

## عملکرد بیوراکتور تلفیقی ستون حباب مایع- بیوفیلتر در حذف دی‌کلرومتان از جریان‌های گازی آلوده

مهرنوش ابطیحی<sup>۱</sup>، کاظم ندافی<sup>۲</sup>، علیرضا مصداقی نیا<sup>۳\*</sup>، کامیار یغمائیان<sup>۴</sup>، رامین نبی زاده<sup>۵</sup>، نعمت‌الله جعفرزاده<sup>۶</sup>،  
نوشین راستکاری<sup>۷</sup>، رضا سعیدی<sup>۸</sup>، شاهرخ نظم‌آرا<sup>۹</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۷/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۴/۲۴

### چکیده

**زمینه و هدف:** دی‌کلرومتان یکی از آلاینده‌های خطرناک محیط‌زیست بویژه هوای آزاد بوده و در تماس‌های حاد و مزمن، سلامت انسان را تهدید می‌کند. در این مطالعه کارایی بیوراکتور تلفیقی ستون حباب مایع- بیوفیلتر (HBCB) در حذف دی‌کلرومتان از جریان‌های گازی آلوده در مقیاس پیلوت و شرایط پایدار بررسی شد.

**روش بررسی:** آزمایشات در چهار مرحله با غلظت تقریباً ثابت دی‌کلرومتان (حدود ۲۴۰ ppm) و زمان ماند بستر خالی متغیر به میزان ۵۰ S، ۱۰۰ S، ۱۵۰ S و ۲۰۰ S به انجام رسید و علاوه بر تعیین راندمان و نرخ حذف دی‌کلرومتان، خصوصیات مایع مخلوط بیوراکتور ستون حباب مایع مطالعه شد و سینتیک بیوفیلتراسیون تجزیه و تحلیل گردید.

**یافته‌ها:** میانگین راندمان بیوراکتور تلفیقی در حذف دی‌کلرومتان در زمان ماند بستر خالی به میزان ۲۰۰ S و ۱۵۰ S به ترتیب ۷۹ و ۷۱ درصد بود، اما با کاهش بیشتر زمان ماند بستر خالی راندمان حذف دی‌کلرومتان به میزان قابل توجهی تنزل یافت، بطوری‌که در زمان ماند بستر خالی به میزان ۵۰ S، راندمان حذف دی‌کلرومتان به حدود ۳۲ درصد رسید. کاهش زمان ماند بستر خالی از ۲۰۰ S به ۵۰ S با افزایش نرخ بارگذاری منجر به افزایش نرخ حذف دی‌کلرومتان از  $12/1 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  به  $19/6 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  شد. نتایج تجزیه و تحلیل سینتیک نشان داد که داده‌های سینتیک بیوفیلتراسیون بیشترین تطابق را با معادله سرعت درجه یک داشت ( $R^2 > 0/99$  و  $\epsilon < 2/2\%$ ) و ثابت سرعت حذف دی‌کلرومتان به میزان  $1/114 \text{ S}^{-1}$  بدست آمد. بررسی خصوصیات مایع مخلوط نشان داد که تنظیم pH و هدایت الکتریکی با تناوب روزانه کافی بوده و محدودیتی در عملکرد بیوراکتور ایجاد نمی‌کند.

**نتیجه‌گیری:** این مطالعه نشان داد که بیوراکتور HBCB کارایی و سرعت نسبتاً بالایی در حذف دی‌کلرومتان از جریان‌های گازی آلوده داشته و نسبت به شرایط متغیر بهره‌برداری انعطاف‌پذیر است.

**واژگان کلیدی:** دی‌کلرومتان، جریان‌های گازی آلوده، بیوراکتور تلفیقی، زمان ماند بستر خالی، سینتیک

۱- دکترای مهندسی بهداشت محیط، فارغ‌التحصیل دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

۳- نویسنده مسئول: دکترای مهندسی بهداشت محیط، استاد دانشکده بهداشت و پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

mesdaghinia@sina.tums.ac.ir

۴- دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت و پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۵- دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۶- دکترای شیمی دارویی، دانشیار مرکز تحقیقات آلودگی هوا، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۷- دکترای مهندسی بهداشت محیط، استادیار دانشکده سلامت، ایمنی و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

۸- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

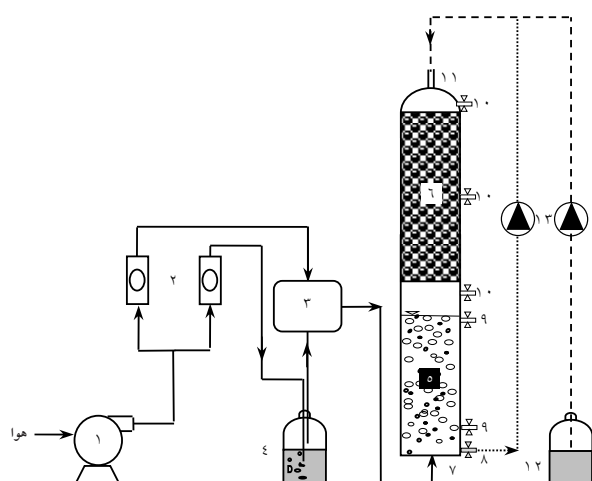
## مقدمه

ترکیبات آلی فرار (Volatile Organic Compounds: VOCs) شامل طیف گسترده‌ای از هیدروکربن‌ها، هیدروکربن‌های هالوژنه و ترکیبات کربنه دیگر است که در اتمسفر در فاز بخار حضور دارند. تخلیه بی‌رویه VOCs از صنایع مختلف به اتمسفر سلامت انسان و محیط زیست را به خطر می‌اندازد. قوانین محیط‌زیست با پشتیبانی دولت‌ها، صنایع آلاینده را مجبور به استفاده از فرایندهای تصفیه هوای آلوده مؤثر نموده است و با توسعه‌های نوین در صنعت، نیاز به سیستم‌های کنترل VOCs فزونی یافته است (۳-۱).

یکی از ترکیبات VOCs، دی‌کلرومتان یا متیلن کلراید (Dichloromethane: DCM) است که نقش مهمی بعنوان حلال و واکنشگر در صنایع مختلف از جمله رنگ‌سازی و داروسازی و نیز بعنوان ترکیب واسط در سنتز مواد صنعتی ایفا می‌کند، بطوریکه از این ماده بعنوان یکی از پر مصرف‌ترین هیدروکربن‌های کلرینه نام برده می‌شود (۶-۱). Abtahi و همکاران (۷)، میانگین فاکتور انتشار دی‌کلرومتان از واحد رنگ‌آمیزی بر پایه حلال کارخانه خودروسازی سایپا را ۱۹/۵ g به ازای هر اتومبیل گزارش دادند (۹). در سال ۲۰۰۴ تولید جهانی دی‌کلرومتان حدود ۶۰۰۰۰۰ ton در سال تخمین زده شده است. بدلیل سمیت بالا و خصوصیت سرطان‌زایی (قرار گرفتن در گروه 2B)، سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا، دی‌کلرومتان را در لیست ۱۷ ماده شیمیایی بسیار مضر با اولویت کاهش میزان انتشار قرار داده است (۶،۸). مهمترین اثر بهداشتی دی‌کلرومتان اختلال بر عملکرد سیستم عصبی مرکزی است. آسیب‌رسانی به کبد و کلیه و آریتمی قلب از جمله دیگر اثرات بهداشتی این ماده است (۱،۲،۹). بر اساس این اثرات بهداشتی، سازمان جهانی بهداشت (WHO) برای میانگین ۲۴ ساعته غلظت دی‌کلرومتان در هوای آزاد، مقدار رهنمودی  $3 \text{ mg/m}^3$  را تعیین نموده است، بر اساس این رهنمود میانگین غلظت هفتگی نیز نباید از  $0/45 \text{ mg/m}^3$  تجاوز کند (۷). انواع مختلفی از بیوراکتورها برای حذف ترکیبات VOCs از

جریان‌های گازی موجود است. بهترین گزینه در این دسته از راکتورها به خصوصیات آلاینده و نیز ویژگی‌های محصول نهایی تجزیه بستگی دارد. بیوفیلترها راکتورهایی هستند که در آنها، جریان هوای آلوده مرطوب از درون بستر متخلخل حاوی میکروارگانیسم‌های تثبیت شده عبور می‌نماید. بیوفیلتر برای حذف گسترده وسیعی از آلاینده‌های آلی و معدنی از جریان هوای خروجی صنایع قابل استفاده است (۱۰، ۱۱). تجزیه بیولوژیکی ترکیبات کلرینه از جمله دی‌کلرومتان در بیوفیلتر منجر به تشکیل و رهاسازی محصولات اسیدی می‌شود. برای حذف آلاینده‌های اسیدی تولیدی معمولاً از بیوراکتورهای فاز مایع مانند صافی‌های بیولوژیکی چکنده و بیوشوینده‌ها استفاده می‌شود که مشکل عمده این روش‌ها تولید مقدار زیادی فاضلاب است (۱۰، ۱۲). از این میان می‌توان به مطالعات Diks و همکاران (۱۳) اشاره نمود که از صافی چکنده بیولوژیکی با سوبه خالص هایفومیکروبیوم GJ21 برای حذف دی‌کلرومتان از جریان گازی استفاده کردند. Bailón و همکاران (۱۴) نیز عملکرد دو سیستم صافی چکنده بیولوژیکی و بیوراکتور اختلاط کامل در حذف دی‌کلرومتان از جریان گازی با استفاده از دو حلال را بررسی کردند؛ نتایج این مطالعه نشان داد که حضور روغن سیلکون در محیط مایع، نرخ حذف دی‌کلرومتان در هر دو سیستم را افزایش می‌دهد. بیوراکتور ستون حباب مایع یک سیستم رشد معلق است که بطور گسترده برای حذف آلاینده‌های فرار مانند فنول مورد استفاده قرار گرفته، این سیستم علاوه بر خنثی‌سازی ترکیبات اسیدی، تولید فاضلاب را نسبت به صافی‌های بیولوژیکی چکنده و بیوشوینده‌ها کاهش می‌دهد. مشکل اساسی این بیوراکتور، کارایی نسبتاً پایین و نشت آلاینده از طریق گاز خروجی به محیط‌زیست است (۱۵، ۱۶).

برای حل مشکلات مذکور (خنثی‌سازی محیط اسیدی و دستیابی به راندمان بالا) در حذف بیولوژیکی دی‌کلرومتان، در این مطالعه از تلفیق بیوفیلتر و بیوراکتور ستون حباب مایع، یک سیستم با عنوان بیوراکتور تلفیقی ستون حباب مایع-بیوفیلتر (Hybrid bubble column/biofilter: HBCB) طراحی شد و کارایی آن در حذف دی‌کلرومتان از جریان



شکل ۱: شمایی از تأسیسات پایلوت: (۱) پمپ هوا، (۲) روتامتر، (۳) محفظه اختلاط، (۴) ظرف دی کلرومتان خالص، (۵) بیوراکتور ستون حباب مایع، (۶) بیوفیلتر، (۷) شیر ورود جریان گازی، (۸) شیر تخلیه و بازچرخش مایع مخلوط، (۹) شیر نمونه برداری از مایع مخلوط، (۱۰) شیر نمونه برداری از گاز خروجی از ستون حباب مایع و بیوفیلتر، (۱۱) شیر خروجی جریان گازی و ورود مواد مغذی، (۱۲) مخزن مواد مغذی و (۱۳) پمپ پرستالتیک

جدول ۱: خصوصیات کلی بیوراکتور HBCB

پارامتر	واحد	ستون حباب مایع	بیوفیلتر
قطر داخلی	cm	۵	۵
ارتفاع	cm	۲۵	۳۸
حجم بستر	mL	-	۷۵۰
حجم فضای خالی	mL	۵۰۰	۶۵۲
خصوصیات مدیا			
نوع	-	-	لانه زنبوری با جنس پلی استایرن (Bee-Cell 2000)
سطح ویژه	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	-	۶۵۰
تخلخل	%	-	۸۷
اندازه	cm	-	حدود ۱/۰

تزریق مواد مغذی و عناصر جزئی به بیوراکتور برای تغذیه میکروارگانیسم‌ها و عملکرد موفق آنها در حذف آلاینده مورد نظر، علاوه بر آلاینده که بعنوان منبع کربن و انرژی عمل نماید، به مواد مغذی (نیتروژن و فسفر) و عناصر جزئی (یا ریزمغذی‌ها) نیاز است تا شرایط مناسب رشد آنها

گازی آلوده مورد مطالعه قرار گرفت. بدین ترتیب هدف از انجام این مطالعه امکان‌سنجی استفاده از بیوراکتور HBCB در حذف دی کلرومتان از فاز گازی و تعیین پارامترهای طراحی و بهره‌برداری آن بود.

## مواد و روش‌ها

### مشخصات تأسیسات پایلوت

شکل ۱ شمایی از تأسیسات پایلوت مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد. سیستم پایلوت از سه بخش تشکیل شده بود: (۱) بخش تزریق گاز، (۲) بیوراکتور HBCB شامل بیوفیلتر و بیوراکتور ستون حباب مایع و (۳) بخش مرطوب‌سازی بستر بیوفیلتر و تزریق مواد مغذی. در بخش تزریق گاز، هوای خروجی از پمپ اکواریوم دو بخش شد، بخشی از آن از درون دی کلرومتان خالص عبور داده شد تا بخارات خالص بدست آید، سپس به همراه بخش دیگر جریان خروجی از پمپ اکواریوم وارد محفظه اختلاط داده شد و در نهایت خروجی محفظه اختلاط با دبی و غلظت دلخواه از دی کلرومتان بعنوان جریان ورودی به بیوراکتور تزریق گردید. در ابتدای هر دو جریان هوا، روتامتر مجهز به شیر تنظیم، جهت تغییر میزان جریان و غلظت دی کلرومتان (و در نتیجه میزان بارگذاری دی کلرومتان) در سیستم تعبیه شده بود. دی کلرومتان استفاده شده در این مطالعه با درجه خلوص آزمایشگاهی و ساخت شرکت مرک آلمان بود. بیوراکتور از جنس پلاکسی گلاس ساخته شده بود، قطر داخلی آن ۵ cm و حجم مفید بیوراکتور ستون حباب مایع (بخش پایینی) و بیوفیلتر (بخش بالایی) به ترتیب ۵۰۰ mL (ارتفاع ۲۵ cm) و ۷۵۰ mL (ارتفاع ۳۸ cm) بود. بیوراکتور ستون حباب مایع با مایع مخلوط و بیوفیلتر با محیط رشد از جنس پلی‌استایرن لانه زنبوری پر شده بود. هوای خروجی از بیوراکتور ستون حباب مایع وارد بیوفیلتر شد، بنابراین محتوی رطوبت کافی برای فعالیت میکروارگانیسم‌ها بود و این حالت طراحی نیاز به مرطوب‌سازی در بیوفیلتر را کاهش داد. جدول ۱ خصوصیات کلی بخش‌های مختلف بیوراکتور HBCB را ارائه می‌دهد.

### تلقیح میکروبی و راه‌اندازی بیوراکتور

تلقیح میکروبی بیوراکتور مورد مطالعه، با استفاده از کنسرسیون میکروبی مخلوط برداشت شده از یک سیستم پایلوت تصفیه‌کننده فاضلاب آلوده به ۴- کلروفنل صورت گرفت. برای سازگاری میکروارگانیسم‌های جدا شده با سوبسترای دی‌کلرومتان و تشکیل بیوفیلم بر روی محیط رشد، از یک سیستم آبی هوادهی شونده با جریان منقطع استفاده شد. طی مدت یک ماه به سیستم مذکور غلظت‌های متفاوتی از دی‌کلرومتان با گستره  $1-100 \text{ mg/L}$  و تناوب روزانه افزوده شد و بر اساس میزان رشد میکروبی سطح سازگاری سنجیده شد. بعد از گذشت یک ماه، مایع مخلوط حاصله به بخش بیوراکتور ستون حباب مایع و محیط رشد به بیوفیلتر انتقال یافت و سیستم بیوراکتور HBCB راه‌اندازی شد. به منظور سازگاری بیشتر میکروارگانیسم‌ها و تکمیل توسعه بیوفیلم بر روی بستر مدیا بیوفیلتر، مایع مخلوط بصورت روزانه از ستون حباب مایع خارج شد، سپس با افزودن مواد مغذی و تنظیم pH در حالت خشتی، مایع مخلوط از بالای بیوراکتور درون سیستم تزریق شد تا میکروارگانیسم‌های رشد یافته به بیوفیلتر انتقال یابند. با افزایش و تثبیت کارایی حذف دی‌کلرومتان توسط بیوراکتور در مدت یک ماه مرحله راه‌اندازی خاتمه یافت و بیوراکتور وارد مرحله آزمایش گردید. در مرحله راه‌اندازی، غلظت دی‌کلرومتان در هوای ورودی در طی ۳۰ روز به تدریج از  $5 \text{ ppm}$  به  $30 \text{ ppm}$  افزایش یافت.

### مطالعه عملکرد بیوراکتور

مطالعه عملکرد بیوراکتور تلفیقی با جریان مداوم رو به بالای هوا انجام شد. تمامی آزمایشات در دمای اتاق ( $20 \pm 2^\circ \text{C}$ ) صورت گرفت. آزمایشات در ۴ مرحله به انجام رسید؛ در این مراحل غلظت دی‌کلرومتان در جریان گاز ورودی به بیوراکتور تقریباً ثابت (حدود  $19 \text{ ppm} \pm$   $237 \text{ mg/m}^3$  معادل  $0/0682 \pm 0/8365$ ) و زمان ماند بستر خالی (Empty bed retention time: EBRT) متغیر بود.

تأمین شود. در این مطالعه با افزودن محلول مواد مغذی و عناصر جزئی، رطوبت نیز در سیستم تأمین شد. همچنین از آنجایی که یکی از محصولات پایانی تجزیه دی‌کلرومتان، اسید هیدروکلریک است، افزودن هیدروکسید سدیم و تنظیم pH نیز همراه با محلول مواد مغذی و عناصر جزئی صورت گرفت. برای افزودن مایع مغذی و عناصر ناچیز دو محلول مادر تهیه شد: محلول مادر مواد مغذی (حاوی نیترژن و فسفر:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  و  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  به ترتیب با غلظت‌های  $1911 \text{ mg/L}$  و  $387 \text{ mg/L}$ ) و محلول مادر عناصر ناچیز (حاوی آهن، اتیلن دی‌آمین تترا استات سدیم، روی، کبالت، منگنز، بور، نیکل، مولیبدن و مس:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $500 \text{ mg/L}$ ،  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $250 \text{ mg/L}$ ،  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $400 \text{ mg/L}$ ،  $\text{MnCl}_2$  با غلظت  $50 \text{ mg/L}$ ،  $\text{H}_3\text{BO}_3$  با غلظت  $20 \text{ mg/L}$ ،  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $10 \text{ mg/L}$ ،  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $10 \text{ mg/L}$  و  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $30 \text{ mg/L}$ ). برای تهیه محلول مواد مغذی و عناصر ناچیز جهت مصرف روزانه، حجم  $1 \text{ mL}$  از هر محلول مادر برداشت شده ( $1+1 \text{ mL}$ ) و درون یک بالن ژوژه با آب شهر، به حجم  $100 \text{ mL}$  رسید، سپس با افزودن هیدروکسید سدیم از بالای بیوفیلتر به بیوراکتور وارد شد و بعد از طی طول بیوفیلتر به مایع مخلوط ستون حباب مایع اضافه شد. بعد از افزودن محلول ذکر شده، به منظور تکمیل مرطوب‌سازی بستر بیوفیلتر و شستشوی بیوفیلم اضافی و مواد زائد ناشی از تجزیه بیولوژیکی دی‌کلرومتان، مایع مخلوط درون ستون حباب مایع به مدت  $30 \text{ min}$  درون بیوراکتور چرخانده شد، در پایان حجم برابری از محلول افزوده شده به مایع مخلوط از طریق دریچه تخلیه به طور روزانه، خارج شد. در نتیجه با توجه به حجم مؤثر بیوراکتور ستون حباب مایع ( $500 \text{ mL}$ ) و رژیم تخلیه مایع مخلوط ( $100 \text{ mL/d}$ )، زمان ماند هیدرولیکی (Hydraulic retention time: HRT) و زمان ماند میکروبی (Solid retention time: SRT) در بیوراکتور ستون حباب مایع ۵ روز بود.

$$C_0 - C = k_0 t \quad (1)$$

$$1 - (C / C_0)^{0.5} = k_0 t \quad (2)$$

$$C_0^{0.5} - C^{0.5} = 0.5 k_0 t \quad (3)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{\ln(C_0/C)} = V_m \frac{(C_0 - C)}{\ln(C_0/C)} - K_s \quad (6)$$

که در آنها:

$t$ : زمان ماند هیدرولیکی، T

$C_0$  و  $C$ : غلظت اولیه و نهایی دی کلرومتان در سیال،  $M/L^3$

$k_0$ : ثابت سرعت درجه صفر،  $M/L^3.T$

$k_{0.5}$ : ثابت سرعت درجه نیم،  $M^{0.5}/L^{0.5}.T$

$k_1$ : ثابت سرعت درجه یک،  $1/T$

$k_2$ : ثابت سرعت درجه دو،  $L^3/M.T$

$V_m$ : حداکثر سرعت تجزیه،  $M/L^3.T$

$K_s$ : ثابت نیمه سرعت،  $M/L^3$

برای تعیین میزان تطابق میان داده‌های آزمایشگاهی و معادلات ذکر شده در بالا از پارامترهای ضریب رگرسیون خطی ( $R^2$ ) و میانگین درصد خطا ( $\epsilon\%$ ) استفاده شد. برای محاسبه میانگین درصد خطا از رابطه زیر استفاده شد (۲۴):

$$\epsilon\% = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{C_{exp} - C_{theo}}{C_{exp}} \right|}{N} \times 100 \quad (7)$$

که در آن اندیس‌های "exp" و "theo" به ترتیب نشان دهنده مقدار بدست آمده از آزمایش و مقدار محاسبه شده و N تعداد اندازه‌گیری‌ها است (۲۴).

با تغییر میزان جریان گاز ورودی به میزان ۳۷۵ mL/min، ۵۰۰ mL/min، ۷۵۰ mL/min و ۱۵۰۰ mL/min به ترتیب زمان ماند بستر خالی کل به میزان ۲۰۰s، ۱۵۰s، ۱۰۰s و ۵۰s و نرخ بارگذاری دی کلرومتان به میزان ۱۵/۳ g/m<sup>3</sup>.h، ۲۰/۵ g/m<sup>3</sup>.h، ۳۰/۷ g/m<sup>3</sup>.h و ۶۱/۹ g/m<sup>3</sup>.h ایجاد گردید. در این مطالعه علاوه بر اندازه‌گیری غلظت دی کلرومتان در جریان گازی، خصوصیات مایع مخلوط نیز اندازه‌گیری شد. در مایع مخلوط، پارامترهای pH، هدایت الکتریکی (Electrical conductivity: EC)، اکسیژن محلول (Dissolved oxygen: DO)، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (Chemical oxygen demand: COD)، جامدات معلق مایع مخلوط (Mixed liquor suspended solids: MLSS)، شمارش بشقابی هتروتروفیک (Heterotrophic plate count: HPC) و غلظت کلراید (Cl<sup>-</sup>) اندازه‌گیری شد. این خصوصیات مطابق دستورالعمل‌های کتاب روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شدند (۱۷).

اندازه‌گیری دی کلرومتان در جریان گازی بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی با دکتور (Gas chromatograph/FID) کروماتوگرافی گازی با دکتور (flame ionization detector: GC/FID) صورت گرفت. در نمونه‌های مایع مخلوط اندازه‌گیری غلظت دی کلرومتان بوسیله هد اسپیس (Head-Space) دستگاه GC انجام شد. به این منظور ۵ mL از نمونه‌ها به ظروف شیشه‌ای به حجم ۱۰ mL انتقال یافته و ظروف شیشه‌ای در جایگاه نمونه‌برداری هد اسپیس دستگاه GC قرار گرفت و توسط دستگاه GC آنالیز شد (۱۹-۱۷).

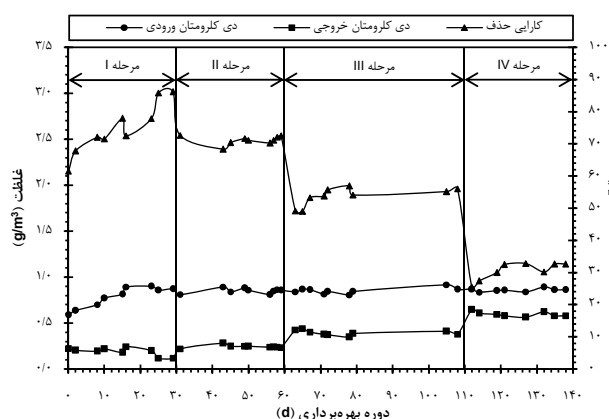
### تجزیه و تحلیل سینتیک بیوفیلتراسیون

در این مطالعه، داده‌های سینتیک بیوفیلتراسیون با استفاده از معادلات سرعت درجه صفر با محدودیت سرعت واکنش، درجه صفر با محدودیت سرعت انتقال جرم، درجه نیم، درجه یک، درجه دو و میکائلیس-متن تجزیه و تحلیل شد، شکل خطی این معادلات برای راکتور جریان قلبی به ترتیب در روابط (۱) تا (۶) ارائه شده‌اند (۲۳-۲۰):

### یافته‌ها

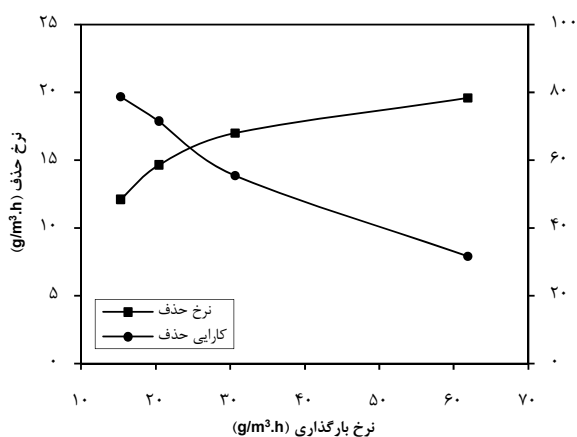
#### اثر نرخ بارگذاری دی کلرومتان بر عملکرد بیوراکتور:

عملکرد و راندمان کلی بیوراکتور تلفیقی در حذف دی کلرومتان از فاز گازی در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق نتایج ارائه شده در شکل، میانگین راندمان کلی حذف دی کلرومتان در مراحل اول و دوم نسبتاً بالا (به ترتیب ۷۹ و ۷۱ درصد) با میانگین غلظت خروجی دی کلرومتان به ترتیب  $0.1809 \text{ g/m}^3$  و  $0.2438 \text{ g/m}^3$  بود. در مرحله چهارم راندمان بیوراکتور به میزان قابل توجهی کاهش یافت، در این مرحله با میانگین نرخ بارگذاری دی کلرومتان به میزان  $61/89 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  در زمان ماند بستر خالی به میزان  $50 \text{ s}$  (بیوراکتور ستون حباب مایع  $20 \text{ s}$  و بیوفیلتر  $30 \text{ s}$ )، غلظت دی کلرومتان از محدوده  $0.8373 - 0.8924 \text{ g/m}^3$  در ورودی به محدودی به محدوده  $0.6472 - 0.5651 \text{ g/m}^3$  در خروجی نهایی کاهش یافت.



شکل ۲: عملکرد و راندمان کلی بیوراکتور HBCB در حذف دی کلرومتان از فاز گازی

اثر نرخ بارگذاری دی کلرومتان بر روی نرخ و راندمان حذف دی کلرومتان در بیوراکتور HBCB در شکل ۳ مشاهده می‌شود. مطابق شکل ۳ در طول مراحل آزمایش‌ها با افزایش نرخ بارگذاری از  $15/3 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  به  $61/9 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$ ، کارایی حذف دی کلرومتان بیوراکتور به مرور کاهش یافت و کارایی کلی بیوراکتور از ۷۹ درصد به ۳۲ درصد رسید، اما با افزایش نرخ بارگذاری، نرخ حذف دی کلرومتان زیاد شد و از  $12/1 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  به  $19/6 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  رسید.



شکل ۳: اثر نرخ بارگذاری دی کلرومتان بر روی نرخ و راندمان حذف دی کلرومتان در بیوراکتور HBCB

اثر نرخ بارگذاری دی کلرومتان بر خصوصیات مایع مخلوط: میانگین تغییرات روزانه pH مایع مخلوط در مراحل مختلف بهره‌برداری از بیوراکتور تلفیقی در شکل ۴ نشان داده شده است. از شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ بارگذاری دی کلرومتان افت روزانه pH بیشتر شده و در بالاترین بارگذاری، pH بطور میانگین به  $6/04$  کاهش یافت. شکل ۵ تغییرات غلظت COD محلول، معلق و MLSS مایع مخلوط بیوراکتور ستون حباب مایع را بصورت تابعی از نرخ بارگذاری دی کلرومتان نشان می‌دهد. غلظت COD محلول عمدتاً مربوط به دی کلرومتان بوده و در محدوده  $6/7 - 8/6 \text{ mg/L}$  قرار داشت. با افزایش نرخ بارگذاری دی کلرومتان در محدوده  $15/3 - 61/9 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$ ، غلظت MLSS و COD معلق مایع مخلوط در محدوده  $166 - 219 \text{ mg/L}$  و  $114 - 154 \text{ mg/L}$  افزایش یافت. غلظت کلراید و هدایت الکتریکی مایع مخلوط بصورت تابعی از نرخ حذف دی کلرومتان در شکل ۶ ارائه شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، در بیوراکتور مورد مطالعه، غلظت کلراید و هدایت الکتریکی مایع مخلوط تابعی خطی از نرخ حذف دی کلرومتان است. بر اساس معادلات رگرسیون خطی توسعه یافته در شکل ۶، به ازای  $1 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  افزایش نرخ حذف دی کلرومتان، غلظت کلراید و هدایت الکتریکی مایع مخلوط به ترتیب به میزان  $62 \text{ mg/L}$  و  $122 \text{ } \mu\text{moh/cm}$  فزونی می‌یابد.

### تجزیه و تحلیل سینتیک بیوفیلتراسیون

نتایج تجزیه و تحلیل سینتیک بیوفیلتراسیون با استفاده از معادلات سرعت درجه صفر، نیم، یک و دو در جدول ۲ ارائه شده است. داده‌های سینتیک بیوفیلتراسیون بیشترین تطابق را با معادله سرعت درجه یک دارد. ضریب رگرسیون خطی ( $R^2$ ) و میانگین درصد خطا ( $\epsilon\%$ ) معادله سرعت درجه یک به ترتیب ۰/۹۹۵ و ۲/۱۳ بدست آمد. داده‌های سینتیک بیوفیلتراسیون همچنین تطابق نسبتاً خوبی با مدل سینتیک میکائیلیس-متن داشت ( $R^2 > 0/98$  و  $\epsilon\% < 0/6$ ).

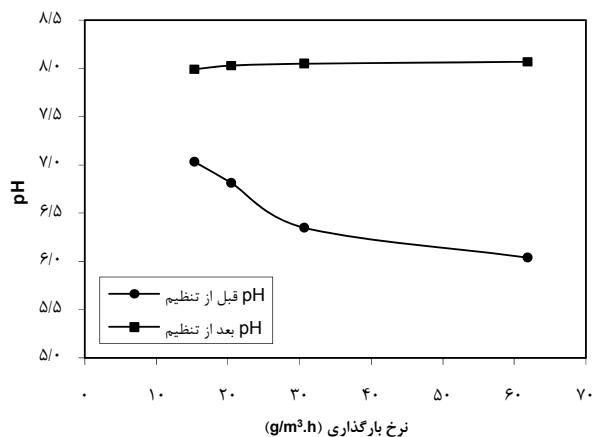
جدول ۲: تجزیه و تحلیل سینتیک بیوفیلتراسیون با استفاده از معادلات سرعت درجه صفر، نیم، یک، دو و میکائیلیس-متن

$\epsilon\%$	$R^2$	ثابت سرعت		معادله سرعت
		مقدار	واحد	
				درجه صفر با محدودیت
۱۹/۶۷	۰/۴۲۱۳	۰/۰۰۴۵	$k_0$ (g/m <sup>3</sup> .s)	سرعت واکنش
۶/۱۸	۰/۹۶۸۵	۰/۰۰۴۵	$k_d$	سرعت انتقال جرم
۹/۱۲	۰/۹۱۱۱	۰/۰۰۳۵	$k_{0.5}$ (g <sup>0.5</sup> /(m <sup>1.5</sup> .s))	درجه نیم
۲/۱۳	۰/۹۹۴۷	۰/۰۱۱۴	$k_1$ (1/s)	درجه یک
۱۱/۶۰	۰/۹۰۵۳	۰/۰۳۲۵	$k_2$ (m <sup>3</sup> /g.s)	درجه دو
۰/۵۳	۰/۹۸۲۴	۲/۱۵	$K_s$ (g/m <sup>3</sup> )	میکائیلیس-متن
		۰/۰۳۰۱	$V_m$ (g/m <sup>3</sup> .s)	

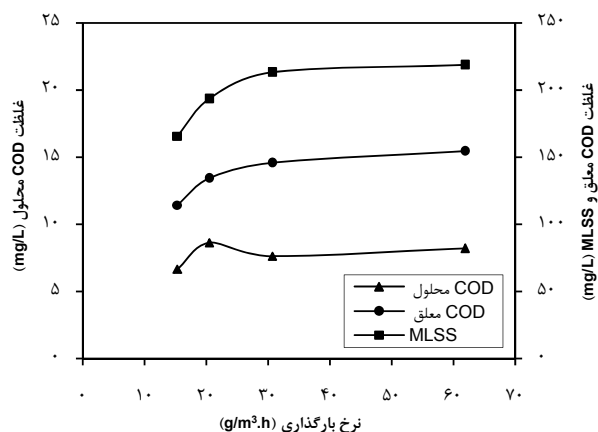
### بحث

اثر نرخ بارگذاری دی‌کلرومتان بر عملکرد بیوراکتور:

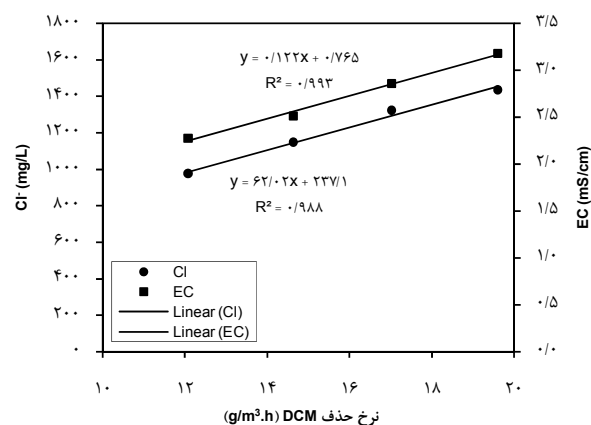
یکی از مهمترین پارامترها در ارزیابی و مقایسه عملکرد بیوراکتورها، محدوده نرخ بارگذاری آلاینده قابل پذیرش توسط آنها است، بطوریکه هر چه نرخ بارگذاری آلاینده قابل پذیرش توسط بیوراکتور با راندمان حذف مناسب بالاتر باشد، ظرفیت بیوراکتور در حذف آلاینده، بالاتر ارزیابی می‌گردد (۲۵). مطابق نتایج بدست آمده از مطالعه عملکرد بیوراکتور HBCB، در محدوده نرخ بارگذاری دی‌کلرومتان به میزان ۶۱/۹-۱۵/۳، با افزایش نرخ بارگذاری، نرخ حذف دی‌کلرومتان افزایش و راندمان حذف آن کاهش یافت؛ بطوریکه بیشترین



شکل ۴: میانگین تغییرات روزانه pH مایع مخلوط بصورت تابعی از نرخ بارگذاری دی‌کلرومتان



شکل ۵: تغییرات غلظت COD محلول، معلق و MLSS مایع مخلوط بیوراکتور ستون حباب مایع را بصورت تابعی از نرخ بارگذاری دی‌کلرومتان



شکل ۶: غلظت کلراید و هدایت الکتریکی مایع مخلوط بصورت تابعی از نرخ حذف دی‌کلرومتان

و همکاران (۲۶) عملکرد یک بیوفیلتر کمپوست در حذف دی کلرومتان را بررسی نمودند. در آن مطالعه حداکثر نرخ حذف دی کلرومتان به میزان  $20/1 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  در نرخ بارگذاری  $31/5 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  (با راندمان حذف ۶۴ درصد) بدست آمد. در مطالعه‌ای دیگر، Ergas و همکاران (۲۷)، حذف دی کلرومتان در یک بیوفیلتر را بررسی کردند و به حداکثر نرخ حذف دی کلرومتان به میزان  $10/3 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  با راندمان حذف ۹۸ درصد دست یافتند. بر اساس مرور مطالعات انجام شده بر روی حذف دی کلرومتان از فاز گازی بوسیله بیوراکتورها، حداکثر نرخ حذف دی کلرومتان در یک صافی چکنده بیولوژیکی مشاهده شد؛ در آن صافی چکنده بیولوژیکی با کشت میکروبی مخلوط از بستر جنس پلی پروپیلین با سطح ویژه  $118 \text{ m}^2/\text{m}^3$  استفاده شده بود، دما و pH به ترتیب در مقادیر  $28^\circ\text{C}$  و  $6/5 \pm 0/5$  تنظیم گردیده بود و حداکثر نرخ حذف دی کلرومتان به میزان  $455 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  در راندمان نسبتاً بالای ۸۵ درصد مشاهده گردید (۲۸).

نرخ حذف دی کلرومتان به میزان  $19/6 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  در بیشترین نرخ بارگذاری ( $61/9 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$ ) رخ داد و بیشترین راندمان حذف دی کلرومتان به میزان ۷۹ درصد در کمترین نرخ بارگذاری ( $15/3 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$ ) مشاهده شد. همچنین در تمام مراحل مطالعه، در نرخ بارگذاری برابر دی کلرومتان، راندمان بیوفیلتر از بیوراکتور ستون حباب مایع بیشتر بود؛ بر اساس این مشاهده می‌توان گفت که در محدوده نرخ بارگذاری دی کلرومتان مورد مطالعه، قابلیت و ظرفیت بیوفیلتر در حذف دی کلرومتان از بیوراکتور ستون حباب مایع بیشتر بود. بدلیل شرایط محیطی متفاوت در مطالعات مختلف، حداکثر نرخ حذف بدست آمده، به تنهایی شاخص مناسبی برای مقایسه قابلیت بیوراکتورها (یا روش‌های) مختلف در حذف دی کلرومتان نیست و باید در کنار پارامتر مذکور به عوامل دیگر از جمله غلظت خروجی دی کلرومتان، راندمان حذف، pH، دما، مقدار تولید فاضلاب و میزان افت فشار در بیوراکتور توجه گردد. عملکرد چندین بیوراکتور در حذف دی کلرومتان در جدول ۳ آورده شده است. در یکی از مطالعات، Ravi

جدول ۳. راندمان و عملکرد برخی از بیوراکتورهای استفاده شده در حذف دی کلرومتان از فاز گازی

مرجع	دما ( $^\circ\text{C}$ )	میزان pH	راندمان حذف (%)	نرخ حذف ( $\text{g/m}^3 \cdot \text{h}$ )	نرخ بارگذاری ( $\text{g/m}^3 \cdot \text{h}$ )	نوع بیوراکتور / فرایند
۳۳	-	-	-	۱۵۷	-	صافی چکنده بیولوژیکی
۳۴	۲۵	۷/۰	۵۹/۳	۱۰۳/۵	۱۷۴/۵	صافی چکنده بیولوژیکی با بستر پلی پروپیلین
۳۵	۲۰-۲۲	۷/۸-۸/۰	۷۰	۱۰۲	۱۴۵/۷	صافی چکنده بیولوژیکی، بستر PVC، تلقیح سوش هایفومیکروبیوم GJ21
۲۶	۲۸	۶/۵±۰/۵	۸۵	۴۵۵	۵۳۴/۵	صافی چکنده بیولوژیکی، بستر پلی پروپیلین و کشت میکروبی مخلوط
۲۵	-	-	۹۸	۱۰/۳	۱۰/۵	بیوفیلتر با بستر کمپوست، کشت میکروبی مخلوط
۲۴	دمای اتاق	۷/۰	۶۷	۲۰/۱	۳۰	بیوفیلتر با بستر کمپوست، کشت میکروبی مخلوط
۱۴	۳۰	۷/۰	۹۲	۱۱۷	۱۲۷/۲	بیوراکتور اختلاط کامل، تلقیح گونه‌های هایفومیکروبیوم
۱۴	۳۰	۷/۰	۶۸	۳۵۱	۵۱۶/۲	بیوراکتور اختلاط کامل با دو فاز مایع، تلقیح گونه‌های هایفومیکروبیوم
۲۳	۲۸±۱	۶/۰-۷/۰	۵۰	۲۰۰	۴۰۰	بیوراکتور رشد چسبیده مستغرق، تلقیح سوش سودوموناس GD11
این مطالعه	۲۰±۲	۶/۰-۸/۱	۳۲	۱۹/۶	۶۱/۹	بیوراکتور HBCB، کشت میکروبی مخلوط

رعایت نشده است، بنابراین می‌توان گفت کشت میکروبی خالص در هیچ یک از راکتورهای مورد مطالعه وجود نداشته است و تلقیح اولیه بیوراکتور با کشت میکروبی خالص تنها

مطابق جدول ۳، در هیچ یک از بیوراکتورهای مورد استفاده برای حذف دی کلرومتان از فاز گازی با کشت میکروبی خالص، شرایط استریل برای جلوگیری از ورود سایر میکروارگانیسم‌ها



انجام شد) و تنظیم روزانه EC (در حالیکه در برخی مطالعات، EC بصورت لحظه‌ای تنظیم شد) که این شرایط بهره‌برداری ساده، امکان کاربرد این بیوراکتور در مقیاس واقعی را افزایش می‌دهد (۲۸،۱۴).

**اثر نرخ بارگذاری دی کلرومتان بر خصوصیات مایع مخلوط:** خصوصیات مایع مخلوط از جنبه کنترل فرایند تجزیه و حذف دی کلرومتان و تأمین شرایط مناسب برای رشد و فعالیت میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده دی کلرومتان حائز اهمیت ویژه‌ای است (۳۰،۱۴). تولید اسید هیدروکلریک در نتیجه تجزیه بیولوژیکی دی کلرومتان، موجب کاهش pH در محیط بیوراکتور می‌گردد، بنابراین به منظور تأمین محیط مناسب برای فعالیت میکروارگانیسم‌ها باید pH بیوراکتور تنظیم شود (۳۱،۱۵). از شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ بارگذاری دی کلرومتان، تغییرات روزانه pH مایع مخلوط افزایش یافت، بطوریکه بیشترین کاهش روزانه pH مایع مخلوط در مرحله چهارم با نرخ بارگذاری دی کلرومتان به میزان  $61/9 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  رخ داد، در این مرحله بطور میانگین روزانه pH مایع مخلوط از  $8/07$  به  $6/04$  کاهش یافت و کمترین تغییرات روزانه pH مایع مخلوط در مرحله اول با میانگین pH برابر  $7/03$  مشاهده شد.

غلظت COD محلول در مایع مخلوط مستقل از نرخ بارگذاری دی کلرومتان بود و در محدوده  $6/7-8/6 \text{ mg/L}$  قرار داشت، زیرا COD محلول عمدتاً مربوط به دی کلرومتان است، غلظت دی کلرومتان در مایع مخلوط نیز تابعی از غلظت دی کلرومتان در جریان گاز عبوری است که در مراحل مختلف مطالعه تقریباً ثابت (حدود  $0/8476 \text{ g/m}^3$ ) بود. با افزایش نرخ بارگذاری دی کلرومتان، غلظت MLSS و COD معلق (که شاخص غیرمستقیم غلظت جامدات معلق مایع مخلوط است) بصورت غیرخطی افزایش یافت. غلظت MLSS و COD معلق در مایع مخلوط به ترتیب در محدوده  $166-219 \text{ g/m}^3$  و  $114-154 \text{ g/m}^3$  قرار داشت. شرایط محیطی در بیوراکتور بنحوی بود که جرم میکروبی در آن بیشتر به شکل کدورت ظاهر گردید و تشکیل لخته قابل توجه نبود، این در حالی بود

موجب تقویت گونه خالص مورد نظر در جمعیت میکروبی مخلوط شده است. تاکنون بیش از ده‌ها سوش میکروبی قادر به تجزیه دی کلرومتان از خاک و آب جداسازی شده است. مهمترین گروه از میکروارگانیسم‌های هوازی تجزیه‌کننده‌های دی کلرومتان، گروه متیلوباکتری‌های اختیاری گرم‌منفی متعلق به گونه‌های هائیفومیکروبیوم (سویه DM2، KDM2، KDM4، GJ21، LZ و غیره)، متیلوباکتریوم (DM4) و متیلوپیللا (DM3، DM1 و DM5-DM9) هستند که دی کلرومتان را به عنوان منبع کربن و انرژی مصرف می‌کنند (۲۹). در این مطالعه با توجه به اهداف تعریف شده، جمعیت میکروبی موجود در بیوراکتور مورد مطالعه قرار نگرفت، تنها برای اطمینان از وجود میکروارگانیسم‌های فعال و ارزیابی شرایط محیطی (آگاهی از رخداد سمیت)، در تمام مراحل مطالعه، شاخص HPC در مایع مخلوط پایش گردید؛ در مراحل مختلف مطالعه میزان این شاخص در محدوده  $2/4 \times 10^8 - 1/7 \times 10^4 \text{ CFU/mL}$  قرار داشت، اگرچه انتظار می‌رفت با افزایش نرخ بارگذاری دی کلرومتان، شاخص HPC افزایش یابد، اما چنین روندی در شاخص HPC مشاهده نشد؛ این پدیده ممکن است ناشی از لخته شدن بخشی از جرم میکروبی تجزیه‌کننده دی کلرومتان و خطای بالا در اندازه‌گیری این شاخص باشد. از طرف دیگر در هیچ‌یک از مراحل مطالعه کاهش قابل توجهی در مقدار این شاخص رخ نداد که این وضعیت از عدم رخداد سمیت حکایت می‌کرد.

مقایسه حداکثر نرخ حذف دی کلرومتان بدست آمده در این مطالعه با مقادیر متناظر مشاهده شده در سایر مطالعات، نشان می‌دهد که نرخ حذف دی کلرومتان بدست آمده در این مطالعه، بالاترین نرخ حذف دی کلرومتان نیست و بویژه از نرخ حذف دی کلرومتان در صافی‌های چکننده بیولوژیکی پایین‌تر است، اما از نرخ حذف دی کلرومتان در بیوفیلترها بیشتر است. از طرف دیگر می‌توان گفت شرایط بهره‌برداری بکار گرفته شده در این مطالعه ساده‌ترین وضعیت است، از جمله استفاده از کشت میکروبی مخلوط، انجام آزمایشات در دمای اتاق (در مطالعات دیگر تنظیم pH بصورت لحظه‌ای

که در ابتدا جرم میکروبی به صورت لخته در بیوراکتور تلقیح گردید.

یکی از محصولات نهایی تجزیه بیولوژیکی دی کلرومتان، اسید هیدروکلریک است که خنثی سازی آن با هیدروکسید سدیم منجر به تشکیل کلرید سدیم در مایع مخلوط می گردد. غلظت یون کلراید و هدایت الکتریکی از جنبه فشار اسمزی محیط حائز اهمیت است و بر روی امکان رشد و فعالیت میکروارگانیسم های تجزیه کننده دی کلرومتان مؤثر است (۱۴،۱۳). در این مطالعه رابطه غلظت یون کلراید و هدایت الکتریکی در مایع مخلوط با نرخ حذف دی کلرومتان با استفاده از آنالیز رگرسیون خطی بررسی شد. آنالیز رگرسیون با ضریب همبستگی بالا ( $R^2 > 0.99$ )، رابطه خطی غلظت یون کلراید و هدایت الکتریکی در مایع مخلوط با نرخ حذف دی کلرومتان را نشان داد. مطابق معادله استوکیومتریک اکسیداسیون دی کلرومتان به  $CO_2$ ، به ازای حذف هر مول دی کلرومتان، به میزان  $2M$  یون کلراید تولید می گردد (۱۳).

بر اساس این معادله، در شرایط بهره برداری بیوراکتور تلفیقی، افزایش استوکیومتریک غلظت یون کلراید مایع مخلوط به ازای هر  $1 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  نرخ حذف دی کلرومتان، به میزان  $250 \text{ g/m}^3$  است، بدین ترتیب مقدار مشاهده شده از افزایش غلظت کلراید مایع مخلوط حدود ۲۵ درصد مقدار استوکیومتریک است. علل احتمالی این امر کامل نبودن معدنی سازی (تشکیل ترکیبات واسط) و خارج شدن بخشی از یون کلراید به شکل بخارات اسید هیدروکلریک (HCl) است (۱۳). مطالعه قبلی توسط نویسندگان (۳۲)، نشان داد که در بیوراکتور تلفیقی سهم معدنی سازی بعلاوه کربن جذب شده در جرم سلولی ۹۰-۸۳ بود و مابقی دی کلرومتان حذف شده به شکل ترکیبات آلی واسط ظاهر گردید. در مطالعه Bailón و همکاران (۱۴)، میزان افزایش غلظت یون کلراید برابر با مقدار استوکیومتریک اکسیداسیون دی کلرومتان به  $CO_2$  بود، بدین ترتیب نتیجه گیری شد که معدنی سازی بطور کامل رخ داده است. حداکثر غلظت میانگین کلراید و هدایت الکتریکی مایع مخلوط در مراحل مختلف بهره برداری بیوراکتور HBCB، به ترتیب  $1433 \text{ g/m}^3$

و  $3181 \mu\text{moh/cm}$  بود که این مقادیر بر اساس نتایج این مطالعه و سایر مطالعات برای فعالیت میکروبی بازدارنده نیست (۱۴،۱۳).

### تجزیه و تحلیل سینتیک بیوفیلتراسیون:

معادله کلی بیان کننده سرعت بیوفیلتراسیون، علاوه بر پیش بینی کیفیت جریان گاز خروجی و راندمان حذف، مرحله محدودکننده سرعت حذف را مشخص می کند. بررسی نتایج سایر مطالعات نشان می دهد که در بیشتر موارد، سرعت کلی حذف آلاینده در بیوفیلترها از معادلات سرعت درجه صفر (با محدودیت سرعت واکنش یا سرعت انتقال جرم)، درجه نیم، درجه یک یا میکائیلیس-متن تبعیت می کند (۲۳-۲۰). نتایج تجزیه و تحلیل سینتیک بیوفیلتراسیون این مطالعه نشان داد که داده های سینتیک بیوفیلتراسیون بیشترین تطابق را با معادله سرعت درجه یک دارد. ثابت معادله سرعت درجه یک  $1/S$   $0.114$  بدست آمد که نشان از سرعت نسبتا بالای حذف دی کلرومتان در بخش بیوفیلتر است، این سرعت بالای حذف دی کلرومتان، حجم بیوفیلتر برای پالایش جریان های گازی آلوده را کاهش داده و از دیدگاه اقتصادی بسیار مطلوب و حائز اهمیت است (۲۰). داده های سینتیک بیوفیلتراسیون دی کلرومتان همچنین تطابق نسبتا بالایی با معادله سینتیک میکائیلیس-متن داشت؛ ثابت این مدل،  $K_s$  و  $V_m$  (به ترتیب ثابت نیمه سرعت و حداکثر سرعت تجزیه دی کلرومتان) به ترتیب  $2/15 \text{ g/m}^3$  و  $108 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  تعیین گردید ( $R^2 > 0.98$ ) و  $0.6\% < E$ . با توجه به محدوده غلظت دی کلرومتان در جریان گاز خروجی از بیوفیلتر ( $0.18-0.59 \text{ g/m}^3$ )، غلظت بدست آمده  $K_s$  ( $2/15 \text{ g/m}^3$ ) از معادله میکائیلیس-متن و معادله کلی بیان کننده سرعت بیوفیلتراسیون (معادله سرعت درجه یک)، نتیجه گیری می شود که سرعت بیوفیلتراسیون با انتقال جرم محدود شد، اما کل ضخامت بیوفیلم قابل نفوذ بود. سینتیک بیوفیلتراسیون جریان گازی در برخی از پژوهش های قبلی مورد بررسی قرار گرفته است. در مطالعه Chan و همکار (۲۱) بر روی بیوفیلتراسیون فاز گازی برای حذف n- بوتیل

نرخ حذف دی‌کلرومتان، به میزان  $62 \text{ g/m}^3$  به غلظت کلراید مایع مخلوط و  $122 \mu\text{moh/cm}$  به هدایت الکتریکی آن افزوده شد. نتایج تجزیه و تحلیل سینتیک بیوفیلتراسیون این مطالعه نشان داد که داده‌های سینتیک بیوفیلتراسیون، بیشترین تطابق را با معادله سرعت درجه یک داشت ( $R^2 > 0.99$  و  $2/2 < \epsilon\%$ ) و ثابت سرعت واکنش حذف دی‌کلرومتان  $1/5$  و  $0.114$  بدست آمد. برخی از مهمترین مزایای بیوراکتور تلفیقی عبارت بودند از مقدار اندک فاضلاب تولیدی، پایین بودن نرخ بازخرش مایع مخلوط، رطوبت‌دهی طبیعی جریان هوای ورودی به بیوفیلتر با عبور از بیوراکتور ستون حباب مایع، پایین بودن افت فشار در بیوراکتور، عدم ایجاد گرفتگی در بستر بیوفیلتر، حذف همزمان دی‌کلرومتان از فاز گازی و فاز مایع. این مطالعه نشان داد بیوراکتور HBCB از مزایای هر دو بیوراکتور ستون حباب مایع و بیوفیلتر سود برده و نرخ و راندمان مناسبی در حذف دی‌کلرومتان از جریان گازی آلوده داشت.

### تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی تهران (طرح تحقیقاتی شماره ۱۵۹۰۵) به انجام رسیده است. نویسندگان مقاله از همکاری کارکنان آزمایشگاه‌های گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران در انجام آزمایشات تشکر و قدردانی می‌نمایند.

### منابع

- 1- Tiwary A, Colls J. Air Pollution: Measurement, Modelling and Mitigation. London: Taylor & Francis; 2010.
- 2- USEPA. Potential chlorine and chlorinated hydrocarbon (CCH) manufacturing guidelines. Washington DC: United States Environmental Protection Agency; 2012. Report No.: EPA 202-566-1058.
- 3- WHO. Air Quality Guidelines: Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and

الکل و ایزوبوتیل الکل، سینتیک بیوفیلتراسیون از معادله سرعت درجه صفر با محدودیت انتقال جرم تبعیت می‌کرد. در آن مطالعه سینتیک بیوفیلتراسیون تبعیت خوبی نیز از مدل سینتیک میکائیلیس-منتن داشت،  $K_s$  و  $V_m$  برای تجزیه  $n$ -بوتیل الکل به ترتیب  $0.009 \text{ g/m}^3$  و  $613 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  و برای تجزیه ایزوبوتیل الکل به ترتیب  $0.008 \text{ g/m}^3$  و  $584 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  بدست آمد.

### نتیجه گیری

در این مطالعه از تلفیق بیوفیلتر و بیوراکتور ستون حباب مایع، یک سیستم با عنوان بیوراکتور HBCB طراحی شد و کارایی آن در حذف دی‌کلرومتان از جریان گازی آلوده در محدوده زمان ماند بستر خالی کل به میزان  $200\text{s}$  -  $50$  مورد بررسی قرار گرفت. در بیوراکتور، در محدوده نرخ بارگذاری دی‌کلرومتان مطالعه شده ( $61/9 - 15/3 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$ )، با کاهش زمان ماند بستر خالی، نرخ حذف دی‌کلرومتان افزایش و راندمان حذف آن کاهش یافت؛ بطوریکه بیشترین نرخ حذف به میزان  $19/6 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$  در بیشترین نرخ بارگذاری رخ داد و بیشترین راندمان حذف به میزان  $79$  درصد در کمترین نرخ بارگذاری مشاهده شد. در بهره‌برداری سیستم در نرخ بارگذاری برابر، ظرفیت حذف و کارایی بیوفیلتر بیشتر از ستون حباب مایع بود. مطابق نتایج آنالیز رگرسیون خطی به ازای هر  $1 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$

Sulfur Dioxide. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe; 2006.

- 4- Pankow JF, Luo W, Bender DA, Isabelle LM, Hollingsworth JS, Chen C, et al. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. Atmospheric Environment. 2003;37:5023-46.
- 5- Geelen LMJ, Huijbregts MAJ, Hollander HD, Raagas AMJ, Jaarsveld HAV, Zwart DD. Confronting

- environmental pressure, environmental quality and human health impact indicators of priority air emissions. *Atmospheric Environment*. 2009;43:1613-21.
- 6- WHO. Air Quality Guidelines for Europe. 2nd ed. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe; 2000.
- 7- Abtahi M, Naddafi K, Mesdaghinia AR, Yaghmaeian K, Nabizadeh R, Jaafarzadeh N, et al. Dichloromethane emissions from automotive manufacturing industry in Iran: case study of the SAIPA automotive manufacturing company. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2013;95(5):757-64.
- 8- Chung MY, Beene M, Ashkan S, Krauter C, Hasson AS. Evaluation of non-enteric sources of non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions from dairies. *Atmospheric Environment*. 2010;44:786-94.
- 9- WHO. Quantification of Health Effects of Exposure to Air Pollution. Beethoven, Netherlands: World Health Organization; 2001.
- 10- Mudliar S, Giri B, Padoley K, Satpute D, Dixit R, Bhatt P, et al. Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review. *Journal of Environmental Management*. 2010;91:1039-54.
- 11- Delhomenie MC, Heitz M. Biofiltration of air: a review. *Critical Review in Biotechnology*. 2005;25(1-2):53-72.
- 12- Lu C, Lin MR, Chu C. Effects of pH, moisture, and flow pattern on tricklebed air biofilter performance for BTEX removal. *Advance Environmental Research*. 2002;6:99-106.
- 13- Diks RMM, Ottengraf SPP, Oever AHC. The influence of NaCl on the degradation rate of dichloromethane by *Hyphomicrobium* sp. *Biodegradation*. 1994;5:129-41.
- 14- Bailón L, Nikolausz M, Kastner M, Veigaa MC, Kennesa C. Removal of dichloromethane from waste gases in one- and two-liquid-phase stirred tank bioreactors and biotrickling filters. *Water Research*. 2009;43:11-20.
- 15- Sanchez AG, Revah S, Deshusses MA. Alkaline biofiltration of H<sub>2</sub>S. *Environmental Science and Technology*. 2008;42:7398-404.
- 16- Mohseni M, Allen DG. Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds. *Chemical Engineering Science*. 2000;55:1545-58.
- 17- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 18- USEPA. USEPA Method 18: Measurement of gaseous organic compound emission by gas chromatography. Washington DC: United States Government Printing Office; 1997.
- 19- USEPA. USEPA Method 5021A: Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis. Washington DC: United States Government Printing Office; 2003.
- 20- Benefield LD, Randall CW. Biological Process Design for Wastewater Treatment. New Jersey: Prentice-Hall Inc; 1980.
- 21- Chan W, Lai Y. Kinetic characteristics of n-butyl alcohol and iso-butyl alcohol in a composite bead air biofilter. *Bioresource Technology*. 2008;99:4380-85.
- 22- Metcalf and Eddy. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th ed. New York: McGraw-Hill Inc; 2003.
- 23- Rittmann BE, McCarty PL. Environmental Biotechnology: Principles and Applications. Boston, Massachusetts: McGraw-Hill; 2001.
- 24- Naddafi K, Nabizadeh R, Saeedi R, Mahvi AH, Vaezi F, Yaghmaeian K, et al. Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147:785-91.
- 25- Wang J, Chen J. Removal of dichloromethane from waste gases with a bio-contact oxidation reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2006;123(3):103-107.
- 26- Ravi R, Philip L, Swaminathan T. Performance evaluation of a compost biofilter treating dichloromethane vapors. *International Journal of Chemical Engineering Research*. 2009;1(2):63-76.
- 27- Ergas SJ, Kinney K, Fuller ME, Scow KM. Characterization of a compost biofiltration system degrading dichloromethane. *Biotechnology and Bioengineering*. 1994;44:1048-54.
- 28- Jian-ming Y, Jian-meng C, Jia-de W. Removal of dichloromethane from waste gases by a biotrick-

- ling filter. *Journal of Environmental Sciences*. 2006;18(6):1073-76.
- 29- Trotsenko YA, Torgonskaya M. The aerobic degradation of dichloromethane: structural-functional aspects (a review). *Applied biochemistry and microbiology*. 2009;45(3):233-47.
- 30- Ahmed Z, Hwang S-J, Shin S-K, Song J. Enhanced toluene removal using granular activated carbon and a yeast strain *Candida tropicalis* in bubble-column bioreactors. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;176:849-55.
- 31- USEPA. Using bioreactors to control air pollution. Washington DC: National Service Center for Environmental Publications, United States Environmental Protection Agency; 2003. Report No.: EPA-456/R-03-003.
- 32- Abtahi M, Naddafi K, Mesdaghinia AR, Yaghmaeian K, Nabizadeh R, Jaafarzadeh N, et al. Removal of dichloromethane from waste gas streams using a hybrid bubble column/biofilter bioreactor. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12:22.
- 33- Diks RMM. The removal of dichloromethane from waste gases in a biological trickling filter [dissertation]. Eindhoven, Netherlands: Eindhoven University of Technology; 1992.
- 34- Hartmans S, Tramper J. Dichloromethane removal from waste gases with a trickle-bed bioreactor. *Bioprocess Engineering*. 1991;6(3):83-92.
- 35- Okkerse WJH, Ottengraf SPP, Diks RMM, Osinga-Kuipers B, Jacobs P. Long term performance of biotrickling filters removing a mixture of volatile organic compounds from an artificial waste gas: dichloromethane and methylmethacrylate. *Bioprocess Engineering*. 1999;20:49-57.

## **Performance of a hybrid bubble column/biofilter bioreactor for removal of dichloromethane from waste gas streams**

M. Abtahi<sup>1,2</sup>, K. Naddafi<sup>1</sup>, A. Mesdaghinia<sup>1\*</sup>, K. Yaghmaeian<sup>1</sup>, R. Nabizadeh<sup>1</sup>, N. Jaafarzadeh<sup>3,4</sup>, N. Rastkari<sup>5</sup>,  
R. Saeedi<sup>6</sup>, S. Nazmara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup>Environmental Technology Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>4</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>5</sup>Center for Air Pollution Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>6</sup>Department of Health Sciences, Faculty of Health, Safety and Environment, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received: 15 July 2014 ; Accepted: 14 October 2014

### **ABSTRACT**

**Background and objectives:** Dichloromethane (DCM) is one of the hazardous contaminants of the environment, especially ambient air that threatens human health at both acute and chronic exposures. In this study, the performance of a pilot-scale hybrid bubble column/biofilter (HBCB) bioreactor was studied for the removal of DCM from waste gas streams at steady state.

**Materials and methods:** The experiments were conducted in four stages with relatively constant concentrations of DCM (approximately 240 ppm) and variable empty bed residence time (EBRT) of 50, 100, 150 and 200 s. In addition to determining DCM removal rate and efficiency, quality parameters of mixed liquor of the bubble column bioreactor were studied and kinetic of biofiltration was analyzed.

**Results:** The average DCM removal efficiency of the HBCB bioreactor at EBRT of 200 and 150 s were 79 and 71% respectively. However, further reduction of EBRT resulted in significantly decreased DCM removal efficiency, so that at EBRT of 50 s, the DCM removal efficiency decreased to 32%. In addition, the EBRT reduction from 200 s to 50 s through increasing DCM loading rate resulted in increasing DCM removal rate from 12.1 to 19.6 g/m<sup>3</sup>.h. The results of kinetic analysis showed that the kinetic data of biofiltration were in the best fitness with the first order rate equation ( $R^2 > 0.99$  and  $\epsilon \% < 2.2$ ) and the DCM removal rate constant was determined 0.0114 s<sup>-1</sup>. The mixed liquor characterization indicated that the daily adjustment of pH and EC was sufficient to prevent any limitation in the performance of the HBCB bioreactor.

**Conclusion:** This study indicated that the DCM removal rate and efficiency of the HBCB bioreactor were relatively high and the HBCB bioreactor had reliable performance during the variable operational conditions.

**Keywords:** Dichloromethane, Waste gas stream, Hybrid bioreactor, Empty bed retention time, Kinetic

---

\*Corresponding Author: [mesdaghinia@sina.tums.ac.ir](mailto:mesdaghinia@sina.tums.ac.ir)

Tel: +98 21 88954914 Fax: +98 21 88950188