تاثیر نانوتیوب کربنی چند لایه برروی کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و بیولوژیکی بر محیط زیست

سید محسن حسینی یرکی[١]، سید علی مرتضوی [٢]، محمد یاری[٣] و امید مرادی[٤]

١- کارشناس ارشد صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

٢- عضو هیت علمی دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه فردوسی مشهد

٣- عضو هیت علمی گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر

٤- عضو هیت علمی گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرقدس

چکیده

کربن نانو تیوب دارای ساختار یکنواخت بوده و توانایی از بین بردن انواع مختلف آلودگی از آب و خاک را دارا می‌باشد. همچنین این ماده بخاطر ساختار متخلخل آلوده کننده محیط زیست و خاک نمی‌باشد. در اثر ورود آب‌های آلوده به خاک باعث آلوده شدن محیط زیست می‌شود. فاضلاب صنایع لبنی به وسیله مواد آلی متفاوت و ترکیبات شیمیایی معدنی آلوده شده است. مقدار بیشتر فاضلاب از مراحل شروع و پایان عمل پاستوریزاسیون، شستشوی وسایل و تانک‌ها می‌شوند. طبیعت فرآوری شیر طوری است که دارای حجم زیاد فاضلاب با شدت آلودگی بالاست. عمده ترکیبات این فاضلاب مواد آلی متفاوت مانند روغن، چربی، قندها و پروتئین‌های محلول و احتمالاً باقیمانده مواد افزودنی است که نهایتاً باعث بالا بودن مقدار اکسیژن بیولوژیکی مورد نیاز گردیده است. لذا دفع فاضلاب صنایع لبنی تصفیه نشده با غلظت اکسیژن بیولوژیکی بالا و یا تصفیه شده در آلوده کردن محیط زیست بسیار مهم است. امروزه در دنیا به تصفیه خانه با راندمان بالا و عملکرد مطمئن، همگام با تولید لجن کمتر، حداقل نیاز به زمین و انرژی مصرفی و همچنین بازیافت انرژی توجه بیشتر شده است.

در این تحقیق از نانوتیوب کربنی چندلایه (MWCNTs) برای کاهش بار بیولوژیکی و مواد آلی یعنی BOD_5، COD، مواد معلق و چربی استفاده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که از نانوتیوب کربنی چندلایه می‌توان به‌عنوان جاذب مناسب به‌منظور کاهش بار آلودگی استفاده شود.

واژگان کلیدی: محیط زیست، پساب صنایع لبنی، جذب سطحی، نانوتیوب کربنی چندلایه

مقدمه

یکی از مهمترین عوامل آلوده‌کننده محیط زیست فاضلاب‌ها می‌باشند. فاضلاب محلول رقیقی است که ۹۹/۹ درصد آن را آب و ۰/۱ درصد آن مواد جامد، ناخالصی‌ها و آلاینده‌هایی از قبیل عوامل بیولوژیکی و شیمیایی تشکیل می‌دهد، که در صورت ورود بدون تصفیه آن‌ها به محیط زیست باعث آلودگی منابع آب، خاک و ... شده و در نهایت باعث به مخاطره افتادن بهداشت ساکنین منطقه خواهد شد، طوری که تخمین زده شده است هر متر مکعب فاضلاب تصفیه نشده می‌تواند ٤٠ تا ٦٠ مترمکعب آب را به‌شدت آلوده نماید [13].

کربن نانوتیوب یک ماکرومولکولی بوده که دارای ساختاری یکنواخت بوده و از نظر شیمیایی پایدار است [15]. این نانوماده زیست‌سازگار با انسان [4] توانایی زیادی بعنوان سوپر جاذب برای از بین بردن انواع آلودگی‌های ترکیبات آلی و غیر آلی از قبیل دی‌اکسین [19]، ترکیبات فرار آلی [1]، اکسالیک اسید [21]، پنتاکلروفنل [25]، ٢،٤،٦ تری کلرو فنل[7]، ارتو و پارا زایلن [8]، هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی [12] و برخی از یون‌های فلزات سنگین و آنیون‌ها از قبیل [2]، نیکل [22]، روی [20]، فلوراید [18]، اورانیم U(VI) [27]، استرانسیم [5]، کادمیم [26]، مس [17]، سرب [29] دارا می‌باشد. همچنین کربن نانوتیوب می‌تواند به‌صورت تک لایه (SWCNTs)یا چند لایه (MWCNTs) باشد، که هراندازه تعداد لایه‌ها بیشتر باشد، راندمان و کارایی آن کاهش می‌یابد اما قیمت آن نیز به‌همان اندازه کاهش می‌یابد. از آنجائی‌که در صنعت پائین بودن مواد مصرفی از اولولیت برخوردار است، بنابراین در این تحقیق سعی بر استفاده از جاذبی شده که در صنعت هزینه کم‌تر برخوردار باشد [10، 23 و 24].

فاضلاب‌های صنعتی اگر به طور بی‌رویه وارد محیط زیست شوند، باعث لطماتی به محیط زیست بهداشت و سلامت مردم می‌شود که گاه غیر قابل جبران است [3].

اهداف و ضرورت‌های تصفیه فاضلاب‌های صنعتی بطور خلاصه به‌شرح زیر می‌باشد:

١- کنترل آلودگی منابع آبی

٢-جلوگیری از لطمه و تخریب محیط زیست (حفظ تعادل اکوسیستم)

٣-حفظ بهداشت محیط و سلام افراد جامعه

٤-حفظ زیبائی های محیط زیست

٥-استفاده مجدد از آب تصفیه شده در فاضلاب [3].

منظور از اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی یا Biological oxygen demand (BOD)، تعیین آن بخش از آلاینده‌های آلی است که باکتری‌ها قادر به تجزیه آنها هستند. چون تجزیه مواد آلی توسط باکتری‌ها بطور طبیعی به دما و زمان بستگی دارد، از این رو مقدار آن را در دمای ٢٠ درجه سانتیگراد اندازه‌گیری می‌کنند. همچنین بالا بودن BOD معرف سهولت تعفن پذیری نمونه است. به تجربه ثابت شده است که BOD یک نمونه در طی ساعات و حتی روزهای اولیه متفاوت می‌باشد و امروزه در سطح جهانی مقدار این شاخص در پنج روز را به عنوان استاندارد انتخاب کرده و آن را به‌صورت BOD_5 نشان می‌دهند. البته در برخی از نمونه‌ها مقدار آن طی چند ساعت به مقدار ثابت و تعادلی می‌رسد [3].

همچنین منظور از اکسیژن مورد نیاز شیمیایی یا Chemical oxygen demand (COD) دانستن مواد آلی موجود در آب است که می‌تواند آن‌ها را توسط اسید کرومیک اکسید کرده و کربن را به‌صورت گاز دی‌اکسید کربن در آورد. البته این شاخص برای مواد آلی قابل تجزیه و غیر قابل تجزیه با باکتری می-باشد. بنابراین COD با تقریب خوبی می‌تواند معرف ناخالصی‌های آلی نمونه باشد [28].

در مورد کل مواد جامد معلق در آب یا Total Suspended Solid (TSS)، اگر آب را از یک فیلتر بسیار ریز عبور دهیم، مواد جامد محلول و کلوئیدی از فیلتر عبور می‌کنند و ذرات جامدی که برروی فیلتر باقی می‌مانند، همان مواد جامد معلق آب مورد نظر هستند. مواد جامد معلق را خشک کرده و وزن می‌کنند که با توجه به وزن آب نمونه، وزن مواد معلق را بدست می‌آورند [28].

هدف از ارایه این تحقیق مطالعه تاثیر کربن نانوتیوب چند لایه برروی حذف COD، BOD، مواد معلق و چربی از پساب صنایع لبنی است.

روش تحقیق

مشخصات کربن نانوتیوب کربنی چند لایه مصرفی بشرح زیر می‌باشد:

Multi walled carbon nanotubes (MWCNTs); Purity: > %95; Diameter: 1-2 nm; Length: 5-30 nm; SSA: ~ 400 m2/g; Manufacturing method: Catalytic CVD; From NanoAmor Nanostructured & Amorphous Materials, Inc, USA

در این تحقیق از پساب کارخانه لبنی شیر تهران استفاده و آنالیز آن در جدول ۱ آورده شده است. این کارخانه در کیلومتر۸ جاده قدیم کرج (بزرگراه فتح) واقع و از سال ۱۳۳۳ تاسیس و گسترش یافته است هم اکنون دارای ۵ کارخانه‌ی فعال به شرح ذیل می‌باشد:

۱-کارخانه ۵۰۰ تنی محصولات پاستوریزه

۲-کارخانه ۲۰۰ تنی محصولات پاستوریزه

۳-کارخانه تولیدات استریل

٤-کارخانه تولید شیر خشک

۵-کارخانه غذای کودک

ظرفیت اسمی کارخانه در طول ٢٤ ساعت تولید ۱۲۰۰ تن محصول می‌باشد، که هم اکنون بنا به دلایلی ۷۰۰ تن می‌باشد. به طور متوسط طی ٢٤ ساعت ۳۰۰۰-۲۵۰۰ متر مکعب فاضلاب ورودی به تصفیه خانه می‌باشد. تصفیه خانه فاضلاب مجتمع وسعتی در حدود ۲۰۰۰ متر مربع را در منتهی الیه جنوب شرقی به خود اختصاص داده است. COD ورودی فاضلاب ۲۳۰۰-۲۰۰۰ می‌باشد. همانطورکه در این جدول مشاهده می‌گردد، مقدار آلودگی ترکیبات آلی و بیولوژیکی بالاتر از حد مجاز بوده و نیاز به تصفیه دارد. اما مراحل تصفیه در این کارخانه بصورت زیر می‌باشد:

فاضلاب پس از عبور از آشغالگیر، دانه‌گیر و چربی-گیر وارد حوضچه متعادل سازی می‌شود. سپس با انجام خنثی سازی طبیعی و بدون مصرف مواد شیمیایی با دبی یکنواخت وارد دستگاه تصفیه کننده یا جریان رو به بالای بی‌هوازی از بستر لجن (UASB)، می‌شود. فاضلاب با توزیع یکنواخت در کف راکتور UASB و جریان رو به بالا از بستر لجن گرانوله بی-هوازی عبور کرده و مواد آلی آن جذب و طی یک سری از واکنش‌های بیوشیمیایی ابتدا به مخلوط

اسیدهای آلی تخمیر و سپس به اسید استیک، گاز هیدروژن و گاز کربنیک تبدیل می‌شود. در فرآیند پایانی مرحله بی‌هوازی ترکیبات فوق به گاز متان و گاز کربنیک تبدیل می‌شود.

چون توده بیولوژیک هنگام تصفیه فاضلاب تولید گاز می‌کند، تمایل به شناوری داشته و لازم است در طبقات میانی راکتور با جداسازی بیوگاز مواد موثر در واکنش توده لجن گرانوله در راکتور حفظ و از فرار آن همراه با فاضلاب تصفیه شده جلوگیری شود.

فاضلاب خروجی از دستگاه‌های UASB برای انجام مراحل تصفیه تکمیلی وارد حوضچه هوادهی شده و همراه با توده بیولوژیک هوادهی می‌شود. سپس فاضلاب به تانک‌های ته‌نشینی می‌رود و مقداری از لجن ته‌نشین شده برای ادامه تصفیه هوازی به حوض‌های هوادهی برگشت داده می‌شود [11] و لجن مازاد پس از هضم بی‌هوازی روی بسترهای شنی، خشک شده و دفع می‌گردد. نهایتاً آب تصفیه شده پس از ته نشینی کلر زده شده به وسیله پمپ جهت آبیاری و شستشوی حیاط مجتمع کارخانه‌های شیر پاستوریزه پگاه فرستاده می‌شود. همچنین بخشی آب تصفیه شده به رودخانه کن در ٣ کیلومتری کارخانه ریخته خواهد شد.

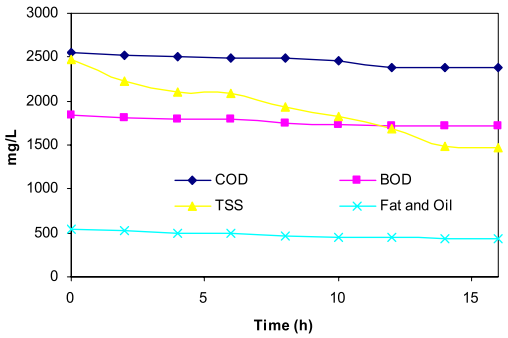
بمنظور بررسی و کارایی بهتر جاذب MWCNTs با روش مورد استفاده شده در کارخانه شیرپگاه، مقادیر pH، اجسام جامد معلق یعنی TSS، BOD_5 و COD در پساب مورد مطالعه در حوض ته نشینی و مرحله قبل از کلر زنی، طبق روش استاندارد اندازه‌گیری شده که نتایج آن در جدول شماره ١ ملاحظه می‌گردد.

جدول ١- مشخصات فاضلاب کارخانه شیر تهران

مشخصات	مقدار اولیه پساب	پس از حوض ته‌نشینی	خروجی پساب
pH	٨/١	٧/٧	٧/٦
(ppm) TSS	١٦٦٠	١٢٤٣	٣١٢
BOD(ppm)	١٨٤٤	١٢٢٨	٩٨
COD(ppm)	٢٥٥٣	١٨٠٤	١٤٤
چربی (ppm)	٥٤٥	٤٧٤	٣٦٨

بحث

بمنظور تعیین حداقل زمان تماس بین مولکول‌های جاذب (نانوتیوب کربنی چند لایه) با مواد آلی معلق و شیمیایی، ٢٥ میلی لیتر از نمونه پساب لبنی را داخل ظروف مختلف آزمایشگاهی قرار داده و به هریک از آنها ٠/٠٢ گرم MWCNTs اضافه می‌کنیم و در زمان‌های مختلف مقادیر BOD و COD را اندازه‌گیری می‌نمائیم که نتایج حاصل در شکل ١ نشان داده شده است. البته بدیهی است که اعداد مربوط به BOD_5 با مقدار بدست آمده یکسان خواهد بود. همانطور که در این شکل ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان مقدار BOD_5 و COD افزایش می‌یابد بطوریکه در زمان ١٤ ساعت به یک حالت تعادلی رسیده و با گذشت زمان BOD_5 و COD تغییر نمی‌کند. بنابراین در تمام مراحل آزمایشات از زمان ١٤ساعت بعنوان حداقل زمان تماسی استفاده خواهد شد.



شکل ۱- تاثیر زمان تماس MWCNTs با پساب لبنی

همچنین برای جلوگیری از چسبیدن نانوساختارهای MWCNTs به‌یکدیگر و تبدیل ابعاد آن‌ها به بزرگتر از ابعاد نانومتر، محلول‌ها را در حمام اولتراسونیک قرار داده تا از چسبیدن ذرات به‌یکدیگر جلوگیری شود. برای جدا کردن جاذب MWCNTs از نمونه پساب، از غشاء با ابعاد ۰/۳٤ میکرومتر استفاده شده است. از آون ترموستاتیکی بمنظور کنترل درجه حرارت ، برای کنترل pH محیط از دستگاه pH متر مدل M-12 از شرکت HORIBA با حد تشخص ±۰/۰۱ استفاده شد. همچنین برخی از مطالعات نشان می‌دهند که جذب سطحی ترکیبات داخل پساب برروی جداره ظرف شیشه‌ایی بسیار کم و ناچیز بوده و قابل صرف نظر کردن می‌باشد [6، 9 و 13].

بمنظور مطالعه اثر MWCNTs برروی پساب لبنی، حجم مشخصی از پساب را برداشته و به آن ۰/۰۲ گرم جاذب MWCNTs اضافه می‌کنیم و پس از زمان ذکر شده در مرحله قبل، نمونه را مورد آنالیز قرار داده که نتایج آن در جدول ۲ ملاحظه می‌گردد. قابل ذکر است که آنالیز هرنمونه سه مرتبه انجام شده و سپس مقدار متوسط نتایج گزارش می‌شود.

جدول ۲- آنالیز پس از افزودن MWCNTS به پساب کارخانه لبنی

مشخصات	مقدار اولیه پساب	پس از افزودن MWCNTS به حوض ته‌نشینی	خروجی پساب پس از افزودن MWCNTS
pH	۸/۱	۷/۷	۷/٦
(ppm) TSS	١٦٦٠	۹۷٦	١٢٤
BOD(ppm)	١٨٤٤	١٠٠١	٢٩
COD(ppm)	٢٥٥٣	١٥١٠	٤١
چربی (ppm)	٥٤٥	٣٣٢	٩٥

مقایسه نتایج جدول ۱و ۲ نشان می‌دهد که افزودن MWCNTs به‌پساب لبنی در مرحله حوض ته نشینی باعث کاهش ۲۱/٤۸٪ برای TSS، ۱۸/٤۸٪ برای BOD، ۱٦/۳۰٪ برای COD و ۲۹/۹۵٪ برای چربی می‌باشیم. همچنین در مرحله نهایی شاهد کاهش درصد ٦۰/۲٦٪ برای TSS، ۷۰/٤۱٪ برای BOD، ۷۱/۵۳٪ برای COD و ۷٤/۱۸٪ برای چربی می‌باشیم. مهمترین علت کاهش مقادیر در پساب در اثر افزودن MWCNTs به پساب لبنی، بخاطر حفره و ساختار حفره‌مانند کربن نانو تیوب کربنی می‌باشد. همچنین در علت کاهش چشم‌گیر در مرحله نهایی در پساب، توام بودن روش کارخانه با جاذب MWCNTs می‌باشد. بنابراین استفاده از این جاذب زیست سازگار با محیط زیست که هیچ‌گونه آلودگی برای محیط زیست در برنخواهد داشت، برای پساب کارخانجات لبنی توصیه می‌شود. همچنین از آنجائیکه MWCNTs گران‌قیمت بوده، می‌توان آنرا مورد بازیافت قرار داد و از آن استفاده مجدد کرد [16 و 30].

نتیجه‌گیری

استفاده از نانوتیوب کربنی چند لایه (MWCNTs) بخاطر ساختار متخلخل و سطح تماسی بالا در صنایع مختلف از جمله در تصفیه پساب کارخانجات لبنی توصیه می‌گردد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که استفاده از روش‌های تصفیه همراه به MWCNTs بمراتب موثرتر از زمانی است که از این جاذب استفاده می‌شود. همچنین بمنظور کاهش هزینه در هنگام تصفیه پساب، بازیافت یا واجذب MWCNTs توصیه می‌گردد.

سپاسگزاری

بدینوسیله از جناب آقای دکتر الهامی مدیر گروه محترم کارشناسی ارشد صنایع غذایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار بخاطر راهنمایی‌های ارزشمند تشکر و از سرکار خانم مهندس خدایی از شرکت شیر پگاه بخاطر همکاری‌شان سپاسگزاری می‌گردد.

منابع

1-Agnihotri, S., Rood, M. J., Rostam-Abadi, M., (2005), Adsorption equilibrium of organic vapors on single-walled carbon nanotubes, Carbon, 43, 2379–2388.

2- Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M., Gascon, V., (2009), Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, J. Hazard. Mater. 163, 213-221.

3-Anekar S., Rao C. R., (2009), Ultra filtration tool for recovery valuable constituent from dairy waste water, J. Applied Sciences in Environmental Sanitation, 4 (2): 125-132.

4- Brazel, C. S., Peppas, N. A.,(1999), Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers, Polymer, 40, 3383-3398.

5- Chen C., Hu J., Shao D., Wang X., Li J., (2010), Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II), J. Hazard. Mater. 164, 923–928.

6-Chen, C., Wang, X., (2006), Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 9144–9149.

7-Chen, G. C., Shan, X. Q., Wang, Y. S., Wen, B., Pei Z. G., Xie, Y. N., Liu, T., Pignatello, J. J.,(2009), Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II), Water Res., 211, 455-461.

8-Chin, C. J. M., Shih, L. C., Tsai, H. J., Liu, T. K., (2007), Adsorption of o-xylene and p-xylene from water by SWCNTs, Carbon ,45 1254-1260.

9- Cay, S., Uyanik, A., Ozasik, A., (2004), Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste, Sep. Purif. Technol. 38, 273-280.

10- Dresselhaus, M. S., (2001), Carbon Nanotubes. Academic publisher.

11- Gavala H. N., Kopsinis H., Skiadas I. V., Stamatelatou K. and Lyberatos G., Treatment of Dairy Wastewater Using an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, Journal of Agricultural Engineering Research, Volume 73, Issue 1, May 1999, Pages 59-63

12-Gotovac, S., Honda, H., Hattori, Y., Takahashi, K., Kanoh, H., Kaneko, K., (2007), Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons, Nano Letters, 7, 583–587.

13- Grady C. P.L., Biological Wastewater Treatment (Environmental Science & Pollution), CRC Press, P 1092.

14- Hui, Y. ,Li, F., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wu, D., Wei, B., (2003), Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes, Carbon, 41, 2787-2792.

15- Karanfil, T., Kilduff, J .E. Schlautman, M. A., Weber W. J., (1996), Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon, Influence of molecular properties under anoxic solution conditions, Environ. Sci. Technol., 30, 2187–2194.

16- Kuba, T., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1996. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system. Water Research 30 (7), 1702–1710.

17- Liu, S. S., Lee, C. K., Chen, H. C., Wang, C. C., Juang, L. C, (2009), Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution, Chemical Eng. J., 147, 188–193.

18- Li, Y. H., Wang, S., Zhang, X., Wei, J., Xu, C., Luan, Z., Wu, D., (2003), Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes, Mater. Res. Bull., 38, 469-476.

19- Long, R. Q., Yang, R. T., (2001), Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal, J. Am. Chem. Soc., 123, 2058–2059.

20- Lu, C., Chiu, H., (2006), Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes, Chem. Eng. Sci., 61, 1138–1145.

21- Lu, C., Chung, Y. L., Chang, K. F., (2005), Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes, Water Res., 39, 1183–1189.

22- Lu, C., Liu, C., (2006), Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes, J. Chem., Technol. Biotechnol. 81, 1932–1940.

23-Meyyappan M., (2005), Carbon Nanotubes Science and Application.

24-Miguel, M., Burrows, H. D., (2004), Progress in Colloid and Polymer Science.

25- Salam, A. M. A., Burk, R. C., (2008), Thermodynamics of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes, Applied Surface Sci., 255, 1975–1981.

26- Sao, C. N. R., Satishkumar, B. C., Govindaraj, A., Nath, M., (2001), Nanotubes, Chem. Phys. Chem., 2, 78–105.

27-Schierz, A., Zanker, H., (2009), Aqueous suspensions of carbon nanotubes: Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption, Envi. Pollution, 157, 1088–1094.

28-Srinivasan G. G., Subramaniam R. and Nehru kumar V., A Study on Dairy Wastewater Using Fixed-Film Fixed Bed Anaerobic Diphasic Digester, American-Eurasian Journal of Scientific Research 4 (2): 89-92, 2009

29- Wang, H., Zhou, A., Peng, F., Yu, H., Yang, J., (2007), Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II), J. Colloid & Interface Sci., 316, 277-283.

30- Zhimin Fu, Fenglin Yang, Feifei Zhou, Yuan Xue, (2009) , Control of COD/N ratio for nutrient removal in a modified membrane bioreactor, (MBR) treating high strength wastewater, Bioresource Technology 100 , 136–141