhtaseb, SouzanMakhlouf (2009), "**Biodegradation of phenol by Pseudomonas putida immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel**" Journal of Hazardous Materials 164, pp.720–725

[86] ZümriyeAksu, FerdaGönen, (2004), "**Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves**" Process Biochemistry 39, pp. 599–613

[87] Gottschalk C., Libra J. A., Saupe A. (2000), "**Ozonation of Water and Waste Water**", WILEY-VCH, New York, pp.162

Abstract

The phenolic compounds have been known to be very toxic and carcinogenic for the human being. These contaminants can be observed in the effluent of most of industries such as petroleum refinery industries, chemical species production factories, explosive materials factories and cock industries; Also these are used in the production of disinfectants, artificial poisons (Resins), pesticides and oil.

Nowadays, the use of Advanced Oxidation methods of purification of wastewaters from phenolic compounds is under the focus. The ozonation process, which is one of the methods of Advanced Oxidation, is very efficient for removal of organic compounds like phenol. Also the Biological methods of purification, such as the use of Activated Sludge and different Bacteria has been investigated in literature to be convenient for removing of organic compounds due to their low expenditure.

In this project, the two more important approaches of removal of phenolic compounds, Ozonation process and biological purification, has been used.

After some experimental work, it was observed that the performance of ozonation system for the concentration of 100, 200, 300 and 400 ppm was very high and also the maximum 99% phenol removal was reached for these concentration after 15,35, 55 and 75 minutes, respectively. Also the effect of pH of phenolic solutions was investigated the pH equal to 11 was observed as the optimal pH in the experiments.

Also it was revealed that the Hydrogen Peroxide has not a remarkable effect on the reaction velocity and improving the removal of phenol.

In this research, also the efficiency of the Activated Sludge, which is one of the most common approach of Biological methods for purification of wastewaters, was investigated and the effective parameters were optimized.

The optimal pH for this process was investigated to be 7 and also 5ml insemination of Activated Sludge showed the best removal of phenol in the minimum contact time. Also by using of 100, 200, 300 and 400 ppm, the maximum removal of phenol was obtained after 18, 21, 24.25 and 28 hours, respectively.

Key words: Phenol, Advanced Oxidation, Ozonation, Activated Sludge, Bacteria, Pseudomonas

Shahrood University of Technology

Faculty of mining, petroleum and geophysics engineering

Investigation of removal of phenol by refinery wastewater by two methods advanced oxidation and biodegradation

Haniyeh jalayeri

Supervisors:

Dr Faramarz Doulati Ardejani

Dr Reza Marandi

September 2010