

آثار قلیائیت و ماده آلی بر دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف کننده گوگرد

چکیده

دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف کننده گوگرد تحت شرایط مختلف فاضلاب مصنوعی از نظر قلیائیت و ماده آلی، در بیوراکتور با بستر ثابت و جریان رو به بالا در مقیاس آزمایشگاهی مورد ارزشیابی قرار گرفت. قطر دانه‌های گوگرد ۵/۶-۲/۸ میلی‌متر و تخلخل بستر ۴۰٪ بود. برای کشت و تکثیر دنیتریفایرها از لجن تصفیه‌خانه فاضلاب شهرک قدس استفاده شد. در ابتدا با تغییر غلظت نیترات ورودی، نسبت‌های استوکیومتری سولفات تولید شده و قلیائیت مصرف شده به ازای نیتروژن نیترات حذف شده به ترتیب برابر با ۷/۰۵ و ۲/۹۲ میلی‌گرم بر میلی‌گرم به دست آمد. تحت شرایط قلیائیت کافی، نیترات با غلظت ورودی ۶۵۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب نیتروژن و بار حجمی ۰/۷۹۲ کیلوگرم نیتروژن نیترات در متر مکعب در روز، به‌طور کامل حذف شد. با کاهش قلیائیت ورودی به مقداری کمتر از نیاز استوکیومتری آن در دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک، کارایی حذف نیترات رو به کاهش گذاشت تا در قلیائیت ۸۱۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب کربنات کلسیم، به ۶۰٪ رسید. در این وضعیت ماده آلی متانول از غلظت ۲۴۸ تا ۷۴۳ میلی‌گرم در لیتر معادل ۲۰ الی ۶۰ درصد نیاز استوکیومتری آن در فرایند دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک، به خوراک ورودی اضافه شد. با افزودن متانول، نسبت‌های استوکیومتری فوق روند نزولی پیدا کرد و در نهایت به ترتیب به حدود ۲/۶۶ و صفر رسید. همزمان با کاهش سولفات تولید شده و قلیائیت مصرف شده، کارایی حذف نیترات و متانول ورودی تقریباً به ۱۰۰٪ رسید و pH و کدورت خروجی افزایش یافت. مجموعه این تغییرات بروقوع همزمان دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک و اتوتروفیک مصرف کننده گوگرد صحت گذاشت و نشان داد که افزودن مقادیر کنترل شده ماده آلی به فاضلاب‌های با قلیائیت کم، می‌تواند ضمن تأمین قلیائیت، عملکرد دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف کننده گوگرد را بهبود بخشد.

کلید واژه

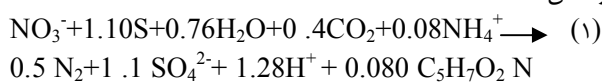
دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف کننده گوگرد - هتروتروفیک - نیترات - ماده آلی - قلیائیت - فاضلاب

سرآغاز

تکمیلی هستند، مزارع پرورش دام و ... وارد آبهای پذیرنده می‌شوند (Wetzel, 2001; Smith, et al., 1999; Rabalais, 2002). حاصل تمامی این دگرگونی‌ها، افزایش غلظت نیترات در آبهای سطحی و زیرزمینی و متعاقباً بروز یکی از رایج‌ترین مشکلات زیست محیطی است که کیفیت آب را در مقیاس جهانی دچار تنزل کرده است. در سالهای اخیر، در ایران نیز، مقادیر غلظت بیشتر از حد مجاز این آلاینده در آبهای زیرزمینی

بین دو قرن اخیر در نتیجه فعالیت‌های مختلف انسانی، چرخه جهانی نیتروژن دچار دگرگونی اساسی شده است. امروزه ترکیبات معدنی نیتروژن علاوه بر منابع طبیعی، از طریق منابع انسان‌ساخت، از قبیل روان آبهای شهری و کشاورزی، ضایعات صنعتی، فاضلاب‌های تصفیه نشده، پسابهای خروجی از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب که فاقد سیستم تصفیه

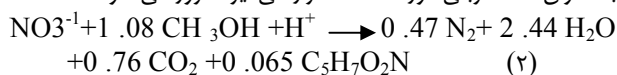
عدم نیاز به تصفیه اضافی آب برای حذف آلودگی ثانویه حاصل از مواد آلی باقیمانده، مورد توجه قرار گرفته است. با این وجود، دینتریفیکاسیون اتوتروفیک بر پایه گوگرد مقدار سولفات آب یا پساب تصفیه شده را افزایش داده و قلیائیت زیادی مصرف می‌کند. واکنش استوکیومتری دینتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف کننده گوگرد را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



این معادله نشان می‌دهد که برای حذف یک گرم نیترات بر حسب نیتروژن، ۲/۵۱ گرم گوگرد و ۴/۵۷ گرم قلیائیت (برحسب کربنات کلسیم) مصرف و ۷/۵۴ گرم سولفات تولید می‌شود. برای تأمین قلیائیت کافی و کربن مورد نیاز، استفاده از بستریهای سنگ آهک و گوگرد در حذف نیترات به نحو روزافزونی مورد مطالعه قرار گرفته است (Liu & Koaeing, 2002). اگرچه به نظر می‌رسد استفاده از سنگ آهک روش مؤثر و مقرون به صرفه‌ای برای جبران قلیائیت باشد، ولی این تأثیر همراه با افزایش سختی و کل جامدات محلول در پساب خروجی خواهد بود. بعلاوه، مشکل بتوان در مورد فاضلاب‌های غنی از نیترات، قلیائیت مورد نیاز را به دلیل حلالیت محدود کربنات کلسیم تأمین نمود (Zhang & Lampe, 1999).

دینتریفیکاسیون هتروتروفیک و اتوتروفیک همزمان ایده جدیدی است که با هدف اصلاح فرایند بیولوژیکی حذف نیترات از آب، یا فاضلاب‌های غنی از نیترات با بار آلی کم، بر اساس درک بهتر از متابولیسم دینتریفایرها مطرح شده است (Oh et al., 2002; Kim et al., 2002). واکنش حذف نیترات در شرایط هتروتروفیک وقتی متانول

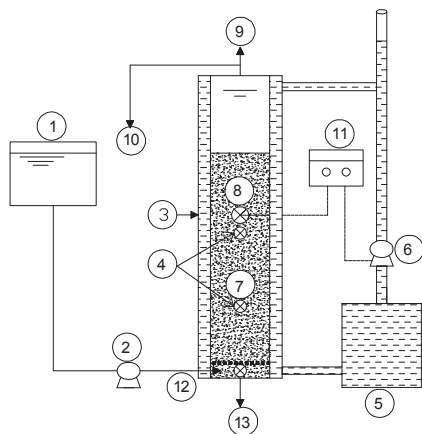
به عنوان ماده کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرد مرور می‌شود:



این واکنش بیان می‌دارد که به ازای هر گرم نیتروژن احیا شده ۳/۶ گرم قلیائیت بر حسب کربنات کلسیم تولید می‌شود. با مقایسه دو واکنش فوق می‌توان پیش‌بینی کرد که در صورت اضافه کردن مقدار کنترل شده الکترون دهنده آلی به یک محیط اتوتروفیک حذف نیترات و متعاقباً رشد باکتری‌های هتروتروفیک در محیط، قلیائیت و منبع کربن مورد نیاز دینتریفایرهای اتوتروف تأمین شده و همچنین به دلیل وقوع نسبی دینتریفیکاسیون هتروتروفیک، مقدار سولفات تولید شده همزمان با

مناطق مختلف شهری و روستائی از جمله تهران، گزارش شده است (Torabian, et al., 2002). نیترات با ایجاد پدیده اتوتروفیکاسیون^۱ آثار نامطلوبی بر اکوسیستم‌های آبی می‌گذارد. بعلاوه، در اثر افزایش غلظت این آلاینده در آب آشامیدنی، خطرهای بهداشتی متعددی به وجود می‌آید که از جمله می‌توان به ابتلا به بیماری متهموگلوبینمی^۲، یا کودک آبی در شیرخواران و کودکان (Wolfe & Patz, 2002)، احتمال تشکیل ترکیبات سرطانزای نیتروزآمین (Nash, 1993)، احتمال بروز سقط جنین در انسان و دام و احتمال بروز دیابت کودکان (Parslow, et al., 1997) اشاره کرد. از میان فرایندهای مختلف فیزیکی شیمیایی و بیولوژیکی حذف نیترات از فاضلاب، دینتریفیکاسیون بیولوژیکی روش کارآمد و بسیار مؤثری شناخته شده است. طیف وسیعی از باکتری‌های هتروتروف و اتوتروف می‌توانند از نیترات به عنوان پذیرنده نهایی الکترون استفاده کنند. هتروتروف‌ها از ترکیبات آلی و اتوتروف‌ها از ترکیبات معدنی از قبیل سولفید، گوگرد به فرم عنصر، هیدروژن مولکولی، تیوسولفات و یا آهن دو ظرفیتی به عنوان دهنده الکترون استفاده می‌کنند. دینتریفیکاسیون هتروتروفیک^۳ در صورت وجود مقادیر کافی کربن آلی فرایند بسیار مؤثر و مقرون به صرفه‌ای است (Flere & Zhang, 1999; Zhang & Lampe, 1999). ولی در صورتی که مقدار کربن آلی فاضلاب کمتر از نیاز استوکیومتری آن در واکنش دینتریفیکاسیون باشد، می‌باید مواد آلی گرانیگیمی مانند متانول، اتانول و اسید استیک به عنوان الکترون دهنده به فاضلاب اضافه کرد. استفاده از چنین ترکیباتی در واحدهای بزرگ مقیاس با افزایش چشمگیر هزینه‌های مربوط به تهیه مواد و نگهداری و دفع لجن تولید شده، همراه خواهد بود. علاوه بر این، آثار سمی ماده واسطه نیتريت بر باکتری‌های دینتریفایر به دلیل تجمع زیاد این ماده در طول واکنش دینتریفیکاسیون فاضلاب‌های غنی از نیترات گزارش شده است (Francis & Mankin, 1977). به این دلیل در سالهای اخیر استفاده از دینتریفیکاسیون اتوتروفیک^۴ مصرف کننده گوگرد به طور گسترده‌ای در حذف نیترات از آبهای زیرزمینی (Darbi et al., 2003; Kimura et al., 2002; Soares, 2002) و فاضلاب‌های غنی از نیترات (Park et al., 2002; Liu & Koenig, 2002; Koenig & Liu, 2001) به دلیل عدم نیاز به منبع کربن خارجی و در نتیجه کاهش هزینه و ریسک فرایند، تولید لجن کمتر و در نتیجه کاهش مخارج مربوط به نگهداری و دفع لجن تولید شده (Koieng & Liu, 1996) و

گردش آب با دمای مورد نظر در جداره بیرونی امکان تنظیم دمای محتویات داخل راکتور را فراهم می‌ساخت. کلیه آزمایش‌ها در دمای 25 ± 2 درجه سلسیوس هدایت شد. شکل شماره (۱) شماتیک واحد پایلوت را نشان می‌دهد.



شکل شماره (۱) سیستم راکتور با بستر ثابت

۱- مخزن خوراک ۲- پمپ خوراک ۳- ستون راکتور ۴- شیرهای نمونه برداری
۵- مخزن آب ۶- پمپ آب ۷- بستر راکتور ۸- سنسور دما ۹- خروجی گاز
۱۰- خروجی پساب ۱۱- کنترلر دما ۱۲- ورودی خوراک ۱۳- تخلیه لجن

تهیه کشت مادر

در ابتدا برای تلقیح راکتور پایلوت، از جمعیت میکربی تکثیر یافته در راکتور کشت مادر استفاده شد. راکتور کشت مادر حاوی $1/5$ لیتر محیط کشت مناسب دنیتریفایرهای اتوتروفیک و 750 میلی‌لیتر گوگرد (مطابق با مشخصات بستر راکتور) بود. راکتور به صورت نیمه مداوم در سیکل پر و خالی کار می‌کرد. بدین ترتیب که هر سه روز یک‌بار 40% از حجم مایع داخل راکتور تخلیه و معادل آن از محیط کشت تازه اضافه می‌شد. ترکیب محیط کشت در جدول شماره (۱) نشان داده شده است.

برای لقاح اولیه راکتور مادر 600 میلی‌لیتر از لجن خروجی از هاضم تصفیه‌خانه فاضلاب شهرک قدس به آن اضافه شد. دمای راکتور در 25 ± 2 درجه سلسیوس ثابت نگه داشته شد. بعد از حدود دو هفته، رشد مناسبی از دنیتریفایرهای اتوتروفیک در راکتور به وقوع پیوست. برای رشد مناسب بیوفیلم، ابتدا راکتور با حدود یک لیتر از کشت باکتریایی راکتور مادر و لجن برگشتی از حوض ته‌نشینی ثانویه تصفیه‌خانه فاضلاب

افزایش کارایی حذف نیترات، کاهش یابد. در مورد امکان همزمانی این دو فرایند تحقیقات محدودی صورت گرفته است. (Gommers, et al. 1998). اکسیداسیون همزمان استات و سولفید را در یک راکتور دنیتریفیکاسیون با بستر شناور مورد بررسی قرار دادند. هدف آنها از این تحقیق آن بود که نشان دهند با استفاده از نیترات به عنوان پذیرنده الکترون، می‌توان سولفید و استات را به‌طور همزمان از فاضلاب مصنوعی حذف نمود. در راکتور، سولفید، استات و نیترات به‌طور مؤثری حذف شدند. (Yamamoto, et al. 2000) دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک (با استفاده از تیوسولفات) فاضلاب یک واحد کشت گیاهان آبی را در یک راکتور بستر ثابت بیولوژیکی با جریان رو به بالا بررسی کردند. نتایج بررسی آنها نشان داد که باکتری‌های دنیتریفایر هتروتروفیک، اتوتروفیک و باکتری‌های احیاء کننده سولفات، در بیوفیلم همزیستی دارند. اثر ماده آلی و قلیابیت بر دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف کننده گوگرد در شرایط غیرمداوم بررسی و نشان داده شد که تحت شرایط قلیابیت کافی، نیترات با غلظت 100 میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیتروژن، به‌طور کامل در راکتورهای غیر مداوم حذف می‌شود و تولید سولفات با افزایش مواد آلی (متانول، اتانول، پروپیونات) کاهش می‌یابد. (Oh et al., 2002). دنیتریفیکاسیون میکسوتروفیک^۷ با ترکیبات فنلی و سولفید، در راکتورهای UASB نیز امکان پذیر است (Sierra et al., 2005). در تحقیق حاضر، آثار قلیابیت و ماده آلی بر دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک فاضلاب‌های غنی از نیترات، در بیوراکتور با بستر گوگردی و جریان رو به بالا مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مراحل مختلف تحقیق با استفاده از یک واحد پایلوت انجام شد. این واحد مشتمل بر یک راکتور دو جداره استوانه‌ای شکل از جنس پلکسی گلاس به قطر داخلی 10 سانتیمتر، ارتفاع یک متر و حجم $7/85$ لیتر، مخزن خوراک، پمپ خوراک، تجهیزات مربوط به کنترل دمای راکتورها، شیرهای نمونه‌برداری و اتصالات مورد نیاز بود. راکتور از گوگرد گرانول با قطر $2/8$ الی $5/6$ میلی‌متر و تخلخل 40% به عنوان بستر واکنشگر پر شد. به منظور بررسی اثر ارتفاع راکتور در عملکرد فرایند، علاوه بر شیر خروجی، در فاصله 25 و 50 سانتیمتری از کف راکتور نیز شیرهای نمونه‌برداری نصب شد. راکتور به‌طور مداوم توسط یک پمپ آزمایشگاهی قابل تنظیم درجهت رو به بالا تغذیه می‌شد. دو جداره بودن راکتور و

مطابق این معادله به ازای هر میلی‌گرم نیتروژن نیترات حذف شده، ۱/۹۰۴ میلی‌گرم متانول از نظر تئوری لازم است. رشد باکتری در معادله (۳) در نظر گرفته نشده است. در عمل بین ۲۵٪-۳۰٪ متانول اضافه لازم است و این نسبت به حدود ۲/۵۷ می‌رسد. در مرحله سوم تحقیق با اضافه کردن متانول از غلظت ۲۴۸ تا ۷۴۳ میلی‌گرم در لیتر، معادل ۲۰ الی ۶۰ درصد نیاز استوکیومتری آن در فرایند دینتریفیکاسیون هتروتروفیک، وقوع دینتریفیکاسیون همزمان اتوتروفیک و هتروتروفیک فاضلاب، مورد بررسی قرار گرفت. طی مراحل دوم و سوم، غلظت نیترات ورودی در حدود 20 ± 650 میلی‌گرم در لیتر برحسب نیتروژن نیترات و زمان اقامت هیدرولیکی در حدود ۲۰ ساعت بر مبنای حجم بستر خالی راکتور ثابت نگه داشته شد. در طول کارکرد راکتور به ازای هر تغییر در مشخصه مورد نظر، بعد از رسیدن راکتور به شرایط شبه یکنواخت، نمونه‌برداری از فاضلاب ورودی، خروجی و دو مقطع راکتور انجام می‌گرفت و نمونه‌ها تا قبل از انجام آزمایش‌ها در ۴ درجه سلسیوس نگهداری می‌شدند. نتایج گزارش شده مقادیر متوسط چهار الی شش نوبت نمونه برداری است.

روش‌های اندازه‌گیری

برای هر نمونه غلظت نیترات، نیتريت و سولفات بعد از عبور از فیلتر ۰/۴۵ میکرون به وسیله دستگاه یون کروماتوگرافی (مدل ۷۶۱ ساخت شرکت Metrohm) و pH نمونه‌ها توسط pH متر دیجیتالی (مدل ۶۹۱ ساخت Metrohm) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری COD نمونه‌ها به روش تقطیر برگشتی بسته، با استفاده از اسپکتروفوتومتر (مدل DR2000 ساخت شرکت HACH) بود و قلیابیت و کدورت نمونه‌ها نیز مطابق با روش‌های استاندارد (APHA, 1992) اندازه‌گیری می‌شد.

نتایج و بحث

شکل شماره (۲) اثر تغییر نوع الکترون دهنده در دینتریفیکاسیون اتوتروفیک را بر سولفات تولید شده و قلیابیت مصرف شده نشان می‌دهد. مطابق شکل، با کاهش تدریجی غلظت تیوسولفات در خوراک ورودی به راکتور در طی دوره خورگرفتنی بیوفیلم با بستر گوگردی راکتور، میلی‌گرم سولفات تولید شده به میلی‌گرم نیترات حذف شده بر حسب نیتروژن $(\Delta\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^- - \text{N})$ از حدود ۱۳ به ۷ کاهش و میلی‌گرم قلیابیت مصرف شده به میلی‌گرم نیترات حذف شده برحسب نیتروژن $(\Delta\text{Alk.}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N})$ از حدود ۲/۱ به ۳/۸ افزایش یافت.

شهرک قدس تلقیح شد. بقیه حجم راکتور از خوراکی با ترکیب محیط کشت مندرج در جدول شماره (۱) پر شد. بعد از گذشت یک روز راکتور به صورت مداوم و با زمان اقامت هیدرولیکی ۲۴ ساعت بر مبنای حجم بستر خالی راکتور شروع به کار کرد. برای خورگرفتنی بیوفیلم با گوگرد به عنوان یگانه دهنده الکترون، غلظت سدیم تیوسولفات در جریان خوراک ورودی، به صورت تدریجی، طی دو هفته اول، معادل ۵٪ و طی دو هفته دوم، معادل ۱۰٪ در هر دوروز یک‌بار کاهش یافت. بعد از حدود یک یکماهه از زمان راه‌اندازی راکتور، شرایط کار از نظر رشد مناسب بیوفیلم بر روی بستر گوگردی فراهم شد

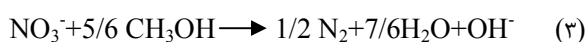
جدول شماره (۱): ترکیب محیط کشت راکتور کشت مادر

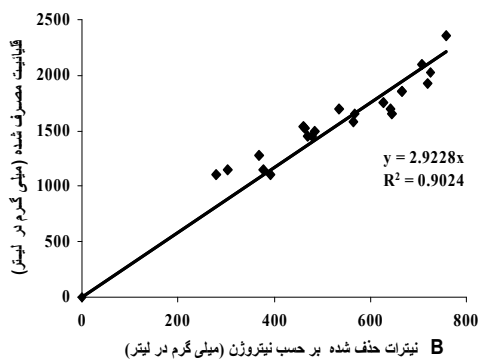
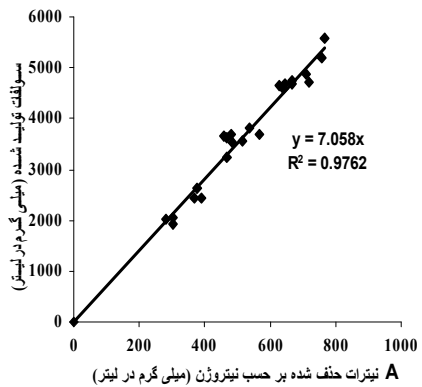
غلظت، میلی‌گرم در لیتر	ماده
۵	سدیم تیو سولفات ۵آبه
۲	پتاسیم ارتوفسفات
۲	پتاسیم نیترات
۱	سدیم بیکربنات
۰/۵	آمونیم کلرید
۰/۵	منیزیم کلراید ۶ آبه
۰/۲	آهن II سولفات ۷ آبه

(مأخذ: Darbi et. al., 2003)

عملکرد راکتور

بعد از رشد مناسب بیوفیلم بر روی بستر راکتور، ابتدا به منظور تعیین ظرفیت حذف نیترات به وسیله دینتریفایرهای اتوتروفیک، بتدریج طی یک دوره سه ماهه غلظت نیترات در فاضلاب مصنوعی ورودی به راکتور (با همان ترکیب محیط کشت بدون سدیم تیو سولفات) از متوسط ۲۸۰ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیتروژن نیترات تا متوسط ۷۷۰ میلی‌گرم در لیتر، تحت شرایط قلیابیت کافی، افزایش یافت. در مرحله بعد قلیابیت ورودی به تدریج طی یک دوره سه ماهه از متوسط ۲۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب کربنات کلسیم تا متوسط ۸۱۰ میلی‌گرم در لیتر که بمراتب کمتر از نیاز استوکیومتری آن در واکنش دینتریفیکاسیون اتوتروفیک بر پایه گوگرد بود، کاهش یافت تا ضمن بررسی عملکرد راکتور در شرایط نامناسب، زمینه رشد دینتریفایرهای هتروتروفیک فراهم شود. واکنش احیای نیترات به گاز نیتروژن در حضور متانول مرور می‌شود



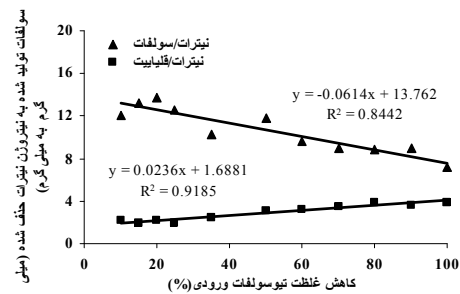


شکل شماره (۳): نسبت‌های استوکیومتری A- سولفات تولید

شده بر حسب نیتروژن حذف شده B- قلیابیت مصرف شده
بر حسب نیتروژن نیترات حذف شده

به طور مثال (Sikora & Keeney, 1976) ۶/۹۳، ۱۱/۱ و (Koenig & Liu, 1996) ۷/۹۸، (Schippers, et al., 1987) ۳/۳۷-۷/۶۴، (Flere & Zhang, 1999) این تفاوت ناشی از عوامل مختلفی از قبیل استفاده از کشت خالص، تغییر جمعیت میکروبی، دنیتریفیکاسیون ناقص، استفاده از سنگ آهک، ترکیب خوراک ورودی، دما و pH است. نسبت مصرف قلیابیت به حذف نیترات در واکنش دنیتریفیکاسیون مصرف‌کننده گوگرد در تجربیات قبلی بین (Kuai ۲/۶۹) (Zhang & Lampe ۱۹۹۹) و (Verstraete & ۵/۶) گزارش شده است که آن نیز مانند سولفات متأثر از عوامل سابق‌الذکر است. حداکثر نرخ بار حجمی نیترات ورودی با کارایی حذف ۱۰۰٪، در متوسط زمان اقامت هیدرولیکی ۲۰ ساعت، برابر با ۷۹۲ / و با کارایی ۹۸٪ در

انتخاب تیوسولفات به منزله یک الکترون دهنده در ترکیب محیط کشت، برای سهولت تکثیر دنیتریفایرهای اتوتروف در شروع راه‌اندازی راکتور بود. دسترسی زیستی این ترکیب به دلیل محلول و غیر سمی بودن آن چندین برابر گوگرد است. در آزمایش‌های غیرمداوم، نرخ حذف نیترات در حضور تیوسولفات، به ترتیب ۴/۶ و ۹/۵ برابر سولفید و گوگرد و مطابق با آن نرخ تولید سولفات، به ترتیب ۴/۸ و ۲۵/۳ برابر سولفید و گوگرد گزارش شده است. در مطالعه دیگر، فعالیت آنزیم اکسیدکننده تیوسولفات باکتری تیوباسیلوس دنیتریفیکانس، ۷۲ برابر فعالیت آنزیم اکسیدکننده گوگرد همان باکتری بدست آمد (Justin & Kelly, 1978). علاوه بر این مطابق واکنش‌های استوکیومتری، جرم سولفات تولید شده به ازای یک گرم نیترات مصرف شده وقتی گوگرد استفاده می‌شود کمتر مقدار قلیابیت مصرف شده بیشتر است که نتیجه به دست آمده از تحقیق حاضر نیز بر آن صحنه می‌گذارد.

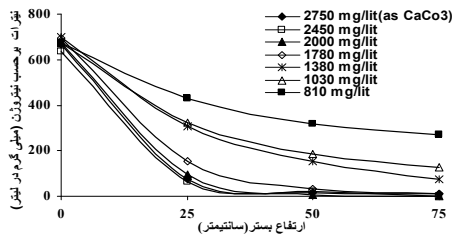


شکل شماره (۲): اثر کاهش غلظت تیوسولفات بر دنیتریفیکاسیون

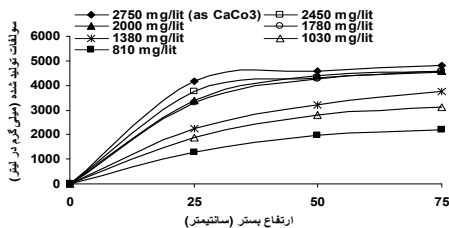
اتوتروفیک پایه گوگردی

به منظور تعیین نسبت‌های استوکیومتری واکنش دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک و ظرفیت حذف نیترات، نمودار تغییرات سولفات تولید شده و قلیابیت مصرف شده بر حسب نیتروژن نیترات حذف شده، در غلظت‌های مختلف نیترات ورودی، رسم شد. با توجه به نتایج، متوسط میلی‌گرم سولفات تولید شده و قلیابیت مصرف شده به میلی‌گرم نیتروژن نیترات حذف شده به ترتیب برابر با ۷/۰۵ و ۲/۹۲ بدست آمد. (شکل شماره ۳). طبق معادله (۲) ۷/۵۴ میلی‌گرم سولفات به ازای حذف یک میلی‌گرم نیتروژن نیترات تولید می‌شود. محققان دیگر مقادیر متفاوتی برای این نسبت گزارش کردند.

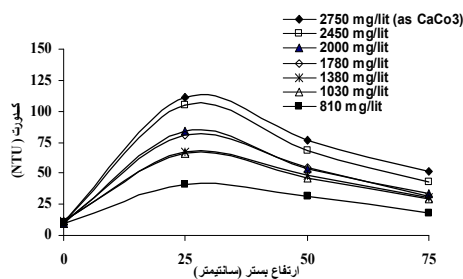
متوسط زمان اقامت هیدرولیکی ۱۳/۴ ساعت (براساس ۵۰ سانتیمتری از کف رآکتور)، برابر با ۱/۱۹ کیلوگرم نیتروژن نیترات در متر مکعب در روز به دست آمد. افزایش نرخ بار حجمی به میزان ۰/۹۲۴ کیلوگرم نیتروژن نیترات در متر مکعب در روز سبب کاهش کارایی حذف نیترات تا میزان ۹۱/۵٪ با متوسط غلظت خروجی ۶۶ میلی گرم در لیتر نیتروژن نیترات شد. قلیابیت یک پارامتری مهم در دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک محسوب می شود، زیرا نه فقط واکنش، قلیابیت مصرف می کند، بلکه pH مناسب رشد باکتری توسط قلیابیت تأمین می شود. شکل های شماره (۴، ۵، ۶ و ۷) به ترتیب پروفیل تغییرات pH، نیترات، سولفات تولید شده و کدورت (به عنوان شاخص غیر مستقیم رشد باکتری) را در نقاط مختلف نمونه برداری و مقادیر مختلف قلیابیت ورودی نشان می دهد. متوسط غلظت نیتروژن نیترات ورودی در حدود 650 ± 20 میلی گرم در لیتر بود. در طول واکنش به دلیل تولید یون هیدروژن، pH کم می شود، که در صورت عدم تأمین قلیابیت کافی و پایین تر شدن آن از حدود بهینه، رشد بیوفیلم رو به کاهش می گذارد. pH بهینه برای دنیتریفایرهای مصرف کننده گوگرد ۸/۸-۶/۸ با رشد صفر در ۵/۵ گزارش شده است (Koenig & Liu, 2001).



شکل شماره (۵): پروفیل تغییرات نیترات در طول بستر رآکتور



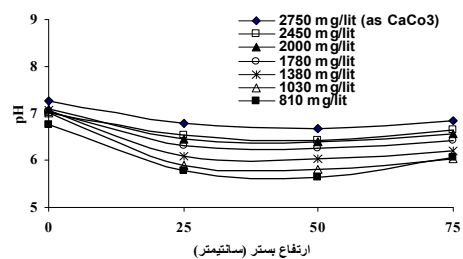
شکل شماره (۶): پروفیل تغییرات کدورت در طول بستر رآکتور



شکل شماره (۷): پروفیل تغییرات سولفات تولید شده

در طول بستر رآکتور

علاوه بر، وجود باکتری های احیاکننده سولفات در این مقطع می تواند به عنوان یک احتمال در نظر گرفته شود. در مقادیر قلیابیت ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر و بیشتر از آن، واکنش دنیتریفیکاسیون به طور کامل انجام شد، ولی با کاهش قلیابیت به مقادیر کمتر از ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر، افت محسوسی در کارایی حذف نیترات ظاهر گشت تا در نهایت به میزان ۶۰٪ در قلیابیت ورودی ۸۱۰ میلی گرم در لیتر رسید. نسبت قلیابیت مصرف شده به نیتروژن نیترات حذف شده در وضعیت دنیتریفیکاسیون کامل برابر با ۲/۹۶ به دست آمد که با نتیجه شکل شماره



شکل شماره (۴): پروفیل تغییرات pH در طول بستر رآکتور

با کاهش قلیابیت ورودی، pH ورودی از ۷/۳ تا ۶/۸ تغییر کرد. متناظر با این کاهش، pH نمونه های اندازه گیری شده در هر مقطع بتدریج کم شد (مطابق شکل شماره ۴). دامنه تغییرات pH در مقطع اول بین ۶/۸-۵/۸، مقطع دوم ۶/۷-۵/۶ و مقطع سوم ۶/۱-۶/۹ تعیین شد. افزایش حدود تغییرات pH در مقطع سوم، بر خلاف انتظار، احتمالاً به دلیل وقوع دنیتریفیکاسیون جزئی هتروتروفیک در اثر تجزیه، یا مرگ توده زیستی بوده که می تواند کربن آلی را به عنوان یک الکترون دهنده برای احیای نیترات تأمین کند.

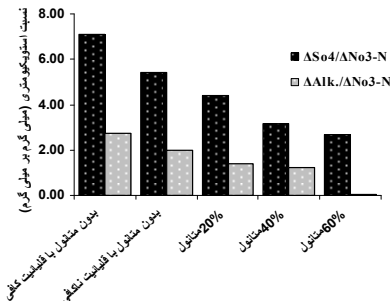
نظر میزان قلیابیت و ماده آلی ورودی مقایسه شده است. نسبت سولفات تولید شده به نیتروژن نیترات حذف شده در شرایط قلیابیت کافی و ناکافی، بدون حضور ماده آلی، به ترتیب برابر ۷/۰۸ و ۵/۴۳ به دست آمد. با اضافه کردن متانول به خوراک ورودی به راکتور به صورت درصدی از نیاز استوکیومتری آن در واکنش دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک (در اینجا ۲۰٪، ۴۰٪ و ۶۰٪)، این نسبت روند نزولی خود را ادامه داد تا به مقدار ۲/۶۶ در غلظت ۶۰٪ متانول رسید. متناظر با این مقادیر، نسبت قلیابیت مصرف شده به نیتروژن نیترات حذف شده از ۲/۷۵ تا حدود صفر کاهش یافت و کارایی کلی حذف نیترات (شکل شماره ۹) بعد از افت شدید دوباره از حدود ۱۰۰٪ به ۶۰٪ افزایش پیدا کرد و به ۱۰۰٪ رسید. اگرچه متناسب با غلظت متانول افزوده شده COD محلول خوراک ورودی از متوسط ۳۹۸ تا ۱۱۴ میلی‌گرم در لیتر افزایش داشت، ولی در تمامی حالات نزدیک به ۱۰۰٪ حذف کامل آن در راکتور، بویژه از مقطع دوم به بعد، به وقوع پیوست و نیازی به کنترل غلظت متانول در خروجی نبود. افت نزدیک به یک واحدی pH در طول ستون (از متوسط ۶/۸ تا ۵/۸) به دلیل کاهش قلیابیت ورودی، بتدریج در سه مرحله بعدی خوراک دهی با متانول جبران شد. چنین تغییری در مورد مشخصه کدورت نیز مشاهده شد. به طور مثال برای کدورت پساب خروجی در مقطع سوم، متناسب با تغییر شرایط خوراک دهی، مقادیر متوسط ۲۸، ۲۳، ۳۳ و ۳۵ اندازه‌گیری شد. روند تغییر کدورت در مقطع دوم و اول نیز مشابه مقطع سوم ولی در مقادیر بالاتر بود و از پروفیل شکل شماره (۶) تبعیت می‌کرد افزایش مجدد کارایی حذف نیترات، کدورت و pH، همزمان با کاهش نسبت‌های استوکیومتری و حذف کامل COD، بر وقوع همزمان دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک و هتروتروفیک در راکتور دلالت داشت. فرایندی که در آن باکتری‌های هتروتروف با استفاده از ماده آلی متانول در محیط آنوکسیک، ضمن احیای بخشی از نیترات ورودی، با تولید قلیابیت، نیاز اتوتروف‌های موجود را به این ماده برطرف ساختند. در غلظت ۶۰٪ متانول ورودی، قلیابیت ورودی و خروجی راکتور تقریباً برابر بود و در واقع قلیابیت مورد نیاز اتوتروف‌ها تقریباً به طور کامل توسط هتروتروف‌ها جبران شد. بر مبنای نسبت ۷/۰۸ میلی‌گرم سولفات تولید شده به ازای یک میلی‌گرم نیتروژن نیترات حذف شده سهم دو واکنش هتروتروفیک و اتوتروفیک پایه گوگردی در حذف نیترات ورودی به راکتور تعیین شد. (شکل شماره ۹).

(۲) مطابقت بسیار خوبی دارد. در شرایط قلیابیت کافی، از حدود ۱۰۰٪ کارایی حذف نیترات، در حدود ۹۰٪ در ارتفاع ۲۵ سانتیمتری از کف راکتور (مقطع اول) صورت گرفت. این درصد در مقاطع بالاتر بستر به ترتیب حدود ۸٪ و ۲٪ بود. با کاهش قلیابیت به مقادیر کمتر از نیاز استوکیومتری آن، علاوه بر کم شدن در صد کلی حذف نیترات، توزیع آن در مقاطع مختلف بستر نیز تغییر یافت تا در نهایت در قلیابیت ۸۱۰ میلی‌گرم در لیتر از کل ۶۰٪ کارایی حذف نیترات، درصد حذف در مقاطع مختلف، به ترتیب برابر با ۱۷، ۳۶ و ۷ شد. بخش اعظم حذف نیترات در تمامی حالات در مقطع اول به وقوع پیوست که به دلیل رشد بیشتر بیوفیلم ناشی از غلظت زیاد سوبستره قابل پیش بینی بود. در مقاطع بعدی به دلیل کاهش غلظت سوبستره و در نتیجه کاهش جمعیت میکربی، درصد حذف به ترتیب کم شد. افزایش کدورت در مقطع اول و کاهش بعدی آن در مقاطع دوم و سوم (شکل شماره ۶) در انطباق کامل با نتیجه فوق به دست آمد. پروفیل تغییرات غلظت سولفات (محصول نهایی واکنش دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک) نیز به صورت افزایش ناگهانی در مقطع اول و با نرخ کمتر در مقاطع بعدی، ظاهر شد که مطابقت خوبی با پروفیل حذف نیترات داشت. نیتريت محصول واسطه واکنش دنیتریفیکاسیون است که تجمع آن در راکتور می‌تواند مانع از احیای آنزیماتیک نیترات و در نتیجه کاهش نرخ دنیتریفیکاسیون شود (Hashimoto, et al., 1987). مشخص شده است که اگر pH محیط کمتر از حد لازم برای رشد باکتری باشد، تجمع نیتريت به وقوع خواهد پیوست (Furumai, et al., 1996). غلظت‌های زیاد نیترات ورودی نیز باعث کاهش سرعت واکنش احیاء نیتريت و در نتیجه تجمع زیاد آن شده و متعاقباً افزایش نیترات و نیتريت باقیمانده را به همراه خواهد داشت (Kurt, et al., 1987). علی‌رغم بالا بودن غلظت نیترات ورودی، غلظت نیتريت تولید شده در این سری از آزمایش‌ها از ۵/۴ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیتروژن تجاوز نکرد. دامنه تغییرات نیتروژن نیتريت تولید شده بین ۵/۴-۰/۵ میلی‌گرم در لیتر بود. غلظت‌های بالای دامنه، همان‌طور که پیش‌بینی مربوط به نمونه‌های برداشت شده از راکتور در شرایط قلیابیت ناکافی ورودی و مقطع بالایی راکتور بود. به عبارتی دیگر کاهش قلیابیت ورودی و ارتفاع بستر هریک اثر مستقیمی در تجمع نیتريت در راکتور داشت. در شکل شماره (۸) نسبت‌های استوکیومتری واکنش دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف‌کننده گوگرد، در شرایط مختلف از

مرحله دوم خوراک‌دهی، غلظت نیتريت در خروجی را تا ۵/۴ میلی گرم در لیتر افزایش داد. با افزایش کنترل شده متانول و جبران قلیائیت و pH توسط هتروتروف‌ها غلظت نیتريت کاهش پیدا کرد و به کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیتروژن رسید. از این رو تغییرات نیتريت تأثیر چندانی بر عملکرد راکتور نداشت.

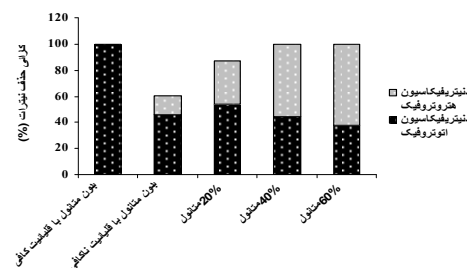
نتیجه‌گیری

کاربرد جداگانه فرایندهای هتروتروفیک و اتوتروفیک مصرف‌کننده گوگرد در حذف نیترات از آب، یا فاضلاب با مزایا و معایبی در بهره‌برداری مواجه است. درمورد فاضلاب‌های غنی از نیترات، به دلیل مخارج مربوط به تأمین ماده آلی، دفع لجن تولیدی و حذف ماده آلی باقیمانده در دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک و تأمین قلیائیت و تولید سولفات در دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف‌کننده گوگرد، مشکل دوچندان است. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که با وجود حذف کامل نیترات در غلظت بالا (بامتوسط ۶۵۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب نیتروژن و بارحجمی ۰/۷۹۲ کیلوگرم نیتروژن نیترات در مترمکعب در روز) توسط اتوتروف‌ها، میتوان با افزودن غلظت کنترل شده ماده آلی به فاضلاب حاوی قلیائیت ناکافی، ضمن تأمین قلیائیت مورد نیاز آنان توسط هتروتروف‌های رشد یافته در محیط، عملکرد فرایند دنیتریفیکاسیون فاضلاب را از نظر کاهش سولفات تولید شده و افزایش کارایی کلی حذف نیترات در بیوراکتور بهبود بخشید. مطابق نتایج به دست آمده، درشرایطی که غلظت متانول اضافه شده در حدود ۶۰٪ نیاز استوئیکومتری واکنش هتروتروفیک (۴۵٪ نیاز واقعی) بود، قلیائیت مورد نیاز اتوتروف‌ها تأمین شد. در عین حال ماده آلی به طور کامل حذف شد و سولفات تولیدی ۶۲٪ کاهش پیدا کرد. این تغییرات نه تنها بر وقوع دنیتریفیکاسیون همزمان هتروتروفیک و اتوتروفیک فاضلاب در بیوراکتور دلالت داشت، بلکه انتخاب غلظت ۶۰٪ متانول را به عنوان یکی از حالات بهینه فرایند (از دیدگاه تولید و مصرف یکسان قلیائیت) مطرح ساخت. وقوع همزمان دو فرایند هم چنان نشان داد که غلظت‌های سولفات تولید شده و متانول مصرف شده در شرایط آزمایش، از نظر سمیت نه فقط مانع رشد باکتری‌های هتروتروف و اتوتروف نبوده بلکه درمورد متانول به دلیل جبران قلیائیت مورد نیاز اتوتروف‌ها تا حدی سبب افزایش رشد شد. در مجموع به نظر می‌رسد استفاده همزمان از فرایند دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک و اتوتروفیک، به منزله یکی از روش‌های بهینه‌سازی حذف نیترات، می‌تواند نقش مؤثری در کاهش



شکل شماره (۸): مقایسه نسبت‌های استوئیکومتری دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف‌کننده گوگرد در شرایط مختلف از نظر قلیائیت و

غلظت متانول ورودی



شکل شماره (۹): سهم دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک و اتوتروفیک مصرف‌کننده گوگرد در کارایی حذف نیترات در شرایط مختلف ورودی از نظر قلیائیت و غلظت متانول

مطابق شکل شماره (۹) سهم دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک در شرایط مختلف خوراک ورودی، به ترتیب برابر با ۹۹/۷٪، ۴۶/۱٪، ۵۴/۳٪، ۴۴/۴٪ و ۳۷/۶٪ شد. در غلظت ۲۰٪، سهم اتوتروف‌ها افزایش پیدا کرد که احتمالاً به دلیل جبران قلیائیت ناکافی خوراک ورودی توسط هتروتروف‌ها بود. با افزایش غلظت متانول، به دلیل سرعت تکثیر بیشتر هتروتروف‌ها سهم دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک و همچنین کارایی کلی حذف نیترات افزایش پیدا کرد، به طوری که در غلظت ۶۰٪ متانول، سهم هتروتروف‌ها از ۱۰۰٪ کارایی حذف نیترات ۶۲/۴٪ بود. در شرایط قلیائیت ناکافی خوراک و نبود متانول، از کل کارایی ۶۰/۲٪، ۱۴/۱٪ برای هتروتروف‌ها محاسبه شد. تفاوت فاحش نسبت سولفات تولید شده به نیتروژن نیترات حذف شده در شرایط مختلف قلیائیت و ورودی (۵/۴۳) در برابر (۷/۰۸) که قبلاً راجع به آن بحث شد احتمال حضور هتروتروف‌ها و استفاده آنها از توده سلولی تخریب شده به عنوان ماده آلی را تا حد زیادی توجیه می‌کند. فقدان قلیائیت کافی و در نتیجه کاهش pH در

یادداشت‌ها

- 1-Eutrophication
- 2-Methemoglobinemia
- 3-Heterotrophic Denitrification
- 4-Autotrophic Denitrification
- 5-Mixotrophic Denirification

مشکلات و هزینه‌های واحد تصفیه به همراه داشته باشد. در عین حال این فرایند ترکیبی می‌تواند به عنوان گزینه‌ای برای حذف همزمان نیترات، ماده آلی و ترکیبات به فرم احیای گوگرد از فاضلاب‌های حاوی این آلاینده‌ها مورد توجه قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

انجام این تحقیق بدون حمایت مالی دفتر پژوهش‌های کاربردی شرکت سهامی منابع آب ایران میسر نبود. بدین وسیله از مساعدت‌های به عمل آمده تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع مورد استفاده

- APHA, AWWA and WEF.1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th ed., American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington, D.C.
- Darbi,A. and et al.2003. Columns studies on nitrate removal from potable water. Water Air and Soil Pollution., ISO. 235 – 254.
- Flere,J.M., T.C.,Zhang.1999. Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes. J. Envir. Eng., 8 (125), 721 - 729.
- Francis,C., J.Mankin.1977. High nitrate denitrification in continuous flow stirred reactors. Water Res., 11, 289-294.
- Furumai,H., H.,Tagui, and K.,Fujita.1996. Effects of pH and alkalinity on sulfur denitrification in a biological granular filter. Water Sci. Tech., 34(1-2). 355-362.
- Gommers,P.J.F., W.,Buleveld, and J.,Kuenen.1988. Simultaneous sulfide and acetate oxidation in a denitrifying fluidized bed reactor –I. Start-up and reactor performance. Water Res., 22(9), 1075-1083.
- Hashimoto,S., K.,Furukawa, and M.,Shioyama.1987. Autotrophic denitrification using elemental sulfur. Journal of Fermentation Technology, 65(6), 683-692.
- Justin,P. and D.P.,Kelly.1978. Growth kinetics of *Thiobacillus denitrificans* in anaerobic and aerobic chemostat culture. Journal of General Microbiology, 7, 123-130.
- Kim,I.S. and et al. 2002. Monitoring the denitrification of wastewater containing high concentrations of nitrate with methanol in a Sulfur-packed reactor. Appl Microbiol Biotechnol., 59, 91 - 96.
- Kimura,K., M.,Nakamura, and Y.,Watanabe.2002. Nitrate removal by a Combination of elemental sulfur-based denitrification and membrane filtration. Water Research, 36(7), 1758 -1766
- Koenig,A. and L.H.,Liu.1996. Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur, Wat. Sci. Tech., 34(5-6), 469-476.
- Koenig,A. and L.H.,Liu.2001.Kinetic model of Autotrophic Denitrification in sulfur packed bed reactors. Water Res., 35(8), 1969-1978

- Kuai,L., W.,Verstraete.1999. Autotrophic denitrification with elemental sulphur in small-scale wastewater treatment facilities, *Environmental Technology*, 20, 201-209.
- Kurt,M., I.J.,Dunn, and J.R.,Bourne.1987. Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H₂ in a fluidized-bed biofilm reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 29, 493-501.
- Liu,L.H. and A.,Koenig.2002. Use of limestone for pH control in a autotrophic denitrification batch experiments. *Process Biochemistry*, 37, 885-893.
- Nash, L.1993. Water quality and health. A Guide to the worlds fresh water resources, Oxford university press, New York, 25-39.
- Oh,S.E. and et al.2002. Nitrate removal by simultaneous sulfur utilizing autotrophic and heterotrophic denitrification under different organics and alkalinity conditions; batch experiments. *Water Sci. Tech.*, 47(1), 237-244.
- Park,J.H. and et al.2002. Denitrification of High NO₃-N Containing wastewater using elemental sulfur. Nitrogen Loading rate and N₂O Production. *Environ. Technol.*, 23(1), 53-65.
- Parslow,R.G. and et al.1997. Incidence of childhood diabetes mellitus in youk shire, northern England, is associated with nitrate in drinking water. an ecological analysis. *Diabetologia*, 40, 5, 550-560.
- Rabalais,N.2002. Nitrogen in aquatic ecosystems. *Ambio*. 31, 102-112.
- Schippers, J.C. and et al.1987. Removal of nitrates by slow sulfur limestone filtration. *Aqu.* 5,274–280
- Sierra Alvarez,R. and et al.2005. Comparison of chemo-, hetro – and mixotrophic denitrification in laboratory – Scale UASBs. *Water Science and technology*, 52 (1-2), 337 -324.
- Sikora,L.J. and D.R.,Keeney.1976. Evaluation of a sulfur-*Thiobacillus denitrificans* nitrate removal system. *J Environ. Qual.*, 5, 298-303.
- Smith,V.H., G.,Tilman and J.C.,Nekola.1999. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.*, 100, 179-196.
- Soares,M.I.2002. Denitrification of groundwater with elemental sulfur. *water research*, 36(5), 1392 -1395.
- Torabian,A., B.,Aminzadeh, and S.H.,Hashemi.2002. A Study of nitrate in Tehran ground water and a method of removal. *Int. J. Environ. Stud.*, 57, 725-734.
- Wetzel,R.G.2001. *Limnology*. 3rd ed. Academic Press, New York.
- Wolfe,H. and J.A.,Patz.2002. Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implication. *Ambio.*, 31, 120-125.
- Yamamoto Ikemoto,R. and et al.2000. Nitrogen removal from hydroponic culture wastewater by autotrophic denitrification using thiosulfate. *Water Sci. Tech.*, 42(3), 369-376.
- Zhang,T.C. and D.G.,Lamp.1999. Sulfur-Limestone autotrophic denitrification process for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments. *Water Res.*, 33, 599-660.