

تصفیه فاضلاب مدل حاوی ترکیبات آلی آروماتیک، رنگزا و فلزات سنگین با فرآیند زیستی هوازی

امیررضا رضائی^۱، سهیل عابر^{۲*}، کتایون نفوذی^۳

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

^۲ استاد گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

^۳ دانشیار گروه پاتوبیولوژی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه تبریز

دریافت: ۹۸/۹/۷، پذیرش: ۱۴۰۰/۲/۸، نشر آنلاین: ۱۴۰۰/۲/۸

چکیده

فرآیندهای زیستی به دلیل صرفه اقتصادی و بهره‌وری خوب برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ترکیب فرآیندهای زیستی و اکسایش شیمیایی پیشرفته موجب افزایش راندمان فرآیند تصفیه و نیز تصفیه مواد مقاوم می‌شود. معمولاً فرآیندهای اکسایش شیمیایی به‌عنوان مرحله پیش تصفیه برای تبدیل این مواد به مواد زیست‌تخریب‌پذیر مورد استفاده قرار می‌گیرند. در تحقیق حاضر از فرآیند زیستی هوازی (Ae-Bio) به‌تنهایی و نیز از ترکیب آن با فرآیند $UV-H_2O_2$ (Ae-Bio/ $UV-H_2O_2$) جهت تصفیه فاضلاب مدل حاوی ترکیبات آلی آروماتیک، مواد رنگزا (متیلن‌بلو (Methylene blue) و قرمز اسیدی ۱۴) و فلزات سنگین (سرب، مس، کادمیوم، کروم، و روی) استفاده شد. در هر دو فرآیند ساده و ترکیبی، ابتدا میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب مدل سازگار شدند و سپس فاضلاب مدل توسط میکروارگانیسم‌های سازگار شده تصفیه گردید. میزان حذف COD (Chemical Oxygen Demand) و رنگ متیلن‌بلو در فاضلاب پس از ۹۶ ساعت در فرآیند Ae-Bio به‌ترتیب برابر با ۷۵٪ و ۸۲٪ و در فرآیند Ae-Bio/ $UV-H_2O_2$ به‌ترتیب برابر با ۷۱٪ و ۸۹٪ به‌دست آمد. این مطالعه اثبات کرد که روش زیستی هوازی و نیز ترکیب آن با روش‌های اکسایش پیشرفته توانایی تصفیه فاضلاب‌های سمی را دارا است و در شرایط مناسب، کارایی فرآیند زیستی می‌تواند بیش از فرآیند ترکیبی باشد.

کلیدواژه‌ها: متیلن‌بلو، لجن فعال، تصفیه ترکیبی، تصفیه فاضلاب، قرمز اسیدی ۱۴.

۱- مقدمه

تصفیه فاضلاب است. معمولاً اکسایش شیمیایی را به‌عنوان پیش تصفیه برای تبدیل مواد مقاوم به مواد زیست‌تخریب‌پذیر در نظر می‌گیرند و در ادامه برای تبدیل و تخریب این مواد از روش تصفیه زیستی استفاده می‌شود که روشی با هزینه کم‌تر است. ترکیب روش زیستی با فرآیندهای اکسایش پیشرفته موجب صرفه‌جویی در انرژی، زمان، و هزینه می‌شود (Oller و همکاران، ۲۰۱۱). در منابع علمی از اکسایش شیمیایی توسط O_3 ، O_3 ، $UV-H_2O_2$ ، UV و به‌عنوان مرحله پیش تصفیه قبل از روش زیستی استفاده شده است (Andreozi و همکاران، ۲۰۰۳؛ Benitez و همکاران، ۲۰۰۱؛ Chelme-Ayala و همکاران، ۲۰۱۰).

Sheikhmohammadi و همکارانش در سال ۲۰۱۹ یک فرآیند ترکیبی $UV/sulfite$ و زیستی را برای حذف ۲ و ۴ و ۶-تری‌کلروفنل^۱ پیشنهاد کردند. آن‌ها مشاهده کردند که پس از

رشد روزافزون جمعیت و ارتقای سطح زندگی از عوامل افزایش مصرف آب و تولید فاضلاب در جوامع بشری هستند. با توجه به محدودیت منابع آب در دسترس، تصفیه و استفاده مجدد از فاضلاب باعث جلوگیری از آلودگی آب شده و از طرف دیگر بخشی از کمبود آب را جبران می‌کند (Hajjami و همکاران، ۲۰۱۲؛ Hamoda و همکاران، ۲۰۰۴؛ Martínez و همکاران، ۲۰۱۸). در میان صنایع مختلف، صنعت نساجی به‌علت مصرف زیاد آب، حجم قابل توجهی فاضلاب حاوی مواد شیمیایی مختلف را تولید می‌نماید. این فاضلاب‌ها به‌علت دارا بودن مواد رنگزای گوناگون، فعال‌کننده‌های سطحی، روغن‌ها و غیره دارای بار آلودگی بالایی هستند (Tebbutt، ۱۹۹۷). ترکیب دو روش زیستی و اکسایش شیمیایی یکی از گزینه‌های جدید جهت

1. 2,4,6-Trichlorophenol

* نویسنده مسئول؛ شماره تماس: ۰۴۱-۳۳۳۹۳۱۵۳

آدرس ایمیل: rezaeiamirreza@yahoo.com (ا. ر. رضائی)، s_aber@tabrizu.ac.ir (س. عابر)، nofouzi@tabrizu.ac.ir (ک. نفوذی).

معمولی درصد حذف بیشتری از ترکیبات حد واسط مقاوم را نشان داد. به طور خاص، فرآیند UV/H_2O_2 به همراه فرایند لجن فعال معمولی با بیشترین حذف ترکیبات اصلی (۸۶٪) برای متوپرولول و ۱۰٪ برای متوپرولول اسید) و حذف ترکیبات حد واسط تولید شده (تا ۸۵٪) و با به جا گذاشتن مقادیر کم ترکیبات حد واسط سمی، به عنوان مؤثرترین فرآیند ترکیبی برای تصفیه فاضلاب بیمارستانی انتخاب شد.

Irani و همکاران (۲۰۲۱) تأثیر ترکیب فرآیندهای ازوناسیون^۹ و واکنشگاه زیستی رشد چسبیده را در حذف COD، آمونیوم، و کل کلیفرم^۸ از فاضلاب واقعی شهری بررسی کردند. فرآیند زیستی در یک واکنشگاه هوازی بستر ثابت با دبی هوادهی $6L/min$ و زمان بازداری هیدرودینامیکی $5h$ انجام شد. فرآیندهای پیش و پس از ن زنی به صورت هم زمان در واکنشگاه های مربوطه هر ۸ ساعت یک بار به مدت ۳۰ دقیقه و با دبی جرمی از ن برابر با $1g/h$ انجام می شد. نتایج این بررسی، حذف کامل آمونیوم و حذف COD به مقدار ۹۴٪ را تأیید کردند. مقدار کلیفرم کل هم در فاضلاب نهایی برابر با $0.51MPN/mL$ به دست آمد.

در مطالعه حاضر توانایی روش زیستی هوازی (Ae-Bio) و نیز روش ترکیبی زیستی هوازی- اکسایش پیشرفته ($Ae-Bio/UV-H_2O_2$) در تصفیه فاضلاب سمی حاوی ترکیبات آلی آروماتیک، رنگزا و فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفت. تاکنون در تحقیقاتی که بر روی فرآیندهای زیستی و ترکیبی انجام شده است، استفاده از فاضلابی بسیار سمی که به طور هم- زمان دارای ترکیبات آلی در کنار فلزات سنگین باشد کم سابقه بوده است. در این مطالعه در بخش اول کار از فرآیند Ae-Bio و در بخش دوم کار از فرآیند $Ae-Bio/UV-H_2O_2$ جهت حذف COD و ماده رنگزای متیلن بلو استفاده شد.

۲- مواد و روش ها

در این پژوهش از یک فاضلاب سمی مدل شامل ترکیبات آلی (فنول^۹، ایندول^{۱۰}، تیواوره^{۱۱}، تیواستامید^{۱۲}، استانیلید^{۱۳}، اتیلن گلیکول^{۱۴}، متیلن بلو^{۱۵} و قرمز اسیدی ۱۴) و فلزات سنگین (اکسید سرب، نیترات مس، کلرید کادمیم، نیترات کروم و سولفات روی) استفاده شد. استفاده از این مواد با هدف تهیه یک فاضلاب مدل مشابه با فاضلاب واقعی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز انجام گرفت. از آنجایی که کیفیت فاضلاب واقعی دانشکده در زمان های مختلف متفاوت است تهیه فاضلاب سنتزی کاملاً

انجام واکنش $UV/sulfite$ به مدت ۸۰ دقیقه، شاخص تخریب پذیری زیستی (BOD_5/COD) فاضلاب برابر با ۰/۵۷ شد. این فاضلاب دارای COD برابر با $253mg.L^{-1}$ بود و به خوبی توسط روش زیستی ناپیوسته با مقدار MLSS برابر با $5000mg.L^{-1}$ مورد تصفیه قرار گرفت؛ به طوری که بعد از ۷۲۰ دقیقه هوادهی، مقدار COD آن به $37mg.L^{-1}$ کاهش یافت.

Elleuch و همکارانش در سال ۲۰۲۰ تأثیر انجام پیش تصفیه توسط دانه های کفیر قبل از فرآیند فتوکاتالیستی^۲ توسط ذرات TiO_2 دوپ^۳ شده با نقره را برای حذف هم زمان آلاینده های سمی از شیرابه دفنگاه^۴ بررسی کردند. پس از ۵ روز پیش تصفیه با یک درصد وزنی- حجمی کفیر در $37^\circ C$ ، مقادیر TOC ، COD ، NH_4^{+} و PO_4^{3-} به ترتیب برابر با ۹۳، ۸۳/۳۳، ۷۰ و ۸۵/۲۵ درصد حذف شدند. تصفیه تکمیلی با استفاده از ذرات TiO_2 دوپ شده با نقره در شرایط بهینه، مقادیر حذف مذکور در بالا را به ترتیب به ۹۸، ۹۶، ۸۵ و ۹۳ درصد افزایش داد.

Zhang و همکاران (۲۰۲۰) از یک فرآیند ترکیبی شامل اکسایش الکتروکاتالیستی^۵ و سپس تصفیه زیستی برای تخریب فاضلاب واقعی آفت کش استفاده کردند. آن ها اثر پارامترهایی از فرآیند اکسایش الکتروکاتالیستی مانند دانسیته جریان الکتریکی، pH و فاصله الکترودها بر حذف COD را بررسی نموده و شرایط بهینه را به دست آوردند. در دانسیته جریان الکتریکی $4A.dm^{-2}$ ، pH برابر با ۴ و فاصله الکترودها برابر با ۱cm بعد از ۱۲۰ دقیقه الکترولیز، درصد حذف COD به ۸۷٪ رسید و COD از $7519mg.L^{-1}$ به $980mg.L^{-1}$ کاهش یافت. بعد از این مدت مقدار BOD_5/COD از ۰/۱۸ به ۰/۴۳ افزایش یافت که افزایش قابلیت تخریب پذیری زیستی را نمایش می دهد. سپس مرحله زیستی بر روی خروجی مرحله اکسایش الکتروکاتالیستی انجام شد و براساس نتایج به دست آمده بعد از انجام فرآیند زیستی با زمان بازداری هیدرولیکی ۱۲h و هوادهی با دبی $0.6m^3.h^{-1}$ راندمان نهایی حذف COD به ۹۵/۸٪ رسید.

Jaén-Gil و همکاران (۲۰۲۱) از فرآیند UV/H_2O_2 قبل و بعد از فرآیند لجن فعال معمولی یا قارچی برای حذف متوپرولول^۶، متوپرولول اسید، و ترکیبات واسطه ناشی از حذف آن ها در آب خالص و فاضلاب بیمارستانی استفاده کردند. نتایج بررسی آن ها نشان داد که فرآیند UV/H_2O_2 به همراه فرآیند لجن فعال قارچی درصد حذف کم تر و تولید ترکیبات حد واسط مقاوم را به دنبال دارد در حالی که فرآیند UV/H_2O_2 به همراه فرآیند لجن فعال

9. Phenol
10. Indole
11. Thiourea
12. Thioacetamide
13. Acetanilide
14. Ethylene glycol
15. Methylene blue

2. Photocatalytic
3. Doped
4. Landfill
5. Electrophotocatalytic
6. Metoprolol
7. Ozonation
8. Coliform

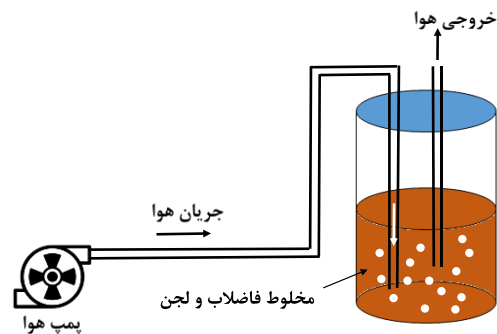
۲-۲- فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂

در بخش دوم کار از فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ استفاده شد. در این بخش، ابتدا میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب سنتزی پیش‌تصفیه شده توسط فرآیند UV-H₂O₂ سازگار شدند. برای انجام پیش‌تصفیه، یک لیتر از فاضلاب سنتزی انتخاب شده و دمای آن در ۲۹°C و pH آن در ۳ که مناسب‌ترین pH برای انجام فرآیند UV-H₂O₂ می‌باشد؛ تنظیم گردید. سپس مقدار مشخصی H₂O₂ به آن اضافه و محلول فوق در مقابل تابش نور UV قرار داده شد و بعد از اتمام فرآیند، مقادیر COD و غلظت متیلن‌بلو در نمونه پیش‌تصفیه شده اندازه‌گیری شد. با تغییر غلظت مواد آلی در فاضلاب مورد استفاده در فرآیند پیش‌تصفیه، غلظت H₂O₂ و زمان تابش UV نیز به‌طور متناسب با آن تغییر یافت. شرایط عملیاتی در مراحل مختلف فرآیند پیش‌تصفیه در جدول (۲) نمایش داده شده است. لازم به ذکر است که در اکسایش توسط فرآیند UV/H₂O₂ سرعت حذف مواد آلی در pH=۳ بیشتر است. بازده کم‌تر حذف مواد آلی در فرآیند UV/H₂O₂ در شرایط قلیایی احتمالاً به دلیل دیپروتوناسیون^{۱۸} هیدروژن پراکسید^{۱۹} از طریق ایجاد تعادل بین H₂O₂ و HO₂⁻ می‌باشد. گونه HO₂⁻ با مولکول‌های H₂O₂ واکنش می‌دهد و به‌جای تشکیل رادیکال هیدروکسیل^{۲۰} در حضور نور UV، O₂ و H₂O تشکیل می‌شود. این کاهش غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل در pH‌های قلیایی قابل توجه است (Almasi و همکاران، ۲۰۱۷).

در ادامه فرآیند سازگار کردن میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب پیش‌تصفیه شده، غلظت‌های مختلفی از آن به‌همراه سوبسترای کمکی (شامل ساکارز و اوره) و بافر فسفاتی (شامل KH₂PO₄ و K₂HPO₄)، طی ۶۵ روز به لجن اضافه شد. شرایط عملیاتی این مرحله مشابه با مرحله سازگاری در فرآیند Ae-Bio بود. جزئیات بیشتر در مورد مراحل مختلف سازگاری میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب پیش‌تصفیه شده در جدول (۲) ارائه شده است. در مرحله اول، میکروارگانیسم‌ها با مخلوط فاقد فاضلاب در تماس قرار گرفتند. از مرحله دوم به بعد، فاضلاب نیز به مخلوط یاد شده اضافه شد. در پایان هر مرحله محلول بالای لجن تخلیه و با مخلوط جدید فاضلاب جایگزین می‌گردید. در هر مرحله در زمان‌های مختلف از مخلوط داخل مخزن تصفیه نمونه‌برداری شده و غلظت COD و متیلن‌بلو اندازه‌گیری می‌شد.

پس از اتمام موفقیت‌آمیز فرآیند سازگاری، فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ برای تصفیه فاضلاب سنتزی انجام گرفت. باز هم ابتدا مرحله پیش‌تصفیه و سپس مرحله تصفیه زیستی انجام شد. مرحله پیش‌تصفیه با استفاده از واکنش UV-H₂O₂

مشابه با آن امکان‌پذیر نشد. اجزای تشکیل‌دهنده فاضلاب مدل مورد استفاده در مطالعه حاضر غالباً در آزمایشگاه‌های دانشکده شیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمونه لجن فعال مورد استفاده از تصفیه‌خانه صنایع لبنی پگاه تبریز تهیه و در آزمایشگاه پرورش داده شد. در این بررسی از سیستمی مطابق با شکل (۱) برای برقراری تماس بین فاضلاب و باکتری‌ها استفاده شد.



شکل ۱- شماتیک سیستم مورد استفاده برای برقراری تماس بین فاضلاب و باکتری‌ها

۲-۱- فرآیند Ae-Bio

در بخش اول کار، فرآیند Ae-Bio برای تصفیه فاضلاب سنتزی مورد استفاده قرار گرفت. برای سازگار کردن میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب سنتزی، غلظت‌های مختلفی از آن به‌همراه سوبسترای^{۱۶} کمکی (شامل ساکارز^{۱۷} و اوره) و بافر فسفاتی (شامل KH₂PO₄ و K₂HPO₄) طی ۵۷ روز به لجن اضافه شد (جدول (۱)). استفاده از بافر فسفاتی با هدف تنظیم pH در مقدار ۷ انجام گرفت. فرآیند در محیط تاریک انجام می‌گرفت تا از فتوسنتز و تأثیر نور در تخریب آلاینده‌ها جلوگیری شود. دمای آزمایش ۲۹°C، سرعت هوادهی ۶۰ L/min، نسبت حجم لجن به حجم فاضلاب برابر با ۲:۱ و حجم کل آن ۱/۵ بود. پس از هر دو ساعت هوادهی، ۳۰ دقیقه زمان استراحت در نظر گرفته می‌شد. در مرحله اول، میکروارگانیسم‌ها با مخلوط فاقد فاضلاب در تماس قرار گرفتند. از مرحله دوم به بعد، فاضلاب نیز به مخلوط یاد شده اضافه شد. در پایان هر مرحله محلول بالای لجن تخلیه و با مخلوط جدید فاضلاب جایگزین می‌گردید. در هر مرحله در زمان‌های مختلف از مخلوط داخل مخزن تصفیه نمونه‌برداری شده و غلظت COD و متیلن‌بلو اندازه‌گیری می‌شد. پس از اتمام موفقیت‌آمیز فرآیند سازگاری، فرآیند Ae-Bio برای تصفیه فاضلاب انجام شد. شرایط عملیاتی مرحله تصفیه مشابه با مرحله سازگاری بود. مرحله تصفیه ۹۶ ساعت به طول انجامید و مقادیر COD و غلظت متیلن‌بلو در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد.

19. Hydrogen peroxide
20. Hydroxyl

16. Substrate
17. Sucrose
18. Deprotonation

شرایطی مشابه با فرآیند پیش تصفیه مرحله سازگاری انجام شد ولی غلظت H_2O_2 برابر با 462 mg/l و مدت زمان تابش دهی ۸۰ دقیقه بود. سپس مرحله زیستی اجرا شد. شرایط این مرحله مشابه با فرآیند Ae-Bio بود. زمان فرآیند زیستی ۹۶ ساعت طول کشید و جهت انجام مطالعات سینتیکی هر ۱۲ ساعت یک بار غلظت متیلن بلو و COD اندازه گیری شد.

جدول ۱- مراحل سازگاری میکروارگانیسم ها با فاضلاب در فرآیند Ae-Bio دمای آزمایش 29°C ، pH برابر با ۷، سرعت هوادهی 60 L/min ، نسبت حجم لجن به حجم فاضلاب برابر با ۲:۱ و حجم کل آن برابر با $1/5 \text{ L}$

مرحله	غلظت ترکیبات آلی (mg/L)	غلظت فلزات سنگین (mg/L)	مقدار ساکارز (g)	مقدار اوره (g)	مقدار KH_2PO_4 (g)	مقدار K_2HPO_4 (g)	مدت تماس لجن با فاضلاب (روز)
مرحله اول	۰	۰	۱/۵	۰/۷۸۸	۵	۳	۷
مرحله دوم	۸	۰/۵	۱/۵	۰/۷۸۸	۵	۳	۴
مرحله سوم	۲۴	۰/۵	۱/۵	۰/۷۸۸	۵	۳	۴
مرحله چهارم	۴۰	۰/۵	۱/۵	۰/۷۸۸	۵	۳	۴
مرحله پنجم	۸۰	۰/۵	۱/۵	۰/۷۸۸	۵	۳	۴
مرحله ششم	۱۲۰	۰/۵	۱/۱۲۵	۰/۵۹۱	۵	۳	۴
مرحله هفتم	۱۶۰	۰/۵	۰/۷۵	۰/۳۹۴	۵	۳	۴
مرحله هشتم	۲۰۰	۰/۵	۰/۷۵	۰/۳۹۴	۵	۳	۴
مرحله نهم	۲۴۰	۰/۵	۰/۷۵	۰/۳۹۴	۵	۳	۴
مرحله دهم	۳۲۰	۰/۵	۰/۳۷۵	۰/۱۹۷	۵	۳	۴
مرحله یازدهم	۴۰۰	۰/۵	۰/۳۷۵	۰/۱۹۷	۵	۳	۴
مرحله دوازدهم	۴۰۰	۰/۵	۰	۰/۱۹۷	۵	۳	۵
مرحله سیزدهم	۴۰۰	۰/۵	۰	۰	۵	۳	۵

جدول ۱- مراحل سازگاری میکروارگانیسم ها با فاضلاب در فرآیند Ae-Bio/UV- H_2O_2 در مرحله پیش تصفیه، دما در 29°C و pH در ۳ تنظیم شد و حجم فاضلاب سنتزی اولیه ۱ لیتر بود. در مرحله زیستی نسبت حجمی لجن به فاضلاب ۱ به ۲ و حجم کل آن $1/5$ لیتر، سرعت هوادهی 60 L/min ، pH برابر با ۷ و دمای آزمایش 29°C بود

مرحله	غلظت ترکیبات آلی (mg/L)	غلظت فلزات سنگین (mg/L)	مقدار ساکارز (g)	مقدار اوره (g)	مقدار KH_2PO_4 (g)	مقدار K_2HPO_4 (g)	مدت تماس لجن با فاضلاب (روز)	غلظت H_2O_2 (mg/L)	زمان تابش UV (min)
مرحله اول	۰	۰	۱/۲	۰/۶۳	۵	۳	۷	۰	۰
مرحله دوم	۸	۰/۵	۱/۲	۰/۶۳	۵	۳	۴	۲/۹	۰/۵
مرحله سوم	۲۴	۰/۵	۱/۲	۰/۶۳	۵	۳	۴	۸/۶	۱/۵
مرحله چهارم	۴۰	۰/۵	۱/۲	۰/۶۳	۵	۳	۴	۱۴/۵	۲/۵
مرحله پنجم	۸۰	۰/۵	۱/۲	۰/۶۳	۵	۳	۴	۲۹	۵
مرحله ششم	۱۲۰	۰/۵	۰/۹	۰/۴۷	۵	۳	۴	۴۲/۵	۷/۵
مرحله هفتم	۱۶۰	۰/۵	۰/۹	۰/۴۷	۵	۳	۴	۵۸	۱۰
مرحله هشتم	۲۰۰	۰/۵	۰/۶	۰/۳۱۵	۵	۳	۴	۷۲/۵	۱۲/۵
مرحله نهم	۲۴۰	۰/۵	۰/۶	۰/۳۱۵	۵	۳	۴	۸۷	۱۵
مرحله دهم	۳۲۰	۰/۵	۰/۶	۰/۳۱۵	۵	۳	۴	۱۱۶	۲۰
مرحله یازدهم	۴۰۰	۰/۵	۰/۳	۰/۱۶	۵	۳	۴	۱۴۵	۲۵
مرحله دوازدهم	۴۸۰	۰/۵	۰/۳	۰/۱۶	۵	۳	۴	۱۷۴	۳۰
مرحله سیزدهم	۵۶۰	۰/۵	۰/۳	۰/۰۱	۵	۳	۴	۲۰۳	۳۵
مرحله چهاردهم	۶۴۰	۰/۵	۰/۱	۰/۰۱	۵	۳	۵	۲۳۹	۴۰
مرحله پانزدهم	۶۴۰	۰/۵	۰	۰	۵	۳	۵	۲۳۹	۶۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تصفیه فاضلاب با استفاده از فرآیند Ae-Bio

آلی مقاوم را بهبود می بخشد. مرحله سازگاری به انعطاف پذیری میکروارگانیسم ها در پاسخ به شوک های زیست محیطی و شیمیایی کمک می کند (Xu و همکاران، ۲۰۱۳). در این مطالعه، دوره سازگاری لجن به مدت ۵۷ روز طول کشید و غلظت فاضلاب

مرحله سازگاری نقش مهمی را در حذف مواد با قابلیت تخریب زیستی ضعیف ایفا می کند و راندمان تخریب آلاینده های

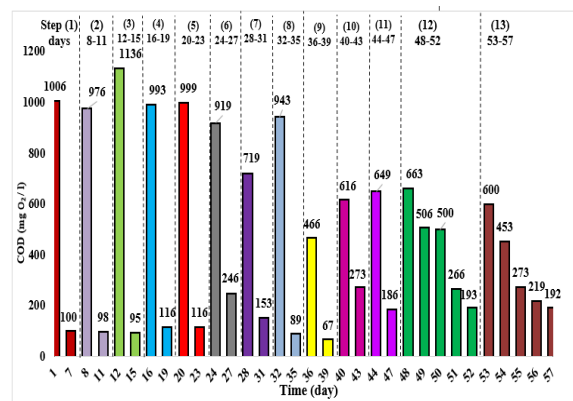
مشاهده شد که بعد از ۴۸ ساعت روند حذف COD هنوز بسیار کند بود که می‌تواند نشان‌دهنده وارد شدن شوک به سیستم باشد ولی بعد از ۷۲ ساعت روند نزولی COD شدت گرفت و بعد از ۹۶ ساعت راندمان حذف به ۷۱٪ رسید. داده‌های به‌دست آمده از این مرحله نشان داد که فرآیند سازگاری میکروارگانیسم‌ها با محتوای سمی فاضلاب موفقیت‌آمیز بوده و میکروارگانیسم‌ها توانستند از این مواد به‌عنوان منبع کربن جهت تغذیه استفاده نمایند. در مرحله سیزدهم (از روز ۵۳) جهت اطمینان از سازگار شدن کامل میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب، اوره نیز از محلول ورودی حذف شد. در این شرایط راندمان حذف COD در طی ۹۶ ساعت به ۶۸٪ رسید که بازهم حاکی از سازگار شدن میکروارگانیسم‌ها است. حذف COD در مراحل ۱۲ و ۱۳ در مقایسه با مراحل اولیه فرآیند سازگاری کم‌تر است که به‌دلیل سمی‌تر شدن محتوای خوراک میکروارگانیسم‌ها در مراحل انتهایی فرایند سازگاری می‌باشد. در مراحل ابتدایی فرآیند سازگاری با توجه به پایین بودن غلظت فاضلاب، غلظت متیلن‌بلو کم بود که با افزایش شماره مراحل افزایش یافت. بررسی غلظت متیلن‌بلو حذف قابل توجه این ماده در تمام مراحل را نشان داد به‌طوری‌که راندمان حذف رنگ در مراحل دوم و سوم فرآیند سازگاری برابر با ۸۰٪ و ۸۸/۶٪ و در مراحل دوازدهم و سیزدهم برابر با ۸۳/۳٪ و ۸۵٪ بود.

Eslami و همکاران (۲۰۱۷) نیز در حذف زیستی متیلن‌بلو با استفاده از باکتری‌های جداسازی شده از خاک آلوده، درصدی بالایی از حذف این رنگ را مشاهده کردند؛ به‌طوری‌که در محدوده غلظتی ۵۰ تا ۲۰۰ mg.L⁻¹ از متیلن‌بلو راندمان حذف بین ۸۲/۲۵ تا ۹۷/۸۳٪ بود.

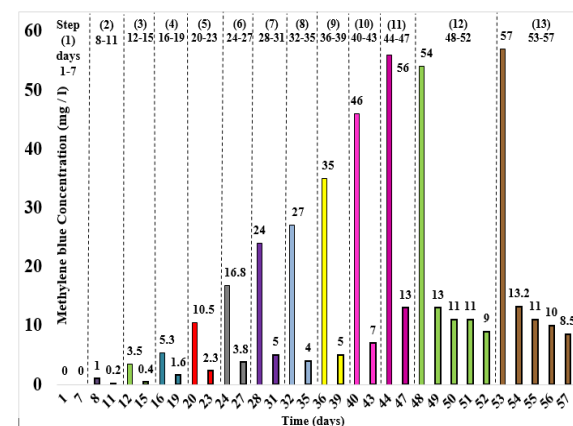
شکل (۳) تغییرات غلظت COD و متیلن‌بلو را در تصفیه فاضلاب با استفاده از فرآیند Ae-Bio و میکروارگانیسم‌های سازگار شده نشان می‌دهد. با بررسی تغییرات غلظت COD نسبت به زمان مشاهده شد که سرعت حذف در ۲۴ ساعت اولیه بسیار بالاست که نشان‌دهنده فعال بودن میکروارگانیسم‌ها بود. اما بعد از ۲۴ ساعت سرعت حذف کاهش یافت و راندمان حذف COD بعد از ۹۶ ساعت، به حدود ۷۵٪ رسید. کاهش سرعت حذف بعد از ۲۴ ساعت اولیه به‌دلیل کاهش مقدار COD می‌باشد. در پژوهشی که Manavi و همکاران (۲۰۱۷) از سیستم لجن فعال گرانوله^{۲۱} در دو مرحله هوازی و بی‌هوازی جهت تصفیه فاضلاب نساجی استفاده کردند راندمان حذف ۶۸٪ برای COD گزارش شده است.

همچنین Kee و همکاران (۲۰۱۵) راندمان حذف COD توسط لجن فعال گرانوله در تصفیه فاضلاب نساجی را برابر با ۴۶٪

ورودی به‌تدریج افزایش و به‌طور هم‌زمان مقدار سوپسترا کاهش یافت. این فرآیند در ۱۳ مرحله انجام شد که این مراحل در ادامه بررسی شده‌اند. در شکل‌های (۲-الف) و (۲-ب) به‌ترتیب نمودار تغییرات COD و غلظت متیلن‌بلو در طول فرآیند سازگاری ارائه شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود مرحله اول فرآیند ۷ روز به‌طول انجامید که طی آن، میکروارگانیسم‌ها فقط با سوپسترای کمکی تغذیه شدند. از مرحله دوم (از روز ۸) به‌بعد علاوه بر سوپسترای کمکی از فاضلاب نیز برای تغذیه میکروارگانیسم‌ها استفاده شد و غلظت فاضلاب در هر مرحله افزایش یافت. هدف از این کار سازگار کردن میکروارگانیسم‌ها برای مصرف فاضلاب بود. در مرحله دوازدهم (از روز ۴۸)، ساکارز حذف و فاضلاب با غلظت ۴۰۰ mg/l از مواد آلی و ۰/۵ mg/l از فلزات سنگین به‌همراه اوره و بافر فسفاتی به محیط حاوی میکروارگانیسم اضافه شد.



(الف)

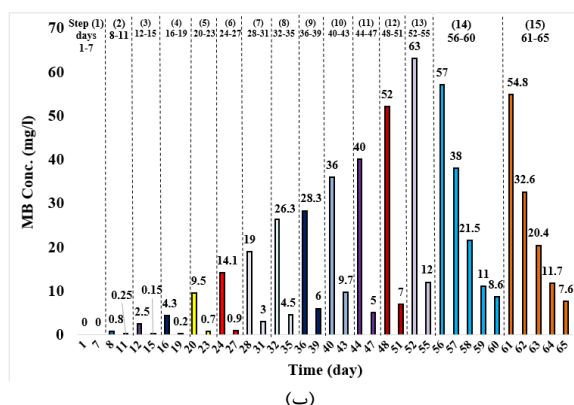
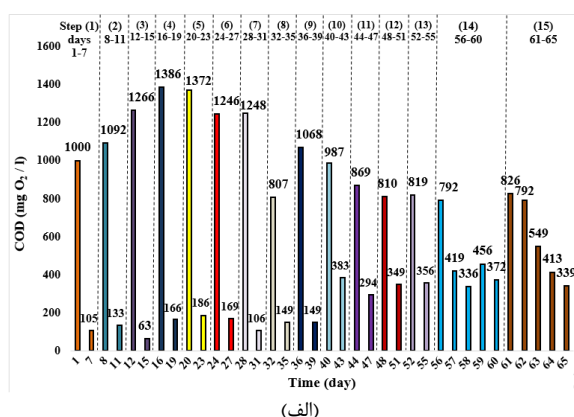


(ب)

شکل ۲- نمودار تغییرات: (الف) COD، (ب) غلظت متیلن‌بلو طی مراحل سازگار کردن میکروارگانیسم‌ها در فرآیند Ae-Bio
دمای آزمایش ۲۹°C، pH برابر با ۷، سرعت هوا دهی ۶۰ L/min، نسبت حجم لجن به حجم فاضلاب برابر با ۲:۱ و حجم کل ۱/۵ L

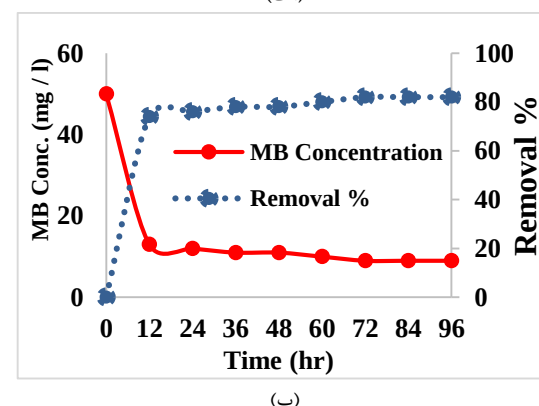
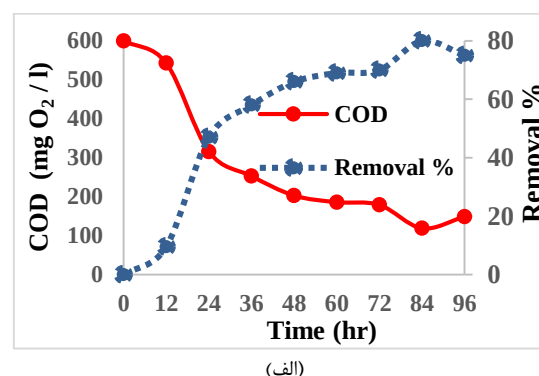
نتایج مربوط به آنالیز COD و غلظت متیلن بلو در طول مراحل مختلف فرآیند سازش میکروارگانیسمها در شکل (۴) ارائه شده است.

همانطور که در شکل (۴) مشاهده می شود مرحله اول به مدت ۷ روز طول کشید و در این مرحله، میکروارگانیسمها تنها با سوبسترای کمی (ساکارز و اوره) تغذیه شدند. از مرحله دوم (روز ۸) به بعد به همراه سوبسترای کمی، فاضلاب پیش تصفیه شده با فرآیند UV-H₂O₂ هم به مخلوط خوراک میکروارگانیسمها اضافه شد. براساس محاسبات انجام شده، از کل COD اولیه محلول مورد تصفیه در مرحله دوم که برابر با ۱۰۹۲ mg O₂/l به دست آمد مقدار ۹۲ mg O₂/l مربوط به فاضلاب مورد استفاده و H₂O₂ باقی مانده از مرحله پیش تصفیه و ۱۰۰۰ mg O₂/l مربوط به ساکارز بود. ۷۲ ساعت پس از آغاز این مرحله، COD به ۱۳۳ mg O₂/l کاهش یافت که نشان می دهد میکروارگانیسمها در حضور فاضلاب سمی غیرفعال نشدند.



شکل ۴- نمودار تغییرات: (الف) COD، (ب) غلظت متیلن بلو در طول فرآیند سازگاری میکروارگانیسمها با فاضلاب پیش تصفیه شده به روش UV-H₂O₂ در مرحله پیش تصفیه دما در ۲۹°C و pH در ۳ تنظیم شد و حجم فاضلاب سنتزی ۱ لیتر بود. در مرحله زیستی نسبت حجمی لجن به فاضلاب ۱ به ۲ و حجم کل آن ۱/۵ لیتر، سرعت هوادهی ۶۰ L/min، pH برابر با ۷ و دمای آزمایش ۲۹°C بود

گزارش کردند. در بررسی حاضر با بررسی تغییرات غلظت متیلن بلو نسبت به زمان مشاهده شد که بیشترین سرعت حذف مربوط به ۱۲ ساعت اولیه بود و ۷۴٪ از متیلن بلو در این زمان حذف شد. این مقدار پس از ۹۶ ساعت به حدود ۸۲٪ رسید. کاهش سرعت حذف متیلن بلو بعد از ۱۲ ساعت به دلیل کاهش غلظت آن می باشد. Kee و همکاران (۲۰۱۵) و Manavi و همکاران (۲۰۱۷) با استفاده از سیستم لجن فعال گرانوله جهت تصفیه فاضلاب نساجی به راندمان رنگزدایی به ترتیب ۶۸٪ و ۷۳٪ دست یافتند. مقایسه نتایج حاصل از مطالعه حاضر با کارهای مشابه قبلی، کارایی بالاتر فرآیند Ae-Bio مورد استفاده در این پژوهش را در حذف فاضلاب های سمی مشخص می کند.

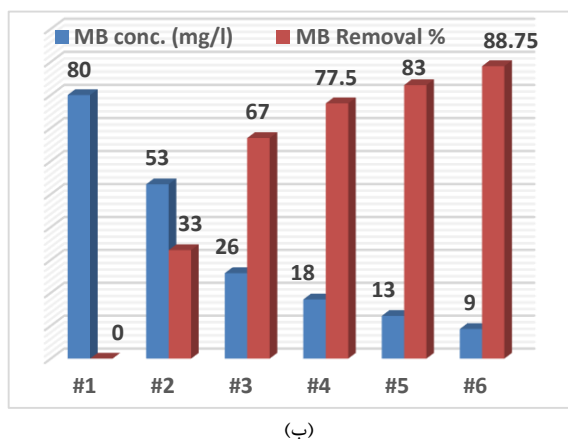
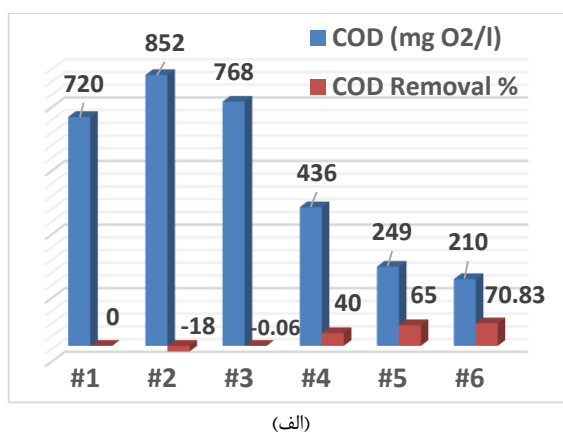


شکل ۳- نمودار تغییرات غلظت و درصد حذف: (الف) COD، (ب) متیلن بلو بر حسب زمان در سیستم Ae-Bio (دمای ۲۹°C، pH برابر با ۷، سرعت هوادهی ۶۰ L/min، حجم کل برابر با ۱/۵ L شامل ۵۰۰ mL لجن و ۱ L فاضلاب)

۳-۲- تصفیه فاضلاب با استفاده از فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂

جهت افزایش راندمان تصفیه فاضلاب از فرآیند ترکیبی Ae-Bio/UV-H₂O₂ استفاده شد. قبل از اجرای فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ ابتدا میکروارگانیسمها با فاضلاب پیش تصفیه شده سازگار شدند چون حد واسطه های تولید شده در مرحله پیش تصفیه خود می توانند برای میکروارگانیسمها سمی باشند.

کمتر سمی بودن فاضلاب آن‌ها باشد. همان‌گونه که در شکل (۵) (ب) قابل مشاهده است پس از پایان مرحله پیش تصفیه، درصد حذف متیلن‌بلو برابر با ۳۳٪ بود. با انجام مرحله زیستی مقدار حذف آن افزایش یافت به طوری که پس از ۹۶ ساعت از آغاز مرحله زیستی راندمان حذف به ۸۸/۷۵٪ رسید. این نتیجه در مقایسه با راندمان حذف ۸۲٪ از متیلن‌بلو پس از ۹۶ ساعت در فرآیند Ae-Bio عملکرد بهتر فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ در حذف مواد رنگزا را نمایش می‌دهد. در مطالعه حاضر، در فرآیند Ae-Bio راندمان حذف COD در پایان ۹۶ ساعت تقریباً برابر با ۷۳٪ به دست آمد که اندکی بیش از راندمان به دست آمده در فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ (۷۰/۸۳٪) پس از همان مدت زمان بود. توجه به تعداد میلی گرم‌های COD حذف شده نیز توانایی و قدرت بیشتر روش Ae-Bio را مشخص می‌کند.



شکل ۵- نمودار تغییرات غلظت و درصد حذف: الف) COD.

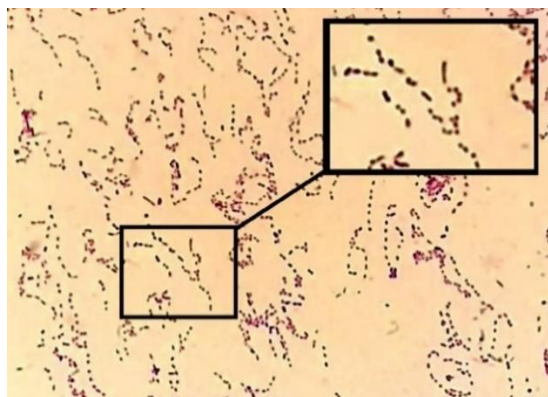
ب) متیلن‌بلو در فرآیند ترکیبی Ae-Bio/UV-H₂O₂، شرایط مرحله UV-H₂O₂: زمان تابش UV برابر با ۸۰ دقیقه، حجم فاضلاب ۱ لیتر، pH برابر با ۳، دما ۲۹°C، غلظت [H₂O₂]=462 mg/l، شرایط مرحله زیستی: pH برابر با ۷، سرعت هوادهی ۶۰ L/min، دمای ۲۹°C، نسبت حجمی لجن به فاضلاب ۱ به ۲ و حجم کل آن ۱/۵ لیتر

#1: Sludge solution, #2: After UV-H₂O₂ step, #3, #4, #5, #6: After UV-H₂O₂ step for 24 h, 48 h, 72 h, and 96 h, respectively.

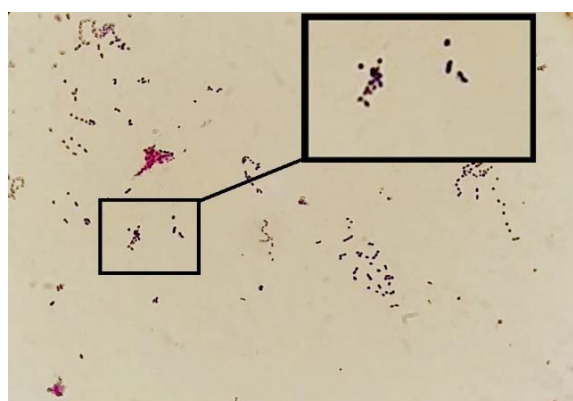
در مرحله پانزدهم (از روز ۶۱) جهت ارزیابی عملکرد سیستم در زمان فقدان ساکارز، این ماده از محلول خوراک میکروارگانیسم‌ها حذف شد. در این مرحله، غلظت فاضلاب و دوره همانند مرحله قبل بود، اما غلظت ماده اکسیدکننده و زمان تابش نور UV در مرحله پیش تصفیه افزایش داده شد. مقدار COD اولیه برابر با ۸۲۶ mg O₂/l بود. تا ۲۴ ساعت حذف قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد اما پس از ۹۶ ساعت، مقدار ۵۹٪ از COD حذف شد که در مقایسه با مرحله قبل، راندمان حذف افزایش یافت. نتایج این مرحله نشان داد که سیستم در غیاب ساکارز هم قادر به حذف COD می‌باشد و از ترکیبات فاضلاب به عنوان منبع کربن به جای ساکارز استفاده می‌کند.

بنابراین فرآیند سازگار کردن میکروارگانیسم‌ها با فاضلاب پیش تصفیه شده توسط UV-H₂O₂ با موفقیت به انجام رسید. البته راندمان حذف COD در مراحل اولیه فرآیند سازگاری بیشتر بود که به دلیل تخریب پذیری اجزای خوراک مورد استفاده در این مراحل می‌باشد. همان‌گونه که در مورد فرآیند Ae-Bio ذکر شد در مراحل ابتدایی فرآیند سازگاری با توجه به پایین بودن غلظت فاضلاب، غلظت متیلن‌بلو کم بود که با افزایش شماره مراحل افزایش یافت. بررسی غلظت متیلن‌بلو حذف قابل توجه این ماده در تمام مراحل را نشان داد به طوری که راندمان حذف رنگ در مراحل دوم و سوم فرآیند سازگاری برابر با ۶۹٪ و ۹۴٪ و در مراحل چهاردهم و پانزدهم برابر با ۸۵٪ و ۸۶٪ بود. نتایج کسب شده توسط سایر پژوهشگران (Eslami و همکاران، ۲۰۱۷) نیز این نتیجه را تأیید می‌کند.

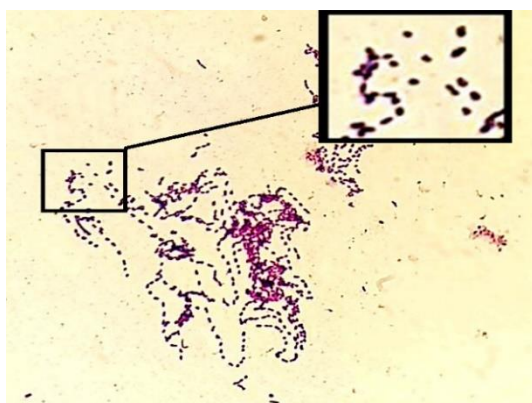
شکل (۵) تغییرات غلظت COD و متیلن‌بلو را در فاضلاب در مراحل مختلف تصفیه با فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ نشان می‌دهد. میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در مرحله تصفیه زیستی این فرآیند با فاضلاب پیش تصفیه شده سازگار شده بودند. فاضلاب مورد استفاده در فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ شامل ۶۴۰ mg/l از ترکیبات آلی و ۵ mg/l از فلزات سنگین بود. COD اولیه فاضلاب برابر با ۷۲۰ mg O₂/l بود که پس از فرآیند UV-H₂O₂ به دلیل تخریب آلاینده‌های آلی به مولکول‌های تخریب پذیرتر به ۸۵۲ mg O₂/l افزایش یافت (Muruganandham, ۲۰۰۴). پس از فرآیند UV-H₂O₂، فرآیند زیستی بر روی آن اجرا شد. در ۲۴ ساعت اولیه کاهش چندانی در COD مشاهده نشد اما پس از ۷۲ ساعت راندمان حذف COD برابر با ۶۵٪ به دست آمد و این مقدار پس از ۹۶ ساعت به ۷۰/۸۳٪ رسید. در کار پژوهشی توسط Cao و Mehrvar (۲۰۱۱)، فاضلاب کشتارگاه توسط یک فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ مورد تصفیه قرار گرفت و راندمان حذف COD برابر با ۸۳/۷٪ گزارش شد. بالاتر بودن راندمان حذف COD در مطالعه Cao در مقایسه با کار پژوهشی حاضر می‌تواند به دلیل



شکل ۶- تصویر میکروسکوپی باکتری‌های رنگ‌آمیزی شده موجود در لجن اولیه



شکل ۷- تصویر میکروسکوپی باکتری‌های رنگ‌آمیزی شده سازگار شده در فرآیند Ae-Bio



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی باکتری‌های رنگ‌آمیزی شده سازگار شده در فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂

Wang و همکاران در سال (۲۰۱۷) تأثیر تصفیه فاضلاب شهری را بر روی جمعیت باکتریایی مطالعه کرده و مشاهده نمودند که افزایش اکسیژن، پلی‌آلومینیوم کلراید^{۲۵}، پلی‌آکریل

در فرآیند Ae-Bio غلظت اولیه COD برابر با ۶۰۰ mg.L⁻¹ بود که پس از ۹۶ ساعت به ۱۴۹ mg.L⁻¹ کاهش یافت. با در نظر گرفتن حجم اولیه و نهایی فاضلاب مورد تصفیه در این فرآیند (به ترتیب ۱۵۰۰ و ۱۴۷۳ ml) تعداد میلی گرم‌های COD حذف شده برابر با تقریباً ۶۸۰ محاسبه می‌شود. انجام محاسبات مشابه برای فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ (COD اولیه برابر با ۷۲۰۱، COD نهایی برابر با ۲۱۰ mg.L⁻¹، زمان ۹۶ ساعت و حجم اولیه و نهایی فاضلاب تصفیه شده به ترتیب برابر با ۱۰۰۰ و ۱۴۷۰ ml) تعداد میلی گرم‌های COD حذف شده را برابر با تقریباً ۴۱۱ به دست می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود تعداد میلی گرم‌های COD حذف شده در فرآیند Ae-Bio بیشتر است که کارایی بالاتر این روش را تأیید می‌کند.

با توجه به این که فلزات سنگین برای میکروارگانیسم‌ها سمی بوده و نقش بازدارندگی بر عملکرد آن‌ها ایفا می‌کنند به نظر می‌رسد در صورت حذف فلزات سنگین، راندمان حذف COD افزایش خواهد یافت. اما از طرف دیگر با توجه به حضور H₂O₂ در فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ در کنار فلزات سنگین، امکان پیشرفت فرآیندهایی مشابه فنتون^{۲۲} نیز وجود (Choi و Bokare، ۲۰۱۴؛ Kim و همکاران، ۲۰۱۸) که به افزایش راندمان حذف COD کمک خواهد کرد. با توجه به تأثیر دوگانه حضور فلزات سنگین در فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂، تعیین نقش مثبت یا منفی آن‌ها بر روی عملکرد سیستم نیازمند بررسی بیشتر است.

۳-۳- نتایج تست گرم^{۲۳}

کیفیت رنگ‌پذیری باکتری به ساختمان دیواره سلولی آن بستگی دارد. باکتری‌های گرم مثبت پس از رنگ‌آمیزی به رنگ ارغوانی و باکتری‌های گرم منفی به رنگ صورتی مشاهده می‌شوند. گرچه هر دو گروه دارای دیواره سلولی می‌باشند ولی فرق بین این دو گروه مربوط به خواصی است که در ساختمان دیواره سلولی آن‌ها وجود دارد. در باکتری‌های گرم مثبت ۹۰٪ از دیواره سلولی از جنس پپتیدوگلیکان^{۲۴} است ولی در باکتری‌های گرم منفی این ماده ۱۰٪ درصد از دیواره سلولی را تشکیل می‌دهد (Hussey و Smith، ۲۰۰۵).

تست گرم بر روی میکروارگانیسم‌های اولیه موجود در لجن فعال، میکروارگانیسم‌های سازگار شده در فرآیند Ae-Bio، و نیز میکروارگانیسم‌های سازگار شده در فرآیند Ae-Bio/UV-H₂O₂ انجام شد و نتایج زیر به دست آمد. براساس شکل (۶)، باکتری‌های رنگ‌آمیزی شده موجود در لجن اولیه عمدتاً باسیل‌های گرم مثبت بودند. پس از انجام فرآیندهای سازگاری (شکل‌های (۷) و (۸)) نیز اکثریت با باکتری‌های گرم مثبت بود.

24. Peptidoglycan
25. Poly aluminum chloride

22. Fenton
23. Gram

- solution by bacteria isolated from contaminated soil", *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 2017, 5, 10-15.
- Hajjami K, M. Ennaji M, Fouad S, Oubrim N, Khallayoune K, Cohen N, "Assessment of Helminths Health Risk Associated with reuse of Raw and Treated Wastewater of the Settati City (Morocco)", *Resources and Environment*, 2012, 2, 193-201.
- Hamoda MF, Al-Ghusain I, Al-Mutairi NZ, "Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse", *Desalination*, 2004, 164, 203-211.
- Irani R, Khoshfetrat AB, Forouzesh M, "Real municipal wastewater treatment using simultaneous pre and post-ozonation combined biological attached growth reactor: Energy consumption assessment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9, 104595.
- Jaén-Gil A, Buttiglieri G, Benito A, Mir-Tutusaus JA, Gonzalez-Olmos R, Caminal G, Barceló D, Sarrà M, Rodriguez-Mozaz S, "Combining biological processes with UV/H₂O₂ for metoprolol and metoprolol acid removal in hospital wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404, 126482.
- Kee TC, Bay HH, Lim CK, Muda K, Ibrahim Z, "Development of bio-granules using selected mixed culture of decolorizing bacteria for the treatment of textile wastewater", *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54, 132-139.
- Kim K, Lee K, So S, Cho S, Lee M, You K, Moon J, Song T, "Fenton-like reaction between copper ions and hydrogen peroxide for high removal rate of tungsten in chemical mechanical planarization", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2018, 7, P91-P95.
- Manavi N, Kazemi AS, Bonakdarpour B, "The development of aerobic granules from conventional activated sludge under anaerobic-aerobic cycles and their adaptation for treatment of dyeing wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312, 375-384.
- Martínez F, Molina R, Rodríguez I, Pariente MI, Segura Y, Melero JA, "Techno-economical assessment of coupling Fenton/biological processes for the treatment of a pharmaceutical wastewater", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6, 485-494.
- Muruganandham M, "Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process", *Dyes and Pigments*, 2004, 62, 269-275.
- Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA, "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review", *Science of The Total Environment*, 2011, 409, 4141-4166.
- Sheikhmohammadi A, Yazdanbakhsh A, Moussavi G, Eslami A, Rafiee M, Sardar M, Almasian M, "Degradation and COD removal of trichlorophenol from wastewater using sulfite anion radicals in a photochemical process combined with a biological reactor: Mechanisms, degradation pathway, optimization and energy consumption", *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 123, 1-11.
- آمید^{۲۶} و همچنین گندزدایی با تابش فرابنفش به طور قابل توجهی جمعیت باکتریایی فاضلاب را تغییر می دهد. براساس یافته های آن ها با وجود عدم کاهش جرم توده باکتریایی، باکتری های گرم منفی در تمام مراحل تصفیه فاضلاب توسط باکتری های گرم مثبت جایگزین شدند.
- #### ۴- نتیجه گیری
- براساس نتایج این مطالعه، حذف فاضلاب های سمی توسط روش های زیستی به شرط انجام مراحل لازم برای سازگار کردن باکتری ها امکان پذیر است. این مطالعه نشان داد که در شرایط مناسب، کارایی فرآیند زیستی می تواند بیش از فرآیند ترکیبی باشد. نتایج آزمایش گرم، حضور بیشتر باکتری های گرم مثبت در نمونه های لجن قبل و بعد از فرآیندهای سازگاری را در مقایسه با باکتری های گرم منفی تأیید کرد.
- #### ۵- مراجع
- Almasi H, Asgari Gh, Leili M, Sharifi Z, Seid-Mohammadi A, "The Study of Phenol Removal from Aqueous Solutions Using Oxidizing Agents of Peroxide Hydrogen, Persulfate and Periodate Activated by Ultrasound", *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 2017, 15, 835-848.
- Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, Radovnikovic A, "Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation", *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 103, 233-246.
- Benitez FJ, Acero JL, Gonzalez T, Garcia J, "Ozonation and Biodegradation Processes in Batch Reactors Treating Black Table Olives Washing Wastewaters", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40, 3144-3151.
- Bokare AD, Choi W, "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes", *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275, 121-135.
- Cao W, Mehrvar M, "Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes", *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89, 1136-1143.
- Chelme-Ayala P, El-Din MG, Smith DW, "Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process", *Water Research*, 2010, 44, 2221-2228.
- Elleuch L, Messaoud M, Djebali K, Attafi M, Cherni Y, Kasmi M, Elaoud A, Trabelsi I, Chatti A, "A new insight into highly contaminated landfill leachate treatment using Kefir grains pre-treatment combined with Ag-doped TiO₂ photocatalytic process", *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382, 121119.
- Eslami H, Sedighi Khavidak S, Salehi F, Khosravi R, Fallahzadeh RA, Peirovi R, Sadeghi S, "Biodegradation of methylene blue from aqueous

263-271.

Smith AC, Hussey MA, Gram Stain Protocols, 2005.

Tebbutt THY, Principles of Water Quality Control. Elsevier, 1997.

Wang M, Shen W, Yan L, Wang X-H, Xu H, "Stepwise impact of urban wastewater treatment on the bacterial community structure, antibiotic contents, and prevalence of antimicrobial resistance", Environmental Pollution, 2017, 231, 1578-1585.

Xu S, Zhang Y, Sims A, Bernards M, Hu Z, "Fate and toxicity of melamine in activated sludge treatment systems after a long-term sludge adaptation", Water Research, 2013, 47, 2307-2314.

Zhang L, Wei F, Zhao Q, Lv S, Yao Y, "Real herbicide wastewater treatment by combined means of electrocatalysis application and biological treatment", Chemistry and Ecology, 2020, 36, 382-395.

EXTENDED ABSTRACT

Treatment of Model Wastewater Containing Aromatic Organic Compounds, Dyestuffs, and Heavy Metals by Aerobic Biological Process

Amirreza Rezaei^a, Soheil Aber^{a,*}, Katayoun Nofouzi^b

^a Applied Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

^b Pathobiology Department, Faculty of Veterinary Medicine, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Received: 28 November 2019; Accepted: 28 April 2021

Keywords:

Methylene blue, Activated sludge, Combined treatment, Wastewater treatment, Acid red 14.

1. Introduction

The present work studies the capability of an aerobic biological (Ae-Bio) and a combined aerobic biological-advanced oxidation (Ae-Bio/UV-H₂O₂) process in the treatment of a toxic model wastewater composed of organic aromatic compounds, dyestuffs, and heavy metals. The coexistence of organics with heavy metals causes a high level of toxicity that raises the need for the successful adaptation of microorganisms to the wastewater before biological treatment processes. In each of the Ae-Bio and Ae-Bio/UV-H₂O₂ processes, the sludge was first adapted to the wastewater and then, the adapted sludge was used for the removal of COD and methylene blue in the wastewater.

2. Methodology

A toxic synthetic wastewater including organic compounds (phenol, indole, thiourea, thioacetamide, acetanilide, ethylene glycol, methylene blue, and acid red 14) and heavy metals (lead oxide, copper nitrate, cadmium chloride, chromium nitrate, and zinc sulfate) was used in this study. The activated sludge was prepared from Pegah Dairy Industries of Tabriz, Iran, and then it was cultivated in the laboratory.

2. 1. Ae-Bio process

The sludge was adapted to the wastewater, first. For this purpose, the increasing concentrations of the wastewater were contacted with the sludge for 57 days. Nutrients (sucrose and urea) and phosphate buffer (KH₂PO₄/K₂HPO₄) were added to the adaptation mixture. The volume ratio of sludge to the wastewater was 1:2. pH, temperature, and solution volume were, 7, 29°C, and 1.5L, respectively, and the mixture was aerated at a rate of 60L/min (2 hr of aeration and 0.5 hr of rest intervals) in the dark. The adaptation was performed in 13 steps. At the end of each step, the supernatant was removed and replaced with a fresh mixture of wastewater, buffer, and nutrients. During the first step, the sludge was in contact with a solution without the wastewater. From the second step onwards, the toxic wastewater was added to the mixture.

The adapted sludge was then used to treat the model wastewater at the same conditions mentioned for the adaptation process however, the total treatment time was 96 hr.

* Corresponding Author

E-mail addresses: rezaei.amirreza@yahoo.com (Amirreza Rezaei), s_aber@tabrizu.ac.ir (Soheil Aber), nofouzi@tabrizu.ac.ir (Katayoun Nofouzi).

2. 2. Ae-Bio/UV-H₂O₂ process

The synthetic wastewater pre-treated by the UV-H₂O₂ process, first. In pretreatment, pH, temperature, and wastewater volume were, 3, 29°C, and 1 L, respectively, and a certain amount of H₂O₂ was added to the mixture and then, it was exposed to UV light. The pre-treated wastewater was then used to adapt the sludge in a 65-day process including 15 steps. The adaptation process was the same as the Ae-Bio process. With increasing the number of adaptation steps, the concentration of wastewater was increased and as a result, the H₂O₂ concentration and UV irradiation time of each step were changed depending on the wastewater concentration.

The adapted sludge was then used to treat the model wastewater. First, the pretreatment step was performed on the wastewater at pH, temperature, solution volume, H₂O₂ concentration, and UV irradiation time of 3, 29°C, 1L, 462mg/l, and 80min., respectively. The pretreated wastewater went through an aerobic biological step at conditions the same as the Ae-Bio process.

3. Results and discussion

The adaptation process increases the capability of microorganisms to handle environmental and chemical shocks (Xu et al., 2013). According to Fig. 1, the removal rate of COD and methylene blue in the wastewater after 96 hours was 75% and 82% in the Ae-Bio process, respectively.

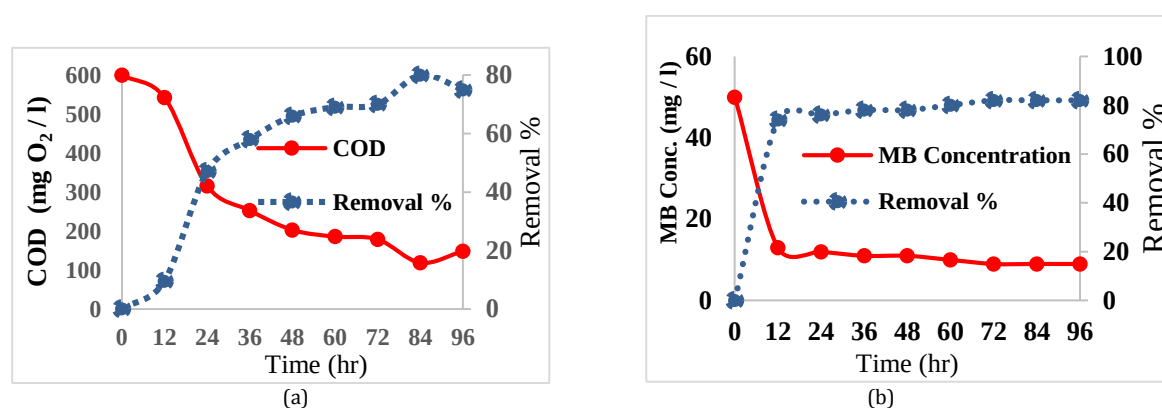


Fig. 1. Changes in: a) COD, b) MB concentration against time in Ae-Bio process (pH=7, T=29°C, aeration rate=60L/min., total volume=1 L wastewater+0.5 L sludge)

According to Fig. 2, the removal rate of COD and methylene blue in the wastewater after 96 were 71% and 89%, respectively in Ae-Bio/UV-H₂O₂ process. The initial COD value of 720mg O₂/l was increased to 852mg O₂/l after the UV-H₂O₂ step due to the degradation of the organics to more degradable compounds (Muruganandham, 2004).

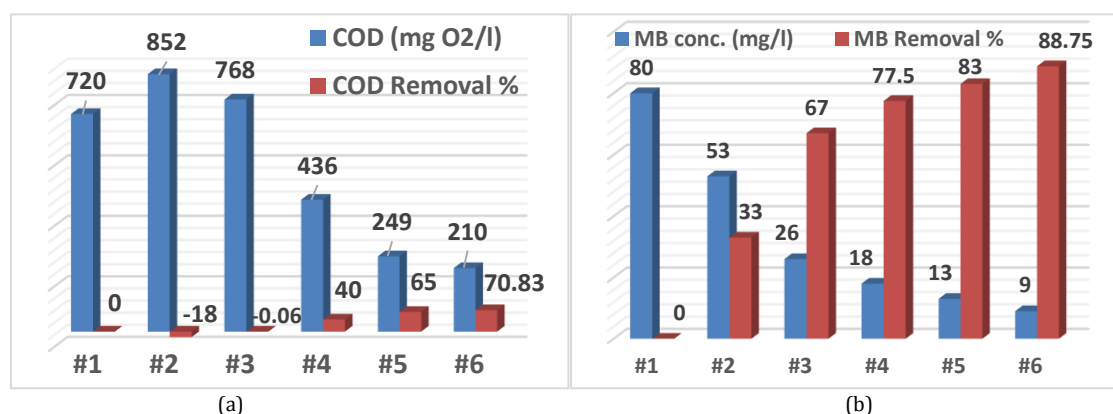


Fig. 2. Changes in: a) COD, b) MB concentration against time in Ae-Bio/UV-H₂O₂ process (UV-H₂O₂ step: UV irradiation time=80 min., pH=3, T=29 °C, [H₂O₂]=462 mg/l, volume=1 L; Ae-bio step: pH=7, T=29 °C, aeration rate=60 L/min., total volume=1 L wastewater+0.5 L sludge). #1: Sludge solution, #2: After UV-H₂O₂ step, #3, #4, #5, #6: After UV-H₂O₂ step for 24 h, 48 h, 72 h, and 96 h, respectively.

Gram test results were revealed that in the initial sludge and the sludges after adaptation processes, the gram-positive bacteria constituted the majority.

The presence of heavy metal ions in the wastewater can show two contradictory effects. They are toxic for the bacteria and should decrease the biodegradation efficiency however, they may trigger the Fenton-like reactions in the wastewater (Bokare and Choi, 2014; Kim et al., 2018), too which will lead to a better advanced oxidation performance.

4. Conclusions

This study proved that the aerobic biological treatment and its combination with advanced oxidation processes are capable of the treatment of toxic wastewaters; and in proper conditions, the sole biological process may produce better outcomes than combined methods.

5. References

- Bokare AD, Choi W, "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes", *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275, 121-135.
- Kim K, Lee K, So S, Cho S, Lee M, You K, Moon J, Song T, "Fenton-like reaction between copper ions and hydrogen peroxide for high removal rate of tungsten in chemical mechanical planarization", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2018, 7, 91-95.
- Muruganandham M, "Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process", *Dyes and Pigments*, 2004, 62, 269-275.
- Xu S, Zhang Y, Sims A, Bernards M, Hu Z, "Fate and toxicity of melamine in activated sludge treatment systems after a long-term sludge adaptation", *Water Research*, 2013, 47, 2307-2314.