

## بررسی فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف با منابع سولفور متفاوت در حذف نیترات از آب

علی‌اصغر نشاط<sup>۱\*</sup>، عبدالله رشیدی مهرآبادی<sup>۲</sup>، ابوالقاسم علی قارداشی<sup>۳</sup>، امید تجربه‌کار<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دوره دکتری آب و فاضلاب، پردیس فنی مهندسی شهید عباسپور دانشگاه شهید بهشتی
۲. استادیار گروه آب و فاضلاب، پردیس فنی مهندسی شهید عباسپور دانشگاه شهید بهشتی
۳. استادیار گروه آب و فاضلاب، پردیس فنی مهندسی شهید عباسپور دانشگاه شهید بهشتی
۴. استادیار گروه میکروبیولوژی دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی زابل

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۲/۲۷

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۴/۴/۱۴

### چکیده

برای حذف نیترات از آب روش‌های متفاوتی به کار گرفته می‌شود که از آن جمله روش‌های بیولوژیک است. در بین روش‌های مقرون به صرفه بیولوژیک فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف جایگاه ویژه‌ای دارد. در این فرایند از منابع متفاوت انرژی برای میکروارگانیسم‌های دنیتریفایر استفاده می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها سولفور عنصری، سولفید و تیوسولفات است. مطالعه حاضر برای مقایسه این سه منبع انرژی در فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف، طراحی و اجرا شد. برای انجام مطالعه حاضر ۹ راکتور ناپیوسته در سه دسته سه‌تایی به مدت ۳۵ روز متوالی و در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد، بهره‌برداری شد. متغیرهای مطالعه عبارت‌اند از: حذف نیترات، مصرف قلیابیت به ازای هر میلی‌گرم نیترات حذف شده برحسب نیتروژن، افزایش سختی، افزایش سولفات و نسبت مولی نیترات به منبع سولفور. نتایج نشان می‌دهند که انتخاب نسبت مولی مناسب نیترات به منبع انرژی نقش مؤثری در حذف نیترات از آب دارد. همچنین، آنالیز آماری با نرم‌افزار SPSS و آزمون مقایسه میانگین‌ها نشان داد که نوع منبع انرژی و نسبت یادشده در فاکتورهای مصرف قلیابیت، تولید سختی و افزایش سولفات نیز مؤثرند. استفاده از نسبت مولی نیترات به سولفور عنصری ۱:۱/۱ و نیترات به تیوسولفات ۱/۱:۶ به حذف کامل نیترات از آب منجر شدند.

### کلیدواژه

آب، اتوتروف، دنیتریفیکاسیون قلیابیت، سختی کل، نیترات.

### ۱. سرآغاز

دنیتریفیکاسیون کاتالایتیک (Cizinska S, 1992) و دنیتریفیکاسیون بیولوژیک توصیه شده‌اند (HUI PAN S, 2007). در بین این روش‌ها معمولاً روش‌های بیولوژیک مقرون به صرفه‌ترند (Kapoor, A., Viraraghavan, T, 1997). مهم‌ترین این روش‌ها دنیتریفیکاسیون هتروتروف و دنیتریفیکاسیون اتوتروف‌اند که در صنعت آب و فاضلاب به کار گرفته می‌شوند. در این میان، فرایند هتروتروف به

وجود نیترات در منابع طبیعی آب از عوامل اصلی یوتریفیکاسیون و تنزل کیفیت آب است. همچنین، این آلاینده، سبب ایجاد مت‌هموگلوبینما در بدن می‌شود و با تشکیل ترکیبات خطرناک نیتروزو به سلامت انسان آسیب جدی وارد می‌کند (who, 2011). برای حذف نیترات از آب روش‌های مختلفی مانند تعویض یونی (Clifford D & Liu X, 1993)، اسمز معکوس، الکترودیالیز،

ارگانیک‌های اتوتروف مواد غیرآلی را اکسید و از الکترون آزادشده برای احیای نیترات و تولید گاز نیتروژن استفاده می‌کنند. در این حالت ترکیبات گوگردی به‌منزله الکترون‌دهنده و نیترات الکترون‌گیرنده عمل می‌کنند (Nemati, M, et al. و Viaopoulou, E, et al.). در دنیتروفیکاسیون اتوتروف با استفاده از منبع سولفور به‌منزله الکترون‌دهنده، یون‌های  $H^+$  تولید و به عبارت دیگر، قلیابیت به مصرف می‌رسد، لذا تأمین قلیابیت طی بهره‌برداری از فرایند باید صورت گیرد (Park S, 2010) که این قلیابیت معمولاً با استفاده از سنگ‌آهک به‌منزله بستر تأمین می‌شود. جدول ۱ خلاصه برخی مطالعات صورت‌گرفته در این زمینه را نشان می‌دهد.

دلیل نیاز به منبع کربن آلی معمولاً در تصفیه فاضلاب و اتوتروف به دلیل تأمین منبع کربنی از مواد غیرآلی در تصفیه آب استفاده می‌شوند (Zhang T.C., Lampe D.G., 1999). در فرایند دنیتروفیکاسیون اتوتروف، منبع کربن باکتری‌ها دی اکسید کربن، یون‌های کربنات و بی‌کربنات و منبع انرژی آن‌ها ترکیبات گوگرد مانند گوگرد عنصری، تیوسولفات، هیدروژن، سولفید،  $HS^-$ ، نیتريت و  $Fe^{+2}$  است (HUI PAN S, 2007). این باکتری‌ها در مقایسه با هتروتروف‌ها به مواد آلی برای تأمین منبع کربنی نیاز ندارند، رشد کندی دارند، لجن کمتری تولید می‌کنند و بنابراین خطر تشکیل بیوفیلم در مجاری بعد از تصفیه کمتر خواهد بود (صیدمحمدی و همکاران، ۱۳۹۱).

جدول ۱. خلاصه برخی مطالعات انجام‌شده در زمینه فرایند دنیتروفیکاسیون اتوتروف با منابع انرژی متفاوت

منبع	خلاصه نتایج	شرایط بهره‌برداری	نوع راکتور	منبع کربن	منبع انرژی	ردیف
Zhou, W, et al., 2011	حذف بیش از ۹۰ درصد نیترات ورودی	HRT = ۳ ساعت T = ۲۰ تا ۲۵ درجه	بیوفیلتر با جریان رو به بالا	سنگ آهک	$S^0$	۱
واقعی، ر و همکاران، ۱۳۸۹	حذف نیترات از ۲۵ تا ۱۰۰ درصد	HRT = ۲ تا ۲۵ ساعت T = ۱۸ تا ۲۳ درجه	بیوراکتور با جریان رو به بالا با بستر لیکا	$CO_2$	$H_2$	۲
Sierra-Alvarez R, et al., 2007	حذف کامل نیترات	HRT = ۲۴ ساعت T = ۳۰ ± ۲ درجه	راکتور با بیوفیلم‌های گرانوله	سنگ آهک	$S^0$	۳
صیدمحمدی، ع و همکاران، ۱۳۹۱	حذف بیش از ۹۸ درصد نیترات	HRT = ۱/۵ تا ۵/۵ ساعت T = ۳۰ ± ۲ درجه	راکتور با بستر شناور	بی‌کربنات سدیم	$S^0$	۴
Fajardo C, et al., 2012	حذف ۱۰۰ درصد سولفید و ۶۷ درصدی نیترات	HRT = ۱ روز T = ۳۰ ± ۱ درجه	SBR	بی‌کربنات سدیم	سولفید	۵
Uyanik İ. et al., 2013	حذف ۱۰۰ درصدی نیترات و نیتريت	HRT = ۱۴/۹ تا ۱۰/۱ T = ۳۰ درجه	ستون با بستر ثابت	سنگ آهک	$S^0$	۶

متغیرهای تحت بررسی در این مطالعه نسبت مولی نیترات به منبع سولفور، مصرف قلیابیت به ازای هر میلی‌گرم نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن، میزان سولفات تولیدی، مقدار سختی کل تولیدی و درصد حذف نیترات بود. برای راکتورهای سری اول نسبت‌های بهینه<sup>۲</sup> به‌دست‌آمده از سایر مطالعات در نظر گرفته شد ( Zumft, W. G, Cárdenas J., 1979; Wang, A.J, et al., 2005; Beristain-Cardoso, R, et al., 2006). برای تأمین قلیابیت از کربنات کلسیم استفاده شد و منبع تأمین نیترات، نیترات پتاسیم بود. برای راکتورهای سری دوم نسبت‌های مولی به گونه‌ای انتخاب شد که بیانگر تأثیر غلظت‌های متفاوت نیترات و منبع سولفوری باشد. در این راکتورها غلظت‌های نیترات عکس مقادیر در نظر گرفته‌شده برای راکتورهای سری اول بود. برای راکتورهای سری سوم نسبت‌های مولی نیترات به منبع سولفوری مساوی یک تنظیم شد. تمامی آزمایش‌ها براساس روش‌های استاندارد برای آب و فاضلاب (APHA, 2005) و در دمای  $1 \pm 22$  درجه سانتی‌گراد انجام شد.

آنچه مسلم است، به‌رغم کارایی بالای دنیتریفیکاسیون اتوتروف در حذف نیترات از آب و توجه ویژه به این مقوله در کشورهای پیشرفته، مطالعات انجام‌شده در ایران در این خصوص کم بوده و لازم است تا در این زمینه مطالعات گسترده‌تری صورت گیرد. این مطالعه در همین راستا و با هدف تعیین کارایی فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف با منابع سولفوری مختلف و مقایسه نتایج آن‌ها با یکدیگر انجام شد.

## ۲. مواد و روش بررسی

برای انجام مطالعه تجربی حاضر ۹ راکتور ناپیوسته از جنس پلکسی‌گلاس و با حجم مساوی ۲ لیتر در سه گروه سه‌تایی با ابعاد مشابه طراحی و بهره‌برداری شد. آب درون راکتورها سنتتیک و حاوی غلظت‌های مشخص از نیترات و منبع سولفوری بود. برای بررسی فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف، ابتدا با تزریق گاز نیتروژن به مدت ۳۰ دقیقه آب عاری از اکسیژن محلول شد، سپس مشخصات آب ورودی مطابق جدول ۲ تنظیم و بهره‌برداری از راکتورها آغاز شد.

جدول ۲. شرایط بهره‌برداری از راکتورهای ناپیوسته مربوط به فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف برای حذف نیترات

		منبع انرژی/غلظت اولیه mg/L	غلظت نیترات mg/L	نسبت مولی NO <sub>3</sub> /sulfur	قلیابیت mg/LCaCO <sub>3</sub>	pH	مدت بهره‌برداری
راکتورهای سری اول	۱	سولفید/۳۲۲*	۱۰۰۰	۱:۱/۶	۱۰۰۰	۷/۹۸	۳۵ روز
	۲	تیوسولفات/۱۱۳۰	۱۰۰۰	۱:۱/۶	۱۰۰۰	۷/۹۵	۳۵ روز
	۳	سولفور عنصری/۵۶۶	۱۰۰۰	۱:۱/۱	۱۰۰۰	۷/۹۰	۲۱ روز
راکتورهای سری دوم	۱	سولفید/۵۲۳۲	۱۰۰۰	۱:۰/۴	۱۰۰۰	۷/۹۷	۳۵ روز
	۲	تیوسولفات/۴۰۶۹	۱۰۰۰	۱:۱/۶	۱۰۰۰	۷/۹۵	۳۵ روز
	۳	سولفور عنصری/۴۲۹	۱۰۰۰	۱:۲/۱	۱۰۰۰	۸/۰۶	۳۵ روز
راکتورهای سری سوم	۱	سولفید/۵۱۵	۱۰۰۰	۱:۱	۱۰۰۰	۷/۹۲	۳۵ روز
	۲	تیوسولفات/۱۸۰۳	۱۰۰۰	۱:۱	۱۰۰۰	۷/۹۹	۳۵ روز
	۳	سولفور عنصری/۵۱۵	۱۰۰۰	۱:۱	۱۰۰۰	۸/۰۸	۳۵ روز

میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن و افزایش سولفات را برابر ۴/۵۵ میلی‌گرم در لیتر به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن نشان می‌دهند. در همین سری راکتورها وقتی منبع انرژی، سولفور عنصری بود (با نسبت مولی ۱:۱/۱ نیترات به سولفور) میزان حذف نیترات برابر ۱۰۰ درصد، افزایش سختی برابر ۴۱۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، میزان مصرف قلیائیت به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم و میزان افزایش سولفات به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۸ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد.

**راکتورهای سه‌گانه دوم:** نسبت‌های مولی در این راکتورها به‌گونه‌ای انتخاب شدند که با راکتورهای سری اول کاملاً متفاوت باشند و اگر در سری اول غلظت نیترات نسبت به منبع سولفوری بیشتر بود در سری دوم شرایط برعکس انتخاب شد تا اثر نسبت‌های مولی نیز ارزیابی شود. همان‌طور که در جداول ۳ و ۴ نیز آمده است در سری دوم راکتورها زمانی که منبع سولفوری سولفید انتخاب شد (با نسبت مولی ۱:۰/۴ نیترات به سولفید) فرایند کاملاً متوقف شد و حتی بعد از ۳۵ روز هیچ تغییری در راکتور اتفاق نیفتاد. در راکتور دوم از همین سری که منبع سولفوری تیوسولفات بود (با نسبت مولی ۱:۱/۶ نیترات به سولفید) میزان حذف نیترات برابر ۱۰۰ درصد، افزایش سختی برابر ۲۷۰ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، مصرف قلیائیت به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۳/۳ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم و افزایش سولفات به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۴/۴ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد. در راکتور سوم از این سری با منبع انرژی سولفور عنصری (با نسبت مولی ۱:۱/۲ نیترات به سولفید) نتایج میزان حذف نیترات را برابر ۸۰ درصد، افزایش سختی را برابر ۲۴۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، مصرف قلیائیت را ۵/۲۱

برای تعیین غلظت نیترات از اسپکتروفتومتر ماوراء بنفش در طول‌موج ۲۲۰ نانومتر استفاده شد، برای اندازه‌گیری سولفات از روش وزن‌سنجی و برای اندازه‌گیری سختی کل، قلیائیت و سولفید از روش تیتراسیون و تیوسولفات از روش اسپکتروفتومتری استفاده شد. برای تهیه میکروارگانسیم‌های دنیتریفایر از لجن انوکسیک تصفیه‌خانه جنوب تهران استفاده شد. مواد مغذی ماکرو و میکرو المنت‌های موردنیاز میکروارگانسیم‌های دنیتریفایر مطابق یکی از مطالعات انجام‌گرفته (صیدمحمدی، ع و همکاران، ۱۳۹۱) آماده و همراه منبع میکروبی به راکتورها اضافه و بهره‌برداری از آن‌ها به مدت ۳۵ روز انجام شد. آماده‌سازی منبع میکروبی در راکتور جدا و با حضور سولفور عنصری و ایجاد شرایط بهینه برای رشد دنیتریفایرهای اتوتروف صورت گرفت. تمامی آزمایش‌ها با سه بار تکرار انجام و داده‌ها با استفاده از آمارهای توصیفی و تحلیلی و در سطح معنی دار  $P \leq 0/05$  از طریق نرم‌افزار آماری SPSS تجزیه و تحلیل شدند.

### ۳. نتایج

نتایج سه سری راکتور مطالعه‌شده به ترتیب در زیر آورده شده است.

**راکتورهای سه‌گانه اول:** زمانی که از سولفید به‌منزله منبع انرژی استفاده شد (با نسبت ۱:۱/۶ نیترات به سولفید) میزان حذف نیترات ۹۳/۵ درصد، افزایش سختی برابر ۵۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، میزان مصرف قلیائیت به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۱/۳۹ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم و میزان افزایش سولفات به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۵/۱ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. در همین شرایط وقتی منبع سولفوری تیوسولفات انتخاب شد (با نسبت ۱:۱/۶ نیترات به تیوسولفات) نتایج میزان حذف نیترات را برابر ۷۸ درصد، افزایش سختی را برابر ۹۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، مصرف قلیائیت را ۲/۲۴

نیترات برابر ۹۴ درصد، افزایش سختی برابر ۱۴۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، میزان مصرف قلیابیت به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۲/۱۲ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم و میزان افزایش سولفات به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۴/۵۷ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. در راکتور سوم با منبع انرژی سولفور عنصری نتایج، میزان حذف نیترات را برابر ۶۵ درصد، افزایش سختی را برابر ۳۲۰ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، مصرف قلیابیت را ۵/۳۸ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن و افزایش سولفات را برابر ۸/۴۶ میلی‌گرم در لیتر به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن نشان می‌دهند (جداول ۳ و ۴)

میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن و افزایش سولفات را برابر ۸/۱۲ میلی‌گرم در لیتر به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن نشان می‌دهند.

**راکتورهای سه‌گانه سوم:** نسبت‌های مولی نیترات به منبع سولفور در این راکتورها یکسان در نظر گرفته شد. در این سری نتایج مربوط به راکتور اول با منبع سولفیدی نشان می‌دهند که میزان حذف نیترات برابر ۸۲/۵ درصد، افزایش سختی برابر ۴۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، میزان مصرف قلیابیت به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۱/۴۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم و میزان افزایش سولفات به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۵/۰۹ میلی‌گرم در لیتر است. در راکتور دوم با منبع تیوسولفات میزان حذف

جدول ۳. نتایج مربوط به متغیرهای نیترات، سولفات، قلیابیت و سختی در راکتورهای ناپیوسته مطالعه

		غلظت نیترات	درصد حذف	غلظت سولفات	افزایش سختی	مصرف قلیابیت
		باقیمانده mg/L	نیترات	تولیدی mg/L	mg/L CaCO <sub>3</sub>	mg/L CaCO <sub>3</sub>
راکتورهای سری اول	۱	۶۵	۹۳/۵	۹۶۰	۵۵	۲۶۰
	۲	۲۲۰	۷۸	۷۱۰	۹۵	۳۵۰
	۳	۰	۱۰۰	۱۶۰۰	۴۱۵	۹۴۰
راکتورهای سری دوم	۱	۱۰۰۰	۰	-	-	-
	۲	۰	۱۰۰	۸۸۰	۲۷۰	۶۶۰
	۳	۲۰۰	۸۰	۱۳۰۰	۲۴۵	۸۳۵
راکتورهای سری سوم	۱	۱۷۵	۸۲/۵	۸۴۰	۴۵	۲۴۰
	۲	۶۰	۹۴	۸۶۰	۱۴۵	۴۰۰
	۳	۳۵۰	۶۵	۱۱۰۰	۳۲۰	۷۰۰

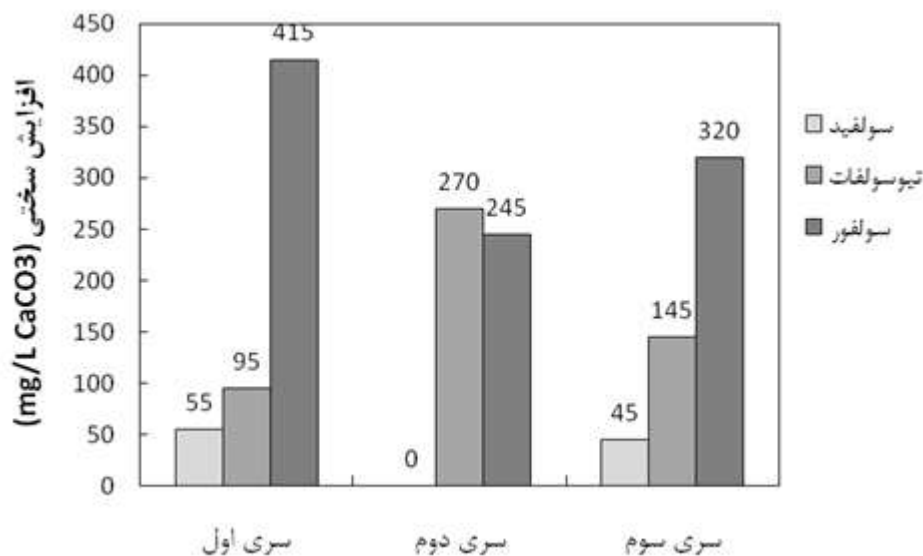
جدول ۴. نتایج مربوط به افزایش میزان سولفات و مصرف قلیابیت در حذف نیترات به روش دنیتریفیکاسیون اتوتروف

		مصرف قلیابیت به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده بر حسب نیترژن (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	افزایش سولفات به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده بر حسب نیترژن (mg/L)
راکتورهای سری اول	۱	۱/۳۹	۱/۵
	۲	۲/۲۴	۴/۵۵
	۳	۵	۸
راکتورهای سری دوم	۱	-	-
	۲	۳/۳	۴/۴
	۳	۵/۲۱	۸/۱۲
راکتورهای سری سوم	۱	۱/۴۵	۵/۰۹
	۲	۲/۱۲	۴/۵۷
	۳	۵/۳۸	۸/۴۶

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

به سولفات غلظت این آنیون در آب افزایش می‌یابد و از طرف دیگر وجود کربنات کلسیم در آب تأمین‌کننده کلسیم است و سبب افزایش مقدار سختی کل می‌شود (L.H. Liu, A. Koenig, 2002). در مطالعه حاضر این موضوع نیز تحت بررسی دقیق قرار گرفته و تولید سختی در منابع متفاوت سولفوری با یکدیگر مقایسه شده است (نمودار ۱).

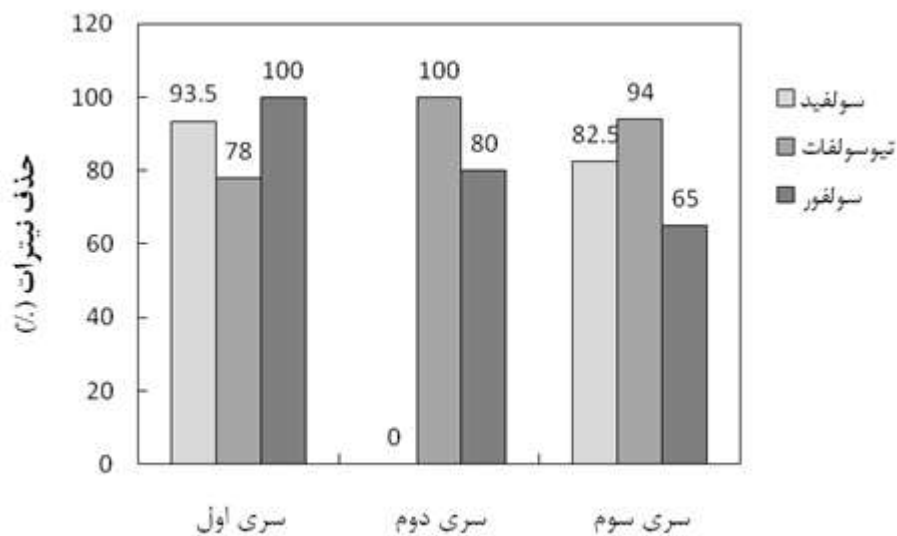
همان‌گونه که بیان شد در دنیتریفیکاسیون اتوتروف با منبع سولفوری به منزله الکترون‌دهنده، قلیابیت به مصرف می‌رسد و تأمین قلیابیت طی بهره‌برداری از فرایند باید صورت گیرد که این قلیابیت معمولاً با استفاده از سنگ‌آهک به منزله بستر تأمین می‌شود. استفاده از این منبع کربنی به افزایش سختی آب منجر می‌شود، زیرا از یک طرف با تبدیل منبع سولفوری



نمودار ۱. مقایسه افزایش سختی کل در فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف با منابع سولفوری متفاوت

نیترا ت برحسب درصد در سه سری راکتور نشان داده شده است. در سری اول راکتورها در راکتور شماره ۳ که منبع انرژی آن سولفور عنصری بود در زمانی کوتاه‌تر از سایر راکتورها (۲۱ روز) به حذف ۱۰۰ درصدی نیترا ت منتج شد، در حالی که این نتیجه در زمانی طولانی‌تر (۳۵ روز) برای تیوسولفات در سری دوم راکتورها به دست آمد، هرچند مصرف قلیابیت آن در مقایسه با دو سری اول و سوم بیشتر است. سولفید با وجودی که به اندازه سولفور عنصری حذف نیترا ت نداشته است، اما منبع بهتری به نظر می‌رسد، زیرا قلیابیت کمتری مصرف و به تبع آن سختی کمتری تولید کرده است.

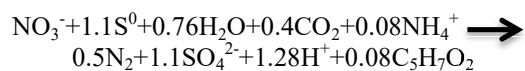
همان‌طور که در نمودار پیداست در تمام نسبت‌های مولی به‌کاررفته وقتی سولفور عنصری منبع انرژی قرار گرفت میزان افزایش سختی کل نسبت به سایر منابع بیشتر بود، برعکس زمانی که از سولفید استفاده شد غیر از سری دوم راکتورها که به علت غلظت بالای سولفید عملاً فرایند متوقف شد، در بقیه شرایط افزایش کمی در سختی مشاهده شد. استفاده از تیوسولفات به افزایش متوسط سختی منجر شد، به گونه‌ای که از سولفور عنصری کمتر و از سولفید سختی بیشتری تولید کرد. البته افزایش سختی با مصرف قلیابیت و آن نیز با حذف نیترا ت ارتباط دارد، به عبارت دیگر، در افزایش سختی و مصرف قلیابیت باید به میزان حذف نیترا ت هم توجه کرد. در نمودار ۲ میزان حذف



نمودار ۲. مقایسه حذف نیترا ت در فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف با منابع سولفوری متفاوت

گرم سولفات تولید می‌شود (امین‌زاده و همکاران، ۱۳۸۸). نتایج مطالعه حاضر برای همین منبع انرژی، در سری راکتورهای اول مصرف قلیابیت را ۵، در سری دوم ۵/۲۱ و در سری سوم ۵/۳۸ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم تولید سولفات را به ترتیب ۸، ۸/۱۲ و ۸/۴۶ میلی‌گرم در لیتر به ازای هر میلی‌گرم در لیتر نیترا ت حذف‌شده برحسب نیتروژن نشان می‌دهد که با آنالیز آماری انجام‌شده تفاوت

در مطالعات انجام‌شده واکنش کامل استوکیومتری دنیتریفیکاسیون اتوتروف مصرف‌کننده گوگرد عنصری به صورت زیر آمده است:



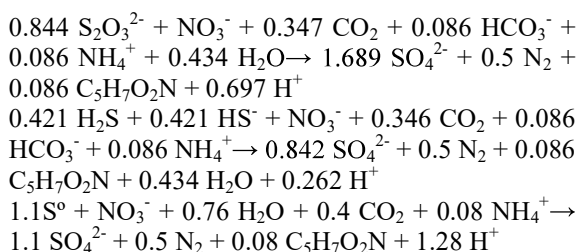
طبق این معادله وقتی گوگرد عنصری الکترون‌دهنده باشد، برای حذف یک گرم نیترا ت برحسب نیتروژن ۴/۵۷ گرم قلیابیت (برحسب کربنات کلسیم) مصرف و ۷/۵۴

از طریق بعضی مطالعات انجام شده بهترین نسبت برای استفاده از سولفید به منزله منبع انرژی توصیه شده است (Barrenstein, A & et al., 1986). وقتی در سری دو راکتورها غلظت نیترات به سولفید خیلی کم انتخاب شد فرایند عملاً متوقف شد. البته غلظت بالای سولفید در این مسئله نقش اصلی را داشت. وقتی نسبت نیترات به سولفید برابر یک انتخاب شد درصد حذف نیترات به ۸۲/۵ درصد کاهش یافت که نشان دهنده تأثیر نسبت مولی است. زمانی که منبع انرژی تیوسولفات بود در نسبت ۱/۶:۱ حذف کامل نیترات انجام شد. این در حالی است که در نسبت ۱:۱/۶ که در مطالعه دیگران هم به چشم می خورد (W. G. J. Cárdenas, 1979) حذف نیترات ۷۸ درصد بود. تیوسولفات نسبت به سولفید و سولفور عنصری برای باکتری های اتوتروف قابل دسترس تر است، زیرا هیچ یک از دو خاصیت سمی بودن و غیرمحلول بودن که به ترتیب سولفید و سولفور عنصری دارند را ندارد و غلظت بالای آن در محلول نه تنها کندکننده نبوده که سبب بهتر شدن فرایند حذف نیترات شده است. در نسبت ۱:۱ مولی، میزان حذف نیترات ۹۴ درصد است و نتایج نشان می دهند که با بالا رفتن غلظت تیوسولفات به نیترات ورودی، نتیجه بهتری حاصل می شود. در راکتورهای با منبع سولفوری با نسبت مولی ۱:۱/۱ که در مطالعات زیادی این نسبت به چشم می خورد (Batchelor, B., & A. W. Lawence, 1978) حذف کامل نیترات انجام شد. در راکتوری که نسبت مولی آن ۱:۱/۲ بود حذف نیترات به ۸۰ درصد رسید. وقتی نسبت مولی ۱:۱ انتخاب شد حذف نیترات در زمان سپری شده ۳۵ روز به ۶۵ درصد رسید. تنها عامل متفاوت در راکتورها نسبت مولی یاد شده بود، بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که نسبت مولی نقش مؤثری در حذف نیترات داشته است.

همان طور که نتایج مطالعه نشان می دهد و در نمودارها پیداست استفاده از تیوسولفات سدیم با نسبت مولی ۱:۱/۶ و سولفور عنصری با نسبت مولی ۱:۱/۱ به حذف کامل

معنی داری بین نتایج مطالعه حاضر و مقادیر ذکر شده وجود ندارد ( $P > 0.05$ ).

در مطالعه دیگری آمده است که اگر در فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف مطابق واکنش های زیر تیوسولفات، سولفید هیدروژن و سولفور عنصری الکترون دهنده باشند آنگاه به ترتیب مقادیر ۲/۴۹، ۰/۹۳ و ۴/۵۷ میلی گرم در لیتر قلیابیت برحسب کربنات کلسیم به ازای هر میلی گرم نیترات برحسب نیتروژن، مصرف خواهد شد (O Fajardo, 2011).



مقایسه آماری نتایج مطالعه حاضر با مقادیر ذکر شده نشان می دهد که مصرف قلیابیت در مطالعه حاضر زمانی که سولفید به منزله منبع انرژی بوده بیشتر از مقدار استوکیومتری یاد شده است و اختلاف بین داده ها معنادار است ( $p < 0.05$ ). بین نتایج تیوسولفات در مطالعه حاضر با مقدار ذکر شده استوکیومتری تفاوت معناداری مشاهده نشد ( $p > 0.05$ ). همچنین، بین نتایج مطالعه در مصرف قلیابیت زمانی که منبع انرژی سولفور عنصری است با مقدار استوکیومتری ذکر شده تفاوت معنی داری مشاهده نشد ( $p > 0.05$ ).

### بررسی تأثیر نسبت مولی نیترات به منبع سولفوری در حذف نیترات

همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است مهم ترین متغیر مطالعه حاضر نسبت مولی نیترات به منبع سولفوری بوده است. نتایج تأثیر این عامل مهم را در حذف نیترات به خوبی نشان می دهند. در راکتورهایی که منبع سولفوری آن ها سولفید است در نسبت مولی ۱:۱/۶ نیترات به سولفید ۹۳/۵ درصد حذف نیترات به دست آمد. این نسبت



منبع کمک‌کننده باشد، به طوری که اگر آبی حاوی نیترات بالا و قلیابیت کم باشد و از تیوسولفات استفاده شود، نیاز به منبع خارجی قلیابیت کمتر است و سختی کمتری نیز تولید می‌شود و اگر حاوی قلیابیت بالا باشد استفاده از تیوسولفات نیاز به منبع خارجی تأمین قلیابیت را حذف می‌کند. در خصوص سولفور عنصری در هر حال به منبع خارجی قلیابیت نیاز است که به تبع آن افزایش سختی را نیز همراه خواهد داشت.

نیترات از آب منجر شد، اما در این بین باید متغیرهای دیگر را نیز در نظر داشت. در استفاده از تیوسولفات مقدار قلیابیت کمتری مصرف و سختی کمتری تولید شده است، در حالی که در استفاده از سولفور عنصری بالعکس، هم قلیابیت بیشتری مصرف و هم سختی بیشتری تولید شده است. لذا در عمل و برای حذف نیترات از آب به روش دنیتریفیکاسیون اتوتروف با منبع سولفوری توجه به نکات یادشده حائز اهمیت خواهد بود و می‌تواند در انتخاب نوع

## منابع

- امین‌زاده، ب.، ترابیان، ع.، عظیمی، ع.، نبی بیدهندی، غ.، مهرداد، ن.، فدایی، م. ۱۳۸۸. «آثار قلیابیت و ماده آلی بر دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مصرف‌کننده گوگرد»، *مجله محیط‌شناسی*، سال سی و پنجم، شماره ۵۰، صفحه ۶۳ تا ۷۲.
- صیدمحمدی، ع.، موحدیان، ح.، نیک‌آیین، م. ۱۳۹۱. «حذف نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از ارگانسیم‌های دنیتریفایر اتوتروف در راکتور با بستر شناور»، *مجله سلامت و محیط*، دوره پنجم، شماره چهارم، صفحات ۳۹۹-۴۱۰.
- واقعی، ر.، گنجی‌دوست، ح.، عظیمی، ع.، آیتی، ب. ۱۳۸۹. «حذف نیترات از آب آشامیدنی و آب فراوری مواد غذایی با استفاده از بیوفیلتر هیدروژنی»، *فصلنامه علوم و صنایع غذایی*، دوره ۷، شماره ۲، صفحات ۸۵-۹۲.
- APHA/AWWA/WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition, Washington DC .
- Batchelor, B., and A. W. Lawrence. 1978. "Stoichiometry of Autotrophic Denitrification Using Elemental Sulfur," In: A.J. Rubin (Ed.), *Chemistry of Wastewater Technology*. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Michigan, pp. 421-440.
- Cizinska, S., V. Mateju, J. Krejci, T. Janoch and E. Kyslikova, 1992, "Water Denitrification by an Immobilized Biocatalyst," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 55, No. 1, pp. 33-38
- Clifford, D., and X. Liu, 1993, "Ion Exchange for Nitrate Removal," *Journal of American Water Works Association*, vol. 85, No. 4, pp. 135-143
- Fajardo Ortiz, M. D. C. 2011. Autotrophic denitrification for treatment of wastewater with high concentration of sulphur and nitrogen compounds.
- Fajardo, C., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Méndez, R. 2012. Autotrophic denitrification with sulphide in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management* 113: 552e556.
- HUI PAN, S. 2007. AUTOTROPHIC DENITRIFICATION OF GROUNDWATER IN A GRANULAR SULFUR-PACKED UP-FLOW REACTOR. Thesis for doctor of philosophy. University of TEXAS. ARLINGTON.
- Kapoor, A., and T. Viraraghavan, 1997, "Nitrate Removal From Drinking Water-Review," *Journal of Environmental Engineering Division, ASCE*, vol. 123, No. 4, April, pp. 371-380
- Liu, L.H., Koenig, A. 2002. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments. *Process Biochemistry* 37: 885-893.
- Nemati, M., Jenneman, G.E., Voordouw, G. 2001. Impact of nitrate-mediated microbial control of souring in oil reservoirs on the extent of corrosion. *Biotechnology Progress* 17: 852-859.
- Park, S. 2010. Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification Process for the Treatment of Nitrate-Rich Water. Project Report.
- Sierra-Alvarez, R., Beristain-Cardoso, R., Salazar, M. 2007. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. *Water Research* 41: 1253-1262.
- Uyanık, I., Demirel, S., and Çelikten, H. 2013. Complete removal of nitrate and nitrite by autotrophic denitrification in sulfur-limestone packed column reactor. *Nevşehir, Turkey*, June 18 – 21

Viaopoulou, E., Melidis, P., Aivasidis, A., 2005. Sulphide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification. *Water Research* 39: 4101-4109.

WHO. 2011. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. 4rd ed. ISBN ISBN 978 92 4 154815. World Health Organization.

Wang, A.J. Du, D.Z. Ren, N.Q., Groenestijn, J.W. 2005. An innovative process of simultaneous desulphurization and denitrification by *Thiobacillusdenitrificans*. *Journal of Environmental Science Health* 40: 1939-1949.

Zhang T.C., Lampe D.G. 1999. Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments. *Water Research*, 33 (3), 599-608

Zhou.W , Sun.Y, Zhang .Wu. Y, M. Huang, Miyanaga.T, Zhang.Z. 2011. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone. *Journal of Environmental Sciences*, 23(11), 1761–1769

Zumft ,W. G, Cárdenas, J. 1979. The inorganic biochemistry of nitrogen bioenergetics processes. *Naturwissenschaften*, Volume 66, Issue 2, pp 81-88.