

تجزیه بیولوژیکی پرکلرواتیلن (PCE) در پساب صنعتی سنتتیک با استفاده از راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR)*

محمد مهدی امین^۱، مریم فرجی^۲، فریبرز مؤمن بیک^۳، اکبر حسن‌زاده^۴

چکیده

مقدمه: پرکلرواتیلن (Perchloroethylene یا PCE) از دسته هیدروکربن‌های آلیفاتیک کلردار است که کاربرد گسترده‌ای در بسیاری از صنایع دارد. پساب‌های صنعتی حاوی PCE به دلیل خطرات احتمالی ناشی از سرطان‌زایی این ترکیب باید تصفیه شوند. هدف از این مطالعه، تعیین قابلیت تجزیه بیولوژیکی پرکلرواتیلن در غلظت‌های بالاتر از مقادیر به کار رفته در سایر مطالعات مشابه، توسط یک راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR) بود، که تاکنون برای تجزیه بیولوژیکی PCE مورد استفاده قرار نگرفته است.

روش‌ها: در این مطالعه یک راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR یا Anaerobic mobile batch reactor) در مقیاس آزمایشگاهی به حجم کل ۱۰ لیتر با ۴ محفظه برای تجزیه بیولوژیکی پرکلرواتیلن از سوبستره سنتتیک مورد استفاده قرار گرفت. راه‌اندازی راکتور به کمک لجن هاضم بی‌هوازی انجام شد. پس از راه‌اندازی، کارایی راکتور طی ۴ مرحله از بارگذاری PCE معادل ۳/۷۵ mgPCE/Ld تا ۷۵ مورد بررسی قرار گرفت. زمان ماند هیدرولیکی (HRT یا Hydraulic retention time) برابر ۳۲ ساعت ثابت نگه داشته شد.

یافته‌ها: بهترین بازده حذف COD به میزان ۹۸ درصد در بارگذاری آلی COD معادل ۳/۱ gCOD/Ld به دست آمد. برای حذف PCE نیز بالاترین بازده به میزان ۹۹/۸ درصد در بارگذاری PCE معادل ۳۷/۵ mgPCE/Ld حاصل شد. میانگین بازده حذف COD و PCE در کل دوره فعالیت راکتور به ترتیب برابر ۹۱/۴ و ۹۹/۵ درصد بود.

نتیجه‌گیری: راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR)، در صورت انجام مطالعات تکمیلی در مقیاس کامل و استفاده از پساب صنعتی واقعی آلوده به پرکلرواتیلن یک روش ساده، کارآمد و قابل اطمینان برای تصفیه پساب‌های صنعتی آلوده به این ترکیب است. **واژه‌های کلیدی:** پرکلرواتیلن (PCE)، پساب‌های صنعتی، راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR)، کلرزدایی احیایی.

نوع مقاله: تحقیقی

دریافت مقاله: ۹۰/۱/۲۰

پذیرش مقاله: ۹۰/۴/۲۹

مقدمه

جرم ملکولی و دانسیته به ترتیب ۱۶۵/۸ g/mol و ۱/۶ g/mL، نقطه ذوب و جوش به ترتیب 19°C و $121/1^{\circ}\text{C}$ ، فشار بخار ۱/۵ mmHg در 25°C و میزان حلالیت آن ۱۵۰ mg/L در 20°C می‌باشد (۱). در سراسر جهان، کلرو اتن‌ها از متداول‌ترین

پرکلرواتیلن (Perchloroethylene) با نام اختصاری PCE از گروه ترکیبات آلیفاتیک کلردار، یک مایع فرار اما به شدت پایدار، غیر قابل اشتعال با فرمول شیمیایی C_2Cl_4 ، با

* این مقاله حاصل از پایان‌نامه دانشجویی به شماره ۳۸۹۰۱۲ در دانشگاه علوم پزشکی اصفهان می‌باشد.

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات محیط زیست، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران. (نویسنده مسؤول)

Email: m_faraji28@yahoo.com

۳. استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

۴. مربی، مرکز تحقیقات امنیت غذایی، گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

آلاینده‌های موجود در آب‌های زیرزمینی به شمار می‌روند (۲). PCE به عنوان حلال، تمیز کننده خشک (Dry cleaning) و چربی‌زدا (De-greasing) به طور گسترده‌ای در خشک‌شویی‌ها، صنایع فلزی و نساجی به کار می‌رود (۳). آژانس بین‌المللی تحقیقات روی سرطان (IARC) یا International agency for research on cancer این ترکیب را از دسته آلاینده‌های دارای تقدم و سرطان‌زای نوع 2A (Probably carcinogenic to humans) معرفی کرده است (۴).

از سوی EPA، برای PCE موجود در آب شرب ماکزیمم غلظت (MCL) برابر $5 \mu\text{g/L}$ تعیین شده است (۳). تا به امروز حد مجاز PCE در پساب تصفیه شده توسط سازمان‌های مربوطه مشخص نشده است. این هیدروکربن کلردار به دلیل خاصیت الکترون‌گاتیو بالایی که دارد، نسبت به فرایندهای تجزیه بیولوژیکی هوازی مقاوم بوده، تحت شرایط بی‌هوازی، از طریق هالوژن‌زدایی احیایی (Dehalorespiration) به تری کلروتن (TCE)، ایزومرهای دی کلروتن (DCE)، Vinyl chloride (VC) و اتن تبدیل می‌شود (۲). MCL تعیین شده برای ترکیبات واسطه حاصل از تجزیه PCE شامل TCE، 1,1-DCE، Cis-1,2-DCE و Trans-1,2-DCE Vinyl chloride در آب به ترتیب ۲، ۵، ۷، ۷۰ و $100 (\mu\text{g/L})$ تعیین شده است (۵).

در مطالعات مختلفی که در خصوص تجزیه بیولوژیکی PCE انجام شده است، به طور مؤثری از راکتورهای بی‌هوازی نظیر بستر لجن بی‌هوازی با جریان رو به بالا (UASB) یا Upflow anaerobic sludge blanket (۶، ۲)، راکتور بیوفیلم بی‌هوازی پر و خالی شونده به طور متوالی (AnSBBR) یا Anaerobic sequencing batch biofilm reactor (۷) و فرایند بی‌هوازی بستر گسترده با فیلم چسبیده (AAFEF) یا Anaerobic attached film expanded bed (۸) در غلظت‌های مختلف PCE و شرایط بهره‌برداری گوناگون استفاده شده است. Hwu و Lu تأثیر افزایش HRT را بر عملکرد راکتور UASB تجزیه کننده PCE، در شرایط بارگذاری PCE و بارگذاری آلی COD (OLR) به ترتیب معادل 3 mgPCE/L.d و 3125 mgCOD/L.d در حضور لاکتات و ساکاروز مورد مطالعه قرار دادند (۲). در مطالعه

دیگری، Gupta و Prakash، هالوژن‌زدایی PCE را در حضور استات سدیم، متانول و استون به عنوان منبع کربن توسط راکتور UASB بررسی کردند (۶). در تحقیقی توسط Hir و Irvine، کلرزدایی احیایی PCE در غلظت ورودی معادل $10/5 \text{ mg/L}$ با استفاده از راکتور بیوفیلم بی‌هوازی پر و خالی شونده به طور متوالی (AnSBBR) در حضور لاکتات و استات مورد ارزیابی قرار گرفت (۷). در مطالعه Chu و Jewell، قابلیت تجزیه‌پذیری PCE در محدوده غلظت $8/2$ تا 26 mg/L توسط فرایند بی‌هوازی بستر گسترده با فیلم چسبیده (AAFEF) در درجه حرارت 35°C و در حضور ساکاروز به عنوان دهنده الکترون مورد آزمایش قرار گرفت (۸). علاوه بر روش‌های راکتوری، هالوژن‌زدایی PCE به روش‌های دیگری نیز انجام شده است. Wu و Ma هالوژن‌زدایی PCE موجود در آب‌های زیرزمینی را با ۵ روش آهن صفر ظرفیتی (Zero-valent iron)، روی صفر ظرفیتی (Zero-valent zinc)، اجتماع باکتری‌های بی‌هوازی، ترکیب آهن پودری و اجتماع باکتری‌های بی‌هوازی و ترکیب روی پودری و اجتماع باکتری‌های بی‌هوازی مورد بررسی قرار دادند (۹). Saez و همکاران به بررسی روش تجزیه الکتروشیمیایی PCE در محیط‌های آبی با استفاده از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف پرداختند (۱۰). روش Phytoremediation (اصلاح توسط گیاهان) در سال ۲۰۰۹ توسط James و همکاران با استفاده از درخت صنوبر برای تجزیه این ترکیب در آب‌های زیرزمینی مورد استفاده قرار گرفت که غلظت اولیه PCE در آب بین ۷ تا 14 (mg/L) متغیر بود (۱۱).

در این تحقیق از یک راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR یا Anaerobic mobile batch reactor) برای تجزیه بیولوژیکی PCE استفاده شد. راکتور AMBR مشابه راکتور ABR از چند محفظه به هم چسبیده تشکیل شده است، با این تفاوت که در هر محفظه آن به منظور یکنواختی بیشتر بستر لجن، یک اختلاط دهنده مکانیکی تعبیه می‌گردد. برای جلوگیری از تجمع بیومس در آخرین محفظه، جهت جریان ورودی و خروجی راکتور به صورت دوره‌ای تغییر می‌کند (۱۲). از مهم‌ترین مزایای این راکتورها می‌توان به پایین بودن HRT و در نتیجه حجم کمتر، زیاد بودن SRT،

و عرض ۱۰ سانتی‌متر) با حجم مفید ۱۰ لیتر دارای ۴ محفظه با حجم یکسان بود که مسیر ورود و خروج جریان ۳ روز یک بار تغییر داده می‌شد (شکل ۱). به منظور ایجاد اختلاط در راکتور، ۴ اختلاط دهنده (Landa) با دور ۸۰ rpm مجهز به تایمر قابل تنظیم با زمان کارکرد و خاموشی هر یک به مدت ۱۵ دقیقه تعبیه شد که اختلاط دهنده آخرین محفظه به منظور جلوگیری از خروج فلوک‌های لجن خاموش نگه داشته می‌شد. محفظه کنترل درجه حرارت (حمام آب گرم) و یک المنت، امکان تنظیم درجه حرارت راکتور در $37 \pm 1^\circ\text{C}$ را فراهم می‌نمود.

مواد شیمیایی

ترکیبات آلی کلردار که در این مطالعه استفاده شد، شامل Tetrachloroethylene (Merck، ۹۹ درصد)، Trichloroethylene (Merck، ۹۹/۵ درصد)، 1,1-Dichloroethylene (Supelco، ۹۹/۹ درصد)، Cis-1,2- Dichloroethylene (Supelco، ۹۸/۵ درصد)، Trans-1,2- Dichloroethylene (Supelco، ۹۹/۹ درصد) و Vinyl Chloride (Supelco، ۹۹/۹ درصد) بود. اسیدهای چرب فرار نیز عبارت بود از اسید استیک (Merck، ۹۹/۵ درصد)، اسید پروپیونیک (Merck، ۹۹ درصد) و اسید بوتیریک (Merck، ۹۹ درصد).

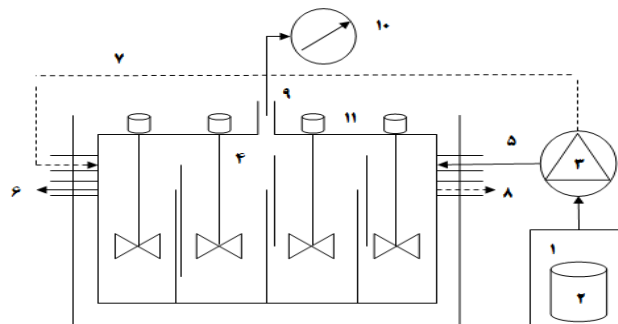
پایداری نسبت به بارهای ناگهانی هیدرولیکی و آلی به خاطر ساختمان اتاقک‌دار راکتور، تولید مقدار پایین لجن، عدم نیاز به دستگاه‌های جداساز گاز و جامد، هزینه ساخت و راهبری پایین، امکان تصفیه فاضلاب با درجه حرارت کمتر و در نتیجه کاهش هزینه مورد نیاز جهت گرم کردن فاضلاب ورودی، توانایی جداسازی زمان ماند هیدرولیکی و آلی، توانایی بیشتر نسبت به تحمل سمیت، تغییرات pH و درجه حرارت اشاره نمود (۱۵-۱۳).

هدف از این مطالعه تعیین قابلیت تجزیه بیولوژیکی PCE در غلظت‌های بالاتر از مقادیر به کار رفته در سایر مطالعات مشابه به وسیله یک راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR) که تاکنون برای تجزیه بیولوژیکی PCE مورد استفاده قرار نگرفته است و مشاهده عملکرد سیستم بود.

روش‌ها

مشخصات پایلوت راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR)

اجزای پایلوت شامل مخزن تغذیه، پمپ تزریق دیافراگمی (Etatron ایتالیا) با دبی ۵ lit/hr (قابل تنظیم) و فشار ۱۰ bar، گازمتر (Elster آلمان) و راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR) بود. راکتور AMBR مطالعه یک راکتور مستطیلی از جنس پلکسی گلس (با ابعاد داخلی، طول ۴۳، ارتفاع ۲۳/۵



شکل ۱: نمای شماتیک پایلوت راکتور AMBR

۱. یخچال نگه‌داری سوپستره، ۲. مخزن تغذیه، ۳. پمپ تزریق دیافراگمی، ۴. راکتور بی‌هوازی با بستر سیال، ۵ و ۷. ورودی جریان، ۶ و ۸. خروجی جریان، ۹. مسیر خروج بیوگاز، ۱۰. گازمتر، ۱۱. میکسر.

راه‌اندازی و بهره‌برداری راکتور

با تلقیح ۵ لیتر لجن تهیه شده از هاضم بی‌هوازی تصفیه‌خانه فاضلاب شهری شمال اصفهان به راکتور، بارگذاری لجن در آن معادل 20 g VSS/L Reactor، غلظت TSS، VSS و pH لجن به ترتیب 3800 mg/L ، 3960 mg/L و 7.51 بود. سوبستره سنتتیک از سه اسید چرب فرار با زنجیره کوتاه (استیک، پروپیونیک و بوتیریک) به عنوان سوبستره کمکی و نوترینت‌های لازم تشکیل می‌شد. زمان ماند هیدرولیکی (Hydraulic retention time یا HRT) در کل دوره فعالیت راکتور ۳۲ ساعت بود. در طول دوره مطالعه، تنظیم pH سوبستره ورودی توسط سود و پتاس دو نرمال صورت گرفت. دوره فعالیت راکتور حدود ۱۰ ماه بود، که ۳ ماه آن به بهره‌برداری از راکتور اختصاص یافت. در مرحله بهره‌برداری از راکتور، سوبستره ورودی علاوه بر مخلوط سه اسید چرب و نوترینت‌ها، شامل PCE به عنوان سوبستره اصلی نیز بود. در دوره راه‌اندازی COD سوبستره ورودی به راکتور از 1000 تا 4000 mg/L و بارگذاری آلی COD (OLR) از 0.75 تا 3 gCOD/L.d متغیر بود. غلظت PCE ورودی به راکتور در مدت ۳ ماه بهره‌برداری راکتور از 5 به 100 (mg/L) و میزان بارگذاری PCE از $3/75$ به 75 mgPCE/L.d افزایش یافت. متوسط غلظت PCE موجود در پساب خشک‌شویی‌ها 0.7 mg/L است (۱۶). در خصوص غلظت این ترکیب در سایر صنایع اطلاعاتی به دست نیامد. در سایر مطالعات صورت گرفته در خصوص تجزیه این ترکیب با روش‌های راکتوری محدوده غلظت بین 3 تا 50 (mg/L) متغیر بود. ملاک انتخاب محدوده غلظت PCE در این مطالعه بین 5 تا 100 (mg/L) پوشش‌دهی محدوده مختلف غلظت و نیز در نظر گرفتن شرایط افزایش غلظت PCE ناشی از تخلیه ناگهانی این ترکیب در سیستم تصفیه پساب بود.

نمونه‌برداری و آنالیز آزمایشگاهی

آزمایشات فیزیکی و شیمیایی بر اساس روش کتاب روش‌های استاندارد در آزمایشات آب و فاضلاب

(Standard methods، ۲۰۰۵) انجام شد (۱۷). ترکیبات آلی در فواصل بین تغییرات بارگذاری PCE مورد آنالیز قرار گرفت. علاوه بر پرکلرواتیلن (PCE) که غلظت آن در نمونه‌های ورودی و خروجی راکتور مورد آزمایش قرار گرفت، غلظت تری کلرواتیلن (TCE)، ایزومرهای دی کلرواتیلن (DCE) و وینیل کلراید (VC) نیز در پساب خروجی راکتور سنجش شد. آنالیز این ترکیبات به روش کلرواتیلن ۸۹ و به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مجهز به آشکارساز اسپکتروفتومتری جرمی (GC 6890N, AGILENT & MS 5975C, MODE EI)، مجهز به دتکتور Mass و ستون Chrompack capillary مدل DB-5 MS (طول ۳۰ متر، قطر 0.25 میلی‌متر و ضخامت فیلم 0.5 میکرون) با گاز حامل هلیوم با دبی 1 ml/min و به صورت Headspace با Split 2:1 انجام شد. در روش Headspace که برای سنجش ترکیبات فرار مورد استفاده قرار می‌گیرد، بخار تولیدی ناشی از حرارت دادن نمونه در داخل یک محفظه سر بسته به دستگاه تزریق می‌شود. درجه حرارت داخل این محفظه با توجه به نقطه تبخیر ترکیب مورد آزمایش تعیین می‌شود که در این مطالعه درجه حرارت این محفظه و زمان قرارگیری نمونه داخل آن به ترتیب 80 و 10 دقیقه و سرعت چرخش مگنتیک 500 rpm بود. حجم تزریق (10 mL AS ، 500 mL)، درجه حرارت تزریق 160 ، سرعت تزریق $500 \text{ } \mu\text{l/s}$ درجه حرارت سرنگ 100 و شرایط درجه حرارت ستون در ابتدا 36 به مدت 6 دقیقه بود، که بعد از 6 دقیقه، درجه حرارت با سرعت 3 $^{\circ}\text{C/min}$ تا 90 $^{\circ}\text{C}$ بالا می‌رفت. در پایان داده‌های حاصل از آزمایشات با نرم‌افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته‌ها

راه‌اندازی و ایجاد شرایط پایدار راکتور

محدوده HRT در سایر مطالعات انجام شده با استفاده از راکتور AMBR بین 4 ساعت (۱۸) تا 50 ساعت (۱۹) متغیر بود. در این مطالعه HRT راکتور 32 ساعت انتخاب شد که در هیچ یک از مطالعات قبلی استفاده نشده بود. افزایش OLR با

درصد و $2/2$ gCOD/L.d بود. میزان OLR بهینه، به میزان $2/3$ gCOD/L.d و در روزهای ۱۱۰-۸۱ به دست آمد.

بهره‌برداری از راکتور و حذف PCE

افزایش COD پساب ورودی ناشی از افزودن PCE در غلظت ۵ تا 100 mg/L بین ۱۳ تا 270 mg/L متغیر بود. بنابراین در کل دوره بهره‌برداری، تغییر زیادی در COD پساب سنتتیک ورودی به راکتور مشاهده نشد. نتایج حاصل از عملکرد راکتور در مرحله بهره‌برداری در جدول نشان داده شده است. با تزریق PCE به سوبستره ورودی راندمان حذف COD به میزان $6/2$ درصد کاهش پیدا کرد، اما پس از گذشت ۳ روز روند رو به افزایشی را نشان داد.

افزایش COD ورودی صورت می‌گرفت. در ابتدا راکتور AMBR مورد مطالعه بدون تزریق PCE و با COD معادل 1000 mg/L راه‌اندازی شد. به منظور افزایش OLR، غلظت COD ورودی به راکتور به صورت مرحله‌ای تا 4000 mg/L افزایش یافت. در جدول ۱ نتایج حاصل از عملکرد راکتور در دوره راه‌اندازی و شرایط پایدار ارائه شده است.

حذف COD

در کل دوره راه‌اندازی و ایجاد شرایط پایدار، راندمان حذف COD برای محفظه ۱ تا ۴ به ترتیب ۸۴، ۱۱، ۵ و ۴ درصد و میانگین حذف COD و OLR در این دوره به ترتیب ۸۹

جدول ۱: نتایج حاصل از عملکرد راکتور AMBR در دوره راه‌اندازی و شرایط پایدار

مرحله	روزهای راه‌بری	بارگذاری آلی COD (gCOD/L.d)	راندمان حذف COD (%)	قلیابیت داخلی راکتور (mg/L)	pH (محفظه ۱ تا ۴)
دوره راه‌اندازی	۱-۴۵	0.8 ± 0.5	65 ± 28	845 ± 35	۶/۶-۷/۹
	۴۶-۸۰	1.5 ± 0.3	94 ± 3	1070 ± 184	۶/۹-۷/۸
شرایط پایدار	۸۱-۱۱۰	2.3 ± 0.3	97 ± 0.5	1777 ± 117	۶/۹-۷/۹
	۱۱۱-۲۱۰	3 ± 0.3	95 ± 1	2439 ± 321	۶/۷-۷/۹

AMBR: Anaerobic mobile batch reactor

جدول ۲: نتایج حاصل از عملکرد راکتور AMBR در دوره بهره‌برداری

مرحله	روزهای راه‌بری	PCE ورودی (mg/L)	راندمان حذف PCE (%)	راندمان حذف COD (%)	قلیابیت داخلی راکتور (mg/L)	pH (محفظه ۱ تا ۴)
۵	۲۱۱-۲۳۰	۵	۹۹	96 ± 3	2556 ± 62	۷/۲-۷/۸
۶	۲۳۱-۲۵۰	۲۰	۹۹/۷	98 ± 0.3	3015 ± 7	۷/۵-۸/۲
۷	۲۵۱-۲۷۰	۵۰	۹۹/۸	98 ± 0.3	3043 ± 11	۷/۱-۸/۶
۸	۲۷۱-۲۹۰	۱۰۰	۹۹/۵	97 ± 0.4	3290 ± 99	۷/۴-۸/۶

AMBR: Anaerobic mobile batch reactor

مرحله قبل $50 \mu\text{g/L}$ و غلظت TCE، 1,1-DCE، Cis-1,2-DCE و Trans-1,2-DCE در خروجی راکتور همگی کمتر از $50 \mu\text{g/L}$ اندازه‌گیری شد. با اندازه‌گیری غلظت PCE در پساب خروجی محفظه‌های ۱ تا ۴ به ترتیب اعداد ۲۰۰، ۱۰۰، ۸۰ و $60 \mu\text{g/L}$ به دست آمد. غلظت تمامی ترکیبات واسطه به جز Vinyl chloride، کمتر از $50 \mu\text{g/L}$ گزارش شده بود. برای ۲۰ روز بعد و در مرحله ۷ (251 تا 270)، با غلظت PCE ورودی برابر 50 mg/L ، غلظت PCE در خروجی راکتور $100 \mu\text{g/L}$ بود. غلظت TCE، 1,1-DCE، Cis-1,2-DCE و Trans-1,2-DCE در خروجی راکتور همگی کمتر از $50 \mu\text{g/L}$ اندازه‌گیری شد.

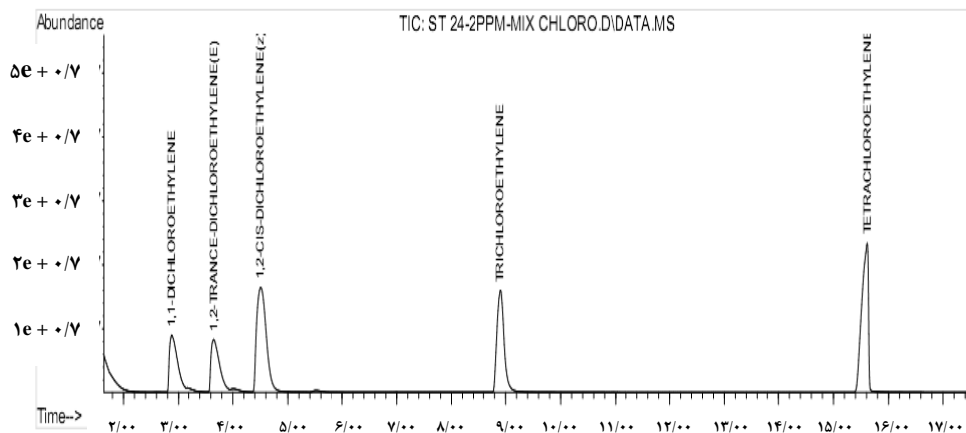
در مرحله ۵ (روزهای ۲۱۱ تا ۲۳۰)، با PCE ورودی معادل 5 mg/L غلظت PCE در خروجی راکتور $50 \mu\text{g/L}$ به دست آمد. غلظت TCE، 1,1-DCE، Cis-1,2-DCE و Trans-1,2-DCE در خروجی راکتور همگی کمتر از $50 \mu\text{g/L}$ اندازه‌گیری شد. جدول ۳ غلظت کلیه ترکیبات آلی را در پساب خروجی راکتور مورد مطالعه نشان می‌دهد. غلظت Vinyl Chloride در تمامی آنالیزهای مربوط به ترکیبات واسطه، غیر قابل تشخیص گزارش شد. نمونه‌ای از کروماتوگرام خروجی دستگاه کروماتوگرافی گازی در شکل ۲ نشان شده است.

در مرحله ۶ (روزهای ۲۳۱ تا ۲۵۰)، با PCE ورودی معادل 20 mg/L ، غلظت PCE در خروجی راکتور مشابه

جدول ۳: غلظت ترکیبات آلی در پساب خروجی راکتور AMBR

مرحله ۸	مرحله ۷	مرحله ۶	مرحله ۵	مراحل بهره‌برداری
۱۰۰	۵۰	۲۰	۵	PCE ورودی (mg/L)
۰/۵	۰/۱	۰/۰۵	۰/۰۵	PCE خروجی (mg/L)
< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	TCE خروجی (mg/L)
< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	1,1-DCE خروجی (mg/L)
< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	Trans-1,2-DCE خروجی (mg/L)
< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	< ۰/۰۵	Cis-1,2-DCE خروجی (mg/L)
ND	ND	ND	ND	VC خروجی (mg/L)

ND: غیر قابل تشخیص



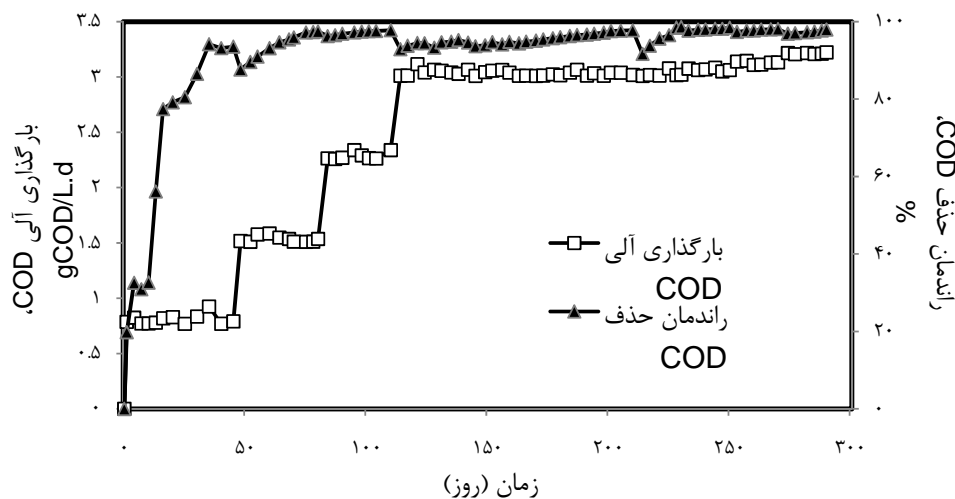
شکل ۲: نمونه‌ای از کروماتوگرام خروجی دستگاه کروماتوگرافی گازی

بر اساس آن چه که در جدول ۴ نیز مشاهده می‌شود بیشترین راندمان حذف COD در اولین محفظه و مابقی آن در سایر محفظه‌ها صورت گرفته است، که اولین محفظه در مرحله راه‌اندازی نقش بیشتری در کاهش COD داشته است. راندمان کلی حذف PCE در مراحل ۵ تا ۸ به ترتیب ۹۹/۷، ۹۹/۸، ۹۹/۵ و ۹۹/۵ درصد و بر این اساس میانگین حذف PCE در راکتور AMBR مورد مطالعه ۹۹/۵ درصد به دست آمد. راندمان حذف COD پس از ایجاد شرایط پایدار در راکتور برابر ۹۶/۸ درصد و در کل مدت فعالیت این راکتور برابر ۹۱/۴ درصد بود. میانگین حذف COD و OLR در دوره بهره‌برداری ۹۷ درصد و $3/1 \text{ gCOD/L.d}$ به دست آمد. ماکزیمم درصد حذف COD و PCE به ترتیب برابر ۹۸ درصد و $3/1 \text{ gCOD/L.d}$ معادل OLR در $37/5 \text{ mgPCE/L.d}$ در طی روزهای ۲۷۰-۲۳۱ اتفاق افتاد. قابل ذکر است که در کل دوره فعالیت راکتور COD پساب خروجی کمتر از 1000 mg/L بود. مقایسه بین راندمان حذف و بارگذاری آلی COD در دوره فعالیت راکتور در شکل ۳ و پروفیل تغییرات COD در شکل ۴ نشان داده شده است.

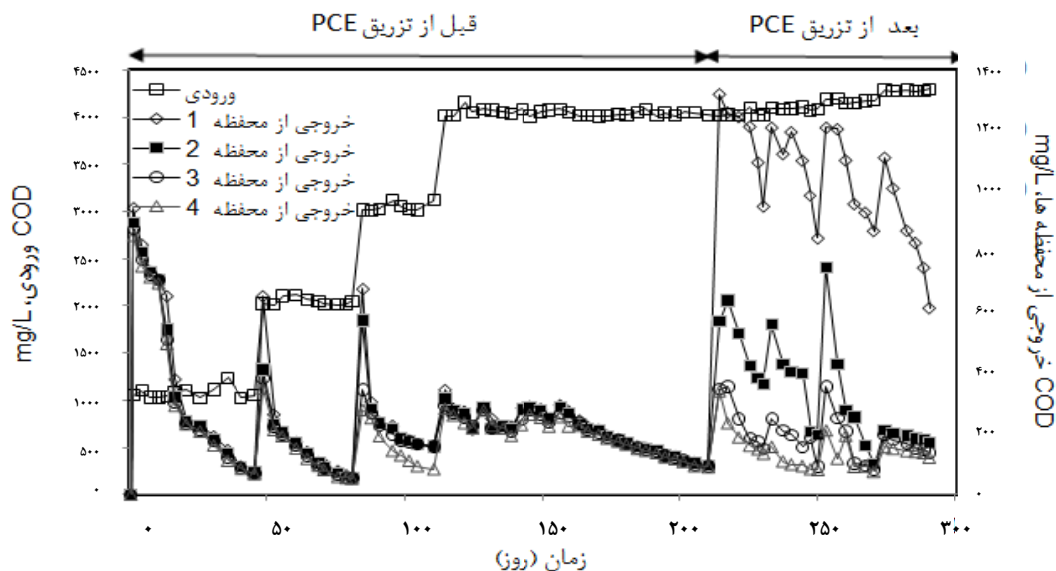
در مرحله ۸ (روزهای ۲۷۱ تا ۲۹۰) با غلظت PCE ورودی به راکتور برابر 100 mg/L ، غلظت PCE در خروجی راکتور $500 \mu\text{g/L}$ و غلظت TCE، 1,1-DCE، Cis-1,2-DCE و Trans-1,2-DCE در خروجی راکتور همگی کمتر از $50 \mu\text{g/L}$ اندازه‌گیری شد. با اندازه‌گیری غلظت PCE در پساب خروجی محفظه‌های ۱ تا ۴ به ترتیب اعداد $1/2$ ، $0/93$ ، $0/81$ و $0/75 \text{ (mg/L)}$ به دست آمد. غلظت تمامی ترکیبات واسطه به جز Vinyl chloride، کمتر از $50 \mu\text{g/L}$ گزارش شده بود. راندمان حذف COD به تفکیک ۴ محفظه در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴: راندمان حذف COD به تفکیک ۴ محفظه

مرحله	محفظه ۱	محفظه ۲	محفظه ۳	محفظه ۴
۱	۵۹	۵	۴	۳
۲	۹۱	۱۰	۴	۴
۳	۹۱	۲۷	۸	۴
۴	۹۵	۳	۲	۲
۵	۷۱	۵۹	۵۱	۱۶
۶	۷۴	۶۷	۴۷	۴۰
۷	۷۵	۷۰	۴۰	۲۰
۸	۸۰	۷۷	۱۴	۱۳



شکل ۳: مقایسه بین راندمان حذف و بارگذاری آلی COD در دوره فعالیت راکتور AMBR

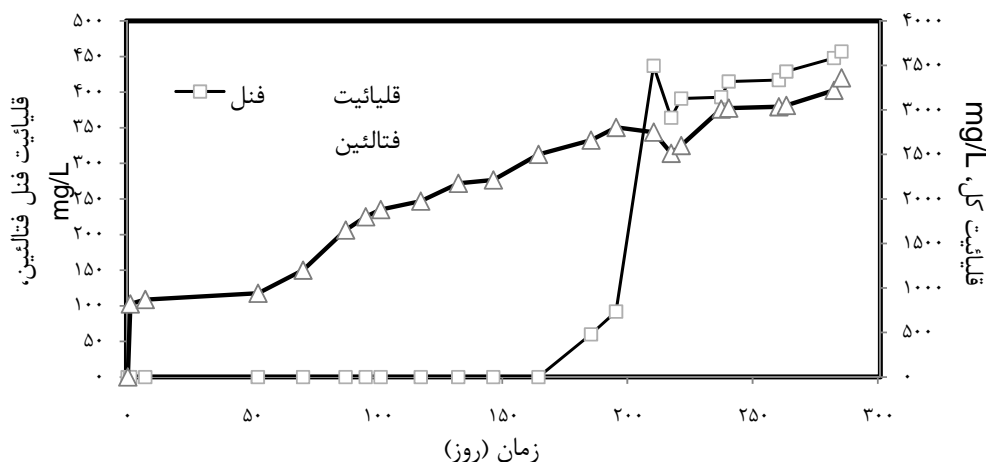


شکل ۴: پروفیل تغییرات COD در دوره فعالیت راکتور AMBR

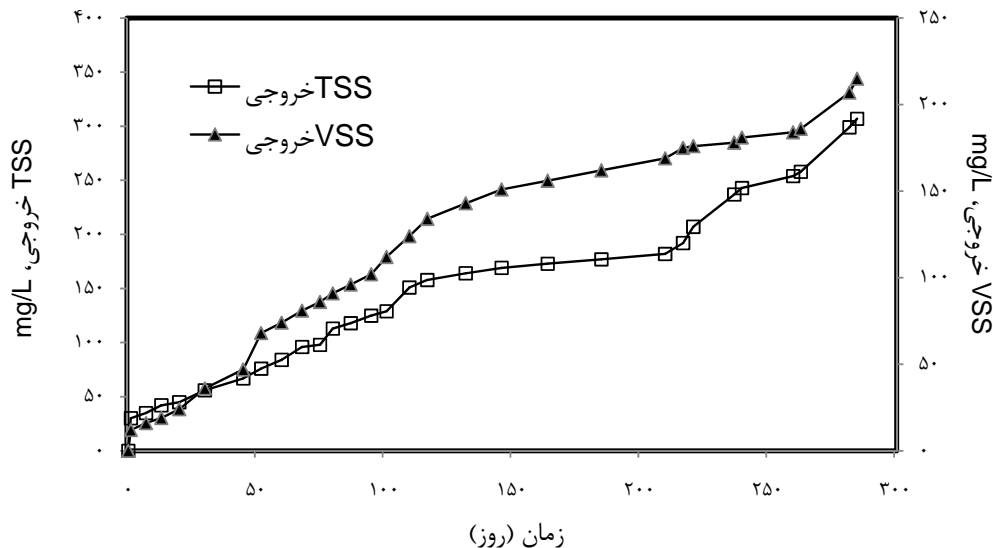
که اولین محفظه همواره کمترین pH را دارد. قلیائیت کل در پساب داخل راکتور از ۸۴۵ mg/L در مرحله ۱ به ۳۲۹۰ mg/L در مرحله ۸ رسید. شکل ۵ پروفیل تغییرات قلیائیت فنل فتالئین و کل را در راکتور AMBR مورد مطالعه نشان می‌دهد.

تغییرات pH و قلیائیت

محدوده pH در ۴ محفظه راکتور در طی دوره عملکرد آن در جداول ۱ و ۲ ارایه شده است. میانگین pH در ۴ محفظه بین ۷/۲ تا ۷/۳۲ و pH خروجی راکتور بین ۶/۸ تا ۸/۷ در نوسان بود. مقایسه pH در محفظه‌های راکتور AMBR نشان داد



شکل ۵: پروفیل تغییرات قلیائیت در راکتور AMBR



شکل ۶: پروفیل تغییرات TSS و VSS خروجی راکتور AMBR

همزمان با تزریق PCE در ورودی، ترکیبات واسطه حاصل از کلرزدایی این ترکیب شامل TCE و ایزومرهای DCE در پساب خروجی راکتور مشاهده شد که در هر مرحله با افزایش غلظت PCE ورودی، غلظت ترکیبات واسطه در خروجی راکتور افزایش می‌یافت. در همه غلظت‌ها، PCE همواره بالاترین غلظت را در میان VOCs خروجی راکتور به خود اختصاص می‌داد.

به دلیل این که غلظت VC در پساب خروجی راکتور قابل تشخیص نمی‌باشد، تعیین این که آیا ایزومرهای DCE فرآورده‌های نهایی کلرزدایی PCE هستند، کار مشکلی خواهد بود. نتایج این بخش از مطالعه با نتایج برخی مطالعات انجام شده در خصوص تجزیه زیستی PCE همخوانی دارد (۸، ۳، ۲). در اکثر مطالعات اولیه در خصوص کلرزدایی احیایی PCE این نتیجه حاصل شده است که PCE به ندرت به VC که یک ترکیب سمی تر و فرارتر از سایر ترکیبات است، تبدیل می‌شود (۶). بر خلاف سایر مطالعات که همه ایزومرهای DCE در خروجی راکتور قابل شناسایی نبود (۸-۶)، در این مطالعه هر سه ایزومر DCE در خروجی شناسایی شد.

با افزایش OLR و بارگذاری PCE در هر مرحله، راندمان حذف COD نوسانات کمی داشته، که این پایداری شرایط

تغییرات TSS و VSS

میزان خروج لجن از راکتور با افزایش OLR روند رو به افزایشی را نشان داد. غلظت TSS و VSS پساب خروجی راکتور به ترتیب بین ۴۶ تا ۳۰۳ (mg/L) و ۲۶ تا ۲۱۱ (mg/L) در حال تغییر بود. شکل ۶ پروفیل تغییرات TSS و VSS را نشان می‌دهد.

بحث

تجزیه بیولوژیکی PCE به صورت فرایند کلرزدایی احیایی صورت می‌گیرد که در هر مرحله از این فرایند یک اتم هیدروژن جایگزین یک اتم کلر می‌شود و به این ترتیب PCE به TCE، ایزومرهای DCE و VC تبدیل خواهد شد. با توجه به تغییرات راندمان حذف COD می‌توان گفت که با افزودن ۵ mg/L از PCE به سوپستره ورودی راکتور، اثر بازدارندگی خاصی بر عملکرد میکروارگانیسم‌های موجود در سیستم مشاهده نمی‌شود. اگر چه تزریق PCE در ابتدا منجر به افزایش COD خروجی راکتور از ۹۰ mg/L به ۳۳۳ mg/L شد، اما با خوگرفتنی میکروارگانیسم‌ها نسبت به این ترکیب، پس از گذشت ۲۰ روز میانگین حذف COD به ۹۶ درصد رسید.

راندمان حذف PCE در این مطالعه بالاتر از راندمان حذف COD بود. تعدادی از باکتری‌های با قابلیت کلرزدایی احیایی PCE شناسایی شده است (۲۱)، که از میان آن‌ها Dehalococoides تنها گونه شناخته شده با قابلیت کلرزدایی کامل PCE به ترکیبات فاقد کلر است (۲۲)، که در مصرف سوپستره با باکتری‌های متان‌ساز رقابت می‌کنند. علت بالاتر بودن راندمان حذف PCE نسبت به COD، غالب شدن Dehalococoides به باکتری‌های متان‌ساز در مصرف سوپستره یکسان است.

بیشترین درصد حذف COD در اولین محفظه راکتور اتفاق می‌افتاد که این بخش از مطالعه با مطالعه ترابیان و همکاران که از راکتور ABR در تصفیه پساب صنعتی رقیق استفاده شده بود، همخوانی دارد (۲۰). کاهش غلظت COD در اولین محفظه، کاهش نرخ مصرف سوپستره توسط میکروارگانسیم‌ها در محفظه‌های بعدی را به دنبال خواهد داشت، که منجر به کاهش یافتن راندمان حذف COD در این محفظه‌ها خواهد شد (۲۳). در مقابل بیشترین درصد حذف PCE مربوط به آخرین محفظه است که دریافت کننده کمترین غلظت این ترکیب می‌باشد. در مطالعه Bayrakdar و همکاران نیز راندمان حذف سولفات در اولین محفظه حداقل بود و بیشترین درصد حذف سولفات مربوط به آخرین محفظه راکتور ABR بود (۲۴).

در مقایسه pH محفظه‌ها، محفظه ابتدایی همواره پایین‌ترین pH را به خود اختصاص می‌داد که علت آن رخ دادن فازهای اسید سازی و استات سازی و غلظت بالای اسیدهای چرب فرار در محفظه‌های ابتدایی است. به دلیل تجزیه محصولات میانی فرایند بی‌هوازی (اسیدهای چرب فرار) به محصولات نهایی (متان و دی‌اکسید کربن) به دنبال فرایند تجزیه بی‌هوازی، مقدار pH در محفظه‌های بعدی روند رو به افزایشی را نشان می‌داد.

به دلیل این که راکتور مورد استفاده در این مطالعه با سوپستره سنتتیک تغذیه می‌شد، نسبت غلظت VSS به

مؤید توانایی بالای راکتور AMBR در پذیرش شوک‌های ناشی از ترکیبات آلی و سمی است. به وسیله راکتور AMBR این مطالعه، با غلظت PCE ورودی در محدوده ۵ تا ۱۰۰ mg/L و HRT برابر ۳۲ ساعت، راندمان کلی حذف PCE برابر ۹۹/۵ درصد به دست آمد. در مطالعه Hwu و Lu، با افزایش HRT از ۱ به ۴ روز راندمان حذف PCE از 51 ± 5 درصد به 87 ± 3 درصد رسید (۲). Gupta و Prakash با کاربرد راکتور UASB با HRT برابر ۸ تا ۲۴ ساعت و غلظت PCE برابر ۵ تا ۵۰ mg/l به راندمان حذف $98/5 \pm 1$ درصد رسید (۶). راندمان حذف PCE در مطالعه Hirl و Irvine در پایان سیکل ۲۴ ساعته به ۹۵ درصد رسید (۷). در مطالعه Chu و Jewell نیز PCE با راندمان بالای ۹۸ درصد حذف گردید (۸). در مطالعه Wu و Ma با روش ترکیب آهن پودری و اجتماع باکتری‌های بی‌هوازی پس از گذشت ۲۵ روز حذف PCE به طور تقریبی، کامل انجام شد و ۴۳ درصد از آن به اتیلن و اتان تبدیل شد (۹). میزان تجزیه بالای ۵۰ درصد نتیجه تجزیه الکتروشیمیایی PCE در مطالعه Saez و همکاران بود، که ۶ درصد از PCE ورودی در خروجی فرایند باقی ماند و یون کلرور، تری کلرواتیلن و دی کلرواتیلن ترکیبات جانبی تولیدی بودند (۱۰). در مطالعه James و همکاران غلظت PCE، TCE و Cis-DCE در خروجی فرایند به ترتیب ۰/۱۲، ۳/۹ و ۱/۹ (mg/L) به دست آمد (۱۱).

در مقایسه راندمان حذف PCE در این مطالعه و مطالعات انجام شده با سایر راکتورها، راکتور AMBR این تحقیق نسبت به سایر راکتورها راندمان حذف بالاتری داشت. در راکتور AMBR، با حفظ بیومس در راکتور مستقل از سوپستره ورودی، SRT از HRT مستقل می‌شود. در حقیقت، این جداسازی باعث می‌شود که میکروارگانسیم‌های بی‌هوازی که دارای سرعت رشد پایینی هستند، درون سیستم مستقل از جریان پساب باقی بمانند، بنابراین OLR و راندمان حذف بالاتری به دست می‌آید. افزایش توربولانس هیدرولیکی ناشی از اختلاط مکانیکی منجر به کاهش Ks می‌شود و به این ترتیب راندمان تصفیه افزایش می‌یابد (۲۰). از سوی دیگر،

در خروجی راکتور در غلظت بسیار کم در حد میکروگرم در لیتر شناسایی شد. از ویژگی‌های بارز این راکتور می‌توان به تحمل شوک ناشی از مواد آلی و سمی اشاره کرد که بروز تغییرات بسیار اندک در عملکرد راکتور پس از تغییر بارگذاری PCE و OLR مؤید این مطلب است.

از مطالعه انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR)، در صورت انجام مطالعات تکمیلی در مقیاس کامل و استفاده از پساب صنعتی واقعی آلوده به PCE یک روش ساده، کارآمد و قابل اطمینان برای تصفیه پساب‌های صنعتی آلوده به این ترکیب می‌باشد. در پایان نیز با توجه به محدود بودن تعداد مطالعات انجام شده در خصوص عملکرد راکتور AMBR استفاده از این راکتور در HRT و دما و تعداد محفظه‌های مختلف به منظور تصفیه آلاینده‌ها و پساب‌های گوناگون پیشنهاد می‌شود.

تشکر و قدردانی

از همکاری و مساعدت معاونت محترم پژوهشی، گروه مهندسی بهداشت محیط و سایر افرادی که در انجام این تحقیق همکاری نموده‌اند، صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

غلظت TSS در پساب خروجی آن درصد بالایی، به میزان ۸۰ درصد، به دست آمد. در مطالعه Gupta و Prakash با کاربرد راکتور UASB این نسبت برابر ۴۲ درصد بود تا OLR معادل $1/5 \text{ gCOD/L.d}$ (مرحله ۲)، TSS پساب خروجی راکتور کمتر از حد استاندارد تعیین شده TSS برای مصارف آبیاری و کشاورزی پساب‌های صنعتی به دست آمد (۶). این در حالی است که TSS همواره بالاتر از حد استاندارد تعیین شده TSS برای تخلیه پساب‌های صنعتی تصفیه شده به منابع آب‌های سطحی بود. به دلیل غلظت بالای TSS خروجی راکتور، استفاده از یک واحد ته‌نشینی جهت حذف جامدات معلق پساب خروجی راکتور و بهبود کیفیت پساب خروجی ضروری می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از پایش راکتور بی‌هوازی با بستر سیال (AMBR) در تجزیه بیولوژیکی پرکلرواتیلن (PCE) از پساب‌های صنعتی سنتتیک نشان داد که راکتور AMBR با راندمان حذف PCE برابر ۹۹/۵ درصد عملکرد مناسبی در کاهش غلظت این ترکیب دارد. ترکیبات واسطه شامل تری کلرواتیلن (TCE) و ایزومرهای دی کلرو اتیلن (DCES) نیز

References

1. Kaseros VB, Sleep BE, Bagley DM. Column studies of biodegradation of mixtures of tetrachloroethene and carbon tetrachloride. *Water Research* 2000; 34(17): 4161-8.
2. Hwu CS, Lu CJ. Continuous dechlorination of tetrachloroethene in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Biotechnol Lett* 2008; 30(9): 1589-93.
3. Ye L, Fei L, Honghan C, Jinhua S, Yufan W. Anaerobic Biodegradation of Tetrachloroethylene with Acetic Acid as Cometabolism Substrate under Anaerobic Condition. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 2008; 82(4): 911-6.
4. Van Eekert MH, Schroder TJ, Van Rhee A, Stams AJ, Schraa G, Field JA. Constitutive dechlorination of chlorinated ethenes by a methanol degrading methanogenic consortium. *Bioresour Technol* 2001; 77(2): 163-70.
5. EPA. Water: Basic Information about Regulated Drinking Water Contaminants [Online]. 2011; Available from: URL: <http://water.epa.gov/drink/info/chromium/index.cfm/>
6. Prakash SM, Gupta SK. Biodegradation of tetrachloroethylene in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Biore-source Technology* 2000; 72(1): 47-54.
7. Hirl PJ, Irvine RL. Reductive dechlorination of perchloroethylene using anaerobic sequencing batch biofilm reactors (AnSBBR). *Water Science and Technology* 1997; 35(1): 49-56.
8. Chu KH, Jewell WJ. Treatment of Tetrachloroethylene with Anaerobic Attached Film Process. *Journal of Environmental Engineering* 1994; 120(1): 58-71.
9. Wu Y, Ma C. Remediation technology of groundwater contaminated by perchloroethylene. *International Journal of Environment and Pollution* 2011; 45(1): 176-85.
10. Saez V, Esclapez V, Frias-Ferrer AJ, Bonete P, Gonzalez-Garcia J. Electrochemical degradation of perchloroethylene in aqueous media: an approach to different strategies. *Water Res* 2009; 43(8): 2169-78.

11. James CA, Xin G, Doty SL, Muiznieks I, Newman L, Strand SE. A mass balance study of the phytoremediation of perchloroethylene-contaminated groundwater. *Environ Pollut* 2009; 157(8-9): 2564-9.
12. Tchobanoglous G, Burton FL, Metcalf & Eddy, Stensel HD. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. New York: McGraw-Hill; 2004.
13. Nachaiyasis S, Stuckey DC. The effect of shock loads on the performance of an anaerobic baffled reactor (ABR). 2. Step and transient hydraulic shocks at constant feed strength. *Water Research* 1997; 31(11): 2747-54.
14. Joshi DL, Polprasert C. High rate Anaerobic Treatment of industrial wastewater in Tropic. *Thammasat International Journal of Science and Technology* 1998; 3(1): 1-7.
15. Langenhoff AM, Stuckey DC. Treatment of dilute wastewater using an anaerobic baffled reactor: effect of low temperature. *Water Research* 2000; 34(15): 3867-75.
16. Cogley DR, Wechsler BA. Occurrence and treatability of priority pollutants in industrial laundry wastewater. Washington (DC): U.S. Environmental Protection Agency; 1978.
17. Eaton AD, Franson MA. *Standard methods for the examination of water & wastewater*. Washington (DC): American Public Health Association; 2005.
18. Angenent LT, Banik GC, Sung S. Anaerobic migrating blanket reactor treatment of low-strength wastewater at low temperatures. *Water Environ Res* 2001; 73(5): 567-74.
19. Hartley K, Lant P. Eliminating non-renewable CO₂ emissions from sewage treatment: an anaerobic migrating bed reactor pilot plant study. *Biotechnol Bioeng* 2006; 95(3): 384-98.
20. Torabian A, Abtahi SM, Amin MM, Moumeni AR. Operation of an Anaerobic Baffled Reactor for Sulfate Removal of Amirkabir Industrial Estate Wastewater. *Water and Wastewater* 2010; 21(74): 19-26.
21. Zhang C, Bennett GN. Biodegradation of xenobiotics by anaerobic bacteria. *Appl Microbiol Biotechnol* 2005; 67(5): 600-18.
22. Fennell DE, Nijenhuis I, Wilson SF, Zinder SH, Haggblom MM. Dehalococcoides ethenogenes strain 195 reductively dechlorinates diverse chlorinated aromatic pollutants. *Environ Sci Technol* 2004; 38(7): 2075-81.
23. Saritpongteeraka K, Chairapat S. Effects of pH adjustment by parawood ash and effluent recycle ratio on the performance of anaerobic baffled reactors treating high sulfate wastewater. *Bioresour Technol* 2008; 99(18): 8987-94.
24. Bayrakdar A, Sahinkaya E, Gungor M, Uyanik S, Atasoy AD. Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating acidic and zinc-containing wastewater. *Bioresour Technol* 2009; 100(19): 4354-60.

Biodegradation of Perchloroethylene (PCE) in the Synthetic Industrial Wastewater Using Anaerobic Migrating Blanket Reactor (AMBR)

Mohammad Mehdi Amin¹, Maryam Faraji², Fariborz Momenbeik³, Akbar Hasanzadeh⁴

Abstract

Background: Perchloroethylene (PCE) is a chlorinated aliphatic hydrocarbon which has been widely used in some industries. Industrial wastewaters polluted with PCE must be treated because of its possible carcinogenic effects. Since an Anaerobic Migrating Blanket Reactor (AMBR) has never been used in PCE biodegradation, this study aimed to determine its ability to biodegrade PCE with higher concentrations than those previously studied.

Methods: A laboratory scale AMBR, with a total volume of 10 liters and four compartments for biodegradation of PCE in synthetic substrate, was used. The reactor was seeded with anaerobic digested sewage sludge. Then, the performance of the reactor was evaluated during 4 phases through which PCE loading rate increased from 3.75 to 75 mg/L.d. Hydraulic retention time (HRT) was fixed at 32 hours.

Findings: Optimum 98% COD removal efficiency through organic loading of COD was obtained as 3.1g/L.d. Optimum 99.8% PCE removal efficiency was observed at a loading rate equal to 37.5 mg/L.d. Average COD and PCE removal efficiency for the whole active period of the reactor were 91.4 and 99.5%, respectively.

Conclusion: According to our results, a full-scale AMBR can be used as a simple, efficient, and reliable method for treatment of PCE in real polluted industrial wastewater.

Key words: Anaerobic Migrating Blanket Reactor (AMBR), Industrial Wastewaters, Perchloroethylene, Reductive Dechlorination.

* This article derived from thesis by Isfahan University of Medical Sciences, No: 389012.

1- Associate Professor, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.

2- MSc Student, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran. (Corresponding Author), Email: m_faraji28@yahoo.com

3- Assistant Professor, Department of Chemistry, School of Science, Isfahan University, Isfahan, Iran.

4- Lecture, Research Center for Food Security, Department of Biostatistics and Epidemiology, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.