

حذف بیولوژیکی Cr(VI) از فاضلاب های صنعتی به روش هوازی و بی هوازی

دکتر علیرضا مصداقی نیا^۱، دکتر کامران تقوی^۲

واژه های کلیدی: جذب Cr(VI)، لجن فعال بارشد چسبیده، احیاء Cr(VI)، صافی بی هوازی

چکیده

این تحقیق با استفاده از راکتورهای هوازی لجن فعال بارشد چسبیده و صافی بی هوازی با جریان پیوسته طی سالهای ۷۴-۱۳۷۳ در مقیاس آزمایشگاهی به منظور بررسی نحوه حذف Cr(VI) از فاضلابهای صنعتی انجام گردید. در روش هوازی، جذب Cr(VI) بر روی MLSS از ایزوترم Freundlich تبعیت نموده و مقدار جذب در محدوده ۹۹-۸۹ درصد بدست آمد. در روش بی هوازی، Cr(VI) در محدوده ۹۹-۸۱ درصد احیاء گردید.

سراغاز

تحقیقات نشان داده است که مهمترین راه ورود Cr(VI) به محیط زیست از طریق فاضلاب های صنعتی می باشد. Cr در طبیعت بصورت ۲، ۳ و ۶ ظرفیتی وجود دارد و حالت ۶ ظرفیتی آن بدلیل انحلال زیاد در آب و تولید آنیونهای اکسیژن دار کرومات CrO_4^{2-} و دی کرومات $Cr_2O_7^{2-}$ برای محیط زیست و سلامتی انسان زیان بخش تشخیص داده شده است. موارد استفاده کروم در صنایع شامل آبکاری با کروم، استفاده بعنوان رنگدانه در صنایع رنگسازی، بکارگیری در صنایع نساجی، چرم سازی، سرامیک، شیشه و عکاسی است (۱۵ و ۱۳). در بدن انسان Cr از طریق دستگاه گوارش و مجاری تنفسی جذب می گردد. کروم طبیعی Cr(III) برای متابولیسم گلوکز و چربی و نیز مصرف آمینواسیدها در بدن ضروری بوده، همچنین برای پیشگیری از دیابت خفیف و آرترواسکلروزیس حائز اهمیت است. این نوع کروم غیر سمی بوده و هیچگونه اثرات موضعی یا سیستماتیک در بدن انسان ایجاد نمی کند. بنابراین اثرات زیان بخش کروم منتقله از آب، مربوط به Cr(VI) می باشد و تشخیص داده شده است که غلظت 10mg آن در هر Kg وزن انسان موجب نکروز کبد، تورم کلیه و حتی منجر به مرگ نیز می گردد. غلظت های زیاد Cr(VI) می تواند موجب بروز سرطان های دستگاه گوارش، سرطان ریه، سرطان پروستات و سینوس فکی گردد (۲۱).

۱- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران، صندوق پستی ۶۴۴۶-۱۴۱۵۵، تهران.

۲- گروه بهداشت محیط، آموزشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گیلان، صندوق پستی ۲۱۳۳۵.

یک شاهد با همان مشخصات در نظر گرفته شد. در راکتورهای شاهد مواد آلی و مغذی جهت رشد میکروارگانیسم ها وارد گردید و در راکتورهای اصلی علاوه بر مواد فوق، محلول دی کرومات به عنوان منبع Cr(VI) باغلظت های مشخص وارد گردید. مشخصات راکتورها و نمونه برداری از آنها در فازهای مختلف در شترنگه ۱ و ۲ آورده شده است. مطابق شترنگه ۲ در مرحله اول راکتورهای هوازی و بی هوازی هر یک با جریان حجمی $1/44 \text{ L/d}$ و زمان ماند ۳۵ ساعت مورد آزمایش قرار گرفتند. در مرحله دوم جریان حجمی به $4/32 \text{ L/d}$ افزایش داده شد. (از مرحله دوم تا چهارم راکتورها به صورت ۲ مرحله ای و سری شده با هم بهره برداری شدند). در این حالت راکتورهای هوازی در مرحله اول ۱۸ ساعت و در مرحله دوم ۵۲ ساعت، همچنین راکتورهای بی هوازی در مرحله اول ۱۲ ساعت و در مرحله دوم ۴۰ ساعت زمان ماند داشتند. در نگاره ۱ جریان ورودی و خروجی راکتورها نشان داده شده است. محلول های مورد نیاز به وسیله دو دستگاه دو زینک پمپ (مدل جسکو با جریان قابل تنظیم) به راکتورها تلمبه شده و هوادهی نیز به کمک یک کمپرسور هوا با حجم مخزن 60 L ، انجام گرفت. جهت تبادل هرچه بهتر هوا، در کف راکتورهای هوازی یک دیفیوژر هوا نصب شد. فاضلاب ورودی به کمک یک همزن با دور کند و قابل تنظیم حداکثر 60 RPM مخلوط می گردید و تنظیم دمای آن به کمک دماسنج، بخاری آکواریوم و تابلو برق انجام شد. در این تابلو برق یک دیمر با افزایش و یا کاهش مقاومت الکتریکی حرارت بخاری را به دلخواه تنظیم می نمود.

ب - محلول های مورد نیاز: مواد آلی مورد استفاده در این تحقیق شامل گلوکز، گلیسرول و شیرخشک بود. مواد مغذی با استفاده از کودهای اوره و فسفات با خلوص ۴۶٪ تأمین گردید. از شیرخشک به عنوان منبع تأمین کننده میکرونوترین ها شامل Fe, Cu و... استفاده گردید. در شترنگه ۳ ترکیب فاضلاب ساخته شده برای راکتورها نشان داده شده است. محلول کروم مورد نیاز با استفاده از پودر $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ با درجه خلوص ۳۵٪ تهیه گردید.

قلیائیت مورد نیاز راکتورهای بی هوازی به کمک محلول های کربنات دو سود و جوش شیرین تأمین گردید و میکروب های مورد نیاز برای راه اندازی راکتورهای هوازی و بی هوازی با استفاده از لجن فعال فاضلاب تصفیه خانه صاحبقرانیه تهران به راکتورها وارد شد.

ج - روش های آزمایشگاهی: متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق شامل اندازه گیری حجم فاضلاب ورودی، دما، pH، VSS، COD، TSS کل و Cr محلول می باشند که مطابق روش های توصیه شده در کتاب استاندارد متد می باشند کروم محلول و یا Cr^{6+} در این تحقیق به روش رنگ سنجی با توجه به واکنشی که با معرف دی فنیل کاربازید در محیط اسیدی نشان می دهد، اندازه گیری شد (۱۷) جهت راه اندازی راکتورها، فاضلاب مصنوعی تهیه شده بدون کروم با نسبت ۱٪ از فاضلاب مخلوط شده شهری که در مخزن ورودی به راکتورها وارد می گردید به کمک یک

مطابق تحقیقات انجام شده، تولید کروماتها بیشترین مخاطرات را برای سلامتی انسان ایجاد می کند. روشهای متداول برای حذف Cr(VI) از پسابهای صنعتی شامل انواع فرآیندهای فیزیکی شیمیایی از قبیل جذب سطحی به کمک کربن فعال، احیاء کروم، روش تبادل یون، احیاء الکتروشیمیایی و بازیافت به کمک نخییر ذکر گردیده است (۲۱ و ۱۵).

در حال حاضر جدیدترین تکنولوژی حذف Cr(VI) روش حذف بیولوژیکی آن می باشد که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردیده است (۱۳).

در روش هوازی، فرآیندهای بیولوژیکی بدون افت قابل توجه در اندامان تصفیه می توانند تا 10 mg/l Cr(VI) رابه تنهایی یا همراه با Cu، Ni یا Zn تحمل نمایند (۵). در تحقیقی دیگر باکتری ایزوله شده شماره ۲۲۷ توانست 5 mg/l Cr(VI) را جذب نماید (۴). بررسی دیگر نشان داد که وقتی $\text{MLVSS} = 2000 \text{ mg/l}$ باشد حداکثر جذب Cr(VI) بر روی توده فعال بیولوژیکی 45 mg/l است (۱۱) در تحقیقی دیگر با استفاده از نوعی قارچ بعنوان جاذب بیولوژیکی توانستند 100 mg/l Cr(VI) را پس از ۵ ساعت بطور کامل روی این نوع قارچ جذب الکتروستاتیکی نمایند (۱۹).

همچنین جذب Cr(VI) در روش هوازی بوسیله محققین دیگری نیز مورد مطالعه قرار گرفته است (۱۰، ۱۹، ۱۰).

در روش بی هوازی حذف Cr^{6+} به وسیله باکتریهای احیاء کننده سولفید بررسی شد و نشان داده شد که H_2S بدست آمده از این باکتریها Cr^{6+} را به Cr^{3+} احیاء می کند (۱۶). Ohtake به کمک باکتری آنتروباکتر کلاله استرین HOI در دانسته $3 \times 10^4 \text{ سلول/ml}$ توانست 520 mg/l Cr^{6+} را پس از ۱۲ ساعت بطور کامل احیاء نماید (۲۰ و ۱۴).

به طور کلی احیاء کروم ۶ ظرفیتی به روش بی هوازی در تحقیقات دیگری نیز مورد بررسی قرار گرفته است (۳، ۲، ۸، ۱۲، ۷، ۶).

نمونه گیری و روش بررسی

الف - نحوه بهره برداری از پایلوت: پایلوت آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق شامل راکتورهای لجن فعال بارشده چسبیده و محیط PVC^۱ و راکتور صافی بی هوازی با محیط رشد سرامیک می باشد. در راکتورهای هوازی از قطعات لوله PVC در اقطار $2/5$ و $4/5$ سانتی متر با ارتفاع ۵ سانتی متر استفاده شد و در راکتورهای بی هوازی قطعات سرامیکی زین اسبی^۲ با اندازه $1/65$ سانتی متر مورد استفاده قرار گرفت. این راکتورها طی ۴ مرحله مختلف در سال های ۷۴ - ۱۳۷۳ مجموعاً به مدت ۱۲ ماه با جریان پیوسته بهره برداری گردیدند و برای هر راکتور

1- Polyvinyl Chloride

2- Saddle

همزن به خوبی مخلوط می گردید و سپس به راکتورها پمپاژ شد. در شروع کار برای مدت ۳ ماه از ابتدای خرداد تا اواخر مرداد ماه ۱۳۷۳ راکتورها به صورت ناپوسته بهره برداری شدند تا غلظت میکروبی آنها به میزان قابل توجهی برسد. سپس راکتورها به صورت پیوسته بهره برداری شدند و محلول Cr(VI) به تدریج وارد راکتورهای اصلی گردید. پس از خو گرفتن نسبی میکروب های موجود در راکتورها با Cr(VI) در هر فاز غلظت Cr(VI) به صورت مرحله ای افزایش یافت. در هر مرحله معمولاً ۵ - ۳ روز به راکتورها فرصت داده می شد تا نوده بیولوژیکی با افزایش تدریجی غلظت Cr(VI) عادت نماید. افزایش مرحله ای آنفدر ادامه پیدا می کرد تا غلظت آن به مقدار در نظر گرفته شده خود برسد. با این روش تطابق میکروبی در مراحل مختلف تحقیق ۸۷ - ۴۵ روز طول کشید. در راکتورهای هوازی در هر مرحله MLSS در ابتدا، میانه و انتهای آن با خارج نمودن میکروارگانیسم های هر راکتور و شستشوی Packing داخل آن اندازه گیری شد. سپس غلظت Cr(VI) باقی مانده (C) و مقدار Cr(VI) جذب شده (X) و MLSS راکتور (M) اندازه گیری گردید (۱۸) و مطابق نگاره ۲ سینتیک جذب کروم ۶ ظرفیتی بر روی MLSS مورد بررسی قرار گرفت. در شترنگه ۴ و ۵ میانگین حذف COD و Cr(VI) و سرعت واکنش طی مراحل مختلف آورده شده و در شترنگه ۶ نیز تعداد نمونه های آزمایش شده COD و Cr(VI) در فازهای مختلف نشان داده شده است.

یافته ها و گفتگو و بهره گیری پایانی

در این تحقیق اثر Cr(VI) در غلظت های ۸۷/۷ - ۰/۹ mg/L بر روی حذف COD در راکتورهای هوازی و بی هوازی با رشد چسبیده بررسی شد و نتایج زیر بدست آمد:

الف - راکتورهای هوازی

- ۱- در راکتورهای هوازی میانگین جذب کروم بر روی MLSS در حدود ۹۰٪ و بالاتر از آن بدست آمد و باتوجه به این که خط راست در مقیاس تمام لگاریتمی تشکیل می شود، می توان گفت که این جذب مطابق ایزوتوم فروندلیخ می باشد.
- ۲- حذف COD در راکتورهای اصلی طی مراحل مختلف ۱۸ - ۶ درصد کمتر از راکتورهای شاهد بوده و از نظر آماری مطابق T تست زوج شده اختلاف معناداری با شاهد ملاحظه گردید.
- ۳- میانگین سرعت واکنش طی مرحله اول کمتر از شاهد و در مرحله دوم بیشتر از شاهد می باشد و در هر مرحله اختلاف معناداری با شاهد ملاحظه شد.

ب - راکتورهای بی هوازی

- ۱- در راکتورهای بی هوازی Cr(VI) در محدوده ۹۹-۸۱ درصد احیاء گردید.
- ۲- در این راکتورها حذف COD در مقایسه با شاهد ۸-۴ درصد کمتر بدست آمد و از نظر آماری اختلاف معنادار در اینجا نیز مشاهده شد.
- ۳- سرعت واکنش در مرحله اول کمتر از شاهد بدست آمد و اختلاف معنادار ملاحظه شد و در

مرحله دوم تفاوت چندی با شاهد وجود نداشت و از نظر آماری نیز اختلاف معنادار ملاحظه نگردید.

باتوجه به اینکه اعداد بدست آمده n که مربوط به سینتیک جذب در راکتورهای هوازی می باشد در همه حالات کمتر از ۱۵ می باشد (۱/۵-۴/۷) می توان گفت کیفیت جذب سطحی کروم بر روی MLSS مطلوب می باشد.

در راکتورهای هوازی و بی هوازی سرعت واکنش در پساب نهایی (پساب مرحله دوم) تقریباً مساوی و یا بیشتر از شاهد بدست آمده و می توان نتیجه گیری نمود که با افزایش زمان ماند در راکتورها تطابق و یا رشد میکروبی خوبی جهت حذف Cr(VI) صورت گرفته است.

شترنگه ۲ - خلاصه اطلاعات بهره برداری از هر فاز

بارحجم L/d	زمان ماند هیدرولیکی (hr)				مجموع زمان ماند هیدرولیکی (hr)		شرایط کل دوره بهره برداری (روز)
	هوای		بی هوای		هوای	بی هوای	
	مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله اول	مرحله دوم	
۱/۲۲	۳۵	-	۳۵	-	۳۵	۳۵	۸۷
۲/۳۲	۱۸	۵۲	۱۲	۴۰	۷۰	۵۲	۲۵
۸/۶۲	۹	۲۷	۶	۲۰	۲۶	۲۶	۲۵
۱۲/۹۶	۶	۱۷	۲	۱۳	۲۳	۲۳	۵۵

شترنگه ۳ - ترکیب فاضلاب مصنوعی تهیه شده بر مبنای COD=1000mg/L

اجزاء	غلظت mg/L	اجزاء	غلظت mg/L
C ₆ H ₁₂ O ₆	۵۱۰	CaCl ₂ .2H ₂ O	۱۸
C ₃ H ₈ O ₃	۴۰۳/۲	MgCl ₂ .6H ₂ O	۲/۲۵
K ₂ H ₂ PO ₄ *	۲۲	FeCl ₂ .2H ₂ O	۰/۳
(NH ₄) ₂ CO ₃ .H ₂ O*	۱۰۹	CuSO ₄	۱۶
NaCl	۸	ZnSO ₄	۰/۱۵
KCl	۲۷	MnSO ₄	۱/۵

* : مقدار ازت و فسفر باتوجه به درجه خلوص آنها ۲ برابر در نظر گرفته شد.

شترنگه ۱ - مقایسه خصوصیات فیزیکی راکتورها

راکتورهای بی هوای		راکتورهای هوای		خصوصیات
مرحله دوم	مرحله اول	مرحله دوم	مرحله اول	
شیشه ۳۰x۲۰x۲۰	شیشه ۵۰x۱۰x۱۰	شیشه ۲۰x۲۰x۲۰	شیشه ۱۰x۵۰x۵۰	جنس بدنه راکتورها ابعاد (cm)
۲۷	۲۵	۲۷	۲۵	عمق آب (cm)
۲۷	۲۵	۲۵	۲۰	ارتفاع محیط رشد ، عمق موثر (cm)
سرامیک	سرامیک	PVC	PVC	جنس محیط رشد
۴۵۷۵(۱/۶۵)	۱۳۵۰(۱/۶۵)	۱۰۶(۲/۵) ، ۲۵(۲/۵)	۷۶(۲/۵)+	تعداد و اندازه محیط رشد
۳/۷	۱/۸۵	۱/۵	۲/۲+ ۱/۳+	حجم کل محیط رشد (L)
۱۰/۸	۲/۵	۱۰/۸	۲/۵	حجم موثر بدون محیط رشد (L)
۷/۱	۲/۶۵	۹/۲	۲/۱+ ۲/۲+	حجم موثر با محیط رشد (L)**
۲۶۶	۷۵۸	۲۸۶	۲۲۵+ ۲۷۱+	تخلخل محیط رشد

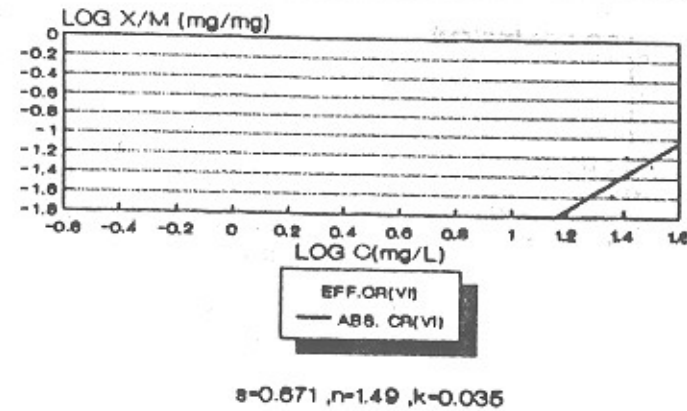
* عدد داخل پرانتز اندازه را برحسب cm و عدد خارج پرانتز تعداد را نشان می دهد.

+ فاز اول x فازهای دوم تا چهارم

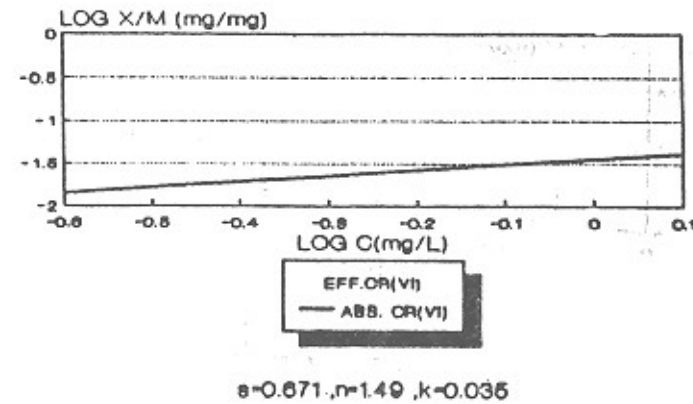
** در فاز اول با توجه به اینکه در داخل Packing از قطعات بونولیت استفاده گردید این حجم ۲/۱ لیتر و در فازهای ۲ تا ۴ با برداشتن این قطعات حجم موثر به ۴/۱ لیتر افزایش یافت.

کتابنامه

- 1- Aksu , Z. et al (1991): Investigation of biosorption of CU(II) , Ni(II) , Cr(VI) ions to activated Sludge bacteria , *Env. Tec.* , 12(10) , 915-922.
- 2- Baldi , F. (1990): Cr(VI) Resistant yeast Isolated from a sewage treatment plant receiving tannery wastes , *App. & Env. Mic.* , AEMIDF , 56/4 , 913-918.
- 3- Baldi , F.P.H. (1992): Modulation of Cr(VI) Toxicity by organic & Inorganic sulfur species in yeasts from Industrial Wastes , *Biometals* , 5/3 , 179-185.
- 4- Coleman , R.N. & Paran , J. H.(1983): Accumulation of Hexavalent Chromium by selected bacteria , *Env. Tec. Lett.* , 4/4 (149-156).
- 5- Gokcay CF. & Yetisu, U. (1991): Effect of Cr(VI) on Activated Sludge , *Water Research* , Vol. 25 , No. 1 , PP. 65-73.
- 6- Gvozdyak , P., et al (1986): Reduction of Cr(VI) by collection bacterial strains , *Mik zhu* , 55/6 , 962-965.
- 7- Ishibashi , Y. et al (1990): Hexavalent chromium reduction in *Pseudomonas putida* , *WPRC* , 319-323.
- 8- Komori , K. , et al (1990): Biological removal of toxic chromium using an *Enterobacter coloaecae* strain that reduces chrome under anaerobic conditions , *Biotech. & Bioeng.* , 25/9 , 951-952.
- 9- Kong , S. (1992): Chromium distribution in subcellular componenets between fresh & Straved subsurface Bacterial Consortium , *Biotec. Lett.* , 14(6), 521-524.
- 10-Kong , S. (1993): Competting Ion Effect on Chromium Adsorption with Fresh & Straved subsurface Bacterial Consortium , *Biotec. Lett.* 15(1) , 87-92.
- 11-Muttamara , S. et al (1983): Effect of chromium on activated sludge process performance , 15th Mid-Atlantic Industrial waste Conference , Bucknell university , 144-154.
- 12-Ohtake , H. (1990): Chromate resistance in a chromate reducing strain of *Enterobacter Cloace* , *FEMS Mic. Lett.* , 55(1-2) , 85-88.
- 13-Ohtake , H. & Handoyo (1992): New biological Method for Detoxification & Removal of Hexavalent Chromium , *JWST* , VOL 25 , No. 11 , PP. 395-402.
- 14-Ohtake , H. & Toda , K. (1990): Microbial detoxification of Hexavalent Chromium under anaerobic conditions , *WPRC* , Kyoto , 323 - 326.
- 15-Patterson , J.W. (1985): *Industrial Waste Water Treatment Technology* , PP. 53-87.



ج - فاز سوم



د - فاز چهارم

نگاره ۲ - ایزوترم جذب فروندلیخ در راکتورهای موازی فاز سوم و چهارم

- 6-Smillie , R.H. et al (1981): Reduction of Chromium (VI) by Bacterially produced Hydrogen Sulphide in Marine Environment , Wat. Res. , 15(12) , 1351-1354.
- 7-Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater (1989): AWWA , 17th ed., PP.3.1 - 3.10 , 3.90 , 5.1 - 5.2 , 5.10 - 5.15.
- 8-Tchobanoglous , G. (1979): Wastewater Engineering : Disposal & Reuse , PP. 276 - 284.
- 9-Venkobachar, C. (1990): Metal removal by waste biomass to Upgrade wastewater treatment plant , WST , Vol. 22 , No. 7-8 , PP. 319-320.
- 10-Wang , P.C. et al (1989): Isolation & Characterization of an Enterobacter coloaecae that Reduces Hexavalent Chromium under anaerobic conditions , App. Env. Mic. , 55/7 , 1665-1669.
- 11-W.H.O (1984): Guidelines for drinking water quality , Chromium , PP. 91-96.