

الله اكمل الله عز وجل

٣١٢٨



دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشکده مهندسی شیمی

۱۳۷۹ / ۰۲ / ۲۱

بررسی جذب میکروبی پساب صنایع آبکاری

شاهین عزیز محمد

: ۷۱۵۰

پایان نامه برای دریافت کارشناسی درجه کارشناسی ارشد
در مهندسی شیمی (بیوتکنولوژی)

استاد راهنما:

دکتر مهناز مظاہری اسدی، دکتر خسرو رستمی

پائیز ۱۳۷۸

۳۱۲۸

چکیده

دغدغه حفظ محیط زیست امروزه نگرانی هر انسان متمدن می باشد . انباشت مواد آلاینده در محیط زیست یکی از موارد متعددی است که بر روی آکو سیستم اثرات مخربی دارد . این نوع آلاینده ها شامل فلزات سنگین ، مواد آلی ، مواد معدنی ، پسماندهای هسته ای می باشند که در این میان فلزات سنگین نقش قابل ملاحظه ای در آلودگی محیط زیست دارند . این فلزات شامل کروم ، کادمیم ، وانادیم ، نیکل ، روی ، مس و ... می باشند که هر یک اثرات مخرب خاص خود را بر محیط زیست دارند . منابع بوجود آورنده این مواد عمدتاً " صنایع می باشند . امروزه برای تصفیه این مواد عمدتاً" از روش‌های شیمیائی ترسیب و با تعویض یونی استفاده می شود اما تحقیقاتی برای بدست آوردن روش‌های ارزانتر و با باز دهی بالاتر در حال انجام می باشند . این تحقیق بر روی جدب میکروبی یون فلزی کروم موجود در پساب آبکاری کارخانه ایران دو چرخ انجام گردیده است . که در آن از سوش *Rhizopus arrhizus* استفاده گردیده است . در این روش از توده سلولی بعنوان یک جاذب استفاده می شود شرایط بینه موضعی بدست آمده در

این تحقیق عبارتست از :

$$\text{pH} 6-1$$

$$T = 30^{\circ}\text{C} - 2$$

۳- درصد گلوکز معادل ۱٪

۴- منبع نیتروژنی سولفات آمونیوم

۵- دور هم زن ۱۵° دور در دقیقه

۶- میزان هوادهی ۲۷۷m

۱.....	فصل ۱ تنوری
۲.....	۱- پساب صنایع آبکاری
۳.....	۱- کروم
۴.....	۱-۱- استفاده های صنعتی و منابع آلودگی
۴.....	۱-۱-۱ اثرات بیوشیمیائی، سم شناسی و سمیت
۵.....	۱-۱-۲ جذب فلزات سنگین به طریقه زیستی
۵.....	۱-۱-۳ جذب زیستی یا Biosorption
۶.....	۱-۲-۱ جنبه های اقتصادی و صنعتی جذب سطحی
۸.....	۱-۲-۲ واکنشهای شیمیائی بین میکرووارگانیسم ها و فلزات
۸.....	۱-۲-۳ تجمع داخل سلولی
۱۲.....	۱-۲-۳-۱ تجمع فلزات بوسیله سلولهای در حال رشد
۱۲.....	۱-۲-۳-۲ واکنش با دیواره سلولی
۱۴.....	۱-۲-۳-۳ سیدروفور
۱۴.....	۱-۲-۳-۴ فرایندهای خارج سلولی یا آبشویه میکروبی
۱۶.....	۱-۲-۳-۵ واکنش ما بین فلز و پلیمر های خارج سلولی
۱۸.....	۱-۲-۳-۵-۱ حذف فلزات بوسیله ملانین قارچ
۱۹.....	۱-۲-۳-۶ تغییر شکل فلز
۲۲.....	۱-۲-۳-۷ ته نشینی بوسیله گونه های سیتروباکتر
۲۳.....	۱-۲-۳-۸ ته نشینی سولفیدی
۲۴.....	۱-۲-۴ جذب زیستی فلزات بوسیله مخمرها
۲۵.....	۱-۲-۵ جذب زیستی بوسیله جلبکها
۲۲.....	۱-۲-۶ جذب زیستی میسیلیومهای قارچ
۳۰.....	۱-۲-۷ جذب زیستی توسط سلولهای ثبیت شده
۳۴.....	۱-۳ بیوراکتو رهای گاز مایع با همزن مکانیکی
۳۴.....	۱-۳-۱ بررسی تغییرات K_{a} با متغیرهای عملیاتی
۴۰	۱-۳-۲ بررسی تغییرات p/v با متغیرهای عملیاتی
۴۲	۱-۳-۳ تأثیر پخش کننده های هوای پروانه در راکتورهای همزن دار
۴۸	۴-۱ جذب سطحی
۴۸	۴-۴-۱ امکانیزم جذب
۴۹	۴-۴-۲ تعادلهای جذب
۵۷	۵-۱ قارچها
۵۷	۱-۵-۱ Rhizopus
۶۰	فصل دوم مواد و روشهای

۴-۱۳-۴	اثر منبع کربنی.....	۷۲
۵-۱۳-۵	اثر منبع نیتروژنی.....	۷۴
۶-۱۳-۶	۶-۱۳-۶ اثر PH بر جدب کروم.....	۷۵
۷-۱۳-۷	۷-۱۳-۷ بررسی اثر PH با استفاده از شیکر.....	۷۵
۸-۱۳-۸	۸-۱۳-۸ بررسی بر روی راکتور STR.....	۷۷
۹-۱۳-۹	۹-۱۳-۹ حداکثر ظرفیت جدب کروم.....	۷۷
۱۰-۱۳-۱۰	۱۰-۱۳-۱۰ اثر دما بر میزان جدب.....	۷۸
۱۱-۱۳-۱۱	۱۱-۱۳-۱۱ اثر میزان هوادهی بر جدب.....	۷۹
۱۲-۱۳-۱۲	۱۲-۱۳-۱۲ بررسی تغییرات زمانی شرایط جدب منحنی رشد در راکتور STR.....	۷۹
۱۳-۱۳-۱۳	۱۳-۱۳-۱۳ مطالعه سنتیک جدب.....	۸۱
۱۴-۱۳-۱۴	۱۴-۱۳-۱۴ مدل فرنل لیخ.....	۸۱
۱۵-۱۳-۱۵	۱۵-۱۳-۱۵ مدل لانگ مایر.....	۸۲
۱۶-۱۳-۱۶	۱۶-۱۳-۱۶ بررسی جدب کروم توسط میکروارگانیسم مرده.....	۸۳
۱۷-۱۳-۱۷	۱۷-۱۳-۱۷ بررسی اثر اندازه گیری ذرات.....	۸۳
۱۸-۱۳-۱۸	۱۸-۱۳-۱۸ بررسی اثر PH بر جدب کروم با میکروارگانیسم مرده.....	۸۳
	نتیجه گیری و بحث.....	۸۵
	پیشنهادات.....	۸۵

فهرست شکلها

۱-۲-۱	شکل شماتیک حذف فلز توسط میکرووارگانیسم ۷
۱-۲-۲	مسیر بیوشیمیانی انتقال فلز از محیط به داخل سلول ۱۱
۱-۲-۳	دیواره سلولی <i>E.coli</i> ۱۳
۱-۲-۴	سیدروفور ۱۵
۱-۲-۵	متراکم جیوه در محیط زیست ۲۰
۱-۲-۶	غیر سمی کردن واحیاء جیوه ۲۱
۱-۲-۷	جذب وسیله باکتریهای احیاکننده سولفات ۲۴
۱-۲-۸	ساختن شیمیانی بعضی ترکیبات دیواره سلولی قارچها ۲۸
۱-۲-۹	ساختمان زنجیره ای پروتئین های دیواره سلولی قارچ ۲۹
۱-۳-۱	پروانه <i>vandisc</i> ۳۵
۱-۳-۲	پروانه <i>paddle</i> ۳۵
۱-۳-۳	راکتور با پروانه دلتا ۳۶
۱-۳-۴	تأثیر انواع مختلف هم زن روی ضریب انتقال جرم ۳۷
۱-۳-۵	راندمان هوادهی در تماس دهنده های گاز مایع ۳۹
۱-۳-۶	تغییر عدد توان با سرعت پروانه در سیستم گاز مایع ۴۳
۱-۳-۷	مدلهای جریان پراکندگی گاز مایع برای پخش کننده نزدیک پروانه ۴۴
۱-۳-۸	مدلهای جریان پراکندگی گاز مایع برای پخش کننده دور از پروانه ۴۵
۱-۳-۹	مدلهای جریان پراکندگی گاز مایع برای پخش کننده بالای پروانه ۴۶
۱-۳-۱۰	مدلهای جریان پراکندگی گاز مایع برای پخش کننده حلقوی بزرگ ۴۶
۱-۴-۱	ایزوترم انواع جذب ۴۸
۱-۴-۲	ایزوترم تعادلی جذب لانگ مایر ۵۱
۱-۴-۳	ایزوترم خطی جذب لانگ مایر ۵۲
۱-۴-۴	'ایزوترم مدل BET ۵۳
۱-۴-۵	ایزوترم خطی تعادلی BET ۵۴
۱-۴-۶	ایزوترم جذب فرندیخ ۵۵
۱-۴-۷	مدل خطی ایزوترم جذب فرندیخ ۵۶
۱-۵-۱	قسمتی از میسلیوم <i>Rhizopous</i> ۵۸
۱-۵-۲	قسمتی از دیواره سلولی بعد از جذب توریوم ۵۹
۳-۱	اثر تلقیح بر میزان توده سلولی ۷۳
۳-۲	اثر منبع کربنی بر جذب کروم ۷۴
۳-۳	اثر منبع نیتروژنی ۷۵
۳-۴	اثر pH بر جذب کروم در مقیاس آزمایشگاهی ۷۶

۷۶.....	۳-۵ اثر pH بر تولید توده سلولی
۷۷.....	۳-۶ اثر pH بر جذب کروم در راکتور STR
۷۸.....	۳-۷ بررسی حد اکثر توانایی جذب
۷۸.....	۳-۸ اثرات دما بر میزان جذب
۷۹.....	۳-۹ اثرمیزان هوادهی بر میزان جذب
۸۰.....	۳-۱۰ تغییرات زمانی pH توده سلولی و جذب کروم
۸۱.....	۳-۱۱ اثرمیزان تلقیح بر جذب
۸۲.....	۳-۱۲ همدماجی جذب کروم در مدل فرندليخ
۸۳.....	۳-۱۳ همدماجی جذب کروم در مدل لانگ ماير
۸۳.....	۳-۱۴ بررسی اثر اندازه ذره بر جذب کروم
۸۴.....	۳-۱۵ تأثیر pH بر جذب کروم
۸۵.....	۳-۱۶ تغییرات زمانی pH برای دمای ۲۵ درجه سانتیگراد
۸۵.....	۳-۱۷ تغییرات زمانی pH برای میزان دور ۲۰۰ دور بر دققه

لیست جداول

۱.....	۱-۱ مقادیر مجاز مواد موجود در پساب
۳۱.....	۱-۲-۱ معایب و مزایای حذف فلز بوسیله سلول زنده
۳۲.....	۱-۲-۲ معایب و مزایای حذف فلز بوسیله سلول مرده
۵۲.....	۱-۴-۱ ارتباط مقدار RL و شکل ايزوترم جذب
۵۶.....	۱-۴-۲ ارتباط مقدار n با شکل ايزوترم
۶۱.....	۲-۱ آنالیز پساب کارخانه ايران دوچرخ
۷۲.....	۳-۱ میزان جذب و توده سلولی گونه های مختلف

فصل اول

تئوري

۱- پساب صنایع آبکاری

پساب صنایع عمداً" به سه گروه سیانیدها، اکسیدهای کروم و فلزات سنگین تقسیم می شود. حد مجاز برخی از این مواد موجود در پساب که از طرف سازمان محیط زیست اعلام گردیده است، بشرح زیر می باشد.

جهت تخلیه به جاه	جهت مصرف کشاورزی و آبیاری	جهت تخلیه به آبهای سطحی	مواد آلوده کننده
۰/۵	۵	۲	آهن
۱	۱	۱	کروم
۲	۲	۲	روی
۱۰	۱۰	۱۰	روغن جربی
۱	۱	۱	من
۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	سیانور
۱	۱	۱	نیکل

جدول ۱-۱ مقادیر برابر حسب mg/L می باشد.

هر گروه از پسابهای فوق در زیر بررسی می گردد.

الف - پساب سیانیدی

این پساب عمداً" با شستشوی قطعات آبکاری شده که از حمامهای آبکاری بیرون آمده اند بوجود می آید.

برای تصفیه این پساب از فرایند کلریناسیون بوسیله کلر گازی و یا هپو کلریت سدیم استفاده می گردد در طی این فرایند سیانید به نیتروژن و دی اکسید کربن تبدیل خواهد شد.

ب- پساب کروم

کروم که بصورت اسید کرومیک می باشد از مرحله شستشو در فرایند آبکاری کروم بدست می آید. اسید کرومیک ترکیبی است که از کروم شش ظرفیتی تشکیل شده است و حتی در شرایط قلیانی هم نمی تواند هیدروکسید تولید نماید. بنابراین جهت بازیابی کروم به روش شیمیانی ابتدا باید کروم شش ظرفیتی به کروم سه

ظرفیتی تبدیل شود و از آنجانیکه اسید کرومیک در حالت اسیدی دارای قدرت اکسید کننده می باشد این کار با افزایش مواد کاهنده ای همانند دی اکسید گوگرد ، بی سولفات سدیم ، هیپوسولفات سدیم انجام می گیرد .

ج- فلزات سنگین

این پساب از مراحل مختلف آبکاری نهایی بدست می آید و ممکن است شامل یونهای روی ، نیکل ، مس و کادمیم و ... باشد .

در روش شیمیانی با استفاده از تنظیم pH یونهای فلزی بصورت نمکهای هیدروکسید جدا سازی می شود .

در این تحقیق بررسی ها بر روی جدب میکروبی پساب نوع دوم انجام گردیده است .

۱-۱- کروم

تا حدود ۴۰ سال پیش توجه اساسی به کروم بخاطر اثرات سمی آن بود . اگرچه امروزه می دانیم که این عنصر برای متا بولیسم طبیعی ذخیره گلوکز در انسان بسیار حیاتی می باشد . شاید (III) Cr بعنوان کوفاکتور با انسولین در سلولها با ایجاد کمپلکس سه گانه بین سایتهاش خشابی و انسولین و کروم عمل می کند . غلظت کروم در خون طبیعی $\mu\text{g l}^{-1}$ ۵-۵ می باشد . مقادیر کروم در تمام بافتها با افزایش سن کاهش پیدا می کند .

کروم در اشکای مثل کمپلکس با اسید نیکوتینیک و یا ممکن است با کمپلکس با گلیسین ، گلوتامیک اسید و سیستین وجود دارد که در این حالت کروم بعنوان فاکتور تلورانس گلوکز glucose tolerance factor شناخته می شود و به این صورت کروم بهتر از حالت غیرآلی جدب می شوند . پروتئین حیوانی بهترین و قابل اطمینان ترین منبع کروم می باشد . هر دو فرم کرومها سه گانه و شش گانه از نظر بیولوژیک مهم می باشند . کروم شش ظرفیتی سمی تر از کروم سه ظرفیتی می باشد .

کروم در پوسته کره زمین به میزان 100 ppm وجود دارد . کرومیت سنگ معدنی مهم کروم است که شامل حدود ۶۸٪ اکسید کروم و ۳۲٪ اکسید آهن می باشد [۱] .

۱-۱-۲ استفاده های صنعتی و منابع آلودگی

کروم در تولید فولاد ضدزنگ و آلیاژهای دیگر کاربرد دارد. نمکهای تری اکسید آن در آبکاری کروم، جدازی مس، عکاسی و بعنوان یک محافظ در برابر خورنده‌گی استفاده می‌شود. سولفات کروم بعنوان Morclant در نساجی، دباغی چرم، در تولید لакهای سبز رنگها، جوهرها و لعاب بکار می‌رود. کروم پتابسیم سولفات و اکسالات در تولید شیشه‌های رنگی بکار می‌رود. استات کروم در رنگ رزی و دباغی بکار می‌رود کروم همچنین در مواد منفجره و برای نگهداری چوب بکار می‌رود. پساب تمام صنایع بالا می‌توانند منبعی برای آلودگی آب بوسیله کروم باشد. لیکورهای کروم استفاده شده و پساب‌های دباغی به ترتیب شامل کروم به میزان 4500 mg/L و 2900 mg/L می‌باشد. پساب‌های صنایع نساجی نیز شامل کروم می‌باشد. پساب‌های آبکاری شامل 30 mg/L - 10 mg/L کروم هستند. مواد بارور کننده همچنین بعنوان یک منبع آلودگی کروم در آب می‌باشد. [۱]

وجود کروم در هوا بیشتر بخاطر سوزاندن سوختهای فسیلی است که هر سال حدود ۱۴۵۰ تن کروم را وارد هوا می‌کنند. آلودگی خاک بوسیله کروم بخاطر دفن لجن فاضلاب و یا دفن محصولات فرعی از صنایع - کروم استیل و فروکروم بوجود می‌آید. همچنین ممکن است بخاطر استفاده از بارور کننده بوجود آید. [۱]

۱-۱-۳ اثرات بیو شیمیائی، سم شناسی و سمیت

Biochemical effects , Toxicology and Toxicity

مشخص گردیده است که کروم III برای انسان و حیوانات لازم است. کروم III بمقدار کم در RNA بعضی از ارگانیسمها یافت شده است. کروم III اضافی باعث بیهود نگهداری گلوکز در بیماران دیابتی می‌شود اما باعث سوء تغذیه در کودکان و پیران می‌باشد. بسیاری از گونه‌های پستانداران ۱۰۰ برابر حد نرمال کروم III را بدون هیچ عوارضی تحمل می‌کنند. کمبود کروم باعث عدم رشد، کمی طول عمر و اخلال در متابولیسم گلوکز، لپید و پروتئین می‌شود. موشهایی که با رژیم دارای مقادیر کم کروم و پروتئین تغذیه شده بودند دچار زخم قرینه چشم که باعث کاهش شفافیت می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که کروم سه ضرفیتی بسیار کم (در حدود ۱٪) بدون توجه به میزان و مقدار کروم مصرف شده جدب بدن می‌گردد اما کروم شش ضرفیتی بهتر

جذب می شود . کروم شش ظرفیتی بسیار راحت از غشاء گلبوهای قرمز عبور می کند با هموگلوبین ترکیب می شود .

کروم شش ظرفیتی باید بسیار سمی تر از کروم سه ظرفیتی باشد . به مدت طولانی که معرض گرد کرومات بودن باعث بالا رفتن احتمال سرطان سینه می گردد . مقادیر بالای 5 PPM باعث صدمه کلیه و کبد می گردد . وهمچنین آرژی در ماتیس اختلالات مخاطی و Congunctiva و زخم معده و روده می گردد . زخمهای ناشی از کروم در نوک انگشتان ، پلک چشم و ساعد می گردد . زخمهای بر مخاط بینی ممکن است حتی باعث سوراخ شدن پرده بینی شود .(۱)

۱-۲ جذب فلزات سنگین به طریقه زیستی

وجود مقادیر زیاد فلزات سنگین سمی در آبهای سطحی و زیرزمینی باعث آلودگی شدید محیط زیست به خطر افتادن سلامتی موجودات زنده می شود . در این میان آلودگی آبهای آشامیدنی حائز اهمیت است . روش های حذف فلزات موجود در فاضلاب ها بسیار محدود است و کارانی لازم را ندارد . به این دلیل جذب فلزات سنگین بوسیله میکرو ارگانیسم ها مورد توجه قرار گرفته است . (۳) تعدادی از فلزات سنگین برای متا بولیسم میکروارگانیسم در میزان کم حیاتی می باشند . برای مثال مس ، روی و منگنز جزء عناصر اساسی " کم مقدار " برای سلول هستند بر این اساس مکانیسم های خاصی برای جذب این فلزات از محیط و انتقال آنها به داخل سلول وجود دارد . از این مکانیسم های توافق برای جذب با انتقال سایر فلزات به داخل سلول استفاده کرد (۶) . یکی از فرایندهای مهم بیوتکنولوژی برای پاکسازی پسابهای حاوی فلزات سنگین ، جذب زیستی می باشد .

۱-۲-۱ جذب زیستی یا Biosorption

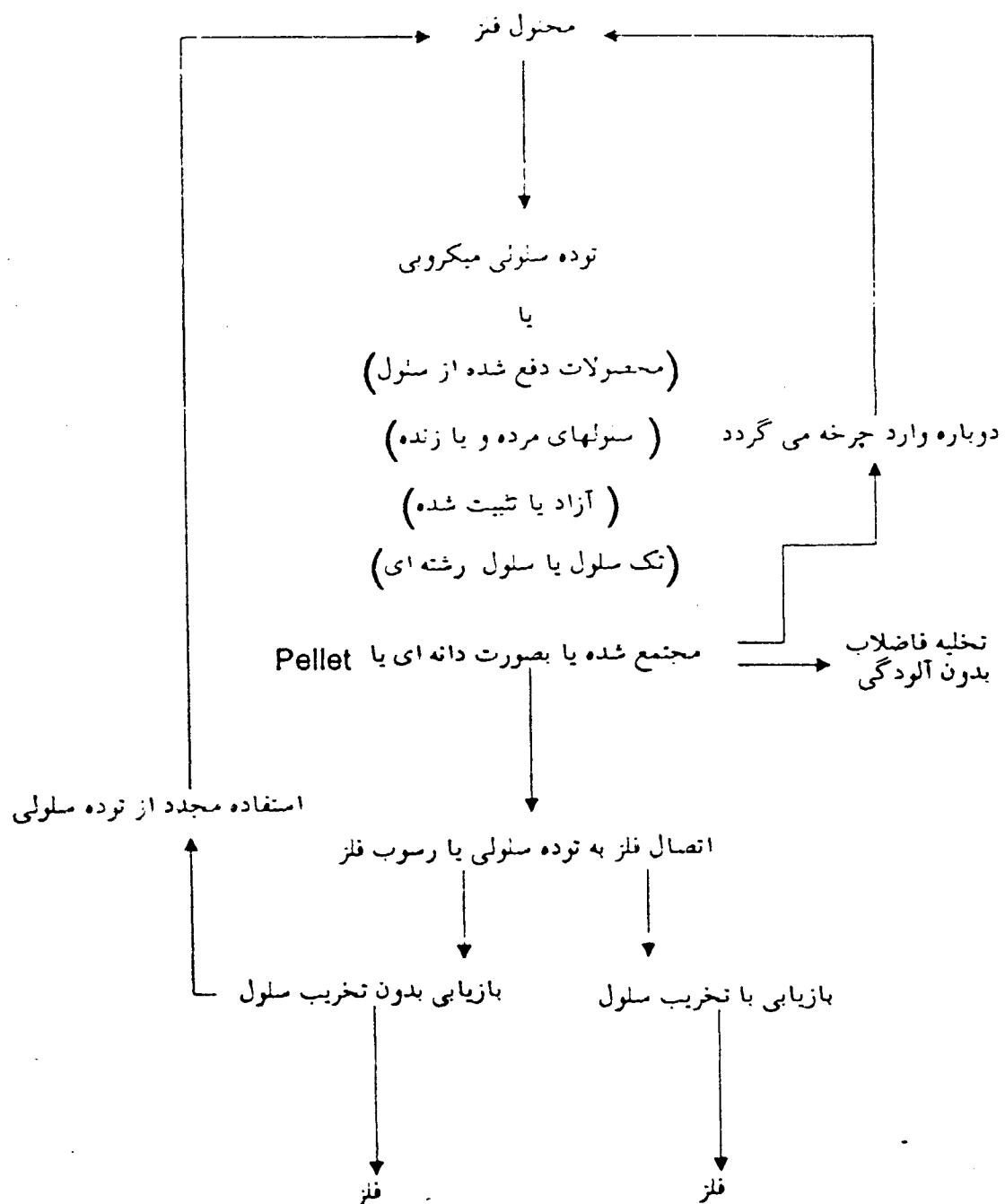
جذب زیستی یک واژه عمومی برای توضیح مکانیسم حذف فلز و ترکیبات وابسته به آنها از محلول بوسیله موجود بیولوژیک است . شما حذف فلزات و بازیابی آنها مشاهده می شود .(شکل ۱)

اگرچه که سلولهای زنده می‌توانند یک تنوع وسیعی از مکانیسم تجمع سلولی مثل انتقال فعال، سترپروتئینهای داخل و خارج سلولی و مواد دفع شونده از سلول که با فلز کمپلکس تشکیل می‌دهند را از خود نشان دهند.

۱-۲-۲ جنبه‌های اقتصادی و صنعتی جذب سطحی

پتانسیل صنعتی جذب سطحی به فاکتورهایی می‌توان جذب و کارائی بالا انتخابی بودن، آسان بودن بازیابی فلز، توان استفاده مجدد از جذب کننده بستگی دارد. همچنین فرایند باید قابل مقایسه با تصفیه‌های فیزیکی و شیمیائی باشد و همچنین تحت تأثیر سایر ترکیبات فاضلاب، یا شرایط محیط قرار نگیرد. اگر تصفیه بوسیله جذب زیستی بیشتر از ۹۹ درصد فلز موجود در محلول یا فاضلاب را حذف کند و یا بیشتر از ۱۵۰ mg فلز در هر گرم بیو ماس ثبت شود این فرایند "کاملاً" اقتصادی و موفقیت آمیز است. در خیلی از مثالها، میکرو ارگانیسم‌هایی وجود دارد که این ملاک حذف را دارا هستند. از لحاظ مهندسی، آسانی استفاده، قابلیت فشرده شدن و هزینه پانین از نکات کلیدی هستند و همچنین قابل حمل بودن برای بعضی کاربردهای تجاری اهمیت دارد. امروزه توجه زیادی بر روی فلزاتی که از نظر اقتصادی ارزشمند هستند مثل طلا و گالیم معطوف شده است. اما فلزات ارزان قیمت مثل Cr، Cu، Cd، Zn، Pb که به مقدار زیاد به محیط زیست تخلیه می‌شوند نیز قابل اهمیت است.

امروزه مردم اطلاعات زیادی در زمینه آلودگی محیط زیست به فرات سنگین و همچنین مواد رادیونوکلیوتونید که در فاضلاب نیروگاههای هسته‌ای وجود دارد، دارند. جذب زیستی بهترین راه برای حذف این فلزات از فاضلابها می‌باشد (۱۰).



شکل ۱-۲-۱) شکل شماتیک اساس حذف فلز و بازیابی آن از فاضلاب های آلوده به فلز بوسیله میکرووارگانیسم ها
یا محصولات آن (۳)