



شرکت آب و فاضلاب شهری  
استان خراسان شمالی



دانشگاه صنعتی شاهرود

**طرح پژوهشی:**

**نیترات زدایی از آب چاههای شرب با دیتریمیکسیون یولوژیک و ازن زنی**



**کارفرما:**

شرکت آب و فاضلاب شهری استان خراسان شمالی

**محقق مجری:**

دکتر رمضان واقعی

استادیار مندی عمران - محیط زیست  
عضویت علمی دانشگاه صنعتی شاهرود

اردیبهشت ماه ۱۳۹۸

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## شناسنامه گزارش

۱	عنوان پروژه به فارسی: نیترات زدایی از آب چاههای شرب با دنیتریفیکاسیون بیولوژیک و ازن زنی
۲	عنوان پروژه به انگلیسی: Nitrate removal from drinking water wells by biological denitrification and ozonation process
۳	کارفرما: شرکت آب و فاضلاب شهری استان خراسان شمالی
۴	نام و نام خانوادگی مجری (مجربان): <b>رمضان واقعی</b> نام پژوهشگر اصلی : رمضان واقعی
۵	وابستگی سازمانی مجری (مجربان): عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی شاهرود
۶	نام و نام خانوادگی ناظر (ناظرین): کمیته تحقیقات شرکت آب و فاضلاب شهری خراسان شمالی
۷	وابستگی سازمانی ناظر (ناظرین): شرکت آب و فاضلاب شهری استان خراسان شمالی
۱۰	شماره و تاریخ انعقاد قرارداد با کارفرما: ۹۵/۱۵/۲۸۰۳ مورخ ۱۳۹۵/۴/۱
۱۱	شماره و تاریخ انعقاد قرارداد با مجری: ۵۰/۱۳۱۷۴ مورخ ۱۳۹۵/۱۱/۱۹
۱۲	مدت قرارداد: ۱۲ ماه
۱۳	مدت اجرای قرارداد: ۲۴ ماه
۱۴	تاریخ ارائه گزارش نهایی: ۱۳۹۷/۵/۱۵
۱۵	تاریخ خاتمه قرارداد: ۱۳۹۸/۲/۲۲
۱۶	تاریخ اعلام خاتمه قرارداد توسط کارفرما: ۱۳۹۸/۰۷/۲۴
۱۷	تاریخ و شماره تصویب گزارش در شورای پژوهشی دانشگاه:

توضیحات:

## فرم شناسه ملی

نیترات زدایی از آب چاههای شرب با دنیتریفیکاسیون بیولوژیک و ازن زنی	عنوان طرح
Nitrate removal from drinking water wells by biological denitrification and ozonation process	عنوان لاتین
شرکت آب و فاضلاب شهری استان خراسان شمالی	نام سازمان
استان خراسان شمالی، شهر بجنورد، بلوار دولت، نبش کوچه ورزش، کد پستی ۹۴۱۴۹-۹۶۴۶۳	آدرس پستی
ایران	کشور
۰۵۸۳۲۲۴۵۹۱۱ و دورنگار: ۰۵۸۳۲۲۴۵۹۱۳-۵	تلفن و نمابر
<a href="mailto:abfa@abfankh.ir">abfa@abfankh.ir</a>	E-mail
تصفیه آب، نیترات زدایی	رشته‌های اصلی و بعدی
دکتر رمضان واقعی	مجری
-	همکاران
شرکت آب و فاضلاب شهری استان خراسان شمالی	کارفرما
۱۳۹۵/۴/۱	تاریخ شروع
۱۳۹۸/۲/۲۲	تاریخ خاتمه
۳۵۰/۰۰۰/۰۰۰ ریال	اعتبار مصوب (ریال)
٪۱۰۰	میزان پیشرفت (درصد)
پژوهشی	نوع طرح

### چکیده طرح

فرا تر رفتن غلظت نیترات در آب آشامیدنی شهرهای کشور از حد استاندارد (۵۰ میلیگرم بر لیتر بر حسب نیترات و یا ۱۱.۳ میلیگرم بر لیتر بر حسب نیتروژن) که در اغلب موارد به آب زیرزمینی وابسته اند دست اندرکاران امر آبرسانی کشور را در تنگنای اساسی قرار داده است. بطوریکه تا کنون تلاشهای بسیاری را مصروف کنترل آلودگی منابع آب و فناوریهای حذف آن نموده اند. ولی گستردگی آبخوانهای آلوده شده و عدم وجود یک فناوری بومی مناسب که بتواند برای تصفیه اقتصادی حجم بالای آب شرب در مقیاس واقعی کاربرد داشته باشد هنوز به عنوان یک مشکل اساسی حال و آینده مطرح است که توجه محققین زیادی را بخود معطوف نموده است. روشهایی نظیر اسمز معکوس و یا رزینهای تبادل یونی، فناوریهای غیرانتخابگر و غیر اختصاصی برای نیترات در آب محسوب می شوند و با هزینه نسبتاً سنگین تنها منجر به جداسازی یون نیترات می شوند که در نهایت پساب غلیظی از این یون و شوری آب تولید می نمایند که مدیریت آن امری بس دشوار است. تنها روشهای بیولوژیکی و برخی روشهای شیمیایی هستند که می تواند با تبدیل یون مخاطره آمیز نیترات به گاز ازت منجر به حذف آن شوند. ضمن اینکه روشهای بیولوژیکی به عنوان اقتصادی ترین روشها شناخته می شوند.

فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هتروتروف یکی از مؤثرترین و اقتصادی ترین فرایندهای شناخته شده حذف نیترات از آب آشامیدنی محسوب می شود. در تحقیقات مختلف انجام شده تا کنون از منابع کربنی نظیر اسید استیک، متانول، اتانول، گلوکز و غیره به عنوان منبع کربنی باکتریهای هتروتروف استفاده شده است. یکی از چالشهای اساسی استفاده از این منابع کربنی در آب شرب، باقیماندن اجتناب ناپذیر مقداری کربن آلی در آب و همچنین هزینه تأمین این منابع کربنی در مقیاسهای اجرایی می باشد. در این تحقیق با هدف غلبه بر این چالشها از اسید سیتریک خوراکی تولیدی از چغندر قند به عنوان یک منبع کربنی بی ضرر، نسبتاً اقتصادی و در دسترس استفاده شده است. همچنین جهت حذف باقیمانده ناچیز کربن در آب نیترات زدایی شده خروجی از ازن زنی به عنوان یک فرایند دو منظوره هم برای اکسیداسیون کربن ناچیز باقیمانده در آب و هم ضد عفونی نمودن آب تصفیه شده استفاده شده است.

مطالعات پایلوتی این فرایند در مدت بهره برداری حدود یک سال روی آب طبیعی یکی از چاههای استان خراسان شمالی با غلظت نیترات معادل  $104 \pm 10 \text{ ppm as NO}_3^-$  نشان داد که در بیوراکتورهای ستونی پر شده با چهار مدیای مختلف شامل گراول رودخانه ای، پلاستیک پلی پروپیلن، پلاستیک پلی اتیلن و سنگ پامیس با نسبت کربن به نیتروژن (C/N) در محدوده استوکیومتری و زمان ماند بیش از ۴ ساعت و بدون نیاز به افزودن هیچ گونه ماده شیمیایی دیگر به آب طبیعی چاه می توان به راندمان حذف بیش از ۸۵ درصدی دست یافت. در غلظتهای کربن تزریقی در حدود 1.5 برابر مقادیر استوکیومتری و زمانهای ماند در حدود ۵ تا ۷ ساعت نیز می توان به راندمانهای حذف بیش از ۹۵ درصدی دست یافت. ازن زنی آب نیترات زدایی شده خروجی نیز نشان داد که به خوبی می توان غلظتهای کربن ناچیز باقیمانده در آب را با زمان ازن زنی حدود ۳۰ تا ۶۰ دقیقه از  $15-30 \text{ ppm as COD}$  به نزدیک صفر تقلیل داد.

کلیدواژگان فارسی	حذف نیترات، آب آشامیدنی، دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک، اسید سیتریک خوراکی، ازن زنی
کلیدواژگان لاتین	Nitrate removal; Drinking water; Heterotrophic Denitrification; Citric Acid; Ozonation

## چکیده

فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هتروتروف یکی از مؤثرترین و اقتصادی ترین فرایندهای شناخته شده حذف نترات از آب آشامیدنی محسوب می شود. در تحقیقات مختلف انجام شده تا کنون از منابع کربنی نظیر اسید استیک، متانول، اتانول، گلوکز و غیره به عنوان منبع کربنی باکتریهای هتروتروف استفاده شده است. یکی از چالشهای اساسی استفاده از این منابع کربنی در آب شرب، باقیماندن اجتناب ناپذیر مقداری کربن آلی در آب و همچنین هزینه تأمین این منابع کربنی در مقیاسهای اجرایی می باشد. در این تحقیق با هدف غلبه بر این چالشها از اسید سیتریک خوراکی تولیدی از چغندر قند به عنوان یک منبع کربنی بی ضرر، نسبتاً اقتصادی و در دسترس استفاده شده است. همچنین جهت حذف باقیمانده ناچیز کربن در آب نترات زدایی شده خروجی از ازن زنی به عنوان یک فرایند دو منظوره هم برای اکسیداسیون کربن ناچیز باقیمانده در آب و هم ضد عفونی نمودن آب تصفیه شده استفاده شده است.

مطالعات پایلوتی این فرایند در مدت بهره برداری حدود یک سال روی آب طبیعی یکی از چاههای استان خراسان شمالی با غلظت نترات معادل  $104 \pm 10$  ppm as  $\text{NO}_3^-$  نشان داد که در بیوراکتورهای ستونی پر شده با چهار مدیای مختلف شامل گراول رودخانه ای، پلاستیک پلی پروپیلن، پلاستیک پلی اتیلن و سنگ پامیس با نسبت کربن به نیتروژن (C/N) در محدوده استوکیومتری و زمان ماند بیش از ۴ ساعت و بدون نیاز به افزودن هیچ گونه ماده شیمیایی دیگر به آب طبیعی چاه می توان به راندمان حذف بیش از ۸۵ درصدی دست یافت. در غلظتهای کربن تزریقی در حدود 1.5 برابر مقادیر استوکیومتری و زمانهای ماند در حدود ۵ تا ۷ ساعت نیز می توان به راندمانهای حذف بیش از ۹۵ درصدی دست یافت. ازن زنی آب نترات زدایی شده خروجی نیز نشان داد که به خوبی می توان غلظتهای کربن ناچیز باقیمانده در آب را با زمان ازن زنی حدود ۳۰ تا ۶۰ دقیقه از 30-15 ppm as COD به نزدیک صفر تقلیل داد.

**واژه های کلیدی:** حذف نترات، آب آشامیدنی، دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک، اسید سیتریک

خوراکی، ازن زنی

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار
۱	۱- مقدمه
۱	۲- ضرورت انجام تحقیق
۳	۳- هدف
۴	۴- نوآوری تحقیق
۴	۵- روش انجام تحقیق
۵	۶- فصل بندی
۶	<b>فصل اول - کلیات</b>
۷	۱-۱ مقدمه
۷	۲-۱ چرخه نیتروژن در طبیعت
۱۳	۳-۱ منابع آلودگی آب به نیتروژن
۱۵	۴-۱ اثرات نترات بر سلامتی انسان
۱۹	۵-۱ آلودگی منابع آب به نترات
۲۰	۶-۱ خلاصه مبحث
۲۶	<b>فصل دوم- فناوریهای حذف نترات از آب آشامیدنی</b>
۲۷	۱-۲ مقدمه
۲۷	۲-۲ تبادل یونی (IEX)
۳۰	۳-۲ فرایند اسمز معکوس (RO)
۳۱	۴-۲ فرایند الکترو دیالیز (ED)
۳۲	۵-۲ فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی
۳۳	۶-۲ استفاده از بیورآکتور های غشایی
۳۳	۱-۶-۲ بیورآکتور های غشایی استخراج کننده
۳۵	۲-۶-۲ بیورآکتور های غشایی تبادل یونی
۳۵	۳-۶-۲ بیورآکتور های غشایی انتقال گاز
۳۹	۴-۶-۲ بیورآکتور های غشایی با اعمال فشار
۳۹	۷-۲ فرایند ترکیبی تبادل یونی و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی
۴۱	۸-۲ فرایند دنیتریفیکاسیون شیمیایی

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۴۲	۹-۲ فرایند دنیتریفیکاسیون کاتالیزوری
۴۵	۱۰-۲ حذف نیترات با استفاده از آنزیمهای تثبیت شده
۴۷	<b>فصل سوم- مرور تحقیقات انجام شده</b>
۴۸	۱-۳ مقدمه
۴۹	۲-۳ اصول فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی
۵۱	۳-۳ فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هتروتروفیک
۶۱	۴-۳ فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی اتوتروفیک
۶۹	<b>فصل چهارم- مواد و روشهای انجام تحقیق</b>
۷۰	۱-۴ مقدمه
۷۰	۲-۴ روش تحقیق
۷۱	۱-۲-۴ انتخاب محل احداث پایلوت
۷۲	۲-۲-۴ مشخصات پایلوت
۷۵	۳-۲-۴ مواد شیمیایی مورد استفاده در پایلوت
۸۰	۴-۲-۴ پارامترهای مورد سنجش در پایلوت و روشهای اندازه گیری آنها
۸۲	<b>فصل پنجم- نتایج تحقیق</b>
۸۳	۱-۵ مقدمه
۸۳	۲-۵ وضعیت کیفی آب چاه انتخابی پایلوت
۸۸	۳-۵ مرحله راه اندازی پایلوت
۹۳	۴-۵ منابع کربنی مختلف و بیان میزان کربن تزریقی به آب نسبت به نیترات
۹۶	۵-۵ زمان متوسط ماند هیدرولیکی
۹۷	۶-۵ بهره برداری پایلوت با منبع کربنی اسید سیتریک
۹۸	۱-۶-۵ عملکرد پایلوت با غلظت اسید سیتریک معادل مقدار استوکیومتری و زمان ماندهای مختلف
۱۰۰	۲-۶-۵ عملکرد پایلوت با نسبت کربن به نیتروژن بیشتر از استوکیومتری و زمان ماندهای مختلف
۱۰۴	۷-۵ ارزیابی تجمع نیتريت در آب نیترات زدایی شده خروجی
۱۰۵	۸-۵ ارزیابی سولفات در آب نیترات زدایی شده خروجی
۱۰۵	۹-۵ ارزیابی نوع مدیای بکار رفته در بیورآکتورها
۱۰۶	۱۰-۵ هزینه اسید سیتریک مصرفی جهت نیترات زدایی آب



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۰۷	۵-۱۱ ارزیابی کربن آلی باقیمانده در آب و تأثیر ازن زنی در حذف آن
۱۰۹	منابع و مراجع
۱۱۴	چکیده لاتین

## پیش گفتار

### ۱- مقدمه

استفاده بی رویه کودهای کشاورزی، تخلیه کنترل نشده فاضلابهای خانگی و صنعتی و دفن غیر اصولی زباله های شهری و صنعتی منجر به بالا رفتن فزاینده یون نترات در منابع آبی، بخصوص آبهای زیرزمینی در سراسر جهان و ایران گردیده است. بطوریکه امروزه آلودگی منابع آب به نترات به عنوان یک چالش جهانی از سوی سازمانهای مسؤول ملی و بین المللی اعلام شده است. تخمین زده می شود که در مناطق تحت تأثیر آلودگی، سالیانه حدود ۴ درصد منابع آبی شرب به دلیل آلودگی توسط نترات از دسترس شرب خارج می شوند که این میزان از آلوده شدن ۰/۵ درصدی منابع آبی توسط آلاینده های شیمیایی آلی بسیار بیشتر است.

فرا تر رفتن غلظت نترات در آب آشامیدنی شهرهای کشور از حد استاندارد (۵۰ میلیگرم بر لیتر بر حسب نترات و یا 11.3 میلیگرم بر لیتر بر حسب نیتروژن) که در اغلب موارد به آب زیرزمینی وابسته اند دست اندر کاران امر آبرسانی کشور را در تنگنای اساسی قرار داده است. بطوریکه تا کنون تلاشهای بسیاری را مصروف کنترل آلودگی منابع آب و فناوریهای حذف آن نموده اند. ولی گستردگی آبخوانهای آلوده شده و عدم وجود یک فناوری بومی مناسب که بتواند برای تصفیه اقتصادی حجم بالای آب شرب در مقیاس واقعی کاربرد داشته باشد هنوز به عنوان یک مشکل اساسی حال و آینده مطرح است که توجه محققین زیادی را بخود معطوف نموده است. روشهایی نظیر اسمز معکوس و یازینهای تبادل یونی، فناوریهای غیر انتخابگر و غیر اختصاصی برای نترات در آب محسوب می شوند و با هزینه نسبتاً سنگین تنها منجر به جداسازی یون نترات می شوند که در نهایت پساب غلیظی از این یون و شوری آب تولید می نمایند که مدیریت آن امری بس دشوار است. تنها روشهای بیولوژیکی و برخی روشهای شیمیایی هستند که می تواند با تبدیل یون مخاطره آمیز نترات به گاز ازت منجر به حذف آن شوند. ضمن اینکه روشهای بیولوژیکی به عنوان اقتصادی ترین روشها شناخته می شوند.

### ۲- ضرورت انجام تحقیق

با گسترش تحقیقات بر روی مشکلات بهداشتی نترات در آب شرب، از زمان کشف بیماری سندروم بچه آبی در سال ۱۹۴۵ و کشف ارتباط معنی دار شیوع بیماریهایی چون نقص در جنین، سقط جنین، پرفشاری خون، بزرگی بیش از حد و اختلال در عملکرد غده تیروئید و انواع خاصی از سرطان سیستم گوارش، نگرانیها در این زمینه روز بروز بیشتر شده و نیاز به وضع استاندارد های سخت گیرانه تر و بکارگیری فناوریهای تصفیه مناسبتر بیشتر می شود.

تا کنون گزینه های مختلفی جهت حذف نیترات از آب شرب در مقیاس آزمایشگاهی و واقعی مورد توسعه و ارزیابی قرار گرفته اند. هر چند که روشهایی چون اسمز معکوس، الکترودیالیز و تبادل یونی به عنوان گزینه های مناسب شناخته می شوند ولی این فرایندها گران بوده و بجای حذف نیترات تنها با جداسازی آن در غالب یک پساب بسیار غلیظ مشکل اساسی دیگری را بوجود می آورند. بعلاوه این فناوریها بدلیل نداشتن قابلیت انتخابگری برای یون نیترات منجر به حذف دیگر آنیونها و کاتیونها می شوند. لذا فرایندهای بیولوژیکی و شیمیایی که منجر به حذف انتخاب شده و کامل نیترات از آب می گردند و کمترین تخلیه به محیط زیست را دارند مورد اقبال عمومی متخصصین قرار گرفته اند.

احیای شیمیایی نیترات که می تواند با استفاده از ترکیبات فلزی نظیر آهن و آلومینیوم صفر ظرفیتی و یا فرایندهای کاتالیزوری نوری انجام شود نیز منجر به تولید یون آمونیوم می گردد که نامطلوب است. دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی تنها فرایندی است که منجر به حذف نیترات به صورت گاز نیتروژن می گردد و بطور طبیعی توسط باکتریهای هتروتروف و اتوتروف بخوبی قابل انجام است. این باکتریها در غیاب اکسیژن قادر به استفاده از نیترات به عنوان پذیرنده الکترون نهایی در فرایند تنفس خود می باشند و با تبدیل نیترات به گاز نیتروژن منجر به بسته شدن سیکل طبیعی نیتروژن می شوند. ولی در طبیعت بدلیل عدم وجود یک دهنده الکترون مناسب، متأسفانه چرخه انتقال الکترون و در نتیجه سیکل تبدیل نیترات به نیتروژن قطع گردیده و منجر به تجمع روزافزون نیترات در طبیعت می گردد. در روشهای دنیتریفیکاسیون بیولوژیک هتروتروف از یک ماده آلی نظیر متانل، اتانل و اسید استیک به عنوان منبع کربن و انرژی مورد نیاز میکروارگانیسمها استفاده می شود. تحقیقات صورت گرفته تا کنون ثابت کرده اند که با این فناوریها در یک بیوراکتور رشد چسبیده و یا معلق می توان به راندمان حذف بالایی دست یافت. ولی نوع منبع کربنی مناسب با توجه به ماهیت آب شرب و نیز از بین بردن باقیمانده اجتناب ناپذیر کربن آلی در آب نیترات زدایی شده خروجی از جمله چالشهای اساسی فرایندهای هتروتروف محسوب می شوند.

روشهای اتوتروفیک با الکترون دهنده سولفور نیز به طور گسترده ای مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته اند. هر چند این روشها نیز منجر به حذف بالای نیترات از آب شرب می گردند و در مقایسه با روشهای هتروتروف مشکلات کمتری را ایجاد می نمایند ولی تولید سولفات و نیاز به آهک جهت کنترل pH از موانع کاربرد آنها در مقیاس واقعی بشمار می روند.

از جمله معایب اساسی روشهای اتوتروفیک نیز سرعت رشد نسبتاً پایین باکتریهای اتوتروف می باشد. این امر مستلزم زمان ماند بالای آب در بیوراکتور و در نتیجه بزرگ و حجیم شدن بیش از اندازه فرایند تصفیه می شود که هزینه های نسبتاً بالایی را در پی دارد.

در این تحقیق با هدف غلبه بر معایب فرایندهای هتروتروفیک اولاً از یک منبع کربنی خوراکی و بی ضرر در غلظتهای پایین به نام اسید سیتریک خوراکی استفاده شده است که به عنوان یک ماده خوراکی متعارف در کارخانجات قند با حجم بالا از چغندر قند تولید می شوند. اسید سیتریک مورد استفاده در این تحقیق از کارخانه قند کشت و صنعت جوین تأمین شده است. همچنین برای از بین بردن باقیمانده ناچیز بجا مانده اسید سیتریک در آب از فرایند ازن زنی استفاده می شود. در واقع بجای فرایند ضدعفونی آب با مشتقات کلر که معمولاً برای هر نوع منبع آبی چه سطحی و چه زیرزمینی نیاز به ضدعفونی نمودن آب می باشد، در این تحقیق بجای استفاده از مشتقات کلر از فرایند ازن زنی استفاده می شود. ازن زنی در این تحقیق دو منظوره عمل می نمایند و از یک طرف ضدعفونی کردن متعارف آب را بخوبی و با راندمان بالا محقق می سازد و از سوی دیگر باقیمانده ناچیز کربن آلی موجود در آب نیترات زدایی شده را بخوبی اکسید نموده و حذف می نماید. هزینه ناچیز اسید سیتریک خوراکی از یک طرف و ضدعفونی کردن و از بین بردن غلظتهای ناچیز کربن آلی برجای مانده در آب نیترات زدایی شده باعث شده است تا معایب اساسی فرایندهای هتروتروف بر طرف شده و این فرایند به عنوان یک گزینه مناسب نیترات زدایی از آب شرب مطرح گردد.

### ۳- اهداف تحقیق

در تحقیقاتی که تا کنون روی روشهای بیولوژیک نیترات زدایی از آب شرب صورت گرفته است، تمرکز بیشتر بر راندمان حذف نیترات و ماهیت فرایند بوده است. در تحقیقات قبل عمدتاً از منابع کربنی نظیر اسید استیک، متانول، اتانول، گلوکز و غیره در فرایند هتروتروف استفاده شده است که برخی از این مواد ممکن است آثار نامطلوبی به لحاظ سلامتی و یا بهداشتی در آب شرب داشته باشند و یا به دلیل هزینه های بالای تأمین منجر به افزایش قابل ملاحظه هزینه های تصفیه گردند. همچنین در راستای رفع عیب اساسی باقیمانده اجتناب ناپذیر منبع کربنی مورد استفاده در آب تصفیه شده خروجی تا کنون تحقیق جامعی صورت نگرفته است. بر این اساس و با هدف بر طرف نمودن نقایص فرایند بیولوژیک هتروتروف و تبدیل آن به یک گزینه اقتصادی و عملیاتی در مقیاس واقعی برای نیترات زدایی از منابع آبی شرب کشور و استان خراسان شمالی اهداف ذیل در این تحقیق دنبال شده است.

۱- بررسی راندمان حذف نیترات از آب شرب در یک سیستم دینتریفیکاسیون هتروتروفیک با منبع کربنی اسید سیتریک تجاری تولیدی از چغندر قند به عنوان یک ماده خوراکی متعارف.

۲- امکانسنجی حذف باقیمانده اجتناب ناپذیر منبع کربنی در آب نیترات زدایی شده خروجی با استفاده از فرایند ازن زنی.

۳- انجام یک مطالعه آزمایشگاهی جهت ارزیابی حذف بیولوژیکی نیترات در شرایط رشد هتروتروفیک و زمانهای ماند هیدرولیکی مختلف.

۴- ارزیابی کارایی چهار مدیای مختلف از جنسهای پلی پروپیلن، پلی اتیلن و سنگ متخلخل پامیس و گراول رودخانه ای به عنوان بستر ثابت رشد باکتریهای دنیتریفایر هتروتروف در بیواکتور رشد ثابت.

۵- ارزیابی اقتصادی عملکرد سیستم جهت تعمیم در مقیاس واقعی با حجم تصفیه بالا.

فرضیه های تحقیق عبارتند از:

- امکان حذف مؤثر نیترات از آب شرب تنها با تزریق منبع کربنی اسید سیتریک خوراکی و بدون افزودن هیچ گونه ماده شیمیایی جامد یا مایع دیگر وجود دارد.

- ازن زنی آب نیترات زدایی شده خروجی بیوراکتور منجر به گندزدایی آب و همچنین حذف کربن ناچیز باقیمانده در آب می گردد.

- نوع مدیای بکار رفته در سیستم رشد چسبیده در بیوراکتور روی راندمان حذف نیترات تأثیر گذار می باشد.

#### ۴- نوآوری تحقیق

استفاده از یک منبع کربنی در دسترس و ارزان قیمت خوراکی تولیدی از چغندر قند با نام تجاری اسید سیتریک در بیوراکتور دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی از جمله نوآوریهای این تحقیق می باشد. همچنین مقایسه کارایی چهار مدیای در دسترس متفاوت با جنسهای پلی پروپیلن، پلی اتیلن، سنگ متخلخل پامیس و گراول رودخانه ای در بیوراکتور با رشد چسبیده از جمله دیگر نوآوریهای این تحقیق محسوب می شود. کارایی استفاده از یک سیستم ازن زنی دو منظوره برای گندزدایی آب نیترات زدایی شده و همچنین حذف محصولات جانبی فرایند دنیتریفیکاسیون و کربن باقیمانده جزئی در آب تصفیه شده از دیگر نوآوریهای این تحقیق محسوب می شوند.

در این تحقیق سعی بر این است تا سیستم نیترات زدایی پایلوتی بخوبی بتواند در مقیاس واقعی و با هزینه منطقی برای چاههای مختلف آب شرب مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۵- روش انجام تحقیق

برای انجام این تحقیق پس از مطالعات کتابخانه ای یک پایلوت کوچک مقیاس شامل چهار بیوراکتور ستونی به قطر ۱۲۵ میلیمتر و ارتفاع ۱۵۰ سانتیمتر از جنس PVC ساخته شد. برای ارزیابی پایلوت در مقیاس واقعی، این پایلوت در اتاقک یکی از چاههای آب شرب شهر بجنورد قرار گرفت. هر بیوراکتور از یک نوع مدیا با جنسهای مختلف شامل

پلی اتیلن، پلی پروپیلن، سنگ پامیس و گراول رودخانه ای پر شده و جریان آب به صورت موازی از چهار ستون برقرار گردید. جهت تنظیم دبی و زمان ماند هیدرولیکی یک سیستم هد ثابت شامل یک مخزن ۱۰۰۰ لیتری و یک مخزن ۲۰۰ لیتری مجهز به شیرهای فلوتر مورد استفاده قرار گرفت. برای راه اندازی پایلوت به مدت ۲ ماه بهره برداری با جریان ناپیوسته و سپس برای مدت حدود یک سال پایلوت بصورت جریان پیوسته با آب طبیعی چاه مورد بهره برداری قرار گرفت. در طول دوره بهره برداری پارامترهای مختلف شامل، دبی جریان، زمان ماند هیدرولیکی، غلظت نترات، نیتريت، سولفات، دما، pH، EC و COD در جریان ورودی و خروجی مورد ارزیابی قرار گرفتند. پس از حدود ۱۰ ماه بهره برداری پایلوت با جریان پیوسته یک سیستم ازن زنی به ظرفیت 0.5 گرم در ساعت به پایلوت متصل شده تا توانایی آن در گند زدایی آب تصفیه شده خروجی و همچنین حذف مقادیر کربن آلی باقیمانده در آب مورد ارزیابی قرار گیرد. با تحلیل داده های بدست آمده از پایلوت ارزیابی نسبتاً جامعی از عملکرد سیستم در حذف نترات، نوع مدیا و سیستم ازن زنی حاصل می شود.

## ۶- فصل بندی

در فصل اول این تحقیق به بیان کلیات و مطالب مربوط به چرخه نیتروژن، منابع آلودگی آبهای شرب به نترات، اثرات نترات بر سلامتی پرداخته شده است. در فصل دوم مروری مختصر بر فناوریهای حذف نترات از آب شرب و در فصل سوم مطالعات کتابخانه ای با تمرکز بر فرایند بیولوژیک هتروو تروف ارائه شده است. در فصل چهارم مواد و روشهای انجام طرح و در فصل پنجم نتایج طرح مورد بحث و بررسی قرار گرفته اند.

**کلیات**

**فصل اول:**

## ۱- مقدمه

نیترات و نیتريت يونهاي هستند كه بطور طبيعي در سيكل نيتروژن در طبيعت وجود دارند. يون نيترات ( $\text{NO}_3^-$ )، فرم پايدار نيتروژن تركيبي در سيستمهاي هوازي يا اكسيژن دهی شده<sup>۱</sup> می باشد. هر چند كه يون نيترات به لحاظ شيميايي غير فعال محسوب می شود ولی توسط فعاليتهاي ميكروبي می تواند احيا شود. يون نيتريت ( $\text{NO}_2^-$ ) حاوی نيتروژن در حالت تقريباً ناپايدار از نظر اكسيدا سيونی می باشد. فرايندهای بيولوژيکی و شيميايي قادرند يون نيتريت را به تركيبات مختلفی احيا نمايند و يا آن را به فرم يون نيترات اكسيد نمايند.

نيترات می تواند به آبهای سطحی و زیرزمینی در نتيجه فعاليتهاي کشاورزی (استفاده بی رویه از کودهای شيميايي و حيوانی)، تصفيه خانه های فاضلاب و سپتيك تانكها و چاههای جذبی فاضلاب (ناشی از اكسيد شدن تركيبات نيتروژنی در فضولات حيوانی و انسانی) و مراکز دفن پسماند راه يابد.

مشكل نيترات در منابع آبی شرب در بسياری از مناطق ايران و جهان به دليل استفاده بی رویه از کودهای شيميايي با پایه نيترات<sup>۲</sup> وجود دارد و روز به روز وضعيت منابع آب آلوده به نيترات وخيم تر می شود. امروزه آلودگی آبهای زیرزمینی به نيترات به عنوان یکی از بزرگترین و وخيم ترین مشكلات کیفی منابع آب در سراسر جهان مطرح است كه دليل اساسی آن ماهيت انتشاری سريع نيترات و مشكلات اساسی در كنترل و مدیریت منابع آن می باشد [۲].

نيترات می تواند يك پتانسيل ريسك برای سلامتی انسان و حيوان محسوب گردد. در حالی كه نيترات به خودی خود سمی نيست ولی می تواند در جهاز هاضمه به اشكال سمی تری نظير نيتريت تبديل گردد. لذا لازم است تا اشكال مختلف و شیمی نيتروژن و اينكه چگونه می توانند وارد محيط زيست گرديده و به نيترات و نيتريت تبديل شوند مورد بررسی بيشتر قرار گيرد.

## ۱-۲ چرخه نيتروژن در طبيعت

نيتروژن يك نوترينت ضروری<sup>۳</sup> برای حيات است. بنابراین در بدن تمامی موجودات زنده حضور دارد. بر اساس فرمولی شيميايي كه برای يك سلول باكتريایی بصورت  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  در نظر گرفته می شود، تقريباً ۱۲ درصد تركيب يك سلول باكتري را نيتروژن تشكيل می دهد. نيتروژن يك عنصر ضروری در پروتئينها و آمينو اسيدها محسوب می شود كه آمينو اسيدها خود بلوكهای اصلی سازنده پروتئينها محسوب می شوند. به عنوان مثال آمينو اسيد گليسين<sup>۴</sup> با فرمول شيميايي  $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  دارای وزن ملكولی ۸۷ گرم به ازای هر مول بوده و در ساختار آن ۱۶ درصد وزنی

1 - oxygenated systems

2 - nitrate-based chemical fertilizers

3 - essential nutrient

4 - amino acid glycine



نیتروژن وجود دارد. همه پروتئینها حاوی کربن، نیتروژن، هیدروژن و اکسیژن هستند. برخی از پروتئینها علاوه بر این عناصر دارای فسفر و سولفور نیز هستند. بطور معمول ۱۵ تا ۱۸ درصد یا بطور متوسط ۱۶ درصد وزن اغلب پروتئینها را نیتروژن تشکیل می دهد[۳].

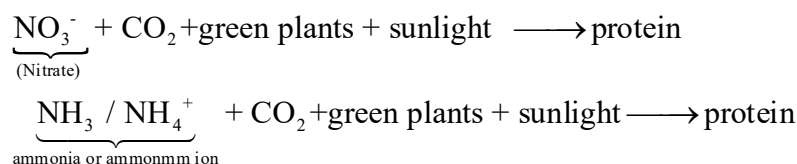
نیتروژن در بیوسفر<sup>۱</sup> به فرمهای مختلفی یافت می شود. جابجایی و تبدلات ترکیبات نیتروژن در بیوسفر به چرخه نیتروژن موسوم بوده و در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. در چرخه نیتروژن چندین مکانیسم اصلی وجود دارد که مهمترین آنها عبارتند از: تثبیت نیتروژن، نیتریفیکاسیون، دنیتریفیکاسیون و آمونیفیکاسیون[۳].

منبع اصلی نیتروژن در کره زمین اتمسفر است. در هوای خشک بر حسب حجمی معادل 78.03 درصد گاز نیتروژن (N<sub>2</sub>) و بر حسب وزنی 75.47 درصد گاز نیتروژن وجود دارد[۴]. دیگر منابع نیتروژن شامل ترکیبات نیتروژنی با منشأ گیاهی و جانوری، نترات پتاسیم و نترات سدیم در رسوبات معدنی و ترکیبات نیتروژنی موجود در فضولات جانوری می شوند.

گیاهان قادر به استفاده مستقیم از نیتروژن دو اتمی (N<sub>2</sub>) به عنوان منبع نیتروژن مورد نیاز خود نیستند. بلکه بایستی ابتدا نیتروژن به شکل آمونیاک درآید و یا به فرم نترات اکسید شود تا قابل جذب توسط سلولهای گیاهی گردد. میکروارگانیسمها معمولاً آمونیوم/آمونیاک (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>) را به عنوان منبع نیتروژن مورد نیاز خود ترجیح می دهند. نترات نیز به عنوان یک آلترناتیو منبع نیتروژن میکروارگانیسمها محسوب می شود ولی این گزینه نیاز به صرف انرژی بیشتری برای آنها دارد چرا که ابتدا بایستی به آمونیاک تبدیل شود[۳].

نیتروژن می تواند ترکیبات متنوعی را ناشی از حالت‌های مختلف اکسیداسیونی تشکیل دهد. زمانیکه نیتروژن به هیدروژن و یا کربن پیوند می یابد حالت اکسیداسیون منفی و زمانی که با اکسیژن پیوند می شود دارای حالت اکسیداسیون مثبت می شود. اشکال متداول نیتروژن که معمولاً در طبیعت یافت می شوند در جدول ۱-۱ خلاصه شده اند.

**سنتز<sup>۲</sup>:** فرایند سنتز یک واکنش بیوشیمیایی است که با مصرف ترکیبات آمونیوم یا نترات منجر به تولید پروتئین گیاهی و دیگر ترکیبات حاوی نیتروژن می گردد[۵].

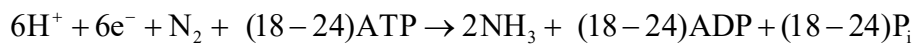


<sup>1</sup> - biosphere

<sup>2</sup> -Synthesis

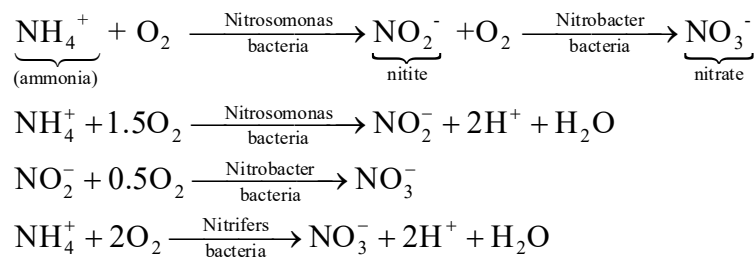
حیوانات برای تأمین نیتروژن مورد نیاز خود معمولاً قادر به تبدیل نیتروژن معدنی به شکل نیتروژن آلی نبوده و بایستی آن را از ترکیبات آلی گیاهان و جانوران دیگر بدست آورند.

**فرایند تثبیت نیتروژن:** چندین گونه باکتری، قارچ و جلبک سبزآبی (Cyanobacteria) قادر به تثبیت نیتروژن هستند. تثبیت نیتروژن فرایندی است که طی آن یک ارگانسیم بطور مستقیم نیتروژن اتمسفریک را در پروتوپلاسم سلول خود قرار می دهد. در فرایند تثبیت نیتروژن ابتدا  $N_2$  به آمونیوم احیا شده و سپس به فرم آلی تبدیل می شود. بطور کلی دو نوع میکروارگانسیم تثبیت کننده نیتروژن وجود دارد: برخی از آنها با ایجاد یک فرایند همزیستی مسالمت آمیز با گیاهان در ناحیه ریشه نظیر حبوبات این فرایند را انجام می دهند و برخی نیز به تثبیت کننده های نیتروژن آزادزی<sup>۳</sup> موسوم هستند. تثبیت نیتروژن نیازمند صرف انرژی است و معادله ذیل بیانگر واکنش کلی تثبیت نیتروژن توسط گونه ای موسوم به Clostridium می باشد.



که در این معادله  $P_i$  فسفات معدنی<sup>۴</sup> می باشد.

**نیتریفیکاسیون:**<sup>۵</sup> فرایند نیتریفیکاسیون فرایندی هوازی است که در آن میکروارگانسیمهای اتوتروفیک اکسیداسیون آمونیوم ( $NH_4^+$ ) به یون نترات را در حضور اکسیژن انجام می دهند. این فرایند در دو مرحله صورت می گیرد به طوری که در مرحله اول یون آمونیوم به نیتريت و سپس در مرحله دوم به نترات تبدیل می گردد. به طور کلی این فرایند توسط گروهی از باکتریهای اتوتروف انجام می شود که نیتریفایر<sup>۶</sup> نامیده می شوند. معادله ذیل بیانگر این واکنش است: [۵]



این معادله نشان می دهد که به ازای هر گرم نیتروژن آمونیومی 4.57 گرم اکسیژن ( $O_2$ ) ( $2 \times 32 / 14 = 4.57$ ) مصرف می شود تا به یون نترات اکسید شود. همچنین با در نظر گرفتن وزن اکی والانی  $CaCO_3$  معادل ۵۰ گرم بر اکی والان، به میزان 7.14 گرم قلیائیت بر حسب  $CaCO_3$  ( $(2 \times 1 / 14) \times 50 = 7.14$ ) برای اکسید شدن هر گرم آمونیوم به یون نترات

1 - Nitrogen Fixation

2 - blue-green algae

3 - "free-living" nitrogen fixers

4 - inorganic phosphate

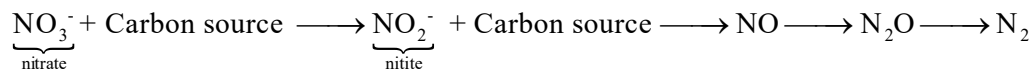
5 - Nitrification

6 - Nitrifiers

مورد نیاز است. چنانچه قلیائیت به میزان کافی وجود نداشته باشد، نیتریفیکاسیون نیز بطور کامل انجام نمی شود، چرا که نیتریفایرها به دلیل اتوتروف بودنشان به کربن معدنی به عنوان منبع کربن خود در سنتز بیومس نیاز دارند [۳].

**دنیتریفیکاسیون**<sup>۱</sup>: دنیتریفیکاسیون شامل احیای بیولوژیکی نیترات به گاز نیتروژن و یا ترکیبات نیتروژنی آلی

توسط باکتریها تحت شرایط آنوکسیک می باشد. این فرایند می تواند طی چندین مرحله با تولید محصول نهایی گاز نیتروژن به پیش برود. معادله ذیل بیانگر این واکنش است [۵]:

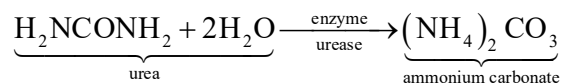


در این واکنش طیف وسیعی از باکتریهای هتروتوف و اتوتروف می توانند دخیل باشند که به یک منبع کربن

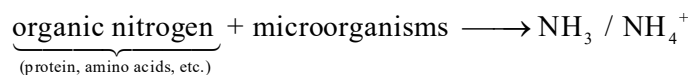
آلی یا معدنی و یک منبع انرژی نیاز دارند [۶] [۵].

**فرایند آمونیفیکاسیون**<sup>۲</sup>: به فرایند تبدیل نیتروژن آلی به نیتروژن آمونیوم/آمونیاک ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ )، فرایند

آمونیفیکاسیون گفته می شود. این فرایند باعث تبدیل نیتروژن آلی به فرم آمونیوم یا آمونیاک می گردد. یک نمونه این فرایند واکنش هیدرولیز اوره می باشد.



به طور کلی این فرایند حین تجزیه بافتهای حیوانی و گیاهی انجام می شود [۵].



وقتی گیاهان و جانوران می میرند، پروتئینها ابتدا توسط آنزیمهای هیدرولیتیک<sup>۳</sup> تولید شده توسط باکتریها

هیدرولیز می شوند. انواع خاصی از باکتریها قادر به حذف گروه آمینو ( $\text{NH}_2$ ) از آمینواسیدها در شرایط هوازی یا

بیهوازی هستند که منجر به آزاد سازی نیتروژن آمونیاکی و در دسترس قرار دادن آن برای بازیافت در بیوسفر

می شوند. شکل ۱-۲ بیانگر چرخه نیتروژن در آب سطحی است. نیتروژن ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) ازت آلی (Organic-N) و

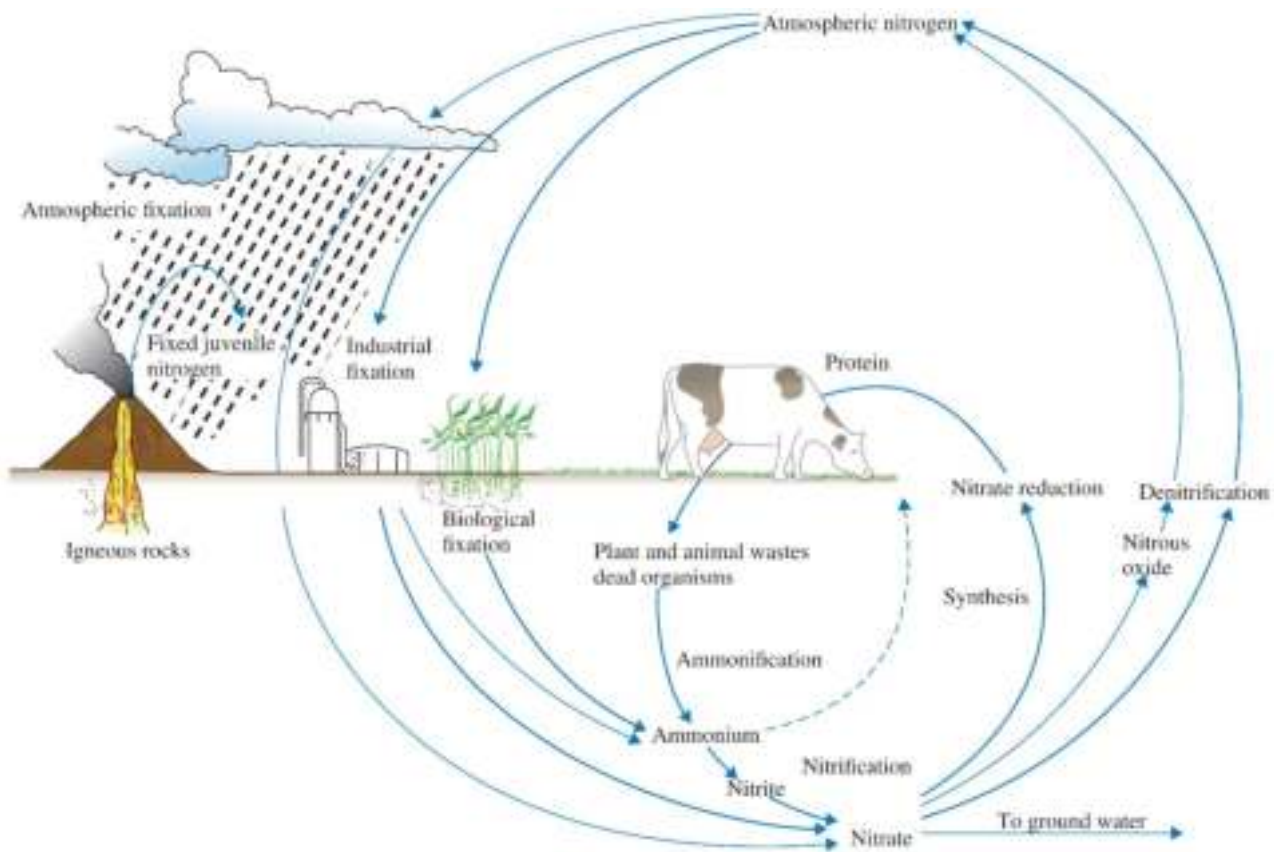
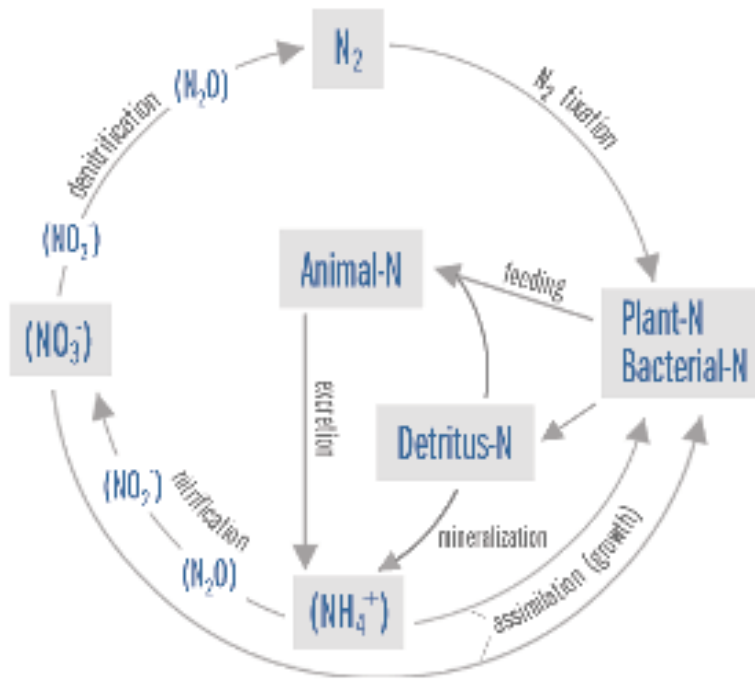
$\text{NO}_3^-$ ) در ابتدا از تصفیه خانه های فاضلاب و روانابهای آلوده وارد ستون آب می شود. مقداری از نیتروژن نیز

می تواند ناشی از بارندگی و غبار آلوده به آب راه یابد.

<sup>1</sup> -Denitrification

<sup>2</sup> -Ammonification

<sup>3</sup> - hydrolytic enzymes



شکل ۱-۱ چرخه نیتروژن در طبیعت [۵,۳]

فرایند تثبیت نیتروژن که توسط آن برخی گونه های خاص از باکتریها و جلبک سبز آبی می توانند گاز نیتروژن موجود در اتمسفر را به  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  و  $\text{NO}_3^-$  تبدیل نمایند نیز مکانیسم دیگری است که در چرخه نیتروژن نقش ایفا می نماید. در ستون آب به خودی خود بسته به میزان اکسیژن محلول نیتریفیکاسیون و یا دنیتریفیکاسیون می تواند صورت پذیرد. نیتریفیکاسیون معمولاً در غلظتهایی از اکسیژن محلول در حدود  $2.0 \text{ mg/L}$  انجام می شود، در حالی که دنیتریفیکاسیون در غلظتهای بسیار پایین اکسیژن محلول نزدیک  $0 \text{ mg/L}$  انجام می شود. فرایند آمونیفیکاسیون هم در ستون آب و هم در رسوبات انجام می شود.

شکل ۱-۳ بیانگر چرخه نیتروژن در خاک و آب زیرزمینی است. نیتروژن در اثر کاربرد کودهای کشاورزی نیتراته، پساب فاضلاب، بارندگی، ریزگردها، باقیمانده گیاهان و جانوران و تثبیت نیتروژن وارد خاک می شود. بطور طبیعی بیش از ۹۰ درصد نیتروژن موجود در خاک به فرم آلی است. میزان نیترات در خاک معمولاً پایین است، چرا که نیترات توسط واکنشهای سنتزی<sup>۱</sup> از خاک حذف می شود و یا توسط جریان آب عبوری از خاک فروشسته شده و یا در شرایط آنوکسیک در فرایند دنیتریفیکاسیون حذف می شود. در مناطقی که کودهای نیتراته کشاورزی بیش از مصرف گیاهان بکار می روند، غلظت نیترات در خاک و آب رو به فزونی است [۳].

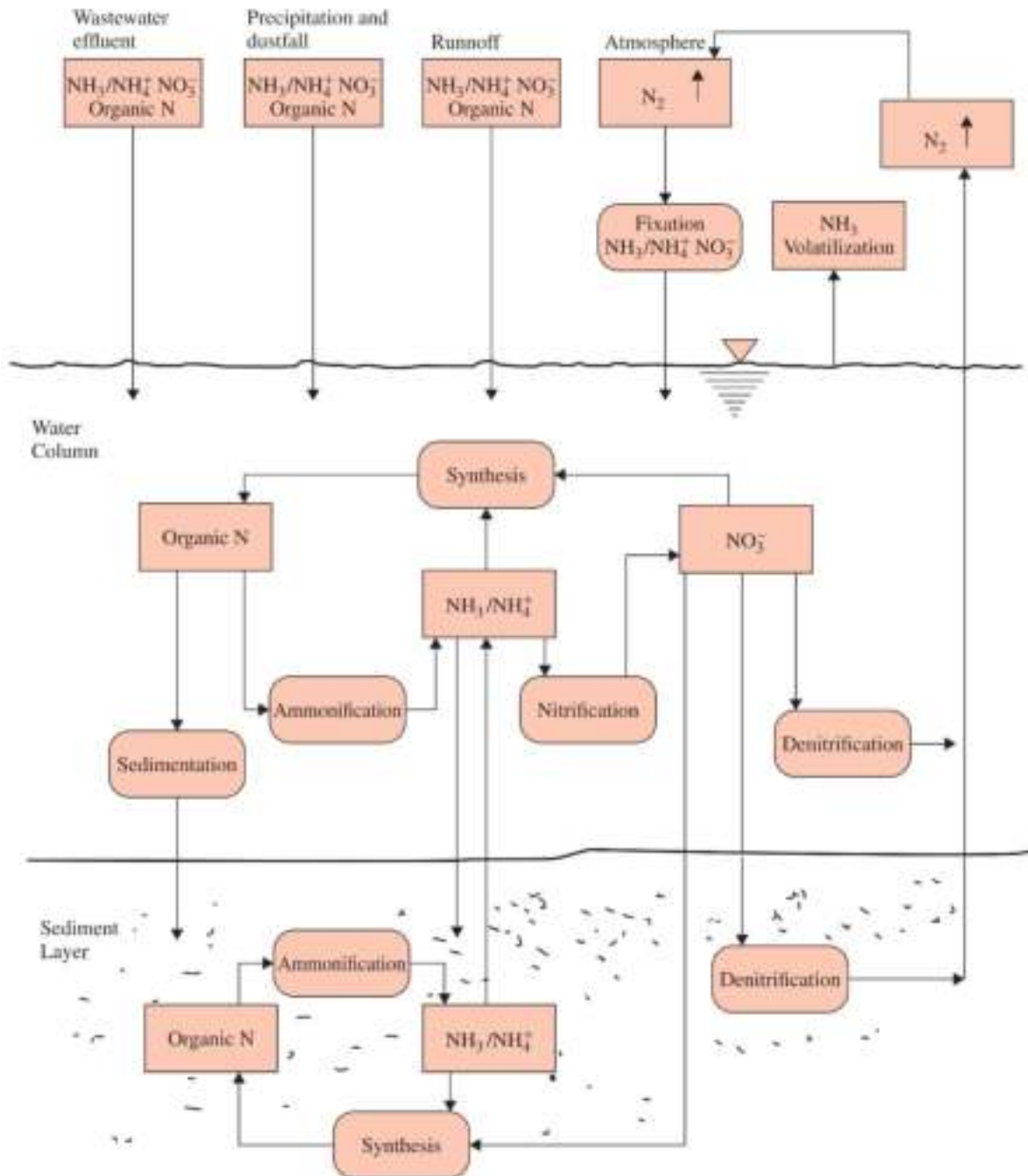
جدول ۱-۱ ترکیبات مختلف نیتروژن در سیکل نیتروژن

عدد اکسیداسیون	فرمول	ترکیب نیتروژن
-۳	$\text{NH}_3$	آمونیاک
-۳	$\text{NH}_4^+$	یون آمونیوم
۰	$\text{N}_2$	گاز نیتروژن
+۵	$\text{NO}_3^-$	یون نیترات
+۵	$\text{HNO}_3$	اسید نیتریک
+۴	$\text{NO}_2$	دی اکسید نیتروژن
+۳	$\text{NO}_2^-$	یون نیتريت
+۲	$\text{NO}$	اکسید نیتریک

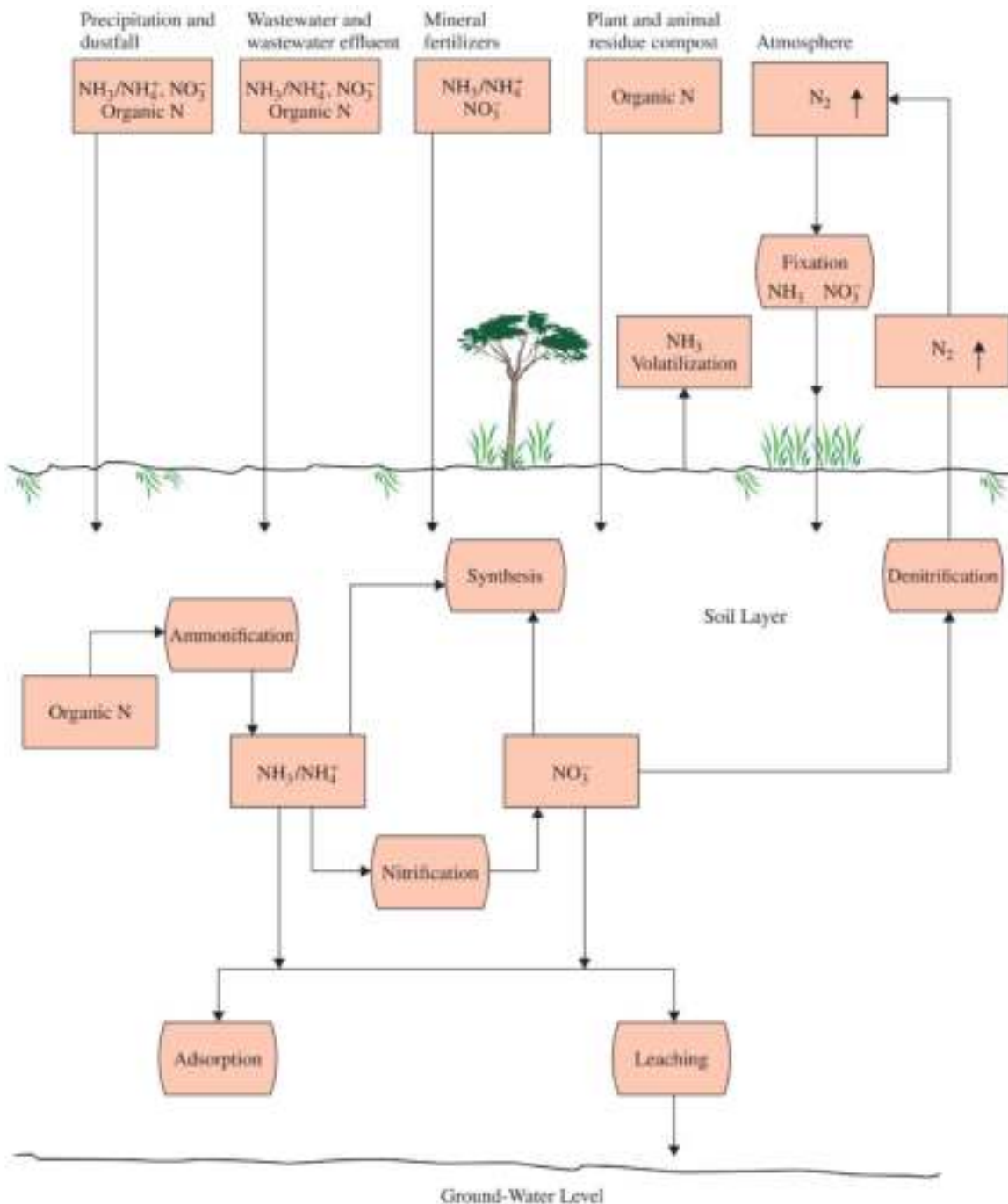
### ۱-۳ منابع آلودگی آب به نیتروژن

<sup>1</sup> - synthesis reactions

منابع آلاینده آبهای زیرزمینی به نیتروژن را می توان به دو دسته طبیعی و انسانی تقسیم نمود. معمولاً زمانیکه منابع طبیعی سهم بالایی در آلودگی منابع آبی به نیتروژن دارند دخالت‌های بشر کاملاً مشاهده می شود و در حقیقت منابع با منشأ انسانی غالباً مشکل ساز ترین عامل در فراتر رفتن غلظت نیترات از مقدار استاندارد محسوب می شوند.



شکل ۱-۲ چرخه نیتروژن در آبهای سطحی



شکل ۱-۳ چرخه نیتروژن در خاک و آب زیرزمینی

منشأ آلودگیهای طبیعی به نیترات پساب فروشسته شده از تشکیلات زمین شناسی می باشد. در یک ارزیابی در ایالت لس آنجلس آمریکا نشان داده شده است که ۱۰ درصد آلودگی ورودی به منابع آب زیرزمینی به نیترات از سنگها و خاکهای طبیعی تأمین شده بود و ۹۰ درصد آلودگی از فاضلاب و دیگر منابع انسانی ناشناخته ناشی می شد [۷]. همچنین Edmunds و Gay بیان کردند که در مناطق خشک و نیمه خشک آلودگی آبهای زیرزمینی را به

سختی می توان ناشی از منشأ انسانی دانست به عنوان نمونه در بیابان Kalahari غلظت نترات در محدوده  $\frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$  ۴/۳۷-۸ مشاهده شده که بیشتر ناشی از مشخصه های طبیعی خاک بود. در منطقه بیابانی Sudan و بیابان Mojave در ایالت کالیفرنیا نیز به دلیل مشخصات فیزیکوشیمیایی خاک و تجزیه پسماندهای گیاهی، غلظت نترات به بیش از  $\frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$  ۲۸۰۰ می رسد. در موارد نادری نیز نظیر مناطق خشک استرالیا غلظت بالای نترات ناشی از فرایند تثبیت نیتروژن توسط سیانوباکترها در خاک و باکتریهای موجود در تپه های موربانه ای می باشد [۸].

منابع آلاینده دست بشر را نیز می توان به دو بخش اصلی نقطه ای و غیر نقطه ای تقسیم نمود که کودهای شیمیایی و حیوانی دو منبع اصلی غیر نقطه ای محسوب می شوند (شکل ۱-۴). نزولات جوی نیز می توانند جزء منابع غیر نقطه ای آلاینده محسوب شوند به طوریکه آلاینده های هوا حامل  $\text{NO}_x$  که عمدتاً از احتراق سوختهای فسیلی در وسایل حمل و نقل و نیروگاهها در سطح زمین تولید می شوند به شکل مایع در غالب بارانهای اسیدی شامل اسید نیتریک و به شکل ذرات جامد، به سطح زمین برگشته و منجر به آلودگی می شوند [۵].

از جمله منابع آلاینده دیگر نیز می توان به تصفیه خانه های فاضلاب شهری و صنعتی اشاره نمود که عمدتاً به طور نقطه ای به منابع آب سطحی پذیرنده تخلیه می شوند. خروجی سپتیک تانکهای تصفیه فاضلاب حاوی نیتروژن کل به میزان  $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$  ۲۵-۶۰ و  $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$  ۱ نترات هستند که ۲۲ درصد را نیتروژن آلی، ۷۷ درصد آمونیاک و ۹ درصد باقیمانده را نترات تشکیل می دهد [۹] [۸].

## ۱-۴ اثرات نترات بر سلامتی انسان

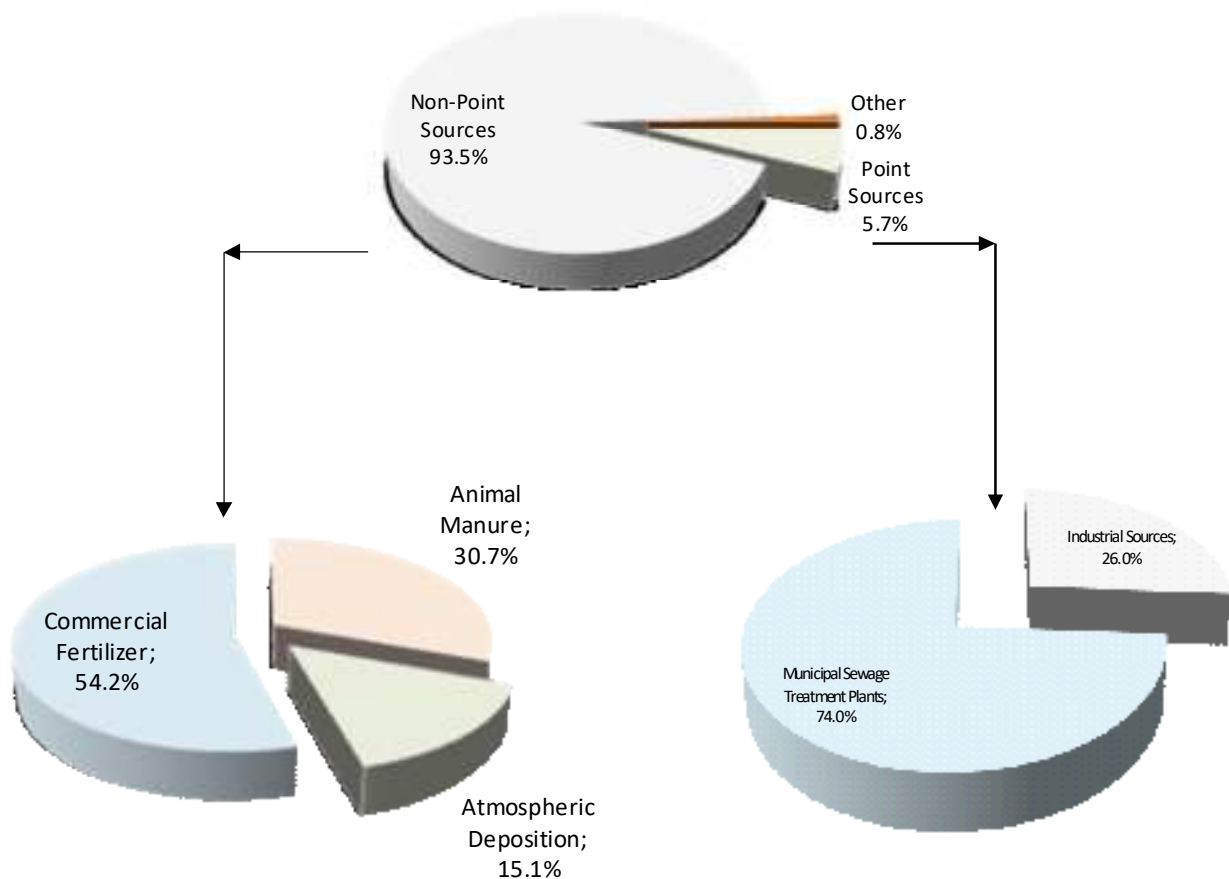
از نظر اهداف سلامت عمومی<sup>۱</sup> برای نترات غلظت PHG معادل ۴۵ میلیگرم در لیتر (یا 45 parts-per-million (ppm)) در نظر گرفته شده است. یک PHG غلظتی از آلاینده در آب شرب محسوب می شود که پیش بینی می شود تا آن غلظت مخاطره سلامت حائز اهمیتی برای افراد مصرف کننده روزانه آب در طول عمرشان وجود نخواهد داشت. نترات ( $\text{NO}_3^-$ ) و نیتريت ( $\text{NO}_2^-$ ) آنیونهای هستند که در کنار بسیاری از کاتیونها نظیر آمونیوم، سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم نمکها را ایجاد می نمایند. نیتروژن نیتراتی<sup>۲</sup> و نیتروژن نیتريتی<sup>۳</sup> مقدار نیتروژن موجود در آنیونهای نترات و نیتريت محسوب می شوند. نترات را می توان با ضرب غلظت نترات در عدد 0.226 به نیتروژن نیتراتی و نیتريت را نیز با ضرب غلظت نیتريت در عدد 0.304 به نیتروژن نیتريتی تبدیل نمود. وزن ملکولی یون نترات 62.00 و نیتريت معادل

---

1 - public health goals (PHGs)  
2 - nitrate-nitrogen  
3 - nitrite-nitrogen



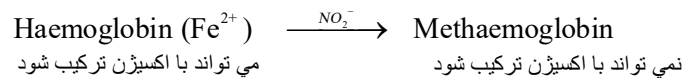
46.01 می باشد. غلظت نیترات در آب همچنین بر حسب نیتروژن بیان می شود که وقتی بر حسب نیتروژن بیان می شود، 45 ppm نیترات، معادل 10 mg/L یا 10 ppm نیتروژن می باشد. برای نیتريت نیز PHG معادل 3mg/L نیتريت تعیین شده است که بر حسب نیتروژن معادل 1mg/L یا 1 ppm می باشد. همچنین PHG مجموع نیترات/نیتريت در کنار هم معادل 10 mg/L ( 10 ppm as nitrogen ) در نظر گرفته می شود که بیانگر سمیت مضاعف نیترات و نیتريت در کنار یکدیگر می باشد. غلظت‌های تعیین شده PHG بر اساس ابتلای نوزادان به بیماری methemoglobinemia در اثر حضور نیترات در آب شرب انتخاب شده اند. این بیماری یک اختلال خونی است که منجر به کاهش توزیع اکسیژن در بافت‌های بدن می شود. هر چند که این PHG ها بر اساس بیماری مذکور در نوزادان تعیین شده اند، ولی منجر به حفاظت در برابر دیگر آثار سلامتی نظیر سمیت در کبد<sup>۱</sup> که نشان داده شده است در اثر قرار گرفتن در معرض غلظت‌های بالای نیترات در عموم جامعه ایجاد می شود نیز می شوند [۱۰، ۱۱]. نیترات در آب شرب ترکیبی بی رنگ، بی طعم و بی بو محسوب می شود.



شکل ۴-۱ منابع اصلی نیتروژن در منابع آبی [۵]

اگر چه نیترا ن نسبتاً غیر سمی است ولی نیتريت می تواند برای سلامتی برخی افراد خاص به شدت زیان آور باشد. نیترا ت می تواند توسط باکتریها به آسانی تبدیل به نیتريت شده که این فرایند معمولاً در محیط زیست، غذاها، دهان و دستگاه هاضمه انسان و حیوان انجام می شود. این تبدیل می تواند مضرات فراوان (در برخی موارد کشنده) برای سلامتی انسان ایجاد نماید که یکی از اثرات کاملاً اثبات شده و مستند نیترا ت، بیماری معروف methemoglobinemia و یا سندروم بچه آبی<sup>۱</sup> در نوزادان می باشد [۱۲]. این بیماری زمانی ایجاد می شود که در دستگاه هاضمه یون نیترا ت توسط باکتریها به نیتريت احیاء می شود و با ورود نیتريت به جریان خون هموگلوبین<sup>۲</sup> (Hb) به methemoglobin (metHb) اکسید شده و آهن دو ظرفیتی موجود در گروه هموگلوبین به آهن سه ظرفیتی اکسید می گردد که این واکنش باعث کاهش ظرفیت انتقال اکسیژن توسط خون می شود و ممکن است منجر به خفگی شخص گردد. آسیب پذیرترین افراد نسبت به این بیماری نوزادان با سن کمتر از ۶ ماه هستند ولی افراد بزرگتر نیز این شرایط را ممکن است تجربه نمایند [۱۳، ۱۴].

این بیماری برای اولین بار توسط دکتر Hunter Comly در سال ۱۹۴۵ گزارش گردید. نیترا ت امروزه به عنوان یک پتانسیل بالقوه خطرناک برای سلامتی نوزادان و زنان بار دار شناخته شده است.



اثرات دیگر مصرف آب آلوده به نیترا ت بر سلامتی شامل اثرات معنی دار نیترا ت در بیماریهایی شامل نقص در جنین [۱۵]، سقط جنین [۱۶]، پرفشاری خون، بزرگی بیش از حد و اختلال در عملکرد غده تیروئید [۱۷] و انواع خاصی از سرطان می باشد [۱۸] [۱۷] که به طور خلاصه به آنها اشاره می شود.

بر اساس مطالعات مؤسسه MMWR در سال ۱۹۹۶ نقص در سیستم اعصاب مرکزی نوزادانی مشاهده شد که از مادران مصرف کننده آب شرب با غلظت بالای نیترا ت متولد شده بودند. همچنین رابطه بین سقط جنینهای ناگهانی و مصرف آب شرب حاوی نیترا ت بالا به خوبی تأیید گردید [۱۶].

در یک مطالعه، بر روی گروهی از افراد مشخص شد که اشخاص با سن ۵۹-۵۰ سال که در معرض آلودگی آب به نیترا ت قرار داشتند به بیماری پرفشاری خون مبتلا شده بودند. این در حالی بود که این بیماری برای افراد با سن ۷۹-۷۰ سال نیز که در معرض این آلودگی قرار نداشتند به ندرت مشاهده گردید [۱۹].

<sup>۱</sup>-Blue Baby Syndrom

<sup>۲</sup>-Hemoglobin

در مطالعه دیگری بیماری بزرگ شدگی غده تیروئید<sup>۱</sup> در اشخاصی که مصرف کننده آب با غلظت نترات بیش از  $11 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3^- \text{-N}$  بودند مشاهده گردید به طوری که در مقایسه با گروهی که نترات در آب شرب مصرفی آنها کمتر از  $11 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3^- \text{-N}$  بود حدود ۲۶ درصد افزایش حجم غده تیروئید در آنها مشاهده گردید [۲۰].

نترات می تواند به طور درونزاد<sup>۲</sup> یا بی هوازی به نیتريت تبدیل شود که بعداً در معرض واکنشهای نیتروزاسیون<sup>۳</sup> در معده با آمینها و آمیدها در شکل گیری ترکیبات متنوعی از N-nitrose که به NOC<sup>۴</sup> معروفند نقش مؤثری داشته باشد [۲۱] که اغلب این ترکیبات دارای پتانسیل سرطانزایی در انسان و حیوانات هستند [۲۲].

مطالعات زیادی ارتباط مستقیم بین مصرف نترات و شکل گیری درونزاد NOC ها را مورد تأیید قرار داده است. بالا بودن میزان نترات در آب آشامیدنی می تواند افزایش میزان دفع N-nitrosoproline در ادرار را در پی داشته باشد. [۲۳, ۲۴] و ثابت شده است که نترات جذب شده از آب آشامیدنی ارتباط مستقیمی با غلظت NOC در مدفوع دارد [۲۵]. بعلاوه کسانی که به سرطانهای مری، معده و روده مبتلا هستند مقادیر بسیار زیادی N-nitrosoproline دفع می کنند [۲۶, ۲۷]. این نتایج نشان می دهد که آب شرب می تواند در نیتروزاسیون کلی سهیم باشد و مصرف نترات می تواند به عنوان یک جایگزین برای قرار گیری بافتهای هدف در معرض NOC ها محسوب گردد [۲۸, ۲۹].

همچنین امروزه نقش نترات در توسعه و ایجاد برخی سرطانها در بدن انسان به اثبات رسیده است [۳۰, ۳۱] به عنوان مثال در مطالعه ای که توسط Weyer و همکاران در سال ۲۰۰۱ انجام گرفت ارتباط معنی دار واضحی بین سرطانهای غدد لنفاوی، سرطان خون، سرطان پوست، سرطانهای معده، پستان، ریه، پانکراس و کلیه مشاهده نشد ولی برای سرطان مثانه این ارتباط بسیار معنی دار گزارش شده است [۳۲].

لذا به منظور حفاظت مصرف کنندگان در برابر مضرات نترات، سازمانهای محلی و بین المللی استانداردهایی را در آب آشامیدنی وضع نموده اند. سازمان بهداشت جهانی (WHO) حد مجاز نترات در آب شرب را  $11 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3^- \text{-N}$  (معادل ۵۰ بر حسب نترات) و غلظت نیتريت را معادل  $1 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_2^- \text{-N}$  و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) حداکثر مقدار آلاینده نترات<sup>۵</sup> یا MCL را  $10 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3^- \text{-N}$  و سازمان بهداشت و سلامت کانادا مقدار حداکثر غلظت مجاز<sup>۶</sup> یا MAC نترات را  $10 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3^- \text{-N}$  در نظر گرفته اند. [۳۳-۳۵]. اتحادیه اروپایی نیز غلظت مجاز نترات را  $11 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3^- \text{-N}$  و نیتريت را  $0.3 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_2^- \text{-N}$  توصیه مینماید [۳۶] در ایران نیز استاندارد

1 -Thyroid hypertrophy

2-Endogenously

3-Nitrosation

4- N-nitroso compounds

5 - Maximum Contaminat Level

6 - Maximum Acceptable Concentration

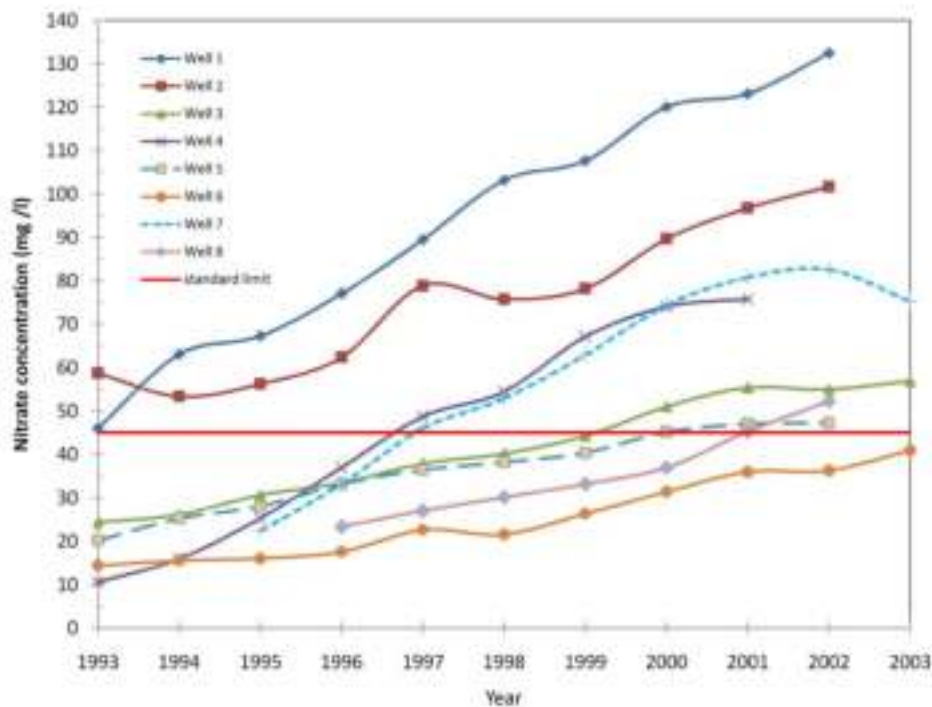
تدوین شده توسط مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مقادیر توصیه شده توسط سازمانی بهداشت جهانی را در نظر گرفته است [۳۴،۳۵،۳۶،۳۷].

## ۱- آلودگی منابع آب به نیترات

از آنجاییکه نیترات در آب به خوبی حل می شود، می تواند از میان منافذ خاک عبور نموده و چون پتانسیل جذب و ترسیب آن در خاک بسیار پایین است متأسفانه به سرعت در آب زیرزمینی انتشار می یابد. اثبات شده است که زمانی که غلظت اکسیژن در آب زیرزمینی بیش از  $2 \frac{mg}{l}$  باشد و یا مقادیر ناچیز کربن ناپایدار وجود داشته باشد در مقابل تجزیه به شدت مقاومت می نماید و از بین نمی رود و حتی یک منبع فاضلاب خانگی کوچک میتواند حجم بسیار زیادی آب زیرزمینی را آلوده نماید [۳۸]. آبهای سطحی نظیر دریاچه ها، مخازن سدها و رودخانه ها نیز نسبت به آلوده شدن از همین منابع بسیار خطرپذیر هستند و به طور کلی می توان گفت که غلظت نیترات در منابع آبهای سطحی و زیرزمینی در سراسر جهان رو به افزایش نهاده است [۱۵]. بطور کلی غلظت نیترات در منابع آب سطحی کمتر از آب زیرزمینی است. غلظت میانگین نیترات بر حسب نیتروژن ( $NO_3^-$  as N) در منابع آب سطحی متعارف در حدود 0.2 تا ۲ میلیگرم بر لیتر می باشد ولی چاهها معمولاً دارای غلظتی بیش از این میزان هستند [۲۹]. به طوریکه بخش قابل ملاحظه ای از آبهای زیرزمینی که مصرف شرب دارند در ایالات متحده دارای غلظت بیش از حد استاندارد سازمان محیط زیست آمریکا و سازمان بهداشت جهانی می باشند [۳۹] به عنوان نمونه در ایالت آریزونا آمریکا بیش از ۱۰۰۰ حلقه چاه دارای غلظت نیترات بیش از MCL سازمان محیط زیست می باشند [۴۰]. در اروپا نیز طی سالهای ۱۹۹۶ تا ۱۹۹۸ به ترتیب ۲۰٪ و ۴۰٪ ایستگاههای پایش کیفی آب غلظت نیترات را بیش از ۵۰ میلیگرم بر لیتر نشان داده اند [۴۱].

در کشور ما نیز هنوز تحقیق جامعی در زمینه پراکنش جغرافیایی آلودگی منابع آبی کشور به نیترات انجام نشده است. ولی بررسی وضعیت نیترات در آبهای زیرزمینی دو شهر بزرگ کشور یعنی تهران و مشهد بسیار نگران کننده است. به عنوان نمونه روند بالا رفتن غلظت نیترات در آبخوان دشت مشهد که بر اساس اندازه گیریهای دوره ای چاههای مانیتورینگ در ۱۰ سال اخیر در شکل ۱-۵ نشان داده شده است روندی بسیار نگران کننده را نشان می دهد که چنانچه جهت توقف این روند افزایشی سریع چاره ای اساسی اندیشیده نشود، در آینده نزدیک شاهد انهدام کیفی آبخوان مشهد خواهیم بود. همچنین در شکل ۱-۵ نقشه پراکنش جغرافیایی پارامترهای کیفی آب زیرزمینی تهران بر اساس آمار سال ۱۳۸۶ چاههای نمونه برداری نشان می دهد که در بخش وسیعی از شرق و جنوب شرق آبخوان تهران غلظت نیترات بسیار بالاست. لذا ضرورت هر چه سریعتر اجرای طرحهای جمع آوری، تصفیه و دفع فاضلاب و کنترل تخلیه به منابع آب کشور امری اجتناب ناپذیر است.

تخمین زده می شود که در مناطق تحت تأثیر آلودگی سالیانه حدود ۴ درصد منابع آبی شرب به دلیل آلودگی توسط نیترات از دسترس شرب خارج می شوند که این میزان از آلوده شدن ۰/۵ درصدی منابع آبی توسط آلاینده های شیمیایی آلی (نظیر سموم کشاورزی) بسیار بیشتر است [۴۲]. آلودگی به نیترات حتی در کشورهای پیشرفته نیز معضلات مشابهی را بوجود آورده است. به عنوان نمونه در شکل ۱-۷ نقشه چاههای با غلظت نیترات بیش از حد مجاز شرب در ایالت تگزاس آمریکا ارائه شده است. پراکندگی چاههای آلوده به نیترات در این ایالت وضعیت نگران کننده ای را نشان می دهد.



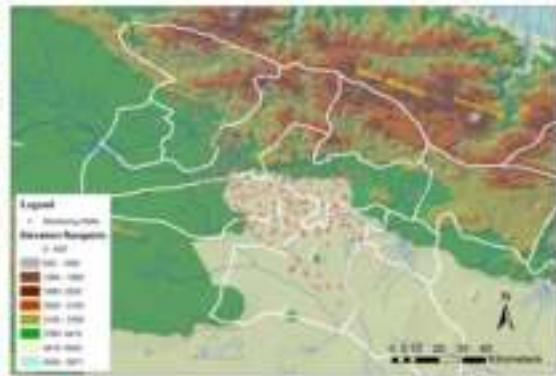
شکل ۱-۵ روند افزایشی سریع غلظت نیترات در ۸ حلقه چاه آب شرب شهر مقدس مشهد [۴۳]

## ۶-۱ خلاصه مبحث

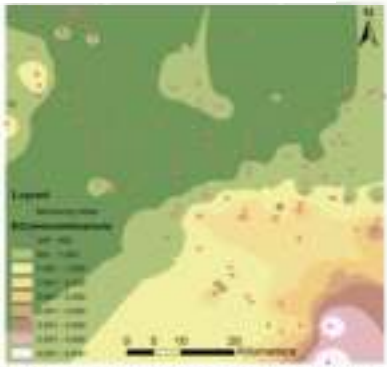
یون نیترات به عنوان تهدید جدی منابع آب سطحی و زیرزمینی مشکلی جدید است که در سالهای اخیر به طور فزاینده ای بسیاری از کشورهای غنی و فقیر در سراسر جهان را درگیر نموده و پیش بینی می شود در آینده به عنوان چالشی بزرگ پیش روی بسیاری از کشورها بخصوص کشورهای با کمبود منابع آب شرب قرار گیرد. در این میان بر اساس تحقیقات جدید در عرصه پزشکی روز به روز اثرات مضر بیشتر آن بر سلامت انسانها و حتی حیوانات کشف می گردد که بر نگرانیهای بهداشتی و زیست محیطی موجود می افزاید [۱۷, ۲۱, ۴۴] و پیش بینی سختگیرانه تر شدن استانداردهای موجود در این زمینه کاملاً منطقی و بدیهی است.



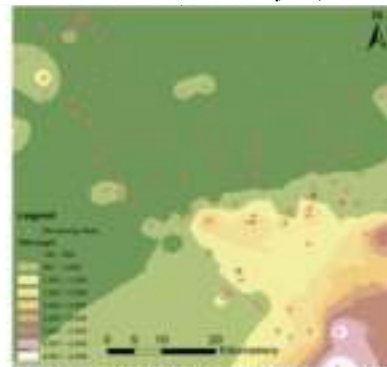
الف- موقعیت آبخوان تهران



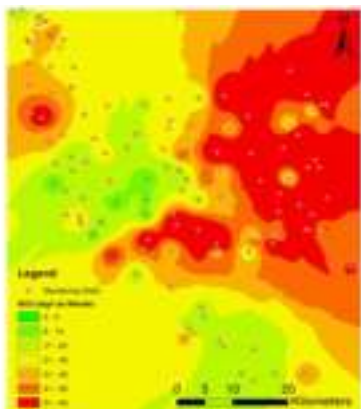
ب- توپوگرافی منطقه و موقعیت چاههای مشاهده



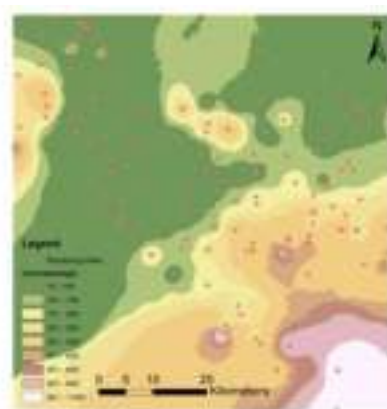
ج- نقشه پهنه بندی منطقه بر حسب EC



د- نقشه پهنه بندی منطقه بر حسب TDS

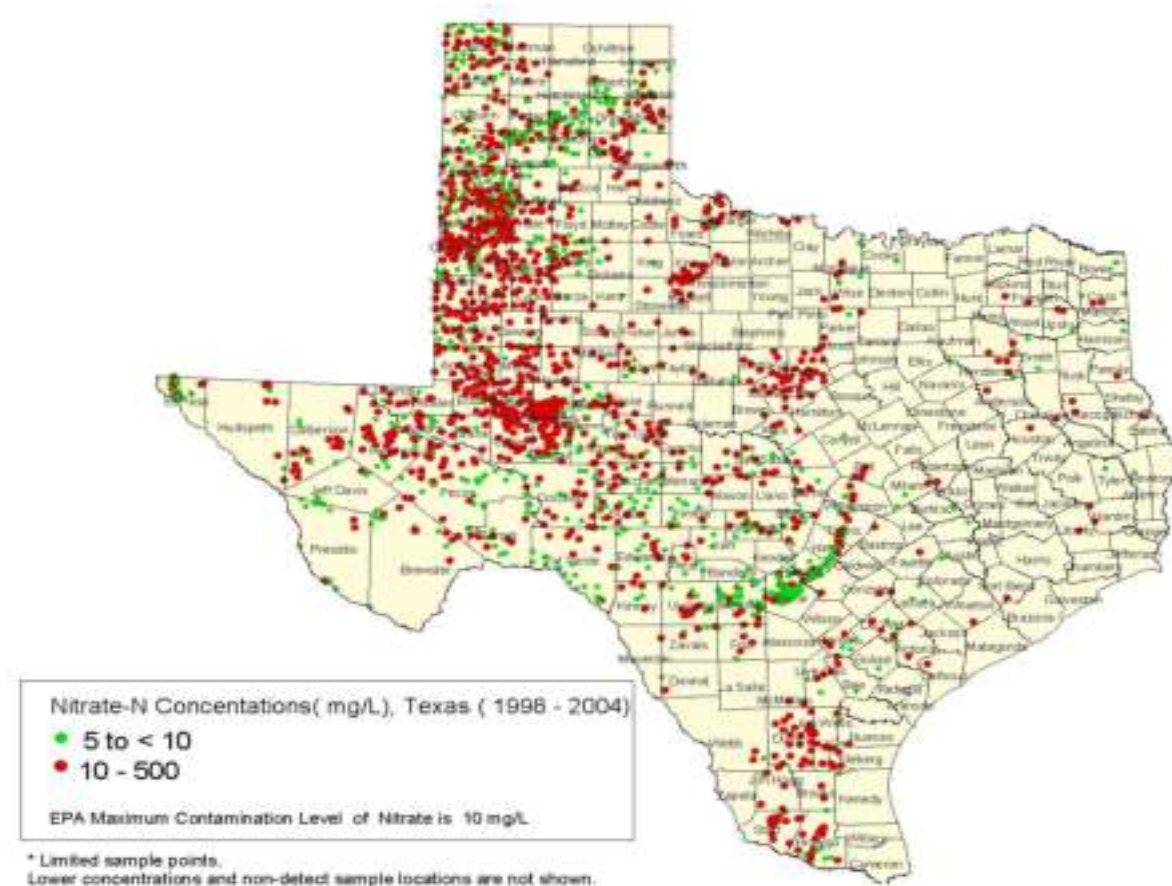


و- نقشه پهنه بندی منطقه بر حسب نیترات



ه- نقشه پهنه بندی منطقه بر حسب کلراید

شکل ۱-۶ وضعیت نیترات و برخی پارامترهای کیفی آبخوان تهران بر اساس آمار چاهها در سال ۱۳۸۶



شکل ۱-۷ غلظت بالای نترات در آبهای زیرزمینی ایالت تگزاس آمریکا

بر اساس منابع علمی موجود از ارتفاع خارج شدن سالیانه ۴ درصد از منابع آبی مناطق تحت تأثیر آلودگی زنگ خطر اساسی در این زمینه محسوب می شود که این پتانسیل آلودگی بالا به ماهیت شیمیایی یون نترات در آب بر می گردد که حتی از سموم و آفت کشهای آلی و فلزات سنگین نیز فراتر است. چرا که آلاینده های آلی هر چند که سخت تجزیه پذیر باشند ولی در طول زمان از غلظت آنها کاسته می شود و فلزات سنگین نیز غالباً در فرایند ترسیب فیزیکوشیمیایی در خاک و تجمع بیولوژیکی در باکتریها و برخی گونه های گیاهی به میزان قابل ملاحظه ای از اثرات مخرب آنها کاسته می شود ولی یون نترات متأسفانه در فرایندهای جذب و ترسیب فیزیکوشیمیایی شرکت نمی کند و با تحرک فوق العاده ای در منابع آبی و خاک بر غلظت آن به صورت تجمعی روز به روز افزوده می گردد. بر اساس منابع علمی موجود تنها فرایند حذف نترات در طبیعت تبدیل آن به گاز نیتروژن در یک پروسه انتقال الکترون (شرکت در یک واکنش اکسیداسیون و احیاء) می باشد که بر این اساس یون نترات به عنوان پذیرنده الکترون نهایی عمل نموده و عدد اکسیداسیون نیتروژن در آن از +۵ به صفر کاهش می یابد که به این فرایند دنیتریفیکاسیون گفته می شود.

هر چند که انجام فرایند دنیتریفیکاسیون هم بصورت شیمیایی و هم بیولوژیکی امکانپذیر است ولی تنها گزینه ممکن در طبیعت دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی است که توسط باکتریهای دنیتریفایر متنوع و فراوان موجود در آب و خاک انجام می شود. ولی این فرایند نیاز به شرایط محیطی مناسب که همانا عدم حضور اکسیژن ملکولی و نیز وجود یک الکترون دهنده مناسب نظیر مواد آلی دارد. که شرط اول یعنی عدم حضور اکسیژن در خاک و مسیر حرکت آب در منابع آبی زیرزمینی محقق است ولی عدم حضور مواد آلی که می توانند نقش الکترون دهنده طبیعی را ایفا نمایند باعث عدم تحقق فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی می گردد. قطع این چرخه انتقال الکترون باعث پایداری و عدم تجزیه شدن نیترات در آب و خاک می گردد و تجمع روزافزون آن در منابع آبی را بدنبال دارد بطوریکه در عمیق ترین چاههای آب نیز افزایش غلظت نیترات بخوبی قابل مشاهده است.

برای نمونه در کشور ما در استان خراسان رضوی که بیش از ۹۰ درصد از آب شرب استان از منابع آب زیرزمینی تأمین می گردد در شهر مقدس مشهد این مشکل متأسفانه آبرسانی شهر را با مشکل مواجه نموده است چرا که بخش قابل ملاحظه ای از چاههای تأمین کننده آب شرب شهر به دلیل غلظت بیش از حد نیترات از مدار بهره برداری خارج شده اند.

آنچه مسلم است رفع مشکل نیترات در منابع آب زیرزمینی تنها با خارج نمودن چاهها از مدار بهره برداری و یا ترقیق آب چاههای آلوده با استفاده از دیگر چاهها عملی نیست. بلکه باید ضمن بکارگیری روشهای پیشگیری، کنترل از منشأ انجام گرفته و از فن آوریهای مناسب تصفیه نیز چه بصورت در محل (در خود آبخوان و منبع آبی) و چه بصورت پمپاژ و تصفیه بهره کافی را جست.

ریشه اصلی روند فزاینده نیترات در منابع آبی استفاده لجام گسیخته از کودهای کشاورزی (چه به صورت حیوانی و چه شیمیایی) و نیز تخلیه فاضلابهای خام و حتی تصفیه شده در محیط زیست است. در کشور ما در بسیاری مناطق هنوز طرحهای تصفیه و دفع فاضلاب اجرا نشده اند و یا تقریباً در تمام مناطقی هم که تصفیه خانه وجود دارد به دلیل هزینه بر بودن فرایندهای تصفیه پیشرفته فاضلاب<sup>۱</sup> که در آنها حذف نیتروژن و فسفر انجام می گیرد این واحدها در تصفیه خانه ها گنجانده نمی شوند و تنها به حذف مواد معلق و آلی بسنده می شود و در بهترین شرایط تنها اکسیژن خواهی نیتروژن آلی و آمونیاکی<sup>۲</sup> (NOD) موجود در فاضلاب تأمین گردیده (فرایند دنیتریفیکاسیون) و نیتروژن به شکل اکسید شده و کاملاً پایدار نیترات روانه محیط می گردد و در نتیجه انجام فرایند تقریباً غیر ممکن دنیتریفیکاسیون که همانا تبدیل نیترات به گاز نیتروژن است به عهده طبیعت گذاشته می شود (شکل ۱-۷ و ۱-۸). این عوامل را می توان

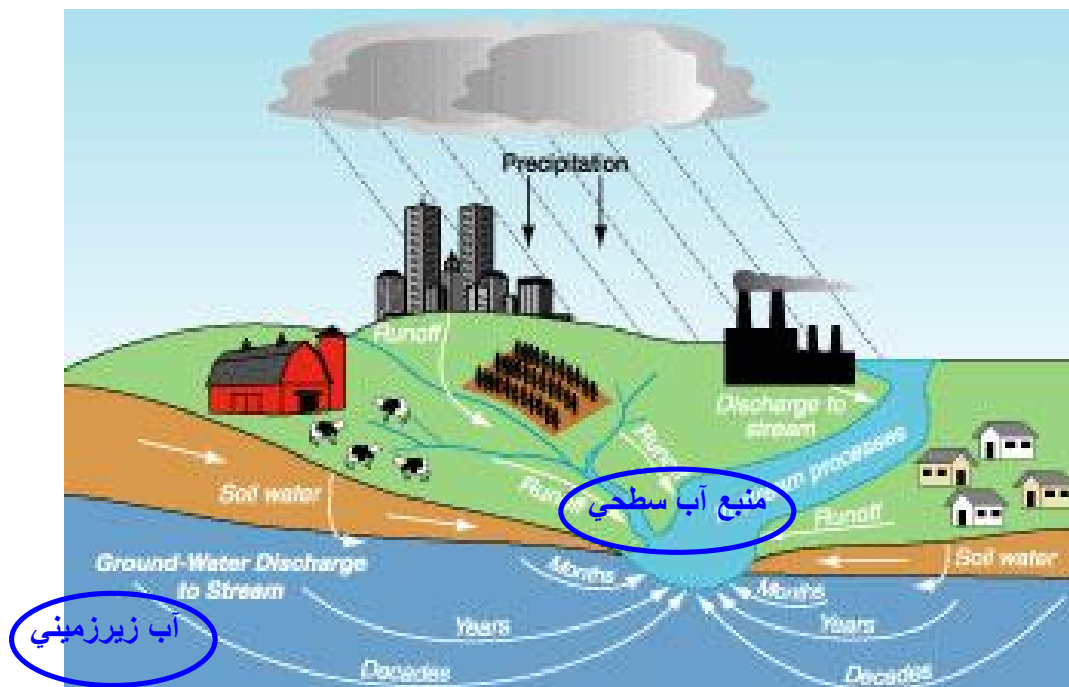
<sup>۱</sup> -Advanced Treatment

<sup>۲</sup> -Nitrogen Oxygen Demand

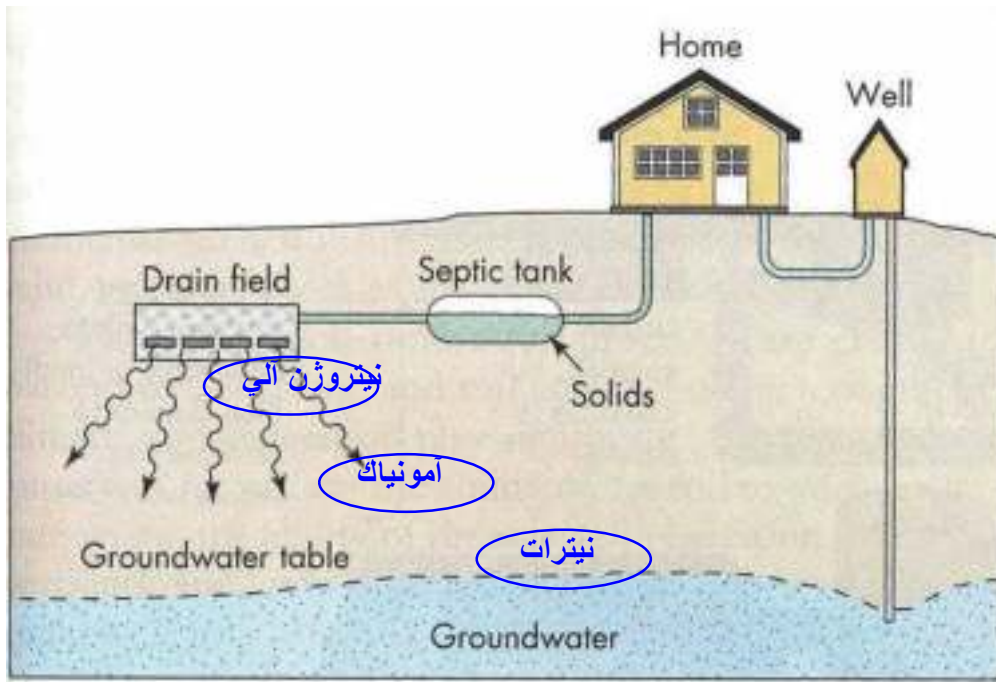


ریشه اصلی مشکل نیترات و برهم زدن تعادل طبیعی یون نیترات در منابع آبی دانست. در این صورت ممکن است این روند فزاینده سریع به تهدیدی فراتر از بیلان منفی آبخوانهای کشور بدل شود و در بسیاری از مناطق شهری و روستایی با مشکل کمبود اساسی منابع آبی شرب در دسترس مواجه خواهیم شد. هرچند این تهدید برای آبهای سطحی به دلیل فاصله نسبتاً زیاد سرچشمه های آنها از مناطق تحت تأثیر انسان کمتر است ولی ارتباط جدانشدنی منابع آبهای سطحی و زیرزمینی مطابق شکل ۱-۷ رفته رفته این منابع را نیز دچار مشکل اساسی خواهد نمود.

در نتیجه در کنار راهکارهای مدیریتی مؤثر که بایستی به صورت مداوم و همیشگی جهت کنترل در منشأ اعمال گردند، استفاده از فن آوریهای مناسب و اقتصادی تصفیه نیز بخوبی احساس می گردد.



شکل ۱-۷ ارتباط متقابل منابع آب سطحی و زیرزمینی



شکل ۸-۱ روند تبدیل نیترژن آلی موجود در فاضلاب به نیترات و نفوذ آن به آبهای زیرزمینی

**فناوریهای حذف نیترات  
از آب آشامیدنی**

**فصل دوم:**

یون نیترات در آب به شدت محلول و پایدار می باشد و پتانسیل بسیار پایینی برای جذب و ترسیب توأم با دیگر ترکیبات آب از خود نشان می دهد. این خواص باعث گردیده است تا حذف آن در فرایندهای متداول تصفیه نظیر فرایندهای نرم کردن آب با آهک - سودا، جذب بر روی بسترهای کربن فعال و فیلتراسیون ناممکن گردد. تاکنون در تحقیقات انجام شده جهت حذف نیترات از آب شرب از فناوریهای پذیرفته شده ای چون تبادل یونی<sup>۱</sup>، اسمز معکوس<sup>۲</sup> با استفاده از غشاء و فشار بسیار بالا و الکترودیالیز<sup>۳</sup> حتی در مقیاس واقعی به طور موفقیت آمیز استفاده شده است و با استفاده از این روشها می توان به حذف کامل نیترات از آب دست یافت ولی هر سه این فرایندها دارای عیوب مشترکی چون هزینه بسیار بالا و تولید پساب بسیار غلیظ، به عنوان یک فاضلاب جانبی هستند که خود فرایندهای تصفیه و دفع بیشتری را نیاز دارد. فرایند جایگزین این فن آوریها دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی است که در مقایسه با فن آوریهای مزبور بسیار ارزان محسوب می شود. در این مبحث به خلاصه ای از فن آوریهای موجود در زمینه حذف نیترات از منابع آب خام پرداخته می شود.

## ۲-۲ تبادل یونی (IEX)

در فرایند تبادل یونی آب حاوی نیترات از میان یک بستر حاوی رزینهای آنیونی باز قوی<sup>۴</sup> عبور نموده و یون نیترات با یون کلراید و یا بی کربنات مبادله می شود. و این عمل تا اتمام ظرفیت رزین ادامه می یابد. رزین اشباع شده از یون نیترات جهت احیاء مجدد، توسط محلول بسیار غلیظ کلرید سدیم یا بیکربنات سدیم شستشو می شود. این فرایند در حال حاضر به طور بسیار گسترده ای در آمریکا و اروپا مورد استفاده قرار می گیرد [۳۶, ۴۵].

در جدول ۱-۲ خلاصه ای از اطلاعات رزینهای تجاری موجود در بازار که قابلیت انتخاب یون نیترات را دارند ارائه شده است. همچنین در شکل ۱-۲ شماتیک یک سیستم رزینی متداول جهت حذف نیترات که با نمک طعام احیاء می شود آمده است [۴۶]. در حالت طبیعی قابلیت انتخابگری یونها توسط رزینهای SBA نوع II و I به صورت سولفات < نیترات > بیکربنات < کلراید می باشد. و در نتیجه به دلیل رقابت یون سولفات در آبهای دارای غلظت بالای این یون بخش قابل ملاحظه ای از ظرفیت رزین توسط این یون اشغال می گردد. به عنوان مثال در سال ۱۹۸۷، Clifford و همکاران [۴۷] حذف نیترات با استفاده از رزین را در مقیاس پایلوت مورد ارزیابی قرار دادند. آب خام حاوی

<sup>1</sup> - Ion Exchange (IEX)

<sup>2</sup> - Reverse Osmosis (RO)

<sup>3</sup> - Electrodialysis (ED)

<sup>4</sup> - Strong Base Anion (SBA) Exchange Resins

در آب خام ورودی نقطه شکست نیترات را از ۴۰۰ بار حجم خالی<sup>۱</sup> بستر به ۱۸۰ کاهش داد.

از جمله مشکلات دیگر این سیستمها هزینه های بسیار زیاد مربوط به فرایند احیاء و دفع پساب تولیدی است. Guter و همکاران [۴۸] در سال ۱۹۸۷ یک تصفیه خانه با ظرفیت ۱ MGD<sup>۲</sup> که از سیستم تبادل یونی استفاده می کرد را در McFarland ایالات متحده مورد ارزیابی قرار دادند.

این تصفیه خانه ۲۵۰ تن نمک را برای حذف نیترات طی سال ۸۶-۱۹۸۵ مصرف نموده بود. دفع این حجم بسیار زیاد پساب غلیظ تولیدی مشکل جدی است که نیازمند مراقبتهای ویژه ای برای دفع و پردازش است و در غیر این صورت خود می تواند تهدید جدی برای منابع آبی تلقی شود. همچنین هزینه های احیاء رزین طی ۲۰ سال بهره برداری تصفیه خانه از ۲ برابر هزینه سرمایه گذاری اولیه نیز فراتر رفته بود.

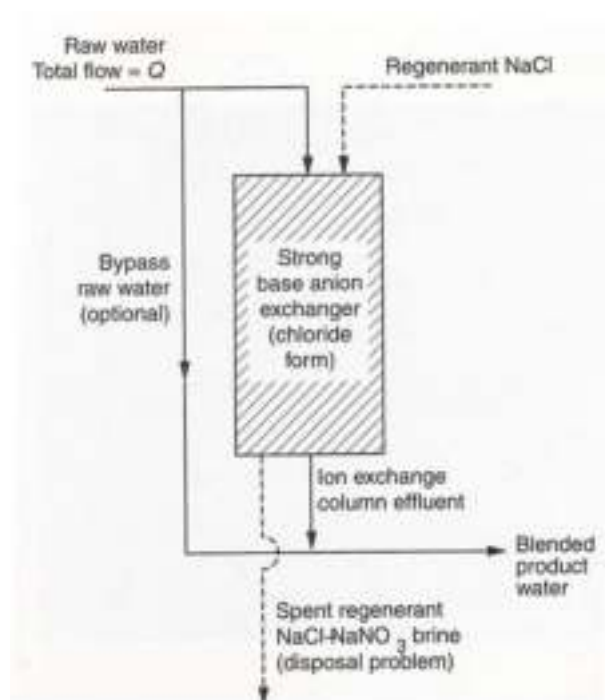
در جدول (۲-۲) مقایسه دو سیستم تصفیه در مقیاس واقعی که از نمک طعام جهت احیاء استفاده نموده اند ارائه شده است. آب مورد تصفیه در McFarland کالیفرنیا حاوی  $15 \frac{mg}{l} NO_3^- - N$ ،  $100 \frac{mg}{l} SO_4^{2-}$ ،  $90 \frac{mg}{l} Cl^-$  و  $100 \frac{mg}{l} HCO_3^-$  بود. و در تصفیه خانه Binic فرانسه نیز آب سطحی ابتدا توسط انعقاد، ته نشینی و فیلتراسیون پیش تصفیه شده و سپس به سیستم تصفیه رزینی هدایت می شود. آب خام تصفیه شده در Binic نیز حاوی  $23 \frac{mg}{l} NO_3^- - N$ ،  $10 \frac{mg}{l} SO_4^{2-}$ ،  $50 \frac{mg}{l} Cl^-$  و  $85 \frac{mg}{l} HCO_3^-$  بود [۴۹]. در سال ۱۹۸۵ تعداد ۶ تصفیه خانه تبادل یونی جهت حذف نیترات با ظرفیت  $\frac{m^3}{s}$  ۰/۱۶ در فرانسه در حال کار بوده اند [۵۰]. اولین تصفیه خانه تبادل یونی در انگلیس در سال ۱۹۹۰ آغاز با کار نمود [۵۱].

### جدول ۲-۱ خلاصه ای از اطلاعات رزینهای SBA انتخابگر نیترات

Resin	Functional Group	Ionic Form	Total Volume Capacity minimum meq/l	Shipping Weight (approx.), kg/m3	Water Retention %
Purolite A520E	Quaternary ammonium	Cl <sup>-</sup>	1.0	684	52-56
SR-6 Symbron	Trimethyl amine	Cl <sup>-</sup>	0.85	668	42-45
Amberlite-996, Rohm & Haas	Trimethyl amine	Cl <sup>-</sup>	1.0	-	50-56

<sup>۱</sup> - Bed Volume(BV)

<sup>۲</sup> -Mellion Galon Per Day



شکل ۱-۲ شماتیک یک فرایند متداول رزینی جهت حذف نیترات از آب شرب

جدول ۲-۲ عملکرد دو تصفیه خانه حذف نیترات از آب شرب با تبادل یونی در مقیاس واقعی

Description	Unit	McFarland, CA	Binic, France
Source water	-	Well water	Surface water
Polystyrene-DVB SBA Type I resin	-	Duolite MOID	Dowex SBRP
Regenerant concentration	N(%)	1.0(6%)	
Resin capacity, meq/L	meq/L	1.3	1.2
Brine utilization factor	eq Cl-/eq	10	7.6
Run length to breakthrough	BV	260	400
Wastewater volume	% of blended product water	3.4	1.4
Bypass flow	% of blended product water	24	0
NaCl consumption for 3.8 ML/d blended product water	kg/d	1130	1150

Andrews و Harward در سال ۱۹۹۴ استفاده از یک تصفیه خانه تبادل یونی با ظرفیت  $\frac{m^3}{s} 0.08$  را در انگلستان

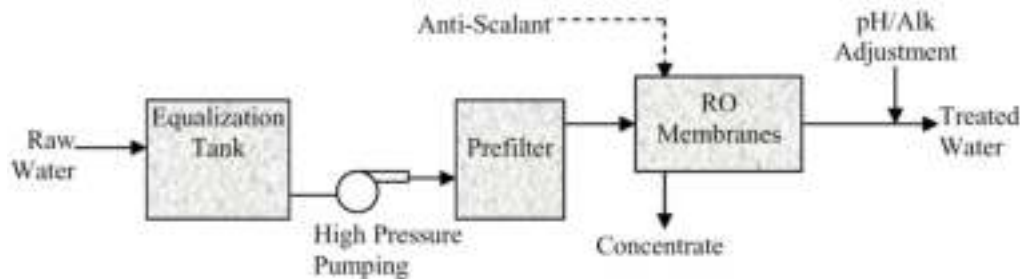
مورد بررسی قرار دادند که آب دارای غلظت  $\frac{mg}{l} NO_3^- - N 18$  را مورد تصفیه قرار می داد. رزین مورد استفاده در این

تصفیه خانه با ظرفیت تبادل  $\frac{meq}{l} 170$  بود. عملیات احیای این رزینها روزانه ۱۰۰۰ کیلوگرم نمک را مصرف می نمود.

همچنین رسوب کربنات کلسیم در ستونهای رزین و لوله ها از جمله دیگر مشکلات این تصفیه خانه بود که با تزریق اسید کنترل می شد [۵۲]. از جمله مشکلات دیگر این فرایندها گرفتگی ناشی از رشد بیولوژیکی به دلیل حضور مقادیر جزئی مواد آلی در آب خام ورودی می باشد.

### ۳-۲ فرایند اسمز معکوس (RO)

فرایند اسمز معکوس (RO) در حقیقت یک فرایند فیزیکی است که در آن با اعمال فشار کافی به آب خام ورودی گونه های یونی و آلاینده های موجود، با عبور آب از میان یک غشای نیمه تراوا<sup>۱</sup> در پشت غشاء باقی می ماند و به این ترتیب یون نترات و دیگر یونهای موجود در آب حذف و جداسازی می گردند (شکل ۲-۲). در این فرایند متناسب با فشار اسمزی<sup>۲</sup> آب، بایستی فشار معکوس ایجاد نمود که این فشار می تواند از ۲۰۷۰-۱۰۳۵۰ kPa متغیر باشد. غشاهای بکار رفته غالباً از جنس استات سلولز، پلی آمید و برخی کامپوزیتها ساخته می شوند. در این فرایند غشای بکار رفته برای جداسازی انواع یونهای موجود در آب ارجحیتی قائل نشده ولی میزان یونهای جدا شده از آب متناسب با ظرفیت یونهای موجود می باشد. غالباً این سیستمها منجر به کاهش میزان مواد معدنی آب می شوند. در حال حاضر اسمز معکوس یک فناوری پذیرفته شده ای در نمک زدایی<sup>۳</sup> آب شرب محسوب می شود.



شکل ۲-۲ شماتیک فرایند اسمز معکوس

از جمله مشکلات اساسی فرایند اسمز معکوس گرفتگی غشاء و نیز خوردگی آن به صورت تدریجی می باشد. که دلیل این مشکلات به عواملی چون ترسیب مواد محلول بر روی غشاء، حضور مواد آلی، وجود ذرات معلق و کلونیدی و دیگر آلاینده ها، تغییرات pH و قرار گرفتن در معرض یون کلر بر می گردد که نیاز به پیش تصفیه آب را جهت ورود به سیستم ضروری می سازد [۴۹].

<sup>1</sup> - Semipermeable Membrane

<sup>2</sup> - Osmotic Pressure

<sup>3</sup> - Desalination

Guter و همکاران در سال ۱۹۸۲ یک سیستم RO با غشای استات سلولز مارپیچی را برای تصفیه ۱۵ گالن در دقیقه در مدت زمان بهره برداری ۱۰۰۰ ساعت مورد ارزیابی قرار دادند. راندمان سیستم مورد نظر برای غلظت نترات ورودی  $25-18 \frac{mg}{l} NO_3^- - N$  حدود ۶۵ درصد بود و ۲۵ درصد آب ورودی به سیستم به صورت پساب غلیظ خارج می شد. Clifford و همکاران در سال ۱۹۸۷ یک سیستم RO با دو نوع غشای پلی آمیدی و تری استات را مورد ارزیابی قرار دادند که در آن اسید سولفوریک و هگزامتافسفات سدیم جهت پیشگیری از ایجاد رسوبات سخت بر روی غشاء به آب ورودی افزوده می شد. این مقایسه نشان داد که غشای پلی آمیدی در حذف نترات بسیار مؤثر تر عمل می کند [۵۳].

به طور کلی سیستمهای اسمز معکوس بیشتر برای کاهش میزان جامدات محلول آب<sup>۱</sup> و تصفیه آب شور کار برد دارند. و هزینه های این سیستم برای حذف نترات به تنهایی بسیار گران است. این فرایند معمولاً زمانی برای حذف نترات اقتصادی می باشد که دیگر موارد تصفیه نظیر کاهش غلظت TDS بالا مد نظر باشد. آنالیز هزینه نشان داده است که هزینه های بهره برداری سیستم اسمز معکوس جهت حذف نترات از رآکتورهای رزینی کمتر بوده ولی هزینه های سرمایه گذاری اولیه آن از IEX بیشتر است [۵۴].

## ۲-۴ فرایند الکترودیالیز (ED)

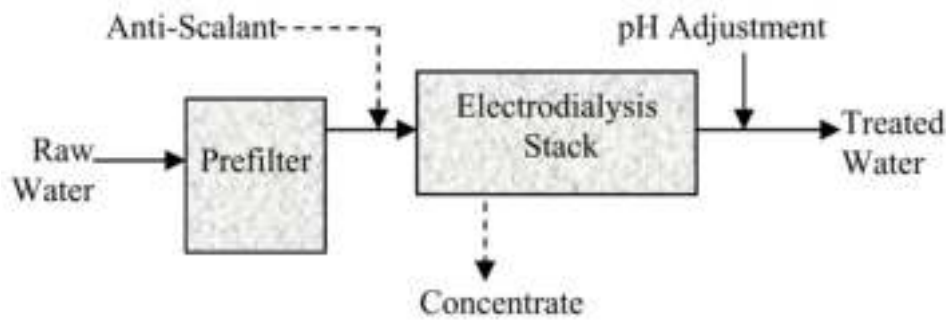
در فرایند الکترودیالیز یونها از میان یک غشای نیمه تراوا و انتخابگر که سطح آن به دلیل برقراری یک جریان الکتریکی مستقیم دارای بار الکتریکی است از سمت با غلظت کم به سمت دارای محلول با غلظت بیشتر مهاجرت می کنند (شکل ۲-۳). در فرایند ED نیاز به فشاری معادل ۳۴۵-۵۷۸ kPa، سیستم تغذیه جریان الکتریکی مستقیم و یک غشای انتخابگر نیمه تراوا می باشد. در فرایند الکترودیالیز معکوس شده (EDR) برای تغییر جهت مهاجرت یونها، قطبیت الکترودها ۲ تا ۴ بار در ساعت برعکس می شود.

این اصلاح فرایند ED منجر به کاهش مصرف مواد شیمیایی و کاهش رسوبگذاری بر روی غشاء می گردد. غشاهای آنیونی بکار رفته در فرایند تنها به آنیونها و غشاهای کاتیونی به کاتیونها اجازه عبور می دهند. راندمان حذف نترات در سیستم ED و RO تقریباً مشابه است. فرایند ED فقط برای آبهای نرم قابل استفاده است و در مقایسه با فرایند RO میزان اسید کمتری مصرف می نماید [۵۴] (جدول ۲-۴).

<sup>1</sup>-Total Dissolved Solids(TDS)

<sup>2</sup>-Electrodialysis Reversal (EDR)





شکل ۲-۳ شماتیک فرایند الکترو دیالیز

در سال ۱۹۹۱، Miquel و Oldani یک فرایند انتخابی جهت حذف یون نیترات بر مبنای الکترو دیالیز ارائه نمودند که به طور مؤثری غلظت یون نیترات را از  $50 \frac{mg}{l} NO_3^- - N$  به کمتر از  $25 \frac{mg}{l} NO_3^- - N$  تقلیل می داد. مشخصه اصلی این فرایند عدم استفاده از هر گونه مواد شیمیایی بود [۵۵].

در مقایسه سه فرایند فوق باید گفت که هر سه فرایند دارای عیب مشترک تولید پساب بسیار غلیظ با حجم بالا هستند، همچنین در این فرایندها آب قبل از ورود به سیستم بایستی کاملاً پیش تصفیه شده و عاری از مواد معلق و آلی گردد و در برخی موارد بایستی سختی آب، آهن، منگنز و سولفید هیدروژن آب نیز تنظیم شود که باعث افزایش هزینه های کلی تصفیه می گردد. همچنین هزینه های راهبری سه فرایند فوق بسیار زیاد است.

## ۵-۲ فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی<sup>۱</sup>

فرایند جایگزین فرایندهای فوق، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی است که در مقایسه با فرایندهای فوق بسیار ارزان و اقتصادی محسوب می شود. در این فرایند با ایجاد شرایط آنوکسیک حذف کامل نیترات با استفاده از اکسیژن دارای پیوند شیمیایی یون نیترات به عنوان پذیرنده الکترون نهایی، و آزاد شدن گاز نیتروژن بدون تولید یک پساب جانبی غلیظ ممکن می گردد.

این فرایند جهت تصفیه فاضلاب بسیار متداول است ولی تجربیات اخیر نشان داده است که دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی می تواند به طور مفید و مؤثری در حذف نیترات از آب شرب مورد استفاده قرار گیرد و لذا ساختارهای متنوعی از آن جهت دنیتریفیکاسیون آب شرب مورد آزمایش قرار گرفته اند. که در فصل سوم این تحقیق مورد بحث قرار می گیرند. تاکنون دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هم در مقیاس آزمایشگاهی و هم در مقیاس واقعی در اروپا و آمریکا

<sup>۱</sup> -Biological Denitrification

مورد مطالعه قرار گرفته است. ولی دلیل اصلی کندی انتقال این فناوری از تصفیه فاضلاب به تصفیه آب، احتمال آلودگی میکروبی آب تصفیه شده، باقی ماندن مواد آلی در آب تصفیه، افزایش میزان تقاضای کلر آب و بالا رفتن غلظت محصولات جانبی فرایند گندزدایی است.

## ۲-۶ استفاده از بیوراکتورهای غشایی

برای غلبه بر بزرگترین معایب دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی که همانا نیاز به تصفیه بیشتر جهت حذف میکروارگانیسمها و مواد آلی بجای مانده در فرایند تصفیه می باشد، تکنیک عملیاتی دیگری بکار برده شد. در این فرایند از یک غشاء که بیوفیلم بر روی آن چسبیده است برای جداسازی ناحیه واکنش بیولوژیکی از جریان آب خام استفاده گردید. یونهای نیترات با عبور از میان غشاء، وارد بیوفیلم می شوند. از سمت دیگر منبع کربن آلی و (۵ درصد اتانول یا گلوکز) و فسفات به مخلوط میکروبی تزریق شده و با انتشار به داخل بیوفیلم باعث انجام دنیتریفیکاسیون می شوند. غشاء بکار رفته باعث جداسازی میکروارگانیسمها از آب مورد تصفیه شده و باکتریهای مازاد به سادگی با استفاده از یک ناحیه ته نشینی از بیوراکتور حذف می شوند. بعلاوه فعالیت میکروبی در بیوفیلم چسبیده بر سطح غشاء غلظت منبع کربن و فسفات را در سطح پایینی حفظ می کنند. به این ترتیب بیوفیلم همانند یک مانعی در ورود این مواد به آب تصفیه شده عمل می کند. حذف کامل نیترات از آب حاوی  $100 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$  نیز گزارش شده است. هر چند که دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی در مقایسه با دیگر گزینه های حذف نیترات از آب شرب، مزایای بسیار زیادی دارد و لی برای غلبه بر مشکلاتی چون، زمان ماند کم باکتریها در راکتور، استفاده از منبع کربن خارجی و نیاز به فرایند های پس تصفیه<sup>۱</sup> بیشتر، استفاده از فناوریهای غشایی مورد توجه قرار گرفت. و تا کنون چندین ساختار، از بیوراکتورهای غشایی<sup>۲</sup> (MBR) مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته اند.

## ۲-۶-۱ بیوراکتورهای غشایی استخراج کننده<sup>۳</sup>

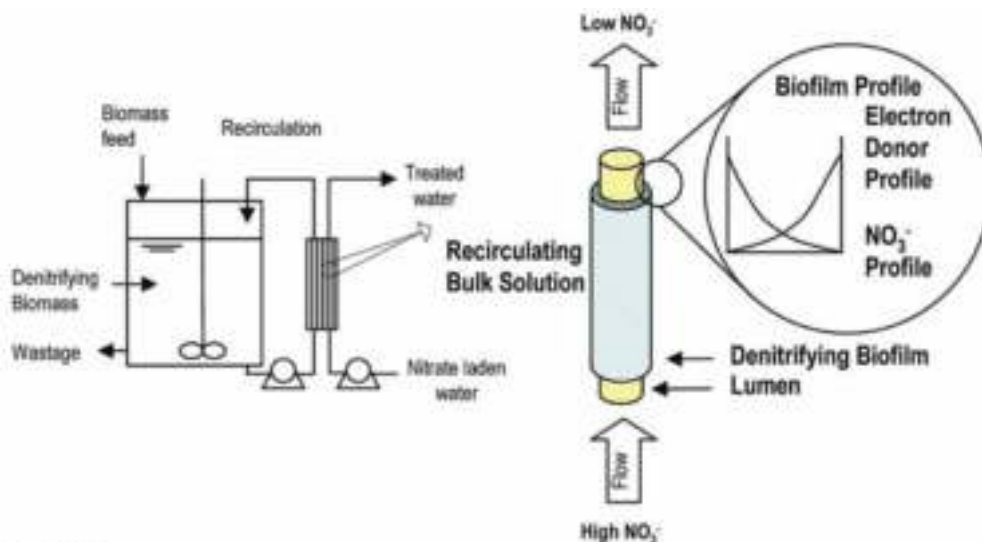
در این ساختار راکتور (شکل ۲-۴) که همچنین به راکتور غشایی با بیوفیلم ثابت نیز معروف است، نیترات از آب خام پمپاژ شده با دیفیوژن ملکولی از میان یک مانع فیزیکی جدا شده و وارد یک محلول در حال گردش که حاوی بیومس دنیتریفایر است می گردد [۵۶].

<sup>۱</sup> -Post-Treatment

<sup>۲</sup> -Membran Bioreactor(MBR)

<sup>۳</sup> -Extractive Membrane Bioreactor

تاکنون مواد مختلفی جهت جدا سازی مؤثر محلولها مورد آزمایش قرار گرفته اند که از جمله می توان به غشا هایی از جنس آلجینات کلسیم، polyacrylamide/alginate copolymer و ساختار کامپوزیتی غشای متخلخل اشاره نمود. به لحاظ ساختار قرار گیری غشاء، هر دو صورت صفحه تخت و پیچیده شده به صورت لوله ای مورد آزمایش قرار گرفته اند. مزیت اصلی فرایند این است که هم ماده الکترون دهنده و هم بیومس از آب تصفیه شده جدا می شوند. در حالیکه غشاء به ماده الکترون دهنده اجازه انتقال را می دهد، تشکیل بیوفیلم به لحاظ تئوریک به افزایش زمان ماند الکترون دهنده کمک می کند [۵۷]. Ergas و Rheinheimer با استفاده از یک غشای لوله ای به راندمان حذف ۹۹ درصدی برای آبهای با بار نیترات نسبتاً بالا ( $200 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$ ) دست یافتند [۵۸].



شکل ۲-۴ بیوراکتور های غشایی استخراج کننده

محققین دیگری نیز راندمانهای مشابه (۹۰-۹۹) را گزارش نمودند (جدول ۲-۳). این در حالی است که کنترل نامناسب ورود ماده الکترون دهنده به داخل آب تصفیه شده ناقص گزارش شد و موفقیت چندانی بدنبال نداشت. Ergas و Rheinheimer, Mansell و Schroeder مقدار کربن آلی کل (TOC) موجود در آب تصفیه شده را معادل  $4 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$  و درصد نفوذ متانول به داخل آب را در شرایط کنترل شده آزمایش ۸ درصد بیان کردند.

تحقیق بعدی Mansell و Schroeder بر روی دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک و استفاده از گاز هیدروژن به عنوان الکترون دهنده و بیکربنات به عنوان منبع کربنی، انجام گرفت و در این فرایند دیگر نقیصه مربوط به نفوذ منبع کربنی به داخل آب وجود ندارد و راندمان حذف ۹۶ درصد و حداقل میزان محتوی میکروبی در آب تصفیه گزارش گردید. این محققین خاطر نشان کردند که این فرایند در حذف نیترات بسیار مؤثر عمل می کند [۵۶].

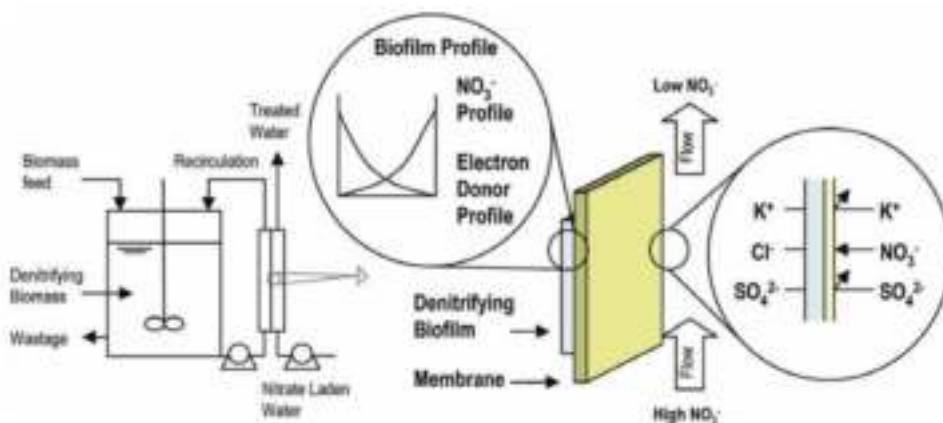
## ۲-۶-۲ بیوراکتور های غشایی تبادل یونی<sup>۱</sup>

این راکتور ها نیز مشابه راکتور استخراجی هستند با این تفاوت که در این فرایند فناوری غشایی تبادل یونی جایگزین فناوری غشایی متخلخل می شود. که مزیت اصلی آن این است که این غشای غیر متخلخل، استخراج هر چه بهتر اختصاصی نترات از آب خام را انجام می دهد و از انتقال آلاینده های آلی و معدنی موجود در محیط بیولوژیکی جلوگیری می نماید (شکل ۲-۵).

Fonseca و همکاران از اتانول به عنوان دهنده الکترون استفاده نموده و غشایی را بکار بردند که نفوذپذیری ناچیزی در انتقال اتانول داشت به طوریکه ضریب دیفیوژن اتانول از میان این غشاء یک سوم ضریب دیفیوژن آن در آب بود [۵۹]. در تأیید این یافته ها Velizarov و همکاران نیز غلظت اتانول را در خروجی فرایند کمتر از مقدار قابل اندازه گیری ۱ میلی گرم بر لیتر گزارش نمودند ولی زمانی که غلظت اتانول از ۴۵۰ میلیگرم بر لیتر فراتر می رفت، غلظت در آب تصفیه شده نیز افزایش قابل ملاحظه ای نشان می داد [۶۰] (جدول ۲-۳). در این تحقیق پیچیدگی فرایند، شکل گیری یک لایه رسوب بر روی غشاء، و گران بودن غشاء از معایب اساسی آن گزارش شده اند.

## ۲-۶-۳ بیوراکتور های غشایی انتقال گاز<sup>۲</sup>

برای جلوگیری از آلودگیهای بعدی آب تصفیه شده با سوبستره آلی، گاز هیدروژن به عنوان الکترون دهنده و دی اکسید کربن یا بی کربنات به عنوان منبع کربنی در فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مورد تحقیق قرار گرفتند (شکل ۲-۶) که این فرایند، نسبتاً ارزان و غیر سمی گزارش شده است [۵۶، ۶۱].



شکل ۲-۵ بیوراکتور های غشایی تبادل یونی

<sup>۱</sup> -Ion-exchange Membrane Bioreactor

<sup>۲</sup> -Gas Transfer Membrane Bioreactor

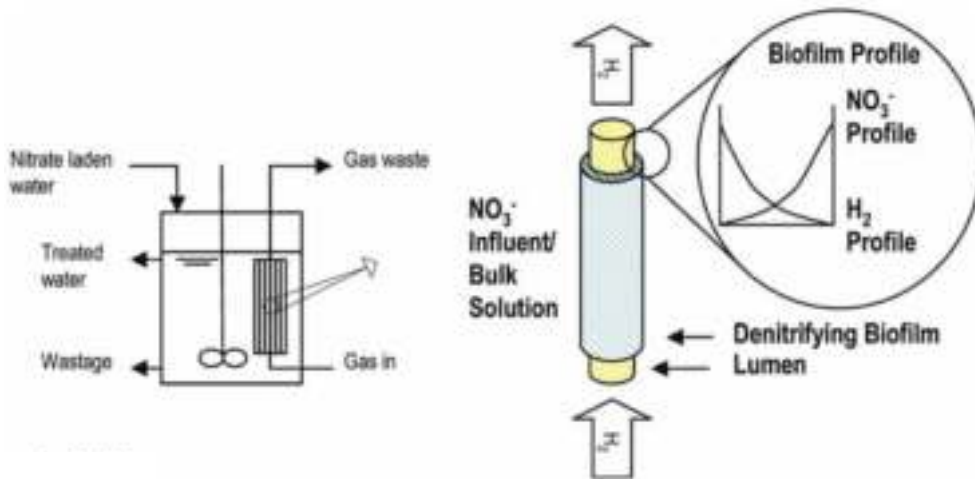
جدول ۲-۳ شاخصه های بیولوژیکی چندین رآکتور MBR جهت حذف نیترات از آب شرب

Process/Reaction driver	Vol. (m <sup>3</sup> )	C/N (g g <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)	Alk. (mg l <sup>-1</sup> )	pH	DO (mg l <sup>-1</sup> )	MLSS (kg m <sup>-3</sup> )	HRT (d)	SRT (d)	Nitrate loading rate (kg N m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	Nitrate removal rate (kg N m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg l <sup>-1</sup> ) In	NO <sub>3</sub> -N (mg l <sup>-1</sup> ) Out	TDOC (mg l <sup>-1</sup> )	Ref.
Pressure driven ethanol	0.0025	1.2-1.4	20	N/a	8.0-8.5	N/a	1.2-5	6	20	0.03-0.45	8.45-56.45	16.9-13	<1	0.05	5-10 [26]
Pressure driven ethanol	0.02	1.15	N/a	N/a	N/a	N/a	1.8-2.1	0.5-1	N/a	0.63	9.6-13.34	26.5	<4.5	<0.02	1.5-2.1 [29]
Pressure driven ethanol	50	1.79	20	3.9	7.2	7 <sup>a</sup>	0.35-0.85	3.5	5	0.2-0.7	19.95	10.3-15.4	<0.3	<0.015	<5 [1]
Pressure driven ethanol	0.023	3.2	25±2	N/a	8±0.2	N/a	1.8	1.79-3.06	13	0.18-0.31	93-353	367	<4	N/a	N/a [14]
Pressure driven sulphur	0.038	5 <sup>b</sup>	15.2-29	N/a	6.7-8.4	<0.5	1050 <sup>c</sup>	2.06	N/a	1.8	5.9	25	<1-20	<1	10-20 <sup>d</sup> [10]
Pressure driven acetic acid	0.0005	1.35-1.41	28	N/a	8.2-7	N/a	0.6-1.1	0.83-2.5	N/a	1.4 <sup>e</sup> -1.73	<5.4-55.4	23.6-45.7	<1	<0.1	1.5-2.0 [8]
Loc-exchange ethanol	0.0003	N/a	24	N/a	5.5	N/a	N/a	2.67	2.5	0.08	7.45	30.3-39	0.4-45.6	N/a-0.56	N/a-7.62 [19]
Loc-exchange ethanol	0.0007	N/a	24	N/a	7.2	N/a	N/a	4.2-4.5	3.5	0.81	6.5-7.5	22.2-50.4	4.2-9.1	0.014-0.07	N/a [18]
Gas transfer hydrogen	0.009	N/a	N/a	>2.5 <sup>f</sup>	7-9.5	N/a	N/a	5.33	N/a	0.000-0.00004	1.6-5.4	205.8	N/a	<0.1	N/a [13]
Gas transfer hydrogen	0.0004	1.7 <sup>g</sup> /3-14 <sup>h</sup>	N/a	N/a	7.0	N/a	110-179	0.7	N/a	0.096-0.286	0.49-0.77	10-15	0.2-9	0.1-0.9	0.1 <sup>i</sup> [12]
Gas transfer hydrogen	0.0012	N/a	N/a	250-650	5.7-7.0	N/a	500-1000 <sup>j</sup>	4.1	N/a	0.02-0.77	2.2	65-200	0.6-13	N/a-<1	32 [22]
Extractive methanol	0.00002	1.13	21	N/a	7.0	N/a	0.3-1.5	0.24-0.55	N/a	0.8	4	20-30	2.3-16	N/a	4 [7]
Extractive methanol	0.0003	0.25-0.4	N/a	N/a	7.2	N/a	N/a	1.2	N/a	4	1.1-6.1	200	<2-5.7	0.006-0.023	9-10 [16]
Extractive ethanol	0.0005-0.0009	1.9-4	20-25	N/a	8	N/a	0.14-0.2	0.3-3.2	N/a	0.054-0.048	0.27-1.23	22.5-45	<1-38.4	N/a	5-15 <sup>k</sup> [4]
Hybrid hydrogen	0.007	N/a	15.5-17	N/a	7.4-8.0	N/a	N/a	9-12	20	0.02-0.19	1.76-2.87	13.6-72.3	<1-20.4	N/a	7.6-8.1 <sup>l</sup> [21]
Hybrid hydrogen	0.008	N/a	10-12	N/a	8±0.2	N/a	2-2.6	48-81.6	20	0.33	8.2-14.2	330	<1	N/a	28.5 <sup>m</sup> [55]
Hybrid hydrogen	0.006	N/a	N/a	N/a	7-11.9	<5	N/a	0.33-6	N/a	0.36-1.09	6.31	15-40	5	N/a-5	N/a [34]

<sup>a</sup>mg protein l<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>µg l<sup>-1</sup> assimilable organic carbon; <sup>c</sup>g d<sup>-1</sup> elemental sulphur addition; <sup>d</sup>pH rise in response to alkalinity formation; <sup>e</sup>µm biofilm thickness; <sup>f</sup>ethanol; <sup>g</sup>influent concentration; <sup>h</sup>DOC; <sup>i</sup>COD; <sup>j</sup>hydrogen; <sup>k</sup>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>; <sup>l</sup>H<sub>2</sub>NO; N/a – not available; N/d – not detected; Hybrid – gas transfer and pressure driven

همچنین باکتریهای اتوتروفیک میزان بیومس کمتری تولید می نمایند و حلالیت ناچیز هیدروژن باعث می شود تا پس از تصفیه، مازاد آن از آب خارج گردد. در فرایند بیورآکتور غشایی توأم با انتقال گاز، اساساً از یک فیبر توخالی متخلخل با قابلیت انتقال گاز<sup>۱</sup> استفاده می شود. همچنین استفاده از لوله های سیلیکونی نیز گزارش شده است. با استفاده از این اجزا گاز هیدروژن و دی اکسید کربن جهت استفاده میکروارگانیزمهای دنیتریفایر اتوتروفیک که در روی غشاء رشد می کنند، از میان لوله در اختیارشان قرار می گیرد. فرایند انتقال گاز از میان فیبر توخالی، با مزیت تغذیه مستقیم بیوفیلم توسط گاز هیدروژن، مشکل مربوط به حلالیت ناچیز هیدروژن در آب را حل می نماید و برخی از محققین راندمان انتقال گاز را تا ۱۰۰ درصد هم ممکن دانسته اند [۶۲]. و به این ترتیب مخاطرات ناشی از تجمع گاز و انفجار آن نیز از بین خواهد رفت.

<sup>۱</sup> -Gas-Permeable Hollow Fibres (HF)



شکل ۲-۶ بیوراکتورهای غشایی انتقال گاز

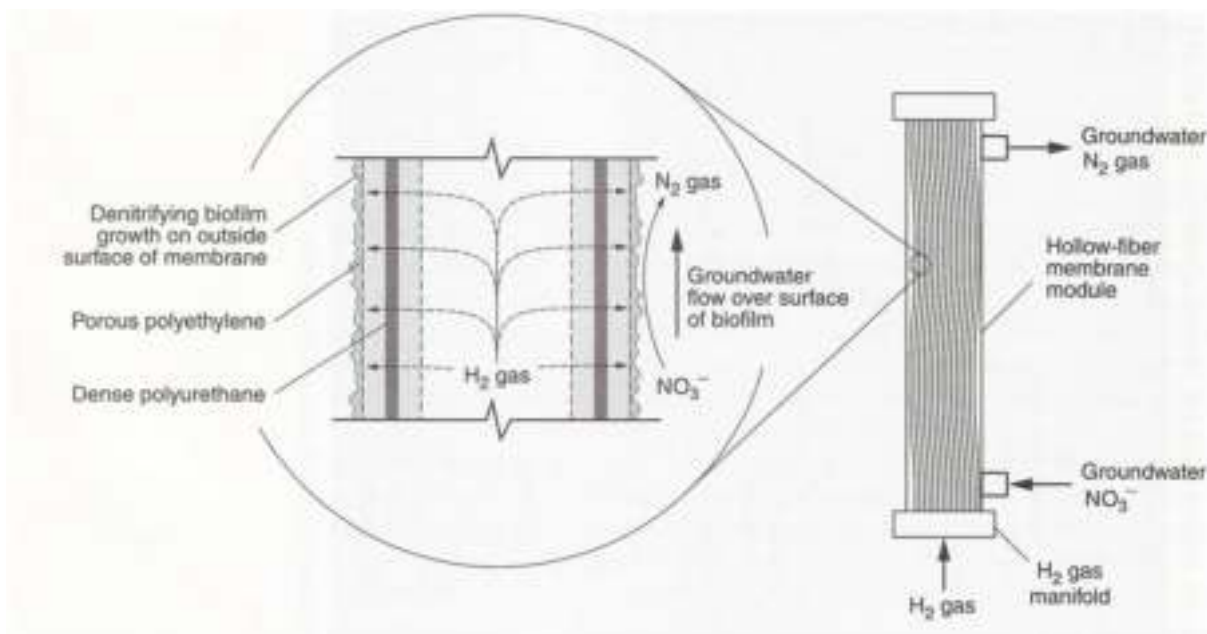
Reuss و Ergas بیان داشتند که اگرچه مطالعات مقایسه ای فرایندهای دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک و هتروتروفیک

در رآکتورهای ناپیوسته نشان می دهد که باکتریهای اتوتروف نرخ تجزیه کمتری ( $18 \text{ g NO}_3\text{-N m}^{-3} \text{d}^{-1}$ ) در مقابل ورودی معادل  $145 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$  نرخ حذف بسیار بالاست [۶۳]. و توسط دیگر محققین نیز این نرخ حذف بالا گزارش شده است [۶۴, ۶۱]. نقطه قوت کلیدی این فرایند در نرخ حذف بالا همانا افزایش نرخ انتقال گاز هیدروژن می باشد ولی نقیصه اساسی این فرایند ناشی از کاهش شدید میزان انتقال گاز به دلیل شکل گیری یک لایه ضخیم و متراکم بیوفیلم و نیز ترسیب مستقیم مواد معدنی موجود در آب بر سطح غشاء می باشد. این مشکل اساسی توسط محققین زیادی گزارش شده است [۶۵, ۶۶].

فرایند اتوتروفیک جدیدی که برای دنیتریفیکاسیون مورد استفاده قرار گرفته است فرایند بیوراکتور غشایی فیبر متخلخل<sup>۱</sup> یا فرایند HFMB نام گرفته است [۶۶] که در شکل ۲-۷ نشان داده شده است. این فرایند شامل مدولهای غشایی نگهدارنده شامل چندین غشای فیبری متخلخل محصور شده توسط یک فیلم نازک باکتریهای اتوتروفیک بر روی بخش خارجی غشا می باشد. در داخل غشاهای فیبر توخالی محصور شده، گاز هیدروژن به سمت بیرون انتشار می یابد و با ایجاد گاز هیدروژن محلول در بیوفیلم، یک فضای هیدروژنی در اطراف بیوفیلم ایجاد می کند.  $\text{NO}_3^-$  در فرایند تنفس به عنوان یک الکترون گیرنده نهایی عمل نموده و هیدروژن به عنوان دهنده الکترون در شرایط آنوکسیک می باشد و در نتیجه دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی توسط بیوفیلم اتوتروفیک انجام می شود. نتایج مطالعات پایلوتی نشان می دهد که فرایند HFMB به طور مؤثری می تواند نیترات را از آب زیر زمینی حذف نماید و راندمان

<sup>۱</sup> - Hollow-Fiber Membrane Bioreactor

حذف می تواند به بیش از ۹۰ درصد برسد [۴۶]. در جدول ۲-۴ عملکرد فرایند HFMB در دو مطالعه پایلوتی ارائه گردیده است [۴۶].



شکل ۲-۷ شماتیک فرایند HFMB در مقیاس کوچک [۶۶]

جدول ۲-۴ نتایج دو تحقیق در خصوص ارزیابی فرایند HFMB

Parameter	Unit	Study*			
		Falk and Ergas (2002)		Lee and Rittmann, 2002	
		Influent	Effluent	Influent	Effluent
Nitrate	mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/L	76	28	12.5	<1
Turbidity	NTU	2.4	2.9	nd	nd
Nitrite	mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N/L	0.08	0.75	0.9	0.74
TOC	mg/L	0.7	3.4	nd	nd
DOC	mg/L	0.7	2.7	1.4	2.3
pH	Unitless	7.5	7.8	7	7.2
Heterotrophic plate count	CFU/100 mL	0	2.3 × 10 <sup>5</sup>	0	1.4 × 10 <sup>3</sup>
Nitrate utilization rate	g NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/m <sup>2</sup>	Maximum = 1.4 Average = 0.8		Maximum = 1.4 Average = 0.8	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N removal rate	%	63		92	
Hydrogen utilization efficiency	%	>94		>96	

\*nd = nondetect.

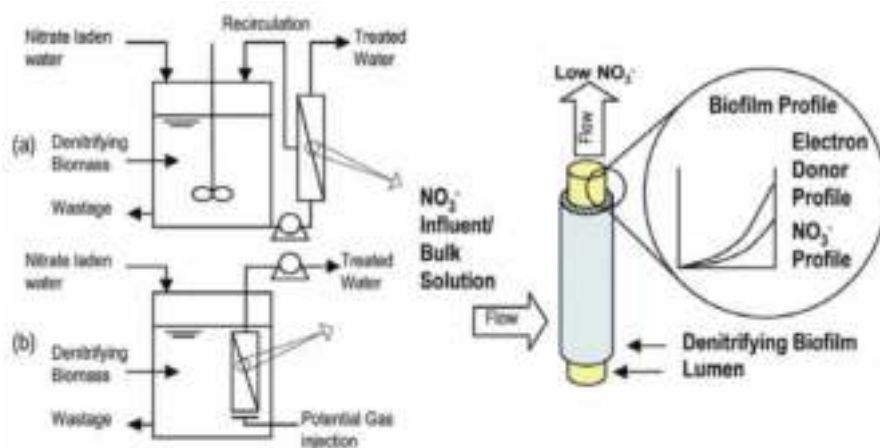
Source: Adapted from Falk and Ergas (2002).

## ۲-۶-۴ بیوراکتورهای غشایی با اعمال فشار<sup>۱</sup>

این فرایند اساساً برای بیومس دنیتریفایر معلق کاربرد دارد و باعث می‌گردد تا تماس کافی بین باکتریها و یون نیترات در محیط راکتور برقرار گردد. علاوه بر افزودن الکترون دهنده، غشاء در داخل و یا در خارج بیوراکتور قرار می‌گیرد تا به صورت فیزیکی بیومس جداسازی شده و تنها دنیتریفایرهای فعال در راکتور باقی بمانند [۴۲]. آب با فشار مکانیکی یا هیدرولیکی از میان غشاء عبور نموده و باکتریهای دنیتریفایر نیز با تشکیل کیک فیلتر مانند بر روی غشاء عمل تصفیه را انجام می‌دهند. این فرایند تنها ساختاری است که در آن یونهای نیترات و الکترون دهنده به صورت همسو در بیوفیلم حرکت می‌کنند (شکل ۲-۸) [۶۷].

## ۲-۷ فرایند ترکیبی تبادل یونی و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی

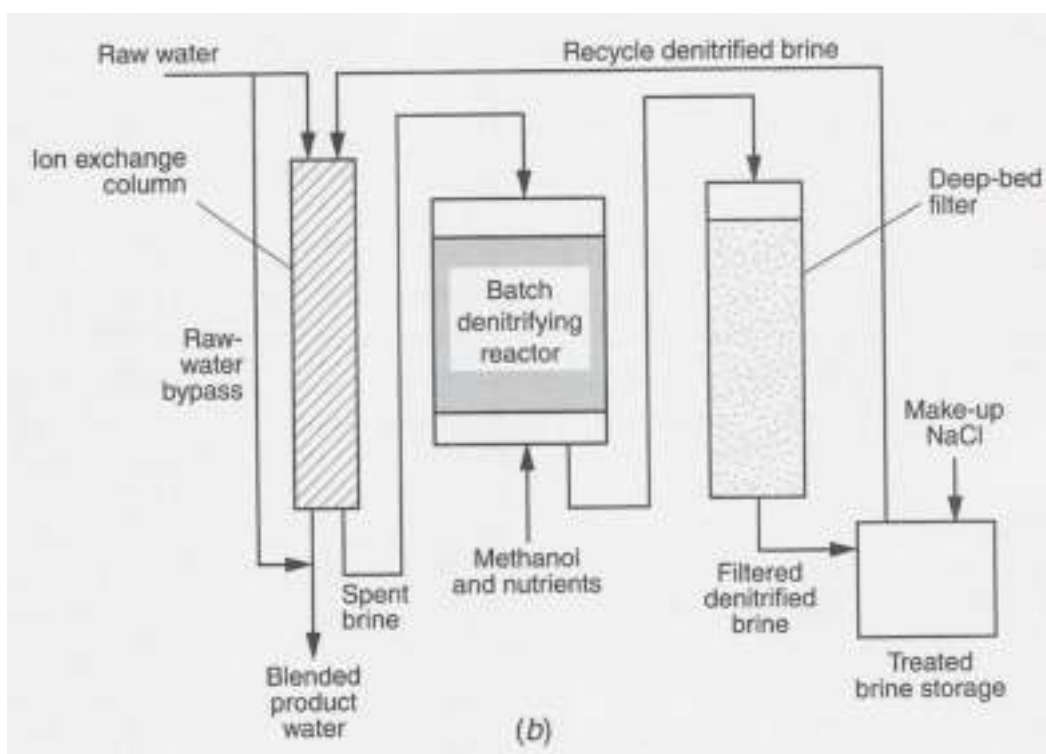
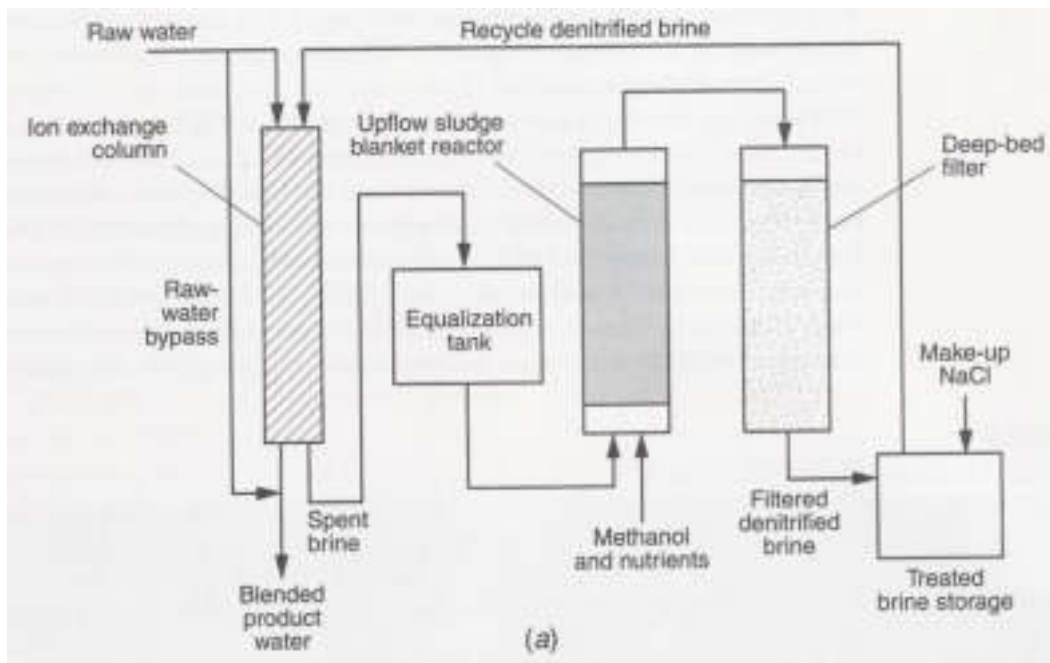
فرایند تبادل یونی نیاز به مقادیر زیادی محلول NaCl با غلظت  $50-100 \frac{g}{l}$  برای عمل احیاء دارد که پساب آن معمولاً دارای غلظت بسیار بالای نیترات، سولفات و کلراید می‌باشد و دفع آن هزینه‌های فرایند تصفیه را به شدت بالا برده و نیازمند صرف هزینه و دقت زیادی خواهد بود. بعلاوه آب تصفیه شده توسط فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی برای حذف مواد آلی و میکروارگانیسمهای باقی مانده نیاز به فرایندهای پس تصفیه دارد. لذا ترکیب این دو فرایند با هم می‌تواند برخی از مشکلات کاربرد آنها به صورت جداگانه را حذف کند (شکل ۲-۹).



شکل ۲-۸ بیوراکتورهای غشایی با اعمال فشار خارجی (a) جریان کناری (b) مستغرق

<sup>۱</sup> -Pressure Driven Membrane Bioreactor





شکل ۲-۹ فرایندهای ترکیبی تبادل یونی و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی برای تصفیه پساب [۴۶]

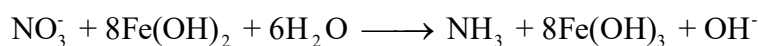
(a) فرایند Hoeck و همکاران در آلمان که از یک رآکتور USBR بهره می برد

(b) فرایند Clifford و Liu در آمریکا که در آن از رآکتور SBR استفاده شده است

در این فرایند از تبادل یونی برای حذف نیترات از آب استفاده شده و متعاقب آن از دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی برای تصفیه پساب تولیدی در فرایند احیای رزین استفاده می شود [۶۸]. در نتیجه تماس بین آب و دنیتریفایر ها قطع می شود. همچنین از یک رآکتور بستر لجن با جریان رو به بالا جهت دنیتریفیکاسیون پساب فرایند استفاده شده است. این رآکتور بیولوژیکی قادر است تا محلولهای بسیار شور حاوی  $\frac{25-30}{L} \text{NaHCO}_3$  و  $\frac{10-15}{L} \text{NaCl}$  را به خوبی دنیتریفای نماید. همچنین این رآکتور برای تصفیه آبهای با غلظت سولفات بالا نیز مناسب تشخیص داده شده است. در مقایسه با فرایند متداول تبادل یونی، فرایند ترکیبی منجر به کاهش ۹۵ درصدی پساب شور و غلیظ می شود. Clifford و Liu در سال ۱۹۹۳ یک سیستم ترکیبی تبادل یونی و SBR<sup>۲</sup> را به منظور دنیتریفیکاسیون پساب غلیظ حاوی کلرید سدیم با غلظت ۰/۵ نرمال و  $835 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$  بکار بردند و توانستند با نسبت متانول به نیترات- نیتروژن معادل ۲/۲ ظرف مدت زمان ۲۰ ساعت به دنیتریفیکاسیون کامل پساب دست یابند. همچنین بیش از ۹۵ درصد دنیتریفیکاسیون در مدت ۸ ساعت با نسبت متانول به نیترات- نیتروژن معادل ۲/۷ انجام می شد این فرایند ترکیبی منجر به کاهش ۵۰ درصدی در مصرف ماده احیا کننده رزینها و کاهش ۹۰ درصدی در میزان پساب تولیدی می شد [۴۸].

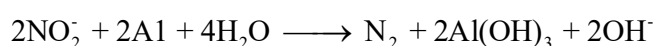
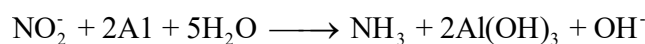
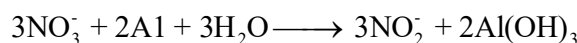
## ۲-۸ فرایند دنیتریفیکاسیون شیمیایی<sup>۳</sup>

در این فرایند واکنش احیای نیترات در شرایط pH خاص به صورت ذیل انجام می شود [۶۹]:



آزمایشات انجام شده نشان می دهد که نسبت  $\text{Fe}:\text{NO}_3^-$  بایستی حدوداً ۱۵:۱ باشد تا در حضور کاتالیزور مس واکنش فوق انجام شود. این فرایند مقادیر بسیار زیاد یون آهن تولید می کند و نیز برای خارج کردن آمونیاک تولیدی نیاز به هوادهی آب خواهد بود.

Murphy در سال ۱۹۹۱ فرایند دنیتریفیکاسیون شیمیایی با پودر آلومینیوم (الک شماره ۳۵۰) را مورد تحقیق قرار داد. آمونیاک اساسی ترین محصول واکنش است که حدود ۶۰-۹۵ درصد محصول را به خود اختصاص می دهد و نیتروژن و نیتريت در مرتبه بعدی قرار می گیرند. گاز آمونیاک با هوادهی از آب خارج می شد. حذف بهینه نیترات در pH معادل ۱۰/۲۵ اتفاق می افتاد و این فرایند به لحاظ تئوریک به صورت واکنشهای ذیل انجام می گرفت:

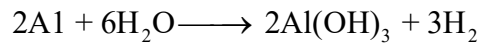


1 -Upflow Sludge Blanket Reactor(USBR)

2 -Sequencing Batch Reactor(SBR)

3 - Chemical Denitrification

این فرایند می تواند در تصفیه خانه های آبی که از آهک در فرایند نرم کردن آب استفاده می نمایند به کار رود. چرا که در فرایند نرم کردن pH آب تا میزان ۹/۱ بالا برده می شود و تنها با صرف هزینه کمی می توان آن را به مقدار مورد نیاز دنیتریفیکاسیون شیمیایی نیز رسانید. واکنش آلومینیوم با آب به صورت ذیل می باشد:



میزان اتلاف آلومینیوم در اثر واکنش فوق کمتر از ۲ درصد در pH بین ۹/۱ تا ۹/۳ گزارش شده است. همچنین نشان داده شده است که برای حذف هر گرم نترات ۱/۱۶ گرم آلومینیوم مورد نیاز خواهد بود.

به دلیل تشکیل اکسیدهای پوشاننده ذرات آلومینیوم در pH معادل ۸ احیای نترات انجام نمی شود ولی کنترل pH و غلظت آلومینیوم محلول، نیتريت و آمونیاک با هزینه های منطقی امکانپذیر بوده و لذا این فرایند قابلیت تبدیل شدن به یک فرایند مفید در مقایسه با دیگر فرایندهای موجود حذف نترات را دارد. این فرایند می تواند از انعطاف پذیری لازم برخوردار بوده و نیز در فرایند گند زدایی با تولید آمونیاک که در ترکیب با کلر منجر به تولید کلر آمینها می شود کمک مؤثری نماید هرچند که این ترکیبات در طبیعت سرطانزا بوده و مسؤول برخی مخاطرات بهداشتی محسوب می شوند. مقادیر باقیمانده آمونیاک و نیتريت می توانند با کلر زنی نهایی خنثی شوند. غلظت آلومینیوم محلول در این فرایند کمتر از  $0.03 \frac{mg}{l}$  است که به لحاظ بهداشتی مخاطره ای ایجاد نمی کند [۷۰]. بر اساس تجربیات موجود فرایند دنیتریفیکاسیون شیمیایی به دلیل نیاز به غلظت بالای یونهای فلزی مورد نیاز خیلی گران و پرهزینه محسوب می شود که این امر باعث ممانعت از تعمیم فرایند در مقیاس واقعی گردیده است [۴۶].

## ۹-۲ فرایند دنیتریفیکاسیون کاتالیزوری<sup>۱</sup>

فلزات صفر ظرفیتی به دلیل تمایلشان به گرفتن الکترون می توانند برخی مواد شیمیایی شامل آنیونها را احیاء نمایند. این ویژگی فلزات توجه تعداد زیادی از متخصصین شیمی محیط زیست را در جهت حذف برخی آلاینده ها به خود جلب نموده است. Horold و همکاران در سال ۱۹۹۳ فرایند دنیتریفیکاسیون کاتالیزوری را برای حذف نترات و نیتريت از آب شرب توسعه دادند.

کاتالیزورهای Palladium-alumina در احیای نیتريت به گاز نیتروژن (۹۸ درصد) و آمونیاک در حضور هیدروژن مؤثرند. اثبات شده است که کاتالیزور ترکیبی سرب (۵٪)، مس (۱/۲۵٪) و  $Al_2O_3$  قادر به حذف کامل نترات از آب دارای  $100 \frac{mg}{L} NO_3^- - N$  است. این واکنش ظرف مدت ۵۰ دقیقه کامل می گردد و میزان فعالیت

کاتالیزور در حذف نیترات معادل  $\frac{3}{13} \frac{\text{mg NO}_3^-}{\text{min}}$  به ازای هر گرم کاتالیزور می باشد و این اکتیویته بیش از ۳۰ برابر دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی است.

این فرایند برای شرایط متداول آب زیرزمینی (دمای  $10^\circ\text{C}$ ،  $\text{pH}= 6-8$ ) به طور مؤثری بکار رفته است. و برای سیستم های آب شرب کوچک نسبتاً مناسب است. ولی هنوز در حال توسعه بوده و مطالعات کینتیکی لازم برای توسعه آن به خوبی انجام نشده است [۷۰].

عناصری چون ردیوم، پالادیوم و مس نیز می توانند به عنوان کاتالیستهای مؤثری برای حذف نیتريت و نیترات از سیستمهای آبی محسوب شوند. Sato و همکاران در سال ۱۹۹۶ تلاش کردند تا یون نیترات را از آب، در تماس با یک فتوکاتالیست<sup>۱</sup> با تشعشع UV حذف نمایند و این فرایند نیز موفقیت آمیز بود. این فرایند مشتمل بر افزودن یک فوتوکاتالیست حاوی نیمه هادیهای<sup>۲</sup> محرک نوری<sup>۳</sup> می شد که در ترکیبات بین لایه ای<sup>۴</sup> تبادل کاتیونی و یا ترکیبات بین لایه ای تبادل آنیونی جایگذاری شده و به محلول آبی حاوی نیترات افزوده می شد. این فرایند از سولفید کادمیوم، سولفید روی به عنوان نیمه هادی و از  $\text{H}_2\text{TiO}_9$ ,  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{HBiNb}_2\text{O}_7$  به عنوان ترکیبات بین لایه ای تبادل کاتیونی و از  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  به عنوان ترکیبات بین لایه ای تبادل آنیونی استفاده می نماید [۷۱].

Wenske در سال ۱۹۹۷ به مطالعه احیای کاتالیزوری نیترات در آب حاوی هیدروژن پرداخت. سیستم وی شامل یک منبع هیدروژن و توزیع کننده های یکنواخت هیدروژن در آب و سیستم گاززدایی از آب بود که در یک رآکتور پیر شده با کاتالیزور دارای ساختار متخلخل و روزنه ای، قرار گرفته بودند. این فرایند راندمان بسیار خوبی از خود نشان داد و هزینه های بهره برداری آن نسبتاً پایین بود و همچنین ترکیبات زیان آوری نیز در آب تولید نمی کرد [۷۲].

Ottley و همکاران در سال ۱۹۹۷ توانستند به صورت شیمیایی به کمک ترکیبات Fe(II) در حضور Cu(II) و در  $\text{pH}$  معادل ۸٫۰ و دمای  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  نیترات را به آمونیاک احیاء نمایند. نرخ انجام این واکنش به طور سیستمیک با  $\text{pH}$  در محدوده ۵/۵-۷/۰ افزایش می یابد. مس در این فرایند به صورت جامد بود که بر روی سطح اکسید آهن ترسیب یافته و یا جامد اشباع دیگری جذب شده است. مقادیر ناچیز اکسیژن نیز سرعت واکنش را تسریع می نمودند در حالیکه در فشار های جزئی بیشتر به دلیل رقابت بین نیترات، اکسیژن و Fe(II) فرایند احیای نیترات دچار ممانعت می شد [۷۳].

---

1 -Photo-catalyst  
2 -Semiconductors  
3 -Photo-excitabile  
4 -Intercalation Compounds

Cheng و همکاران در سال ۱۹۹۷ موفق شدند تا به طور مؤثری نیترات ( $775-6200 \text{ mg/l}$ ) را در شرایط دمایی اتاق (۲۳-۱۸ درجه سانتیگراد) و تحت شرایط هوایی در حضور آهن و HCl و یا بافر pH احیاء نمایند. در محلولهای بدون ظرفیت بافری این فرایند موفقیت آمیز نبود. آزمایشات لازمه در شرایط pH مختلف و ظرفیتهای بافری متفاوت انجام شد و سرعت واکنش احیای نیترات به آمونیاک در pH از ۶ تا ۷ نسبت به pH معادل ۵ بسیار کمتر بود و در نتیجه به دلیل عدم کنترل مناسب pH، وجود ظرفیت بافری و یا حضور یک اسید، نیاز کلیدی ذرات آهن (الک ۳۲۵) برای احیای نیترات به آمونیاک محسوب می شد [۷۴].

در مطالعات اخیر اثبات شده است که گونه های مختلف آهن  $Fe^0$  نیترات را به آمونیاک احیا می کنند. نرخ حذف نیترات با این روش می تواند با حضور باکتریهای دنیتروفایر اتوتروفیک به طور مؤثری افزایش یابد که نیترات را به ترکیبات بیضرری چون  $N_2O$  و نیتروژن احیا می کنند. Till و همکاران در سال ۱۹۹۸ اثرات ترکیبی عملکرد میکروبی و نقش گونه هایی از  $Fe^0$  را در حذف نیترات از آب ( $50 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3^- \text{-N}$ ) مورد ارزیابی قرار دادند. این مطالعه به خصوص امکان بهبود دنیتروفیکاسیون اتوتروفیک را با استفاده از  $Fe^0$  بوسیله هیدروژن کاتودیک، به عنوان تنها منبع انرژی بیان نمود [۷۵]. همچنین اثر pH، سطح مخصوص  $Fe^0$ ، غلظت و زمان ماند هیدرولیکی را بر روی راندمان حذف نیترات و توزیع محصولات نهایی مورد بررسی قرار دادند. در یک سیستم دارای دو فلاسک، گاز هیدروژن (که از آب بدست آمده بود) از فلاسک حاوی  $Fe^0$  اجازه داده می شد تا به فلاسک دیگری که دارای شرایط آنوکسیک و حاوی کشت خالص *Paracoccus denitrificans* بود انتشار یابد و سپس محصولات رشد میکروبی مورد بررسی قرار گرفتند. فلاسکها با مخلوط گازهای  $N_2/CO_2$  با نسبت حجمی ۸۰:۲۰ جهت حذف اکسیژن و ایجاد یک منبع کربنی معدنی برای رشد اتوتروفیک تزریق شدند. پودر آهن در تبدیل نیترات به آمونیاک و ممانعت از فرایند دنیتروفیکاسیون باکتریایی فعالتر تشخیص داده شد. اثر ممانعتی آن احتمالاً ناشی از افزایش pH فراتر از محدوده مناسب رشد باکتریایی ( $>10$ ) می باشد. اثر pH بر فعالیت دنیتروفیکاسیون باکتری *P. denitrificans* در حالت عدم حضور  $Fe^0$  در راکتورهای با تغذیه ناپیوسته مطالعه شده اند. آزمایشات انجام شده در pH های مختلف نشان دادند که pH نمی تواند اثر قابل تمایز آماری بر روی حذف نیترات در محدوده ۹-۶ داشته باشد. همچنین آزمایشات ناپیوسته برای مقایسه سرنوشت نیترات در محیط بدون میکروارگانیسم و محیط های تصفیه بیولوژیکی صورت گرفت. برای مقایسه، یک فرایند تصفیه در یک محفظه آنوکسیک حاوی ۱۵۰ ml محیط اکسیژن زدایی شده و نیترات در سیستمهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت ۱۰ گرم ماده پشم آهنی و یا پودر  $Fe^0$  شستشوداده شده با اسید، به راکتور های عاری از میکروارگانیسم، وارد شد و راکتور های بیولوژیکی نیز با ۵ ml باکتری *P. denitrificans* تلقیح شده و ۴۰ ml گاز هیدروژن به عنوان الکترون دهنده در آنها دمیده شد. همچنین راکتور های ترکیبی، با پودر آهن و باکتری با همان

مقادیر رآکتورهای قبلی ایجاد شدند. نتایج بدست آمده نشان داد که رآکتورهای با پودر  $Fe^0$  ظرف مدت ۸ روز تمام نیترات را حذف نمودند در حالیکه رآکتورهای عاری از میکروارگانسیم که تنها حاوی پودر آهن بودند، در این زمان تنها ۲۰ درصد نیترات را حذف نموده بودند. همچنین پودر  $Fe^0$  و پشم آهن به صورت ترکیبی به طور مؤثرتری نیترات را نسبت به حالت استفاده هر کدام به تنهایی حذف نموده بودند. و حذف سریعتر نیترات توسط پودر  $Fe^0$  به سطح مؤثر بیشتر آن برای واکنش بر می گردد. حضور باکتری در رآکتورهای حاوی پودر  $Fe^0$  تأثیر قابل ملاحظه ای در نرخ حذف نیترات نداشت. ولی در مقایسه، حضور باکتری تأثیر قابل ملاحظه ای در حذف نیترات در رآکتورهای حاوی پشم آهن داشت. و نتیجه اینکه،  $Fe^0$  می تواند نیترات را به آمونیاک احیا نموده و هیدروژن نیز در جهت بهبود دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک می تواند اثرات کاربردی در حذف نیترات از آبهای آلوده داشته باشند.

## ۲-۱۰ حذف نیترات با استفاده از آنزیمهای تثبیت شده<sup>۱</sup>

در حال حاضر نیترات هم توسط روشهای فیزیکوشیمیایی که منجر به تخریب آن نمی شوند و هم توسط تخریب به کمک میکروارگانسیمها که فرایند کندی محسوب می شود حذف می شود. Mellor و همکاران در سال ۱۹۹۲ برای اولین بار فرایند سریع و مؤثری را برای حذف نیترات از آب گزارش نمودند که در آن از احیای کاتالیزوری نیترات توسط آنزیمهای تثبیت شده انجام شده بود. در این فرایند تنها از آنزیمهای دنیتریفیکاسیون به جای خود مخلوط باکتریایی در یک بیورآکتور استفاده شده بود. عمل احیاء با یک نیروی محرکه ناشی از جریان الکتریکی انجام می شد و منجر به تبدیل کامل نیترات به گاز نیتروژن بدون هیچ گونه پسماندی می شد. هر چند این فرایند در آزمایشگاه با استفاده از یک الکتروبیورآکتور<sup>۲</sup> با موفقیت انجام شد و گام نوینی در علم بیوتکنولوژی محسوب می شد ولی هزینه نسبتاً زیاد آن از تعمیم فرایند در مقیاس واقعی جلوگیری نمود [۷۶].

---

1 - Immobilised Enzymes  
2 - Electrobioreactor

جدول ۲-۴ خلاصه ای از مزایا و معایب چهار روش اصلی حذف نیترات از آب شرب

معایب	مزایا	تکنولوژی حذف
<ul style="list-style-type: none"> <li>• دفع پساب بسیار غلیظ نمکی</li> <li>• حساسیت بالا به مقادیر بالای TDS ، سولفات و کربنات که کارایی فرایند را به شدت تحت تأثیر قرار می دهد.</li> <li>• برای پیشگیری از اختلال در عملکرد رزین آنیونی بایستی آب را قبل از ورود به فرایند از لحاظ موادمعلق، مواد آلی، آهن و دیگر مواد اکسید کننده مورد پیش تصفیه قرار داد</li> <li>• نمک بسیار زیادی برای احیای رزین مصرف می شود.</li> <li>• برای جلوگیری از خوردگی آب ممکن است نیاز به فرایندهایی پس تصفیه باشد.</li> <li>• نیترات را به طور کامل از آب حذف نمی کند.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• حساسیت نسبتاً پایین به تغییرات دما و دبی جریان</li> <li>• بهره برداری در مواقع لزوم</li> <li>• بهره برداری نسبتاً آسان</li> </ul>	تبادل یونی (IX)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• هزینه های بهره برداری و نگهداری بالایی را به دلیل مصرف بالای برق در بر دارد.</li> <li>• نیاز به فرایندهای پیش تصفیه ای نظیر حذف مواد آلی، ذرات معلق و کلوئیدی و دیگر آلاینده های موجود در آب دارد.</li> <li>• به تغییرات pH ، فشار و یون کلر موجود در آب حساس است.</li> <li>• برای جلوگیری از خوردگی آب ممکن است نیاز به فرایندهایی پس از تصفیه باشد.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• عدم حساسیت به تغییرات دما</li> <li>• نیازی به فرایند های پس تصفیه ندارد.</li> <li>• بهره برداری نسبتاً آسان</li> <li>• تقریباً تمام آلاینده های احتمالی موجود در آب را حتی در غلظتهای بالا حذف می نماید.</li> <li>• ذرات و باکتریهای را حذف می کند.</li> </ul>	اسمز معکوس (RO)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• هزینه های بهره برداری و نگهداری بالایی را به دلیل مصرف بالای برق در بر دارد.</li> <li>• حساسیت به وجود آهن و منگنز، سولفید هیدروژن، کلر و سختی آب</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• در مقایسه با فرایند RO نیاز به فرایندهای پیش تصفیه پر هزینه ای ندارد.</li> <li>• در مقایسه با RO حساسیتی در مقابل فرایندهای ترسیب بر روی غشا و گرفتگی ندارد.</li> <li>• حذف نیترات بدون استفاده از مواد شیمیایی امکانپذیر است.</li> <li>• در TDS بالا نیز می تواند به خوبی کار کند.</li> <li>• عدم حساسیت به تغییرات pH و دما</li> </ul>	الکترودیالیز (ED)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• به دلیل احتمال آلودگی باکتریایی آب ممکن است نیاز به فرایندهای پس تصفیه باشد.</li> <li>• تولید یون نیتریت</li> <li>• حساسیت به تغییرات pH و دما</li> <li>• بهره برداری مشکل و پیچیده</li> <li>• حساسیت به حضور اکسیژن محلول آب</li> <li>• طولانی بودن مرحله راه اندازی فرایند</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• میزان زایدات تولیدی فرایند بسیار پایین است.</li> <li>• نیترات را به طور کامل حذف می نماید.</li> <li>• بر روی دیگر پارامترهای کیفی آب تأثیر چندانی نمی گذارد.</li> <li>• زمین نسبتاً کمی نیاز دارد.</li> </ul>	دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی

**مرور تحقیقات انجام شده**

**فصل سوم:**



با ارزیابی گزینه های مختلف نیتراژ زدایی از آب شرب می توان گفت که بطور کلی دو دسته روش نیتراژ زدایی از آب شرب وجود دارد. یک دسته روشهای مبتنی بر جداسازی نیتراژ از جریان آب و تجمع آن در یک پساب غلیظ هستند و دسته دیگر روشهای مبتنی بر حذف نیتراژ به شکل گاز نیتروژن و خارج نمودن گاز از آب هستند. فرایندهای دنیتریفیکاسیون بیولوژیک از مزایای اساسی حذف واقعی نیتراژ به شکل گاز نیتروژن و هزینه های اجرایی و بهره برداری کمتری برخوردارند. در جدول ۳-۱ فهرستی از چند تصفیه خانه با هدف نیتراژ زدایی از آب شرب در مقیاس واقعی در کشورهای مختلف ارائه شده است [۷۷]. در کنار روشهای جداکننده نیتراژ، روشهای بیولوژیک نیز از راندمان بسیار خوبی حتی در مقیاس واقعی برخوردار می باشند. برخی کشورها برای تأمین آب شرب با غلظت نیتراژ کمتر از حد استاندارد آن یعنی ۵۰ میلیگرم بر لیتر هزینه های زیادی را متحمل می شوند. به عنوان مثال دپارتمان محیط زیست، غذا و امور روستایی انگلستان (Defra) <sup>۱</sup> برآورد نموده است که دولت انگلستان سالانه حدود ۵۸ میلیون پوند هزینه می کند تا نیتراژ را در آب شرب شهروندان انگلیسی پایین تر از حد استاندارد آن نگه دارد [۷۸].

در ایران نیز بخش قابل توجهی از منابع آب شرب کشور دارای نیتراژ بیش از حد استاندارد می باشد. لذا استفاده از روشهای دنیتریفیکاسیون بیولوژیک می تواند به عنوان یک گزینه اقتصادی برای تصفیه حجم بالای آب در کشور مورد استفاده قرار گیرند و بر اساس این فرایندها می توان تصفیه خانه های نیتراژ زدایی بیولوژیک کم هزینه در مقیاس واقعی طراحی و عملیاتی نمود.

جدول ۳-۱ نمونه چند تصفیه خانه نیتراژ زدایی از آب شرب در چند کشور دنیا

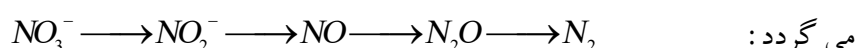
Technology	Location	Capacity (m <sup>3</sup> /d)	Avg. influent nitrate mg/L as NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L as N)
IX	California, U.S	9 <sup>1</sup>	31-93 (7-12)
	Indian Hills, CO	12	52-71 (12-16)
	Chino, CA	1136	40-200 (9-45)
RO	Bakersfield, CA	27	75-84 (17-19)
	Brighton, CO	1043	29-89 (11-20)
	Arlington Desalator, Riverside, CA	1041	44-89 (10-20)
FD	Spain	741	80 (18)
BD	Germany (H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> )	90	17-19 (4-5)
	Poland (ethanol)	500	44-89 (10-20)
	France (H <sub>2</sub> )	180	84-89 (19-20)
	California, US (Microv. co.)	more than 315	more than 100-150 (22-33)

<sup>1</sup> - Department for Environment, Food and Rural Affairs (Defra)

## ۲-۳ اصول فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی

ساختار شیمیایی نیتروژن به دلیل داشتن چندین وضعیت اکسیداسیونی آن در ترکیبات پیچیده است ولی حالت‌های اکسیداسیون ۳-، ۳+ و ۵+ آن از نظر فرایندهای شیمیایی و زیست محیطی حائز اهمیت بیشتری است. که نمونه‌های متداول این ترکیبات شامل آمونیاک ( $NH_3$ )، نیتريت ( $NO_2^-$ ) و نیترات ( $NO_3^-$ ) می‌باشند. یون نیترات اکسید شده ترین شکل نیتروژن و به لحاظ شیمیایی در محلولهای آبی غیر فعال محسوب می‌شود [۷۹].

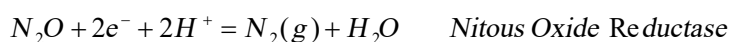
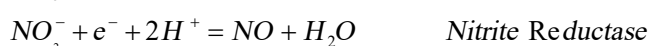
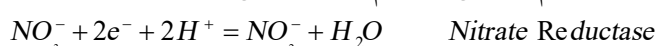
در فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی با ایجاد شرایط آنوکسیک نیترات طی مراحل زیر به گاز نیتروژن تبدیل



در حقیقت دنیتریفیکاسیون بیولوژیک احیای نامتشابه یون نیترات و نیتريت به گاز نیتروژن است که در آن  $NO_3^-$ ،  $NO_2^-$  به عنوان پذیرنده الکترون در فرایند تولید انرژی به کار گرفته می‌شوند. این فرایند توسط باکتریهای هتروتروفیک و اتوتروفیک در طبیعت به خوبی انجام می‌شود که برخی از این گونه‌ها به راحتی می‌توانند زمانی که غلظت اکسیژن ناچیز باشد، بین تنفس اکسیژنی و نیتروژنی سویچ نمایند، به عبارت دیگر تمامی باکتریهای دنیتریفایر هوازی اختیاری هستند که با راحتی می‌توانند در صورت کاهش غلظت اکسیژن توسط  $NO_3^-$ ،  $NO_2^-$  تنفس نمایند [۸۰].

به دلیل تنوع متابولیکی، دنیتریفایرها معمولاً در خاک، رسوبات، آبهای سطحی، آبهای زیرزمینی و تصفیه‌خانه‌های فاضلاب یافت می‌شوند. مراحل تثوریک فرایند دنیتریفیکاسیون و نیم واکنشهای مربوطه به این صورت است که نیترات ( $NO_3^-$ ) به صورت تدریجی به یون ( $NO_2^-$ )، اکسید نیتريك ( $NO$ )، اکسید نیتروس ( $N_2O$ ) و در نهایت به

گاز نیتروژن ( $N_2$ ) تبدیل می‌گردد. هر نیم واکنش و آنزیم مربوطه بدین صورت خواهد بود:



که در مجموع با انتقال ۵ الکترون احیای N از یون نیترات به گاز نیتروژن صورت می‌پذیرد. غلظت اکسیژن محیط تعیین کننده شرایط تنفسی باکتریهای هوازی اختیاری خواهد بود. برای ایجاد شرایط آنوکسیک غلظت اکسیژن

محلول (DO) بایستی کمتر از حدود  $0.1 \frac{mg}{L}$  باشد [۸۱، ۴۶].

در این فرایند می‌توان از هر دودسته باکتری‌های هتروتروفیک و اتوتروفیک استفاده کرد. باکتریهای هتروتروفیک نیاز به یک منبع کربن آلی به عنوان گیرنده الکترون برای واکنش دنیتریفیکاسیون دارند. در صورت وجود مواد آلی در آب و کافی بودن غلظت آنها این میکروارگانیسمها می‌توانند از آنها به عنوان منبع کربن آلی استفاده نمایند ولی در اغلب موارد نیاز به یک منبع کربن خارجی نظیر متانول، اتانول و اسید استیک می‌باشد. نسبت

کربن به نیتروژن برای متانول، اتانول و اسید استیک به ترتیب معادل ۱/۰۵، ۰/۹۳ و ۱/۳۲ گزارش شده است [۸۲]. بنابراین اتانول از نظر نسبت کربن به نیتروژن مؤثرتر عمل می نماید. فسفات مورد نیاز برای فرایند هتروتروف نیز به صورت زیر قابل محاسبه است [۳۶]:

$$P\left(\frac{mg}{l}\right) = (\Delta - NO_3^-) \times 2.26 \times 10^{-3}$$

$$(\Delta - NO_3^-) = \text{میزان حذف نیترات} \left(\frac{mg}{l}\right)$$

باکتریهای اتوتروف نظیر *Thiobacillus denitrificans* و *Thiomicrospira denitrificans* قادرند تا نیترات را به گاز نیتروژن احیاء نمایند. انرژی مورد نیاز این باکتریها را میتوان از واکنشهای اکسیداسیون و احیاء با عناصری نظیر هیدروژن و سولفور به عنوان الکترون دهنده تأمین کرد همچنین منبع کربن این باکتریها از ترکیبات کربن معدنی (نظیر  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ) تأمین می شود [۸۳-۸۵].

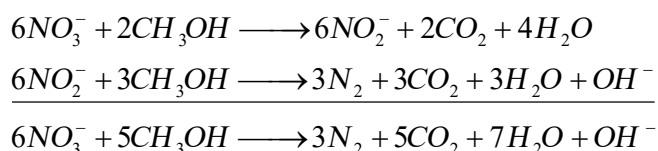
تاکنون مواد الکترون دهنده ای چون سولفور ( $S^0$ )، سولفاید ( $S^{2-}$ )، تیوسولفات ( $S_2O_3^{2-}$ )، سولفیت ( $SO_3^{2-}$ ) و هیدروژن ( $H_2$ ) مورد آزمایش قرار گرفته اند. در این فرایند نیازی به افزودن هیچ گونه منبع کربنی آلی نیست و نرخ رشد پایین باکتریها در این فرایند موجب تولید کمتر لجن و هزینه های جانبی فرآوری لجن می شود. در دنیتریفیکاسیون اتوتروف همچنین ریسک مربوط به رشد مجدد بیولوژیک در سیستم توزیع و تشکیل محصولات جانبی به حداقل کاهش می یابد چرا که باکتریهای اتوتروف کندتر رشد می کنند و این تولید بیومس کمتر باعث آزاد شدن کمتر مواد آلی در آب می شود. همچنین میکروارگانیسمهای اتوتروف به خصوص برای آب زیرزمینی به دلیل پایین بودن غلظت مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیکی بسیار مناسبند. و با مصرف  $CO_2$  به عنوان منبع کربن و گاز  $H_2$  به عنوان الکترون دهنده می توانند به طور مؤثری نیترات را حذف نمایند. واکنشهای استوکیومتری و نیز تولید بیومس برای سه ماده الکترون دهنده در جدول (۱-۳) آمده اند [۸۰].

جدول ۱-۳ واکنشهای استوکیومتری و مقادیر تولید بیومس برای سه ماده الکترون دهنده متداول

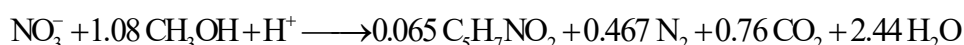
Electron donor	Stoichiometric reaction	Yield (g cells g <sup>-1</sup> N)
Ethanol	$0.69 C_2H_5OH + NO_3^- + H^+ \rightarrow 0.14 C_5H_7O_2N + 0.43 N_2 + 0.67 CO_2 + 2.07 H_2O$	0.689
Hydrogen	$3.03 H_2 + NO_3^- + H^+ + 0.229 CO_2 \rightarrow 0.0458 C_5H_7O_2N + 0.477 N_2 + 3.37 H_2O$	0.306
Sulphur	$0.98 S + NO_3^- + 0.609 H_2O + 0.188 CO_2 \rightarrow 0.0375 C_5H_7O_2N + 0.48 N_2 + 0.98 SO_4^{2-} + 0.955 H^+$	0.194

### ۳-۳ فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هتروتروفیک

باکتریهای دنیتریفایر هتروتروفیک به یک منبع کربن آلی برای تنفس و رشد نیاز دارند که تاکنون منابع کربنی مختلف نظیر متانول، اتانول، گلوکز و اسید استیک مورد استفاده قرار گرفته اند. چنانچه متانول به عنوان منبع کربنی مورد استفاده قرار گیرد معادله استوکیومتریکی توصیف کننده فرایند حذف نیترات به صورت ذیل خواهد بود:

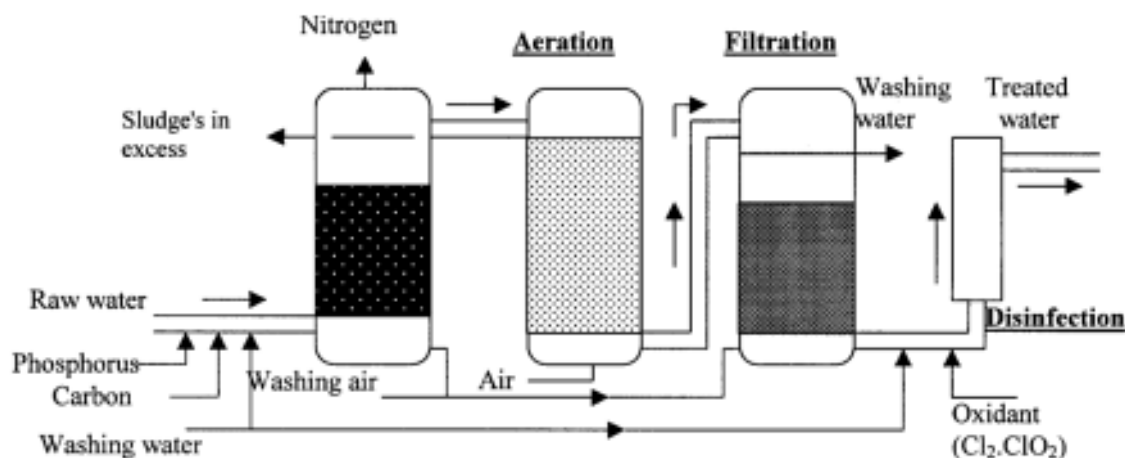


بر مبنای مطالعات آزمایشگاهی معادله کلی حذف نیترات به صورت زیر می باشد [۸۶]:



در سنتز باکتریایی مقداری از نیترات به بافت سلولی تبدیل خواهد شد و فرمول  $C_5H_7NO_2$  بیانگر ترکیب شیمیایی بافت سلولی است. چنانچه فقط نیترات در معادله مذکور حضور داشته باشد از آن می توان جهت محاسبه میزان متانول مورد نیاز استفاده نمود ولی اگر یون نیتريت و اکسیژن محلول نیز در آب وجود داشته باشد میزان متانول مورد نیاز بیشتر خواهد شد [۸۷].

فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی برای حذف نیترات از آب می تواند در دو سیستم رشد چسبیده و رشد معلق انجام گیرد که در سیستم رشد چسبیده توده باکتریایی به لحاظ فیزیکی به صورت چسبیده بر یک بستر جامد رشد می نماید در حالیکه در سیستم رشد معلق توده باکتریایی توسط اختلاط ایجاد شده در محتویات راکتور به صورت معلق رشد می کند [۸۸]. این فرایند می تواند در چهار مرحله مطابق شکل (۳-۱) انجام گیرد [۸۹].



شکل ۳-۱ چهار مرحله فرایند دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک

Craft و Gauntlett در سال ۱۹۷۹ یک مطالعه پایلوتی جهت حذف نیترات از آب رودخانه Thames انجام دادند که در آن سه نوع رأکتور دنیتریفیکاسیون با جریان روبه بالا با استفاده از متانول به عنوان منبع کربن آلی مورد ارزیابی قرار گرفت:

۱- یک رأکتور ستونی با دو نوع دانه بندی شن به عنوان بستر رشد میکروبی

۲- یک رأکتور رشد معلق با یک بستر از باکتریهای دنیتریفایر که بر روی گل و لای رودخانه رشد می کردند

۳- یک رأکتور با بستر ماسه ای شناور

این رأکتورها جهت تولید جمعیت باکتریایی کافی برای راه اندازی مناسب، به دو هفته زمان نیاز داشتند. حداکثر

نرخ دنیتریفیکاسیون مشاهده شده به ازای واحد حجم رأکتور متعلق به رأکتور نوع سوم و معادل  $160 \frac{\text{g NO}_3\text{-N}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$  در

دمای  $10^\circ\text{C}$  بود و کمترین این میزان به رأکتور نوع اول به میزان  $12 \frac{\text{g NO}_3\text{-N}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$  اختصاص داشت. بهترین سرعت جریان

رو به بالا در دماهای پایین بهره برداری ( $10-0^\circ\text{C}$ ) به میزان  $12 \frac{\text{m}}{\text{h}}$  برای رأکتور رشد معلق و  $15-20 \frac{\text{m}}{\text{h}}$  برای رأکتور با

بستر ماسه ای شناور بود. غلظت نیترات حتی در دمای  $2^\circ\text{C}$  به حدود  $45 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$  توسط رأکتور با بستر ماسه ای شناور

کاهش می یافت. بر مبنای این نتایج اولین تصفیه خانه دنیتریفیکاسیون در مقیاس واقعی در Bucklesham انگلستان در

سال ۱۹۸۲ طراحی و ساخته شد [۳۶].

Soares و همکاران در سال ۱۹۸۸ به مطالعه یک فرایند تصفیه آب زیرزمینی با غلظت نیترات  $22/6 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$

با استفاده از یک ستون ماسه ای با تخلخل اولیه ۳۲ درصد پرداختند. فرایند دنیتریفیکاسیون با استفاده از ساکارز به

عنوان سوبستره انجام می گرفت و بیشتر فعالیت میکروبی در همان ۱۵ سانتیمتر اول ستون ماسه ای انجام می شد. با

نسبت کربن به نیتروژن ( $C:N$ ) معادل ۲ حتی حذف کامل نیترات از آب ممکن گردید. بهره برداری ستون به دلیل

به دام افتادن گاز نیتروژن در برخی مواقع دچار اختلال می شد که جهت جلوگیری از آن تهویه ستون انجام

می گرفت [۹۰]. Lee و Dahab در سال ۱۹۸۸ با ارزیابی عملکرد یک فرایند دنیتریفیکاسیون با بستر ثابت و جریان رو

به بالا که در آن از مواد مدیای کروی (با قطر ۲۵ میلیمتر) و حلقه های استوانه ای (با قطر ۱۶ میلیمتر) استفاده شده بود

پرداختند. رأکتور مزبور برای مدت ۱۰ ماه با غلظت نیترات ورودی معادل  $100 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$  مورد بهره برداری مؤثر

قرار گرفت. منبع کربنی مورد استفاده در این فرایند اسید استیک بود. حذف کامل نیترات با نسبت  $C:N$  معادل ۱/۵

و زمان ماند حداقل ۹ ساعت مشاهده گردید. ولی خروجی فرایند دارای جامدات معلق<sup>۱</sup> و کدورت<sup>۲</sup> بسیار بالا گزارش شده است [۹۱].

Kappelhof و همکاران در سال ۱۹۹۲ به ارزیابی کاربرد رآکتورهای با بستر ثابت و جریان رو به بالا که از اتانول به عنوان سوبستره استفاده می کنند جهت حذف نیترات پرداختند. کاربرد سه نوع مدیای مختلف شامل شایست متورق شده، آنتراسیت و ماسه مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین تجمع مازاد توده میکروبی در بستر با استفاده از هوا و آب شستشو کنترل می شد. مدیای مورد استفاده بر اساس فاکتورهای قابلیت چسبیدن بیوفیلم، ظرفیت حذف نیترات، سهولت زدایش بیوفیلم و قابلیت سایش مورد مقایسه قرار گرفتند. مدیای ماسه از نظر سهولت شستشوی بیومس بسیار مناسب تشخیص داده شد [۹۲]. Liessens و همکاران در سال ۱۹۹۳ عملکرد یک تصفیه خانه دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی با بستر ماسه ای شناور (با ظرفیت تصفیه ۰/۲۵ mgd) را مورد مطالعه قرار داد. این تصفیه خانه از سال ۱۹۸۸ در منطقه Blankaart کشور بلژیک در مدار تولید آب بود و در آن از متانول به عنوان سوبستره استفاده می گردید. برای غلظت نیترات ورودی معادل  $\frac{mg NO_3^-}{L}$  ۷۵ و زمان تماس بستر خالی معادل ۱۵ دقیقه حذف کامل نیترات نیز مشاهده گردید. در دمای  $3/5^{\circ}C$  نرخ روزانه بارگذاری نیترات معادل  $\frac{kg NO_3^-}{m^3}$  ۹ در واحد حجم رآکتور بود و در صورتی که غلظت مازاد متانول به مقدار  $\frac{mg}{L}$  ۱-۲ تزریق می شد، نیترات در آب خروجی قابل اندازه گیری نبود. میزان متانول مصرفی ۲۰-۲۵ درصد بیش از میزان محاسبه شده بر مبنای محاسبات استوکیومتری بود. توده میکروبی از ذرات ماسه با استفاده از همزن و یک هیدروسیکلون<sup>۳</sup> جداسازی می گردید. بعلاوه جهت حذف متانول باقیمانده در آب تصفیه از یک فیلتر چکنده<sup>۴</sup> و ستونهای کربن فعال گرانولی<sup>۵</sup> استفاده می شد [۹۳].

همچنین Liessens و همکاران، اثر تصفیه میکروبی بر روی کیفیت آب را مورد مطالعه قرار دادند. متانول و محصولات جانبی دفعی میکروبها باعث افزایش میزان کربن آلی در آب تصفیه خروجی فرایند می گردید. گونه میکروبی *Hyphomicrobium* از جمله مهمترین دنیتریفایر متیلوتروفیک<sup>۶</sup> به حساب می آید. برش هیدرولیکی که باعث شسته شدن گونه های مختلفی از رشته های میکروبی به آب تصفیه خروجی می شود به ترتیب باعث افزایش

---

1 -Suspended Solids (SS)  
2 -Turbidity  
3 -Hydrocyclone  
4 -Trickling Filter  
5 -Granular Activated Carbon (GAC)  
6 -Methilotrophic

لگاریتمی به میزان ۱/۵، ۱/۸، ۰/۷، ۲/۴ و ۱/۰ در تعداد کلیفرمها<sup>۱</sup>، کلیفرمهای مدفوعی<sup>۲</sup>، استرپتوکوکوسی مدفوعی<sup>۳</sup>، آئرومونادز<sup>۴</sup>، کلاستریدیا<sup>۵</sup> و استافیلوکوکوسی<sup>۶</sup> در آب تصفیه شده می گردد [۹۳].

بنابراین آب تصفیه شده جهت اطمینان از حذف کامل مواد آلی باقیمانده و عدم تخطی از تعداد استاندارد ارگانیسهای شاخص در خروجی نیاز به تصفیه پیشرفته مشتمل بر فیلتراسیون و گندزدایی خواهد داشت. همچنین در سال ۱۹۸۵ افزایش قابل ملاحظه ای از سلولهای میکروبی (از  $10^2-10^3$  Cell/ml تا  $10^4-10^5$  Cell/ml) را در آب نیتراژ زدایی شده از رآکتورهای پایلوتی پر شده با بستر پلی استیرن مشاهده نمودند که گونه غالب آنها *Pseudomonads* بود. این در حالی بود که هیچ گونه بیماریزایی مشاهده نشد [۹۳].

Ohlson و Nilsson در سال ۱۹۸۲ به مطالعه دنیتریفیکاسیون توسط باکتریهای *Pseudomonads* ثابت شده بر روی بستر پلیمری آلجینات سدیم<sup>۷</sup> و استفاده از اتانول به عنوان منبع کربنی پرداختند [۹۴]. در ستونهایی که به صورت سری قرار گرفته بودند غلظت نیتراژ از ۱۰۴ به  $0.1 \frac{mg}{l}$  کاهش می یافت. محدودیتهای این فرایند شامل نرخ دیفیوژن سوبستره و محصولات واکنش به بستر آلجینات، از دست رفتن سلول از سطح بستر، کاهش فعالیت سلولها و کاهش عمر مفید بستر آلجینات سدیم به حدود دو ماه بودند که برای غلبه بر این مشکل McCleaf و Schroeder در سال ۱۹۹۵ یک رآکتور بیوفیلم با بستر غشایی ثابت را ارائه نمودند که در آن باکتریهای دنیتریفایر و منبع کربن آلی و انرژی از خود آب مورد تصفیه استخراج می شدند [۹۵]. یون نیتراژ از آب از میان غشاء ( $0.2 \mu m$ ) نفوذ نموده و به سمت دیگر غشاء که حامل لایه بیوفیلم می باشد انتقال می یابد. در این فرایند نیز مشکل نفوذ متانول از سمت دارای بیوفیلم به آب مورد تصفیه مشاهده گردید.

همچنین Reising و Schroeder در سال ۱۹۹۶ با مطالعه بیشتر بر روی حذف نیتراژ با استفاده از بیوفیلم و مخلوط میکروبی معلق و کاهش قطر منافذ غشاء به  $0.2 \mu m$  سعی در برطرف کردن آلودگی سمت مربوط به تولید آب تصفیه شده داشتند [۹۶]. در این فرایند مشاهده شد که رشد معلق میکروبی موجب بالاتر رفتن راندمان حذف نیتراژ نسبت به بیوفیلم می گردد.

Roennefahrt در سال ۱۹۸۶ فرایندی تحت عنوان DENIPOR جهت حذف نیتراژ از آب زیرزمینی ایجاد نمود

که دیاگرام آن به صورت شکل ۳-۲ می باشد.

<sup>1</sup> -Coliforms

<sup>2</sup> -Fecal Coliforms

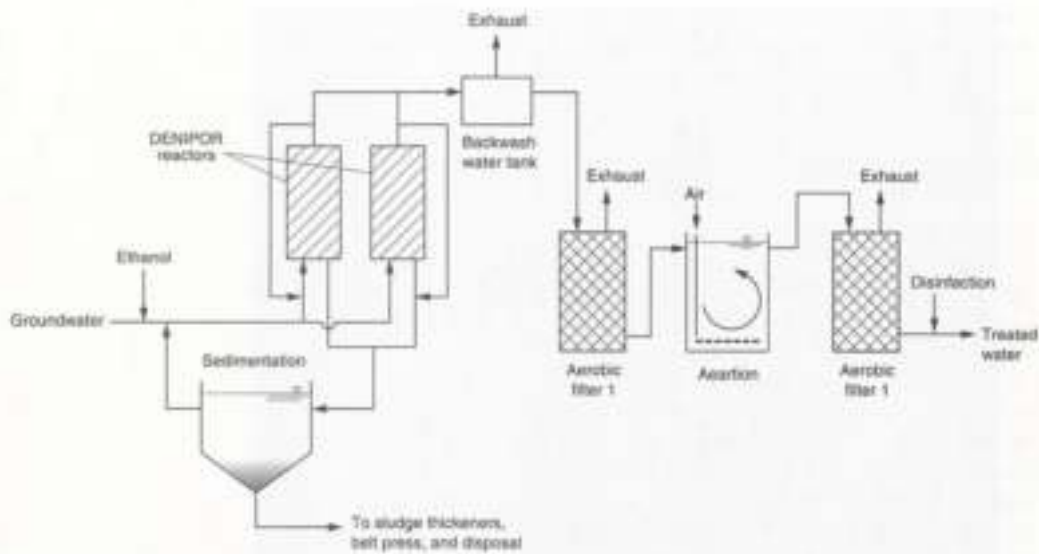
<sup>3</sup> -Fecal Streptococci

<sup>4</sup> -Aeromonads

<sup>5</sup> - Clostridia

<sup>6</sup> - Staphylococci

<sup>7</sup> -Sodium Alginate



شکل ۲-۳ شماتیک فرایند DENIPOR جهت حذف بیولوژیک نیترات

این فرایند از میکروارگانیسمهای هتروتروفیک موجود در خود آبخوان استفاده می نمود. در رأکتورهای آن که از نوع بستر ثابت بودند، از مواد مصنوعی کروی شکل و سبک که از پلی استیرن ساخته شده بودند جهت بستر رشد میکروبی استفاده گردید. استفاده از این مواد دیگر مشکل گرفتگی بستر بیوفیلتر ناشی از رشد مازاد توده میکروبی را نداشت و بیومس اضافی به خوبی در اثر شستشوی رو به پایین از سیستم جدا می شد. در این سیستم از متانول به عنوان سوپستره و از فسفات به عنوان ماده مغذی مورد نیاز رشد میکروبی استفاده می شد. نتایج آزمایشات نشان داد که با نرخ بارگذاری  $0.1-7 \frac{\text{kg-N}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$  بیش از ۹۵ درصد نیترات ورودی حذف می شد. آب نیترات زدایی شده سپس با دوفیلتر هوازی مورد تصفیه بیشتر قرار می گرفت. کل میزان کربن آلی<sup>۱</sup> (TOC) در خروجی فرایند معادل  $1 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$  در دمای  $10^\circ \text{C}$  بود. این فرایند در حال حاضر در مقیاس واقعی در Monchengladbach آلمان در حال کار است. از جمله مزایای این فرایند می توان به نیاز کمتر به سوپستره آلی افزودنی و تولید لجن کمتر به دلیل نرخ رشد پایین بیومس (نرخ تولید لجن معادل  $0.2 \text{ kg}$  مواد آلی به ازای هر  $\text{kg}$  نیتروژن) اشاره نمود [۹۷, ۴۶].

در فرانسه نیز دو فرایند دنیتریفیکاسیون که به Biodenit و Nitrazur معروفند توسط سازمان بهداشت عمومی در مقیاس واقعی طراحی و اجرا شده اند [۵۰]. فرایند Nitrazur، فرایندی است با جریان روبه بالا که در آن از کربن فعال به عنوان بستر فیلتراسیون و از اسید استیک و اتانول به عنوان سوپستره آلی استفاده می شود. سطح مواد داخل بستر  $6/5$  متر مربع و نرخ فیلتراسیون اسمی معادل  $8 \frac{\text{m}}{\text{h}}$  می باشد.

<sup>۱</sup> -Total Organic Carbon(TOC)



مواد آکنه بکار رفته در راکتور ها از جنس بیولیت<sup>۱</sup> بود که اندازه دانه های آن ۱/۷ میلیمتر و ارتفاع راکتور ها ۳ متر بود. این سیستم قادر بود تا آب حاوی نیترات با غلظت  $150 \frac{mg}{l}$  را مورد تصفیه قرار دهد. در جدول ۲-۳ لیستی از تصفیه خانه های با سیستم Nitrazur ارائه شده اند. این فرایند امروزه به عنوان یک فناوری شناخته شده مورد استفاده قرار می گیرد و در مقایسه با سیستمهای رزینی به لحاظ اقتصادی و زیست محیطی دارای مزایای نسبی فراوانی است. Bocklel و همکاران نیز در سال ۱۹۸۶ فرایندی مشابه را که در آن از کربن فعال و اسید استیک برای تصفیه آب زیرزمینی آلوده به نیترات استفاده می شد توسعه دادند [۹۸].

جدول ۲-۳ تصفیه خانه های در حال کار با سیستم Nitrazur

تاریخ اجرا	منبع آب خام	ظرفیت ( $\frac{m^3}{h}$ )	موقعیت تصفیه خانه
۱۹۸۳	آب زیرزمینی	۵۰	Chateau-Landon (فرانسه)
۱۹۸۴	آب زیرزمینی	۷۰	Champfleure (فرانسه)
۱۹۹۰	آب زیرزمینی	۲۸۰-۲۰۰	Issoudun (فرانسه)
۱۹۹۱	آب زیرزمینی	۸۳۵-۲۰۰	Albanacci (ایتالیا)
۱۹۹۲	آب زیرزمینی	۵۰	Hanau (آلمان)

فرایند Biodenit فرایندی است با جریان روبه پایین که در آن از صدفهای حرارت داده شده<sup>۲</sup> به عنوان بستر رشد میکروبی و از کربن فعال گرانوله و ماسه به عنوان مدیای فیلتراسیون آب استفاده شده است. این فرایند به دلیل جلوگیری از افت فشار و تجمع گازها در محیط فیلتر، تحت فشار طراحی شده است و از اتانول به عنوان سوبستره استفاده می کند. دبی آب مورد تصفیه در فرایندهای Biodenit و Nitrazur به ترتیب معادل ۲/۵۳ و ۰/۴۴ میلیون گالن در روز می باشد. یکی از مهمترین نکات مورد نظر در فرایند دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک تشکیل یونهای نیتريت می باشد. Richard در سال ۱۹۸۹ دریافت که حضور لجن کهنه شده می تواند به تولید یونهای نیتريت کمک نموده و پیشنهاد نمود که شستشوی منظم و دقیق بستر نگهدارنده باکتریها می تواند کمک شایانی در جلوگیری از یونهای نیتريت محسوب گردد [۵۰].

Aslan در سال ۲۰۰۴ به مطالعه یک سیستم تصفیه توأم نیترات و آفت کشها از آب شرب پرداخت و توانست با استفاده از دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هتروتروف در یک فیلتر مستغرق با مدیای پلاستیکی به راندمان حذف ۹۵ درصدی برای نیترات برسد. نسبت مناسب C:N برای این فرایند که با اتانول تنظیم می گردید ۱/۵ گزارش شده است. و برای زمانهای ماند هیدرولیکی بیش از ۲ ساعت راندمان حذف نیترات بین ۹۳-۹۸ درصد گزارش شده است. جهت تصفیه

<sup>1</sup> -Biolite

<sup>2</sup> -Heat-Expanded Shale

بیشتر آب و حذف مواد آلی باقیمانده و کدورت، پس از فرایند نیترات زدایی، از یک فیلتر ماسه ای استفاده شده است [۹۹].

Moreno و همکاران در سال ۲۰۰۵ به مطالعه اثربخشی استفاده از یک گونه خاص باکتری دنیتریفایر هتروتروف نسبت به استفاده از یک مخلوط میکروبی استخراج شده از لجن فعال پرداختند که در بیوفیلترهای بستر مستغرق، راندمان حذف نیترات در رآکتورهای که با گونه باکتری دنیتریفایر *H. pseudoflava* تلقیح شده بودند به میزان چشمگیری بیشتر گزارش شده است [۱۰۰].

Chevron و همکاران در سال ۱۹۹۷ دنیتریفیکاسیون میکروبی را در رآکتورهای با بستر فیلم ثابت سنگ آهکی برای مدت ۳ ماه مورد ارزیابی قرار دادند. راندمان حذف نیترات در حضور مقادیر کافی گلوکز خارجی به ۹۰-۹۹ درصد نیز می رسید. همچنین برای تصفیه آبهای حاوی نیترات و نیتريت باکتریهای دنیتریفایر مقاوم در برابر نمک نیز به خدمت گرفته شدند. در این فرایند نیز نیترات به نیتروژن تبدیل می شد [۱۰۱].

تا کنون از چندین نوع ماده آلی به عنوان سوبستره در فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی آب استفاده شده است. در گذشته منابع کربن آلی مایع از قبیل اتانول و یا استات به آب خام تزریق می شد. اغلب منابع علمی منتشر شده بر روی فرایند دنیتریفیکاسیون استفاده از متانول، اتانول و یا اسید استیک را به عنوان منبع کربن آلی بیان کرده اند. در این میان متانول اگر چه بیشترین نرخ دنیتریفیکاسیون را ایجاد می نماید ولی در صورتی که آب تصفیه شده مصرف شرب داشته باشد می تواند مخاطره آمیز باشد. Dalmacija و همکاران در سال ۱۹۹۱ از اتانول به عنوان منبع کربن باکتریهای دنیتریفایر برای حذف نیترات از آب رودخانه که حاوی  $\frac{117 \text{ mg NO}_3^-}{L}$  بود استفاده نمودند. در این فرایند راندمان حذف بسیار بالایی نزدیک به ۱۰۰ درصد مشاهده شد. شربت گلوکز یا شکر نیز به عنوان منبع کربن دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک منجر به راندمان حذف ۸۰ درصد با غلظت نیترات ورودی  $\frac{400 \text{ mg NO}_3^-}{l}$  گردید [۱۰۲].

Hamazeh و Ghararah نیز در سال ۱۹۹۶ اثر نوع سوبستره و نرخ بارگذاری نیترات را بر روی فرایند دنیتریفیکاسیون آب شرب آلوده مورد بررسی قرار دادند. سیستم آنها شامل یک ستون با بستر ثابت آنوکسیک بود که با نرخهای متفاوت بارگذاری نیترات  $\frac{1300-240 \text{ mg NO}_3^- \cdot N}{l \cdot d}$  و منابع کربن آلی مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. برای اینکه غلظت نیترات خروجی به یک میزان ثابت و پایدار برسد نیاز به حدود ۳ هفته بهره برداری مداوم و پیوسته بود. راندمان حذف نیترات برای متانول به عنوان سوبستره حدود ۹۵-۹۷ درصد و برای اتانول ۸۸-۹۲ درصد بود. همچنین استفاده از اسید استیک به عنوان سوبستره تنها می توانست نیترات را به میزان ۲۳-۳۷ درصد حذف نماید. نتایج به عمل آمده نشان داد که سیستم می تواند با نرخ بارگذاری ماکسیمم  $\frac{450 \text{ mg NO}_3^- \cdot N}{l \cdot d}$  کار کند تا میزان خروجی فرایند، برای آبهای با غلظت

نیترات بالا تا حدود  $\frac{500 \text{ mg NO}_3^- \text{-N}}{\text{l}}$  به مقدار قابل قبولی از نیترات و نیتريت برسد. البته محدودیت‌هایی نیز برای این فرایند وجود دارد که از آن جمله می‌توان به تجمع غلظت بالای نیتريت در خروجی رآکتور اشاره نمود. تا کنون تلاش‌هایی برای مصرف سوبستره جامد نیز انجام شده است [۱۰۳]. به عنوان نمونه توسط Muller و همکاران در سال ۱۹۹۲ از اسید پلی بتا هیدروکسی بوتیریک به عنوان یک سوبستره جامد جهت رشد میکروبی در فرایند نیترات زدایی آب شرب استفاده نمودند. قابلیت عدم شناور شدن توأم باکتریها و اسید مزبور این فرایند را برای دنیتریفیکاسیون آب بسیار مناسب ساخته است [۱۰۴]. هر چند که حذف نیترات به کمک اسید پلی بتا هیدروکسی بوتیریک به عنوان منبع کربنی و بستر نگهدارنده باکتریهای دنیتریفایر در ابتدا توسط Muller انجام گرفت. ولی بعدها این ترکیب به شکل نمک (ترکیب گرانوله PHB، پلی بتا هیدروکسی بوتیرات) به عنوان سوبستره و محیط رشد باکتریهای دنیتریفایر در فرایند دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک آب شرب بکار رفت. دنیتریفیکاسیون در این فرایند در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شد. به دلیل هزینه بالای گرانولهای PHB کاربرد این روش برای تصفیه آب در مقیاس واقعی بسیار محدود گردید.

Volokita و همکاران در سال ۱۹۹۶ حذف میکروبی نیترات از آب شرب را در دو رآکتور ستونی آزمایشگاهی که با پنبه کتانی خام و کاغذ روزنامه خرد شده پر شده بودند مورد مطالعه قرار داد. در این رآکتور پنبه خام کتان و کاغذ روزنامه خرد شده به عنوان تنها سوبستره فیزیکی و شیمیایی برای جمعیت میکروبی محسوب می‌شدند. در این فرایند پنبه کتانی خام به طور کامل مصرف شد. برای هر دو نوع سوبستره بکار رفته حذف سریع نیترات بدون تشکیل نیتريت صورت می‌گرفت. همچنین دنیتریفیکاسیون وابسته به سلولز تحت تأثیر تغییرات دمایی قرار داشت. در رآکتور پر شده با کاغذ روزنامه نرخ حذف نیترات در دمای ۱۴ درجه سانتیگراد تقریباً معادل یک سوم نرخ حذف مشاهده شده در دمای ۳۲ درجه سانتیگراد بود. بعلاوه پیش تصفیه فرایند کاغذ روزنامه با هیدروکسید سدیم رقیق شده یا اسید هیدروکلریک رقیق شده بهبودی در راندمان فرایند تصفیه ایجاد نمی‌کرد [۱۰۵، ۱۰۶].

Xinping Yang و همکاران در سال ۲۰۱۲ به مطالعه روی اثر نسبت کربن به نیتروژن، غلظت نیترات و میزان اکسیژن محلول آب روی تولید نیتريت و آمونیوم در فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیک پرداختند. آنها دریافتند که نسبت کربن به نیتروژن (C/N) و میزان اکسیژن محلول آب تأثیر قابل ملاحظه ای روی تجمع یونهای نیتريت ( $\text{NO}_2^-$ ) و آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ) در فرایند دنیتریفیکاسیون دارند. در غلظت‌های اولیه بیشتر کربن به دلیل مصرف بیشتر اکسیژن محلول آب، مقادیر بیشتری از نیترات احیاء شده و سریعتر از سیستم حذف می‌شوند و راندمان فرایند بیشتر است. هرچقدر غلظت اکسیژن محلول آب بیشتر باشد، میزان تولید محصولات جانبی نیتريت و آمونیوم نیز بیشتر خواهد بود. نتایج این تحقیق نشان داد که تولید محصولات واسطه نیتريت و آمونیوم از غلظت نیترات آب تأثیر ناچیزی می‌پذیرد [۱۰۷].

Darleila Damasceno Costa و همکاران در سال ۲۰۱۸ توانستند بر خلاف بسیاری از تحقیقات که باکتریهای دنیتریفایر را عمدتاً از لجن تصفیه خانه های فاضلاب استخراج می نمایند، از نوعی گیاه نی موسوم به bamboo باکتریهای دنیتریفایر را ایزوله نموده و از آنها در حذف نیترات از آب استفاده نمایند. نام این باکتریها را *Proteus mirabilis* گذاشته شده و از این باکتریها هم بصورت معلق در آب و هم بصورت رشد چسبیده در فرایند دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک استفاده نمودند. آنها از سه منبع کربنی اتانول، گلوکز و گلیسرول استفاده کرده و راندمانهای حذف نیترات بیش از ۹۰ درصدی را گزارش نمودند [۱۰۸].

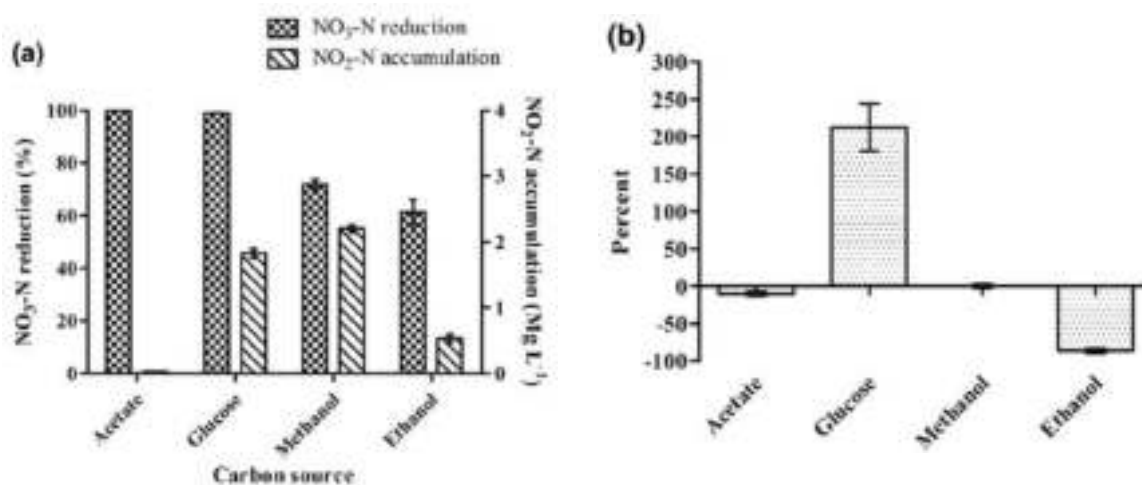
در سال ۲۰۱۱، Ying Xu و همکاران در تحقیقی از مدیاهای کربنی جامد به صورت دو منظوره استفاده نمودند. در این تحقیق از مدیاهای کربنی جامد از جنسهای poly(lactic acid) (PLA)، polycaprolactone (PCL) و مخلوط poly(lactic acid)/Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blend (PLA/PHBV) به عنوان بستر رشد باکتریهای دنیتریفایر هتروتروف و نیز منبع کربن آنها استفاده گردید. نتایج این تحقیق نشان داد که مدیای PLA/PHBV سریعتر و راحت تر از مدیاهای PLA و PLC تجزیه می شود. مدیای PLA در محلولهای آبی به سختی تجزیه می شود و به عنوان منبع کربن باکتریهای دنیتریفایر هتروتروف مناسب نیست. در نتیجه این تحقیق، نرخ دنیتریفیکاسیون در سیستم با جریان ناپیوسته (batch) با زمان ماند هیدرولیکی (HRT) معادل ۷ ساعت برای مدیاهای PCL و PLA/PHBV به ترتیب معادل 6.34 و 6.63 mg/(L.h) اعلام شده است. همچنین تجمع نیتريت در این سیستم گزارش نشده است [۱۰۹].

Bin Huang و همکاران در سال ۲۰۱۱، به مطالعه روی یک سیستم دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک با منبع کربنی اسید استیک بصورت سری با یک سیستم اتوتروفیک با سولفید آهن پرداختند. راکتورهای مورد استفاده در این تحقیق بصورت ستونی پر شده با مدیای کربن فعال و با جریان رو به بالا بودند. این سیستم با تصفیه آب با غلظت نیترات بالا ( $42 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/L}$ ) مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که بعد از مدت ۵ هفته خوگرفتنی<sup>۱</sup> باکتریهای دنیتریفایر، راکتور هتروتروفیک ظرفیت حذف متوسطی را برای نیترات نشان داد. این راکتور در حالی که با کمبود ۱۰ درصدی کربن مورد بهره برداری قرار می گرفت حدود ۸۵ درصد نیترات را حذف می نمود. راکتور اتوتروفیک نیز برای حذف نیترات باقیمانده بصورت کمکی بدون تجمع نیتريت و سولفات در آب تصفیه شده خروجی عمل می نمود [۱۱۰].

در تحقیقی که توسط Srinandan و همکاران در سال ۲۰۱۲ انجام شده است، تأثیر نوع منبع کربنی در حذف نیترات و ساختار بیوفیلم در سیستمهای دنیتریفیکاسیون هتروتروف در یک راکتور بیوفیلمی در مقیاس آزمایشگاهی

<sup>1</sup> - acclimation

مورد ارزیابی قرار گرفته است. بر اساس نتایج این تحقیق راندمان حذف نترات برای چهار منبع کربنی مورد ارزیابی به ترتیب بصورت استات < گلوکز < متانول < اتانول می باشد. بیوفیلم دنیتریفایری که با استات تغذیه می شود، تقریباً ۱۰۰ درصد نیتروژن نیتراتی ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) را با تجمع ناچیز نیتروژن نیتروژن نیتروژن ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) احیا و حذف می نماید. در مقایسه بیوفیلم دنیتریفایری که با گلوکز تغذیه می شود، ۹۹ درصد  $\text{NO}_3\text{-N}$  را احیا و حذف می نماید ولی تجمع  $\text{NO}_3\text{-N}$  و  $\text{NH}_3\text{-N}$  در این راکتور بسیار قابل ملاحظه است. همچنین راکتوری که با متانول تغذیه می شود، قادر است ۷۲ درصد  $\text{NO}_3\text{-N}$  را حذف نماید و تجمع  $\text{NO}_2\text{-N}$  در این راکتور معادل  $2.2\text{mg/L}$  گزارش شده است. راکتوری که با اتانول تغذیه می شود، قادر است تا ۶۱ درصد  $\text{NO}_3\text{-N}$  را احیا و حذف نماید ولی فراوانی باکتریهای دنیتریفایر در این راکتور نسبتاً بیشتر مشاهده شده است. بیوفیلم تغذیه شده با استات و اتانول از نظر معماری دارای خلل و فرج می باشند ولی دیگر بیوفیلمها از ضخامت نسبتاً بیشتری و در نتیجه از مسافت انتشار<sup>۱</sup> بالاتری برخوردار می باشند. در حضور گلوکز و متانول یک بیوفیلم یکپارچه و متراکم بدون خلل و فرج تشکیل می شود. به لحاظ تعداد در بیوفیلم تغذیه شونده با استات و اتانول گونه باکتریایی *Pseudomonas* غالب است. این در حالی است که در بیوفیلم تغذیه شونده با گلوکز و متانول به ترتیب گونه های باکتریایی *Enterobacter* و *Methylobacillus* غالب می شوند (شکل ۳-۳) [۱۱۱].



شکل ۳-۳ فعالیت بیوفیلم دنیتریفایر در حضور چهار منبع کربنی مختلف (a) فعالیت دنیتریفیکاسیون (b) درصد  $\text{NH}_3\text{-N}$  مختلف

در تحقیق دیگری که توسط Zhiqiang Shen و همکاران در سال ۲۰۱۳ انجام شده است، از مخلوطی از نشاسته و اسید پلی لاکتیک<sup>۲</sup> به عنوان منبع کربن و الکترون دهنده باکتریهای دنیتریفایر در فرایند دنیتریفیکاسیون از آب استفاده شده است. در این تحقیق کارآیی فرایند در حذف نترات و تنوع گونه های میکروبی با فرایند دنیتریفیکاسیون با اتانول

<sup>1</sup> - diffusion distance

<sup>2</sup> - polylactic acid

مورد مقایسه قرار گرفته است. بر اساس نتایج این تحقیق هر چند دنیتریفیکاسیون با اتانول از نرخ دنیتریفیکاسیون بیشتر در حذف نیترات برخوردار می باشد ولی بر اساس شاخصی موسوم به اندیس تنوع شانون<sup>۱</sup> سیستم دنیتریفیکاسیون با مخلوط نشاسته و اسید پلی لاکتیک دارای تنوع گونه های مختلف میکروبی بیشتری می باشد. همچنین تولید  $NH_3-N$  در سیستم با مخلوط نشاسته و اسید پلی لاکتیک نسبت به سیستم با اتانول کمتر گزارش شده است [۱۱۲].

همچنین در تحقیقی که توسط Shuang Tong و همکاران در سال ۲۰۱۳ انجام شده است، با هدف ارتقای راندمان فرایند دنیتریفیکاسیون و کاهش مصرف منبع کربن آلی در آب، درون رآکتور دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک با مبنای متانول یک سیستم آند-کاتد قرار گرفته است که با جریان برق مستقیم تغذیه می شود. در نتیجه این تحقیق نرخ حذف 99.9 درصدی نیترات در جریان بهینه برق  $200mA/m^2$  بدست آمده است. در این تحقیق عنوان شده است با این تغییر مخلوطی از باکتریهای اتوتروفیک و هتروتروفیک کار حذف نیترات را انجام می دهند. همچنین کربن معدنی مورد نیاز باکتریهای اتوتروف از گازدی اکسید کربن تولیدی باکتریهای هتروتروف تأمین می شود [۱۱۳].

در جدول ۳-۴ نیز خلاصه ای از عملکرد چند فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیک که عمدتاً در مقیاس واقعی مورد استفاده قرار گرفته اند ارائه شده است [۴۶].

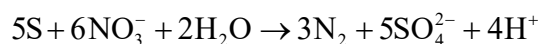
### ۳-۴ فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیک اتوتروفیک

همانطور که قبلاً بیان شد باکتریهای اتوتروف نیز قادرند تا یون نیترات را به گاز نیتروژن احیاء نمایند. انرژی مورد نیاز این باکتریها می تواند از واکنشهای اکسیداسیون احیاء با عناصری چون هیدروژن و سولفور به عنوان الکترون دهنده تأمین گردد و کربن مورد نیاز آنها نیز توسط ترکیبات کربنی معدنی نظیر  $CO_2$  و  $HCO_3^-$  تأمین می گردد. به دلیل محدودیتهای استفاده از گاز هیدروژن تاکنون تحقیقات محدودی با استفاده از این ماده الکترون دهنده پاک و ارزان انجام شده است و بیشتر تحقیقات با استفاده از باکتریهای اتوتروف از سولفور و ترکیبات آن به عنوان الکترون دهنده استفاده نموده اند.

### الف) فرایندهای اتوتروفیک با مبنای سولفور:

سولفور و مشتقات آن می توانند به عنوان یک الکترون دهنده برای باکتریهای دنیتریفایر عمل نمایند. باکتریهای اتوتروفیک نظیر *Thiobacillus denitrificans* و *Thiomicrospira denitrificans* از سولفور به عنوان سوبسترا استفاده نموده و نیترات را از آب بر اساس واکنش ذیل حذف می نمایند [۱۱۴].

<sup>1</sup> - Shannon's diversity index



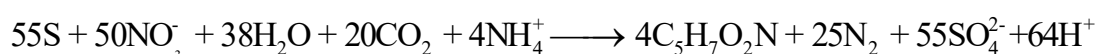
## جدول ۲-۴ خلاصه ای از عملکرد چندین فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیک

Study	Reactor Type(s)	Water Source	Performance	Comments
1	1. Packed bed 2. Suspended growth 3. Fluidized sand bed (heterotrophic)	Thames water with methanol added	Reported denitrification rate 1. 12 g N/m <sup>3</sup> · h 2. 12–160 g N/m <sup>3</sup> · h 3. 160 g N/m <sup>3</sup> · h	Fluidized-bed reactor reduced nitrate by 45 mg/L at 2°C using upflow velocity of 12 m/h
2	Packed sand bed (heterotrophic)	Groundwater with sucrose added	With initial nitrate concentration of 22.6 mg/L, 100% removal was obtained with carbon to nitrogen ratio of 2.0	Vacuum used to remove trapped nitrogen gas in packed column
3	Static bed upflow reactor with spherical support medium (heterotrophic)	Groundwater with acetic acid added	With initial nitrate concentration of 100 mg/L, 100% removal was obtained with carbon-to-nitrogen ratio of 1.5	Retention time 9 h, effluent high in suspended solids and turbidity
4	Fluidized sand bed (heterotrophic)	Groundwater with methanol added	With initial nitrate concentration of 75 mg/L, 100% removal was observed for EBCT of 15 min	Flow rate 0.95 ML/d (0.25 mgd), reactor loading was 9.0 kg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /m <sup>3</sup> d, methanol added 20–25% higher than stoichiometric requirement
5	DENITROPUR process, fixed-bed reactor (heterotrophic)	Groundwater with hydrogen added	With initial nitrate concentration of 75 mg/L, 99% removal observed	Flow rate 2.4 ML/d (0.63 mgd) with loading rate of 0.12 kg N/m <sup>3</sup> · d
6	DENIPOR process, fixed bed reactor with polystyrene medium (autotrophic)	Groundwater with ethanol and phosphate added	Removal rate of 95% reported	Process loading rate 0.7–1.0 kg N/m <sup>3</sup> · d

در این فرایند علاوه بر گاز نیتروژن معدنی، محصولات جانبی نظیر یونهای هیدروژن، سولفات و بیومس تولید می شود.

Batchelor and Lawrence روی کینتیک حذف تحقیق نمودند و معادله استوکیومتریکی ذیل را برای حذف نیترات با

استفاده از سولفور عنصری پیشنهاد نمودند [۱۱۴].



دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک با سلولهای میکروبی چسبیده در فرایندهای با بستر ثابت نتایج بسیار امیدوار کننده ای را برای حذف نیترات بدنبال داشته است. استفاده از عنصر سولفور به عنوان مواد پرکننده رآکتور، در فرایندهای دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک در بسترهای تماس بیولوژیکی در حضور یونهای ممانعت کننده ای<sup>۱</sup> چون  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  گزارش شده است. حذف نیترات در یک بستر تماسی بدون مواد ممانعت کننده با راندمان حذف ۹۰-۹۵ درصد نیز بدست آمده است. این در حالی است که حضور مواد زاید از انجام واکنشهای بیوشیمیایی جلوگیری نموده و این بسترهای تماس نتایج مثبتی را به نمایش نگذاشته (نرخ حذف پایین نیترات) و لذا کاربرد آنها محدود شده است.

حذف نیترات از آب شرب در ستونهای فیلتراسیون حاوی سولفور و سنگ آهک و در حضور انبوه باکتریهای *Thiobacillus denitrificans* که مواد پرکننده را پوشانیده بودند نیز انجام شد. به طور متوسط در هر میلی لیتر فضای مواد پرکننده حدود  $10^9 - 10^8$  سلول میکروبی قرار گرفته بود این در حالی بود که تعداد باکتریهای هتروتروفیک تنها یک دهم *T. denitrificans* بود. برای غلظت نیترات ورودی  $25 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3^- \text{N}$  راندمان حذف تا ۹۸ درصد نیز بدست آمد [۳۶].

Bisogni و Driscoll در سال ۱۹۷۸ از باکتریهای *Thiobacillus denitrificans* برای کاهش غلظت نیترات از ۲۴ به ۱ میلیگرم در لیتر، در یک رآکتور با بستر پر شده و استفاده از سولفور و سولفاید به عنوان منبع الکترون استفاده نمودند. استفاده از ذرات ریزتر سولفور به زمان ماند هیدرولیکی<sup>۲</sup> کمتر منتج شد. در این فرایند، قلیائیت آب با نرخ  $3/74 \text{ mg}(\text{as CaCO}_3)$  به ازای هر میلیگرم  $\text{NO}_3^- \text{N}$  مصرف می شد. برای تأمین قلیائیت کافی از سنگ آهک استفاده می شد ولی این امر باعث افزایش غلظت جامدات محلول<sup>۳</sup> (TDS) در آب تصفیه خروجی می شد [۱۱۵]. Schippers و همکاران در سال ۱۹۸۷ به مطالعه دنیتریفیکاسیون با استفاده از فیلتر سولفور-سنگ آهک پرداختند. این فرایند باعث آزاد سازی یون هیدروژن و کاهش pH آب می شد که برای نگهداری pH، گرانولهای آهک به سولفور اضافه می شد. مطالعه پایلوتی فرایند به صورت جریان رو به بالا انجام می شد تا آزاد سازی حبابهای نیتروژن تسهیل گردد. فیلتراسیون با نرخ  $0/5 \frac{\text{m}}{\text{h}}$  انجام می شد که مشابه نرخ بارگذاری فیلترهای ماسه ای کند<sup>۴</sup> بود. آب ورودی به منظور حذف نیتروژن و اکسیژن گاززدایی می شد. همچنین به میزان  $0/2 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{PO}_4^-$  فسفات به آب ورودی افزوده می شد. غلظت سولفات و بی کربنات خروجی به ترتیب، تقریباً معادل ۵ و ۲ برابر بیش از مقادیر ورودی بودند.

<sup>۱</sup> -Inhibitor

<sup>۲</sup> -Hydraulic Retention Time(HRT)

<sup>۳</sup> - Total Dissolved Solids(TDS)

<sup>۴</sup> -Slow Sand Filtration

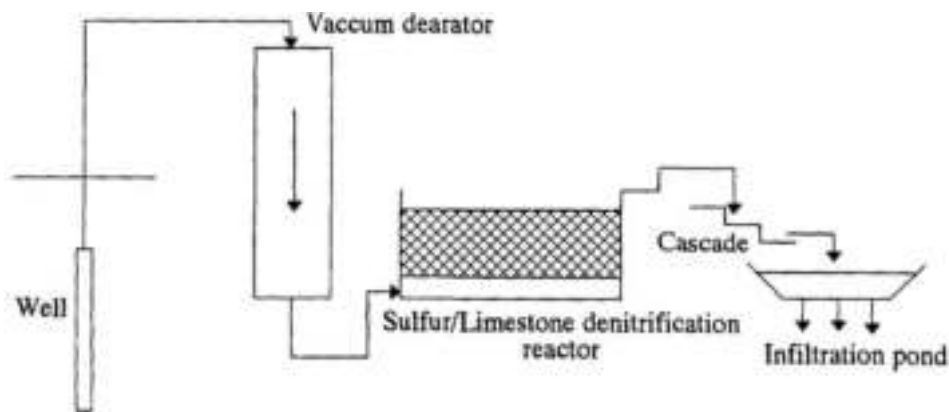


به دنبال مطالعات پایلوتی، فرایند در مقیاس واقعی با ظرفیت  $0.2 \text{ mgd}$  مورد بهره برداری قرار گرفت. این تصفیه خانه مشتمل بر یک واحد گاززدایی خلاء، یک واحد فیلتراسیون کند سولفور-آهک، یک سیستم هوادهی آبشاری و یک برکه نفوذ آب بود. فیلتر این فرایند شامل یک لایه شن ( $4/8 - 9/6 \text{ mm}$ ) بود که بر روی یک لایه مخلوط از سولفور ( $2 - 6 \text{ mm}$ ) و آهک ( $2 - 5 \text{ mm}$ ) قرار گرفته بود.

غلظت نترات از  $20$  به  $3 - 5$  میلیگرم بر لیتر با نرخ فیلتراسیون  $0.25 \frac{\text{m}}{\text{h}}$  کاهش می یافت. جهت هوادهی آب تصفیه شده از یک سیستم آبشاری و برای نفوذ آب تصفیه شده به آبخوان از یک برکه نفوذ استفاده شده بود. میزان غلظت مواد آلی موجود در آب تصفیه شده بر اثر رشد جلبکی، معادل شده بر حسب استات،  $100 - 500 \frac{\mu\text{g acetat}}{\text{l}}$  بود [۱۱۶]. فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک سولفور-آهک، همچنین توسط Hoek و همکاران در سال ۱۹۹۲ جهت احیای مجدد آبخوانهای آلوده به نترات، مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۳-۳ شماتیک این فرایند را نمایش می دهد. فرایند تصفیه یک واحد گاززدایی خلائی جهت حذف نیتروژن و اکسیژن از آب بود. بستر فیلتر مشتمل بر گرانولهای آهک و سولفور به نسبت حجمی ۱:۱ بود. بعد از انجام عمل تصفیه آب هوادهی شده و جهت تصفیه بیشتر از خاک عبور داده می شد. این سیستم تصفیه برای مدت ۸۰۰ روز با غلظت نترات خروجی کمتر از  $25$  میلیگرم بر لیتر مورد بهره برداری قرار گرفت. بر مبنای این مطالعات یک تصفیه خانه واقعی با ظرفیت  $0.25/0.35 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$  در Montferland کشور هلند طراحی و ساخته شد. فرایند سولفور-آهک باعث افزایش غلظت سولفات و سختی آب تصفیه شده می گردد و بنابراین از آن تنها می توان برای آبهای دارای میزان سختی و سولفات پایین استفاده نمود [۱۱۷]. Lewandowski و همکاران در سال ۱۹۸۷ به منظور مطالعه دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک در یک رآکتور اختلاط کامل ناپیوسته<sup>۱</sup> باکتریهای دنیتریفایر اتوتروفیک را در میان دانه های آلجینات کلسیم حاوی سولفور و کربنات کلسیم قرار دادند. غلظت نترات در این فرایند از  $27$  به  $6$  میلیگرم بر لیتر در مدت  $7$  ساعت تقلیل می یافت و نرخ دنیتریفیکاسیون بعد از  $2$  ساعت از  $4/6 \text{ mg}$  به  $2/4 \frac{\text{mg NO}_3\text{-N}}{\text{l. h}}$  کاهش می یافت [۱۱۸]. Zhang و Flere در سال ۱۹۹۸ به مطالعه حذف نترات از آب شرب با استفاده از دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک بر روی بستر سولفور-آهک که به فرایند SLAD<sup>۲</sup> معروف است پرداختند.

<sup>۱</sup> - Completely Mixed Batch Reactor

<sup>۲</sup> - Sulphur Limestone Autotrophic Denitrification (SLAD)



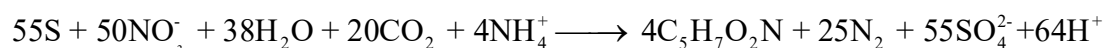
شکل ۳-۳ شماتیک فرایند دنیتریفیکاسیون آنوترووفیک با بستر سولفور- آهک

غلظت نیترات ورودی به فرایند معادل  $30 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$  بود که با زمان ماند هیدرولیکی ۳۰ روز مورد تصفیه قرار می گرفت. در این فرایند راندمان حذف نیترات با کنترل قلیائیت معادل ۹۵-۱۰۰ درصد و بدون کنترل قلیائیت ۸۵-۸۰ درصد گزارش شده است. در این فرایند از سولفور به عنوان دهنده الکترون و از بستر آهکی جهت تنظیم pH فرایند استفاده گردید. سولفور مصرفی به سولفات تبدیل می شد. استاندارد کیفی آب شرب، میزان سولفات را معادل ۵۰۰ میلیگرم در لیتر تعیین نموده است و در این فرایند غلظت سولفات به عواملی چون غلظت نیترات اولیه در آب، زمان ماند و نسبت سولفور به آهک بستگی دارد. در این مطالعه بهترین نسبت وزنی S:N معادل ۱:۱ تعیین شده است. در جدول ۳-۳ تغییرات کیفی آب پس از تصفیه در سیستم SLAD نشان داده شده است.

جدول ۳-۳ تغییرات کیفی آب در فرایند تصفیه SLAD

پارامتر	آب زیرزمینی	بعد از فیلتراسیون S/L
$\text{NO}_3^-$	۶۵-۷۰ mg/L	۰-۲۵ mg/L
$\text{NO}_2^-$	۰ mg/L	۰-۱ mg/L
$\text{O}_2$	۶ mg/L	۰ mg/L
$\text{HCO}_3^-$	۶۰-۶۵ mg/L	۱۴۰-۱۵۰ mg/L
$\text{SO}_4^{2-}$	۲۰-۳۰ mg/L	۱۱۰-۱۴۰ mg/L
PH	۶/۸-۷/۰	۷/۵

واکنش استوکیومتری حذف نیترات در این فرایند به صورت معادله ذیل می باشد:



در تحقیق دیگری که توسط Chazal و Trouve در سال ۱۹۹۹ برای حذف بیولوژیکی نیترات از آب زیرزمینی توسط باکتریهای *Thiobasillus denitrificans* انجام گرفت از یک تصفیه خانه پایلوتی با بستر ثابت از جنس پوزولان<sup>۱</sup> (۷۵ درصد حجمی) و خزّه های آهکی معروف به Neutralg (۲۵ درصد حجمی) استفاده شد. بهره برداری این پایلوت در دمای پایین (۱۰ درجه سانتیگراد) انجام گرفت و راندمان حذف برای نرخ بارگذاری نیترات در واحد حجم راکتور معادل  $1/5 \text{ kgNO}_3\text{-N/m}^3\cdot\text{d}$  حدود ۱۰۰ درصد گزارش شده است [۱۱۹].

**ب) فرایندهای اتوتروفیک با مبنای هیدروژن: میکروارگانسیمهای اتوتروفیک نظیر *Micrococcus denitrificans*** قادرند تا نیترات را به نیتروژن احیاء نموده و هیدروژن را به آب اکسید نمایند. Gross و Treutter در سال ۱۹۸۶ فرایندی را تحت عنوان DNITROPUR توسعه دادند که در آن دنیتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک<sup>۲</sup> انجام می شد. این فرایند بر خلاف فرایندهای هتروتروفیک که از متانول، اتانول و یا اسید استیک به عنوان سوستره استفاده می نمودند و آب پس از تصفیه برای حذف مواد آلی باقیمانده نیاز به تصفیه های بیشتری نیز داشت، نیازی به تصفیه متعاقب نداشت. همچنین به دلیل نرخ پایین رشد میکروارگانسیمهای اتوتروفیک تولید لجن بسیار کمتر بود. فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک pH آب را به سمت ناحیه قلیایی سوق می داد ولی حضور دی اکسید کربن مانع این انتقال pH بود. راکتورهای با بستر ثابت برای دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مناسبترین اند. این فرایند به عنوان اولین بیوفیلتر هیدروژنی تجاری در Monchengladbach کشور آلمان در مقیاس واقعی با ظرفیت  $0/63 \text{ mgd}$  برای تصفیه آب زیرزمینی مورد استفاده قرار گرفت. بیوراکتور دنیتریفیکاسیون با بستر ثابت با نرخ بارگذاری  $0/12 \frac{\text{kg.N}}{\text{m}^3\cdot\text{d}}$  غلظت نیترات ورودی را از ۷۵ به کمتر از ۱ میلیگرم بر لیتر کاهش می دهد. میزان لجن تولیدی معادل  $0/2$  کیلوگرم مواد آلی به ازای هر کیلوگرم N می باشد. این فرایند بر خلاف فرایند فیلتراسیون سولفور - آهک تأثیری بر روی میزان سختی کل آب ندارد [۱۲۰].

Kurt و همکاران در سال ۱۹۸۷ فرایند دنیتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک را با استفاده از راکتور با بستر ماسه ای شناور مورد مطالعه قرار دادند. pH بهینه جهت حذف نیترات معادل  $7/5$  بود. هنگامی که pH بالاتر از  $9/0$  قرار می گرفت تجمع نیتريت در راکتور اتفاق می افتاد. زمان کافی جهت دنیتریفیکاسیون کامل آب حاوی  $25 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{NO}_3\text{-N}$  معادل  $4/5$  ساعت بود [۱۲۱]. Dries و همکاران در سال ۱۹۸۸ به مطالعه دنیتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک با استفاده از پلی اورتان<sup>۳</sup> به عنوان بستر رشد میکروبی پرداختند. آب غنی از نیترات از بالای ستون بیوفیلتر و گاز هیدروژن از پایین

<sup>۱</sup> -Pouzzolane

<sup>۲</sup> -Hydrogenotrophic Denitrification(HD)

<sup>۳</sup> -Polyurethane

آن وارد می‌گردید. سپس آب به یک رأکتور ستونی دیگر با جریان رو به بالا وارد می‌شد تا در آن هیدروژن محلول باقیمانده به مصرف برسد. در بالای ستون با هدف اکسیداسیون نیتريت به نیترات هوادهی صورت می‌گرفت. اشکال نواری پلی اورتان نسبت به اشکال مکعبی آن به عنوان محیط رشد میکروبی بهتر تشخیص داده شدند. همچنین گونه های میکروبی *Pseudomonas maltophilia* و *Pseudomonas putrefaciens* به عنوان دنیتريفایر در لجن تشخیص داده شدند. در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  نرخ کلی حذف نیترات معادل  $0.5\text{ N}$  به ازای هر لیتر حجم رأکتور در روز گزارش شده است. دنیتريفیکاسیون آبهای سخت به دلیل ترسیب کربنات کلسیم باعث گرفتگی رأکتور اول می‌گردید و تنظیم pH آب ورودی به میزانی که شاخص اشباع آب در رأکتور کمتر از ۱ باشد باعث افزایش عمر مفید رأکتور می‌شد و برای آبهای نرم نیز مشکل گرفتگی وجود نداشت [۱۲۲].

Kuroda و Sakakibara در سال ۱۹۹۳ به توسعه یک سیستم ابتکاری دست زدند که برخی مشکلات مربوط به استفاده از هیدروژن را نداشت. در این فرایند هیدروژن مورد نیاز در رأکتور دنیتريفیکاسیون از الکترولیز خود آب مورد تصفیه تأمین می‌شد. یک سیستم ناپیوسته با اتصال دو رأکتور مجزای کاتدی و آندی ساخته شد به طوری که اجازه داده می‌شد تا بیوفیلم بر روی سطح کاتد به میزان کافی ایجاد شود و زمانی که تجمع باکتریها به حد قابل دیدن می‌رسید الکتروود به رأکتور متصل به منبع تغذیه برق انتقال داده می‌شد و میکروارگانیزمها هیدروژن تولید شده بر روی سطح کاتد را مورد استفاده قرار می‌دادند [۱۲۳]. حضور همزمان نیتروژن و اکسیژن محلول، بهره برداری رأکتور های دنیتريفیکاسیون با بستر ثابت را تحت تأثیر قرار می‌دهد. آزادسازی حبابهای نیتروژن به دقت ویژه ای نیاز دارد تا از گرفتگی فیلتر با حبابهای گاز جلوگیری شود. همچنین حضور اکسیژن منجر به تولید بیومس مازاد و گرفتگی رأکتور ها می‌گردد. لذا گاز زدایی خلأیی قبل از دنیتريفیکاسیون بیولوژیکی می‌تواند به طور مؤثری از گرفتگی رأکتورهای بایستر ثابت بکاهد [۱۲۴].

Szekeres و همکاران در سال ۲۰۰۲ به تشخیص گونه های غالب باکتریهای دنیتريفایر در فرایند دنیتريفیکاسیون هیدروژنی پرداختند و گونه های *Paracoccus panthotrophus*, *Pseudomonas stutzeri*, *Ochrobactrum anthropi* ، *Paracoccus denitrificans* را به عنوان گونه های غالب دنیتريفایر در این سیستمها معرفی نمودند [۱۲۵]. Chang و همکاران به بررسی شرایط بهینه فرایند دنیتريفیکاسیون هیدروژنی پرداختند و در یافتند که نرخ حذف نیترات در شرایط جریان پیوسته با گذشت زمان افزایش می‌یابد و حداکثر به  $\frac{\text{kg.N}}{\text{m}^3.\text{d}}$   $6/7 - 0/10$  می‌رسد. مطالعات آنها نشان داد که غلظت هیدروژن کمتر از  $0/2\text{ mg/l}$  منجر به ممانعت در تولید آنزیم nitrite reductase می‌گردد، در حالیکه این غلظت برای ایجاد ممانعت در تولید آنزیم nitrate reductase معادل  $0/1\text{ mg/l}$  می‌باشد. لذا حداقل غلظت هیدروژن برای ایجاد شرایط مناسب دنیتريفیکاسیون  $0/2\text{ mg/l}$  می‌باشد. آنها همچنین دریافتند که غلظت فسفات تأثیر قابل ملاحظه ای بر

حذف نیترات ندارد ولی کمبود فسفات منجر به تجمع نیتريت در سيستم می گردد و در نتیجه فسفات به عنوان يك نوترينت ضروری برای این فرایند بحساب می آید. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که فسفات تنها در غلظتهای کمتر از ۰/۵ mg P/l منجر به تجمع نیتريت در سيستم می گردد که معمولاً برای اغلب آبهای طبیعی فسفات به میزان کافی وجود دارد. آزمایشات آنها در مورد میزان تحمل سيستم در مقابل شوک بارگذاري نیترات نشان داد که باکتریهای این فرایند توانایی بالایی در تحمل شوک نیترات دارند و به سرعت با نرخ حذف نیترات متناسب با شوک افزایش غلظت بالا می رود [۱۲۶].

در تحقیقی که توسط Siqing Xia و همکاران در سال ۲۰۱۵ انجام شده است، یک راکتور غشایی بیوفیلمی بر مبنای هیدروژن توسعه داده شده است که در حذف نیترات می توان مؤثر عمل نماید. مشکل اساسی این بیوراکتور کاهش pH عنوان شده است که جهت غلبه بر این مشکل از تزریق گاز CO<sub>2</sub> استفاده شده است. گاز دی اکسید کربن هم نقش منبع کربنی و هم کنترل کننده pH را بر عهده دارد. این راکتور ابتکاری می تواند بیش از ۹۹ درصد نیترات را حذف نماید [۱۲۷].

استفاده از هیدروژن به عنوان دهنده الکترون در دنیتريفيکاسيون بیولوژیکی یک صرفه جویی اساسی در هزینه های تصفیه محسوب می شود چراکه عدم نیاز به سوبستره آلی و در نتیجه تولید لجن ناچیز و تصفیه متعاقب آسانتر از جمله دلایل این امر می باشند. ولی علی رغم این صرفه جویی در هزینه ها استفاده از هیدروژن به دلیل حلالیت کم آن در آب و احتراق سریع آن کمتر توسعه یافته است [۱۲۸].

**مواد و روشهای انجام تحقیق**

**فصل چهارم:**

## ۴-۱ مقدمه

با توجه به اینکه این طرح نیاز به طراحی و ساخت پایلوت مناسب توأم با بهره برداری طولانی مدت دارد، لذا انجام مطالعات آزمایشگاهی این تحقیق به دو بخش تقسیم گردید:

الف- انجام مطالعات و ساخت پایلوت آزمایشگاهی چهار بیورآکتور بیوفیلمی دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک و ارزیابی حذف نیترات در شرایط مختلف

ب- اتصال سیستم ازن زنی و توانایی آن در حذف باقیمانده ناچیز کربن آلی در آب و گندزدایی آب بر این اساس در مرحله اول طرح بر ساخت پایلوت دنیتریفیکاسیون هتروتروف با دو منبع کربنی اسید استیک و اسید سیتریک و چهار مدیای متفاوت تمرکز شده و کارایی این فرایند در حذف نیترات از آب شرب مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از دستیابی به شرایط بهینه حذف نیترات در یکی از چهار بیورآکتور، با اتصال یک سیستم ازن زنی کارآیی سیستم در حذف کربن آلی باقیمانده در آب مورد ارزیابی قرار می گیرد.

## ۴-۲ روش تحقیق

در این تحقیق به دنبال یک روش اقتصادی و اجرایی و قابل پیاده سازی در مقیاس واقعی برای دبی قابل توجه (مثلاً یک حلقه چاه) ساختار پایلوت و آزمایشات بر این اساس طراحی شده است. با توجه به اینکه روشهای دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک قادرند دبی قابل توجهی از آب شرب را با راندمان بالایی نیترات زدایی نمایند، لذا استفاده از سیستم بیولوژیک هتروتروف در دستور کار قرار گرفت. در تحقیقات گذشته استفاده از منابع کربنی نظیر گلوکز، اسید استیک و الکل‌هایی نظیر متانول و اتانول مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته اند که بر اساس نتایج این تحقیقات گلوکز از راندمان مناسبی در حذف نیترات برخوردار نبوده است. همچنین استفاده از اسید استیک علی رغم مزایایی چون نرخ بالای حذف نیترات و کنترل مناسب pH به دلیل هزینه بالا دچار محدودیتهایی می باشد. استفاده از الکل‌هایی نظیر متانول و اتانول به دلیل مشکلات بهداشتی که در آب شرب ایجاد می نمایند، عمدتاً برای نیترات زدایی از فاضلاب مناسبند و برای آب شرب کارایی لازم را ندارند. لذا در این طرح استفاده از یک اسید آلی ارزان قیمت و در دسترس که در صنایع غذایی از کاربرد فراوانی برخوردار می باشد و در مجاورت پروژه بزرگترین کارخانه تولید آن در کشور و حتی در منطقه وجود دارد مد نظر قرار گرفت. اسید سیتریک (با فرمول شیمیایی  $C_6H_8O_7$  و وزن ملکولی  $192.123g/mol$ ) یک اسید آلی خوراکی است که در کارخانه قند جوین از چغندر قند با ظرفیت ۴۰ هزار تن در سال تولید می شود. در سطح جهانی حدود ۷۵ درصد تولید این اسید خوراکی در صنایع غذایی و ۱۵ درصد نیز در صنایع دارویی و حدود ۱۰ درصد نیز در

دیگر صنایع به مصرف می‌رسد. با توجه به خوراکی بودن این اسید و سهولت دسترسی در کشور و منطقه پروژه و نیز ارزان بودن آن می‌تواند به عنوان گزینه مناسبی در نیترات زدایی از آب شرب محسوب گردد.

در این تحقیق پس از انتخاب منبع کربنی که با توجه به مزایای آن می‌تواند در مقیاس واقعی در تصفیه خانه های بیولوژیک نیترات زدایی مورد استفاده قرار گیرد، نوع مدیای مناسب به عنوان بستر رشد بیوفیلم مد نظر قرار گرفت. جهت ارزیابی مدیا، چهار ماده مناسب که تأمین آن در مقیاس واقعی امکانپذیر باشد مد نظر قرار گرفت. دو مدیای پلاستیکی بی ضرر شامل پلی پروپیلن و پلی اتیلن و دو مدیای طبیعی شامل سنگ پامیس متخلخل و شن رودخانه ای که به وفور در دسترس هستند، انتخاب شده و به میزان کافی تأمین گردیدند.

جهت ارزیابی چهار مدیای متفاوت و تأثیر آنها در نرخ حذف نیترات از آب، چهار بیورآکتور ستونی از جنس لوله های پی وی سی به قطر ۱۲۵ میلیمتر و ارتفاع ۱۵۰ سانتیمتر ساخته شدند و هر کدام از بیورآکتورها با یک جنس از مدیاها پر شدند. لوله پی وی سی به دلیل جلوگیری از نفوذ نور به داخل رأکتور و جلوگیری از رشد میکرو جلبکها گزینه مناسبی محسوب می‌شود.

پس از ارزیابی بیورآکتورها در حذف نیترات گزینه بهینه به لحاظ نوع مدیا و زمان ماند هیدرولیکی انتخاب شده و در اتصال به یک دستگاه تولید و تزریق ازن، کیفیت آب خروجی از لحاظ شاخصهای میکروبی و نیز باقیمانده منبع کربنی تزریقی به آب مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

در نهایت نیز ارزیابی جامع فنی و اقتصادی جهت امکانسجنی عملیاتی کردن این سیستم نیترات زدایی از آب چاهها و قیمت تمام شده آب نیترات زدایی شده با این روش در مقیاس واقعی ارائه می‌شود. در صورت موفقیت آمیز بودن این سیستم در مقیاس واقعی می‌توان با تجمع آب چاههای آلوده به نیترات در یک مکان مناسب جهت احداث تصفیه خانه و یا در محل مخازن ذخیره آب شرب با احداث این نوع تصفیه خانه ها آب را نیترات زدایی و با ازن گندزدایی نموده و وارد سیستم توزیع آب شرب نمود.

#### ۴-۲-۱ انتخاب محل احداث پایلوت

در شهر بجنورد حدود ۳۰۰ لیتر در ثانیه از آب شرب شهر در وضع کنونی (سال ۱۳۹۶ و ۱۳۹۷) از آب سطحی به کمک تصفیه خانه و خط انتقال سد شیرین دره تأمین می‌شود. ولی به لحاظ شرایط اقلیمی این شهر همچنان وابسته به منابع آب زیرزمینی است و استفاده از گزینه آب سد شیرین دره در برخی سالها ممکن است به دلیل خشکسالی و تغییرات کیفی نامطلوب در آب سد امکانپذیر نباشد. بنابراین شهر بجنورد مشابه بسیاری از مناطق خراسان بزرگ و ایران به لحاظ تأمین آب شرب وابسته به آب زیرزمینی بوده و استفاده از آبهای سطحی به عنوان گزینه کمکی در کنار منابع



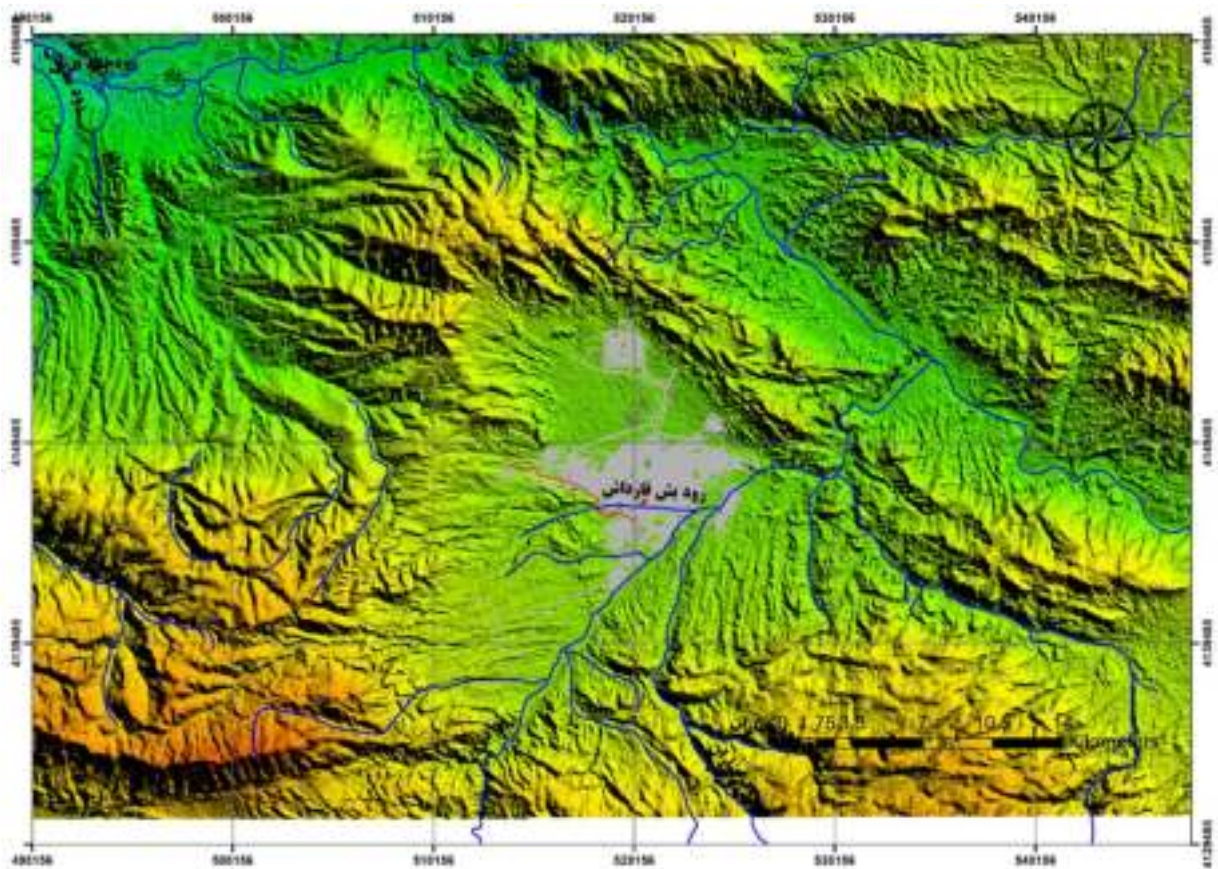
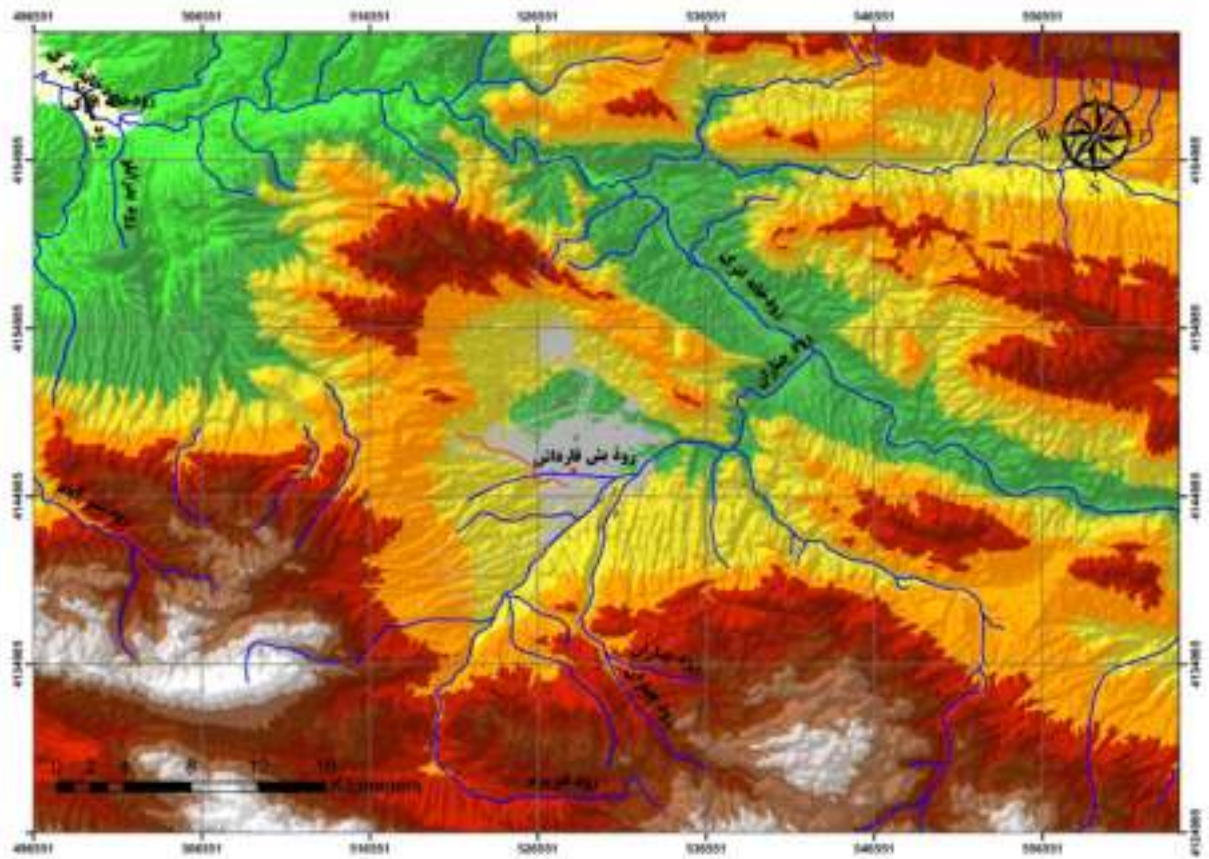
زیرزمینی محسوب می شود. بنابراین چه در وضع حاضر و چه در آینده بخش قابل ملاحظه ای از آب شرب این شهر نسبتاً بزرگ باجمعیت کنونی حدود ۲۵۰ هزار نفری از منابع آب زیرزمینی تأمین می شود. در وضع موجود حدود ۷۰ درصد آب شرب شهر از منابع زیرزمینی تأمین می شود.

وضعیت کاسه ای شکل آبخوان بجنورد باعث می شود که روانابهای کشاورزی که معمولاً غنی از کودهای نیترا ته و حیوانی می باشند و نیز فاضلابهای شهری (عمدتاً در گذشته که شهر تحت پوشش شبکه جمع آوری فاضلاب نبوده است) بطور طبیعی وارد آبهای زیرزمینی شوند و مهمترین منابع بالارفتن نیترات در آب چاههای شرب محسوب می شوند. هر چند که در حال حاضر در این شهر هنوز آب عمده چاهها به لحاظ نیترات استاندارد های آب شرب را بر آورده می نمایند ولی تعدادی از چاهها در وضع موجود نیترات بیشتر از استاندارد شرب را دارند که پیش بینی می شود در آینده بر تعداد این چاهها افزوده شود. در شکل ۴-۱ و ۴-۲ نقشه توپوگرافی محدوده شهر بجنورد و وضعیت کاسه ای بودن آبخوان بر اساس دو نوع تصویر ماهواره ای ارتفاعی و شبکه نامنظم مثلثی در GIS بخوبی نشان داده شده است. پس از ارزیابی ۱۰ حلقه چاه مختلف دارای نیترات بیش از حد استاندارد در محدوده شهر بجنورد، مقرر گردید به لحاظ سهولت دسترسی و اتاقک مناسب جهت ساخت پایلوت، چاه موسوم به چاه طالقانی واقع در خیابان طالقانی شهر بجنورد به عنوان محل ساخت پایلوت در نظر گرفته شود. در شکل ۴-۳ موقعیت چاه روی نقشه شهر بجنورد نشان داده شده است.

#### ۴-۲-۲ مشخصات پایلوت

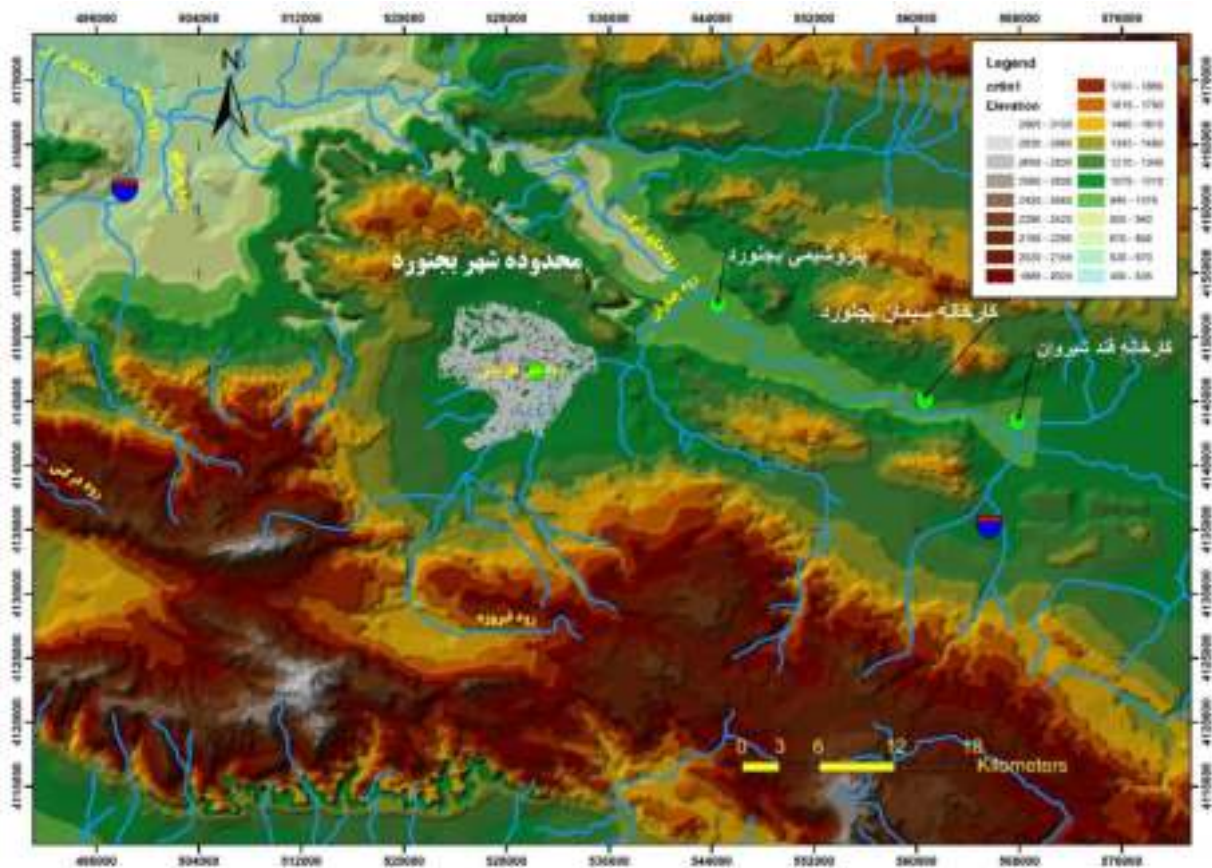
با هدف ارزیابی همزمان چهار مدیای مختلف و بررسی تأثیر نوع مدیا بر حذف نیترات، چهار رآکتور ستونی به قطر ۱۲۵ میلیمتر و ارتفاع ۱۵۰ سانتیمتر از جنس پی وی سی ساخته شد. این چهار رآکتور بصورت ستونی روی دیوار اتاقک چاه بصورت تراز شده نصب گردیدند. درون این ستونها از دو مدیای پلاستیکی از جنس پلی پروپیلن و پلی اتیلن و دو مدیای طبیعی شامل شن رودخانه ای و سنگ متخلخل پامیس پر شدند. پس از اندازه گیری حجم خلل و فرج هر رآکتور که حجم بستر خالی<sup>۱</sup> نامیده می شود، درب رآکتورها بطور کامل بسته شده و به سیستم تغذیه متصل شدند. جهت برقراری جریان آب و به دلیل خارج بودن چاه از مدار بهره برداری، دو مخزن ۱۰۰۰ لیتری و ۲۰۰ لیتری از جنس پلی اتیلن در پشت بام اتاقک چاه قرار داده شده و مخزن ۱۰۰۰ لیتری با شیر فلوتر به مخزن ۲۰۰ لیتری متصل گردید. آب چاه توسط یک خط لوله پلی اتیلن ۶۳ میلیمتری به مخزن ۱۰۰۰ لیتری پمپاژ شده و از مخزن ۲۰۰ لیتری نیز

<sup>۱</sup> - pore volume



شکل ۱-۴ وضعیت توپوگرافی دشت بجنورد و موقعیت جغرافیایی شهر بجنورد





شکل ۴-۲ نقشه برجسته ارتفاعی محدوده شهر بجنورد با شبکه نامنظم مثلثی (TIN) در محیط GIS



شکل ۴-۳ موقعیت چاه طالقانی روی نقشه شهر بجنورد

توسط خط لوله به قطر نیم اینچ به رآکتور های نصب شده وارد می شود. با نصب شیرهای ورودی و خروجی هر رآکتور و نیز شیرهای نمونه برداری امکان تنظیم دبی ثابت ورودی به رآکتور و همچنین نمونه برداری بخوبی امکان پذیر می باشد. همچنین سیستم لوله کشی پایلوت به گونه ای انجام شده است که هم امکان بهره برداری ستونها با جریان روبه بالا و هم با جریان روبه پایین<sup>۲</sup> بخوبی امکانپذیر می باشد. به این ترتیب جهت تنظیم یک دبی ثابت و زمان ماند هیدرولیکی از هر رآکتور از سیستم هد ثابت ایجاد شده استفاده شده است.

در شکل ۴-۴ تصاویر پایلوت و چاه ارائه شده است. همچنین در شکل ۴-۵ تصویر مدیاهای مورد استفاده در بیورآکتورها ارائه شده اند. در ابتدای راه اندازی پایلوت با استفاده از استوانه مدرج حجم کل هر ستون و نیز حجم خلل و فرج ستونها با توجه به نوع مدیا اندازه گیری گردید. به این ترتیب ستون شماره ۱ که از مدیای پلی پروپیلن پر شده بود دارای حجم کل 16.00 لیتر و حجم فضای خالی (Pore volume) یا تخلخل 10.88 لیتر می باشد که به این ترتیب درصد تخلخل این ستون معادل 68.00 درصد محاسبه می شود. ستون شماره ۲ که از مدیای پلی اتیلن پر شده است دارای حجم کل 16.18 لیتر، حجم تخلخل 14.62 لیتر و درصد تخلخل 90.36 درصد می باشد. همچنین ستون شماره ۳ که حاوی مدیای پامیس می باشد دارای حجم کل 15.96 لیتر، حجم تخلخل 8.86 لیتر و درصد تخلخل 55.51 درصد می باشد. ستون شماره ۴ نیز که حاوی مدیای گراول رودخانه ای می باشد، دارای حجم کل 15.86 لیتر، حجم خلل و فرج 7.18 لیتر و درصد تخلخل 45.27 درصد می باشد.

#### ۴-۲-۳ مواد شیمیایی مورد استفاده در پایلوت

بهره برداری پایلوت از تابستان ۱۳۹۶ تا کنون ادامه دارد. در طول این مدت از دو منبع کربن آلی استفاده شده است. در مراحل ابتدایی راه اندازی پایلوت از شهریور ماه ۱۳۹۶ تا نیمه اسفند ماه ۱۳۹۶ به دلیل تجربیات مفید موجود در منابع علمی از اسید استیک آزمایشگاهی به عنوان منبع کربنی استفاده گردید. این اسید محصول کمپانی Merck و با خلوص ۱۰۰ درصد می باشد (شکل ۴-۶). پس از مرحله راه اندازی با استفاده از اسید استیک و رشد مکفی باکتریهای دنیتریفایر که با سنجش روزانه نترات مورد ارزیابی قرار می گیرد، پایلوت با استفاده از اسید سیتریک خوراکی تهیه شده از کارخانه قند جوین (بصورت جامد و بدون آب (CITRIC ACID ANHYDROUS) با خلوص ۱۰۰ درصدی) به عنوان منبع کربن باکتریهای دنیتریفایر مورد بهره برداری قرار می گیرد. در اشکال ۴-۷ و ۴-۸ آنالیز کیفی دو نوع اسید سیتریک تولید کارخانه جوین ارائه شده است. در طول این مدت نیز با پایش روزانه نترات در بیورآکتورها و ارزیابی

<sup>1</sup> - upflow

<sup>2</sup> - down flow

میزان حذف نیترات، کارآیی سیستم در حذف نیترات مورد ارزیابی مداوم قرار می گیرد. جهت اطمینان از مکفی بودن میزان فسفر آب جهت رشد باکتریها، پارامتر فسفات آب نیز مورد پایش قرار می گیرد.



شکل ۴-۴ تصویر پایلوت ساخته شده در محل اتاقک چاه طالقانی





شکل ۴-۵ نمونه مدیاهای مختلف مورد استفاده در چهار بیوراکتور پایلوت  
( الف: سنگ پامیس، ب: گراول رودخانه ای، ج: پلی پروپیلن و د: پلی اتیلن)



شکل ۴-۶ دو نمونه منبع کربن آلی مورد استفاده در پایلوت شامل اسید استیک آزمایشگاهی و اسید سیتریک

خوراکی صنعتی



The Jovain Agricultural & Industrial  
Citric Acid Plant

Jovain Factory, Neghab Station, Khorasan Razavi, Islamic Republic of Iran  
TEL: +98-51-45293201-9 FAX: +98-51-45293300 - 3252  
http://www.jovainca.com E-mail: info@jovainca.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

PRODUCT NAME: CITRIC ACID ANHYDROUS  
BATCH NO.:  
QUANTITY:  
PACKING: IN 25kg BAGS  
PRODUCTION DATE:

NET WEIGHT:  
GROSS WEIGHT:  
ANALYSIS DATE:  
EXPIRY DATE:

ITEM	STANDARD	ACTUAL DATA	TEST METHOD
CHARACTERS	COLOURLESS TRANSLUCENT CRYSTALS OR AS WHITE, FINE, CRYSTALLINE POWDER	COLOURLESS TRANSLUCENT CRYSTALS OR AS WHITE, FINE, CRYSTALLINE POWDER	BP
IDENTIFICATION	PASS TEST	PASS TEST	BP
CLARITY & COLOUR OF SOLUTION	PASS TEST	PASS TEST	HP
CONTENT	99.5- 100.5 %	100.0 %	BP
MOISTURE	0.5 %	0.5 %	BP
OXALIC ACID	≤ 100 mg/kg	≤ 50 mg/kg	BP
SULPHATE	≤ 150 ppm	≤ 30 ppm	BP
READILY CARBONISABLE SUBSTANCE	STANDARD COLOUR	STANDARD COLOUR	BP
RESIDUE ON IGNITION (SULPHATE ASH)	≤ 0.05 %	≤ 0.01 %	FCC
HEAVY METALS	≤ 10 ppm	< 1 ppm	BP
ARSENIC	≤ 1 mg/kg	< 0.1 mg/kg	FP
LEAD	≤ 0.5 mg/kg	< 0.1 mg/kg	FCC
BACTERIAL ENDOTOXINS	≤ 0.5 IU/mg	< 0.125	BP
CALCIUM	≤ 200 ppm	< 50 ppm	BP
IRON	≤ 50 ppm	< 5 ppm	BP
CHLORIDE	≤ 50 ppm	< 10 ppm	BP
MERCURY	≤ 1 mg/kg	0.05 mg/kg	E330

CONCLUSION: THE QUALITY OF THIS BATCH CONFORMS WITH ALL REQUIREMENTS OF BP/EP/USP/FCC/E330/IP/GSFA/FAO/WHO CCFAS Vol.4 WHEN TESTED ACCORDING TO THESE COMPENDIA



شکل ۴-۷ آنالیز کیفی اسید سیتریک بدون آب تولید کارخانه قند جوین



The Jovain Agricultural & Industrial  
Citric Acid Plant

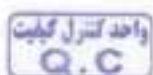
Jovain Factory, Neghab Station, Khorasan Razavi, Islamic Republic of Iran  
TEL: +98-51-45293201-9 FAX: +98-51-45293300 - 3252  
http://www.jovainca.com E-mail: info@jovainca.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

PRODUCT NAME: CITRIC ACID MONOHYDRATE;  
BATCH NO.: NET WEIGHT:  
QUANTITY: GROSS WEIGHT.  
PACKING: IN 25kg BAGS ANALYSIS DATE.  
PRODUCT DATE EXPIRY DATE:

ITEM	STANDARD	ACTUAL DATA	TEST METHOD
CHARACTERS	COLOURLESS TRANSLUCENT CRYSTALS OR AS WHITE, FINE, CRYSTALLINE POWDER	COLOURLESS TRANSLUCENT CRYSTALS OR AS WHITE, FINE, CRYSTALLINE POWDER	BP
IDENTIFICATION	PASS TEST	PASS TEST	BP
CLARITY & COLOUR OF SOLUTION	PASS TEST	PASS TEST	BP
CONTENT	99.5-100.5 %	100.0 %	BP
MOISTURE	7.5-8.5 %	8.5 %	BP
OXALIC ACID	< 1.00 mg/kg	< 50 mg/kg	BP
SULPHATE	≤ 1.20 ppm	≤ 30 ppm	BP
READILY CARBONISABLE SUBSTANCE	STANDARD COLOUR	STANDARD COLOUR	BP
RESIDUE ON IGNITION (SULPHATE ASH)	≤ 0.05 %	≤ 0.01 %	FCC
HEAVY METALS	≤ 10 ppm	< 1 ppm	BP
ARSENIC	≤ 1 mg/kg	< 0.1 mg/kg	FP
LEAD	≤ 0.5 mg/kg	< 0.1 mg/kg	FCC
BACTERIAL ENDOTOXINS	≤ 0.5 IU/mg	< 0.125	BP
CALCIUM	≤ 200 ppm	< 50 ppm	BP
IRON	≤ 50 ppm	< 5 ppm	BP
CHLORIDE	≤ 50 ppm	< 10 ppm	BP
MERCURY	≤ 1 mg/kg	0.05 mg/kg	E330

CONCLUSION: THE QUALITY OF THIS BATCH CONFORMS WITH ALL REQUIREMENTS OF BP/EP/USP/FCC/E330/IP/GSFA/FAO/WHO CCFAS Vol.4 WHEN TESTED ACCORDING TO THESE COMPENDIA



Handwritten signature and stamp of the Quality Control department.

شکل ۴-۸ آنالیز کیفی اسید سیتریک مونوهیدرات تولید کارخانه قند جویین



#### ۴-۲-۴ پارامترهای مورد سنجش در پایلوت و روشهای اندازه گیری آنها

علاوه بر اطلاعات کلی کیفی آب چاه که بطور روتین در هر سال توسط آزمایشگاه مورد اندازه گیری قرار می گیرند، پارامترهای مورد سنجش در پایلوت در طول دوره بهره برداری شامل نیترات به عنوان اصلی ترین پارامتر می باشد که بطور روزانه در ورودی و خروجی پایلوت مورد اندازه گیری قرار می گیرد. بعلاوه جهت اطمینان از عدم تجمع یونهای نیتريت و آمونیوم سنجش این یونها نیز در فواصل زمانی مشخص انجام می شود. سنجش پارامترهای مختلف آب بر اساس آخرین نسخه کتاب (Standard methods for the examination of water and wastewater (23<sup>Rd</sup> Edition 2017) انجام می شود.

جهت سنجش یون نیترات و نیتريت در آب از دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت کمپانی Hach و روش  $4500\text{-NO}_3^-$  استفاده می شود. همچنین برای سنجش پارامتر فسفات آب نیز از همین دستگاه استفاده می شود. دیگر پارامترهای روتین آب شامل سختی ، قلیائیت، pH، دما، سولفات، کلراید و مجموعه آنیونها و کاتیونهای آب نیز بر اساس متدهای درج شده در مرجع فوق الذکر مورد اندازه گیری قرار می گیرند. جهت سنجش میزان کربن آلی باقیمانده در آب نیز از پارامتر COD در نمونه های خروجی آب تصفیه شده استفاده شده است. در شکلهای ۴-۹ و ۴-۱۰ تصویر برخی از دستگاههای موجود در آزمایشگاه کنترل کیفی آب شرکت آب و فاضلاب استان خراسان شمالی که در سنجش پارامترهای بهره برداری پایلوت مورد استفاده قرار گرفته اند ارائه شده است.



شکل ۴-۹ تصویر دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000



شکل ۴-۱۰ نمونه ای از دستگاههای مورد استفاده جهت سنجش pH، TDS، EC

**نتایج تحقیق**

**فصل پنجم:**

در مرحله اول این تحقیق که مرحله راه اندازی پایلوت می باشد از منبع کربنی اسید استیک استفاده شده و سیستم در دو حالت جریان ناپیوسته (Batch) و جریان پیوسته (Continuous) مورد بهره برداری قرار گرفته است. لذا عملکرد پایلوت در این دوره بطور مجزا مورد ارزیابی قرار می گیرد. پس از این مرحله سیستم بصورت جریان پیوسته با منبع کربنی اسید سیتریک مورد بهره برداری قرار گرفته است که ارزیابی عملکرد پایلوت در این مرحله نیز بطور جداگانه ارائه می شود. پارامتر اصلی عملکردی پایلوت نیترات ورودی و خروجی از بیوراکتورها و بطور کلی راندمان حذف در برابر زمان متوسط ماند هیدرولیکی (Hydraulic Retention Time (HRT)) می باشد. بطور کلی با تنظیم دبی جریان عبوری از بیوراکتورها زمان متوسط ماند هیدرولیکی هر ستون تنظیم گردیده و پایلوت برای یک دوره زمانی چند هفته ای با همان زمان ماند هیدرولیکی تنظیم شده مورد بهره برداری قرار گرفته است. در طول این دوره زمانی، تقریباً روزانه نیترات ورودی و خروجی هر ستون بیوراکتور مورد سنجش قرار گرفته و راندمان حذف نیترات محاسبه شده است. همچنین جهت اطمینان از عدم تجمع نیتريت و آمونیوم در سیستم این پارامترها نیز برای هر دوره زمانی بهره برداری با زمان ماند مشخص، مورد سنجش و ارزیابی قرار گرفته اند.

## ۲-۵ وضعیت کیفی آب چاه انتخابی پایلوت

بر اساس بررسیهای صورت گرفته از بین چاههای موجود شهر بجنورد، چاه واقع در خیابان طالقانی برای نصب پایلوت انتخاب گردید. این چاه تقریباً بیشترین غلظت نیترات را در قیاس با دیگر چاهها دارد. غلظت نیترات این چاه ۱۰۰ میلیگرم بر لیتر (متوسط بلند مدت) یعنی حدود دو برابر حد استاندارد نیترات در آب شرب است. این چاه داخل شهر واقع بوده و تسهیلات لازم جهت راهبری پایلوت بخوبی فراهم است.

بر اساس سنجشهای بلند مدت پارامترهای کیفی آب این چاه در جداول ذیل ارائه شده است. در جدول ۱-۵ پارامترهای کدورت، pH و دمای آب چاه در نمونه برداری های صورت گرفته در چند سال اخیر ارائه شده است. بر اساس این سنجشها کدورت آب چاه کمتر از 1NTU، pH آب نیز حدود 7.3 و دمای آب چاه بطور متوسط حدود 19.4 درجه سانتیگراد می باشد.

سنجشهای بلند مدت قلیائیت و سختی آب این چاه نیز در جدول ۲-۵ ارائه شده است. بر این اساس میزان املاح جامد محلول آب بر حسب TDS بطور متوسط معادل 1237 ppm و قلیائیت آب ناشی از بیکربنات و معادل 474 ppm بر حسب کربنات کلسیم می باشد. همچنین سختی کل آب این چاه معادل 713 mg/L as CaCO<sub>3</sub> می باشد که بر اساس دسته بندی متعارف آبهای آشامیدنی بر اساس سختی و نرمی آب در جدول ۳-۵ در دسته آبهای خیلی سخت قرار می

گیرد. در جدول ۴-۵ آنالیز تفکیکی آنیونهای موجود در آب در چند دوره نمونه برداری و متوسط بلند مدت آن ارائه شده است.

جدول ۴-۵ پارامترهای کدورت، pH و دمای آب چاه پایلوت

تاریخ سنجش	Turbidity (NTU)	pH	Testing Temp (C°)	Sampling Temp(C°)
1390/01/07	-	-	-	16.6
1390/07/03	0.39	7.7	-	19.4
1391/02/16	0.29	7.22	-	18.5
1393/02/18	0.35	6.98	18.5	24.0
1393/07/12	0.47	7.34	25	19.7
1394/02/13	0.85	7.24	23.4	19.6
1394/03/02	0.61	7.23	20.2	17.7
1395/02/06	1.48	7.41	21.5	19.9
1396/10/18	-	7.46	16.6	17.3
متوسط	0.63	7.3	21.7	19.4

جدول ۴-۵ پارامترهای سختی، قلیائیت، TDS و EC آب چاه پایلوت

تاریخ نمونه برداری	Hardness & Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )						EC (μ mhos/cm)	TDS (ppm)
	Total Hardness	Permanent Hardness	Temporary Hardness	Hydroxide Alkalinity	Bicarbonate Alkalinity	Carbonate Alkalinity		
1390/01/07	644	431.8	212.2				2465	1348
1390/07/03	627.3	434	193.3	0			1890	940
1391/02/16	695.8	478.9	216.9				1895	976
1393/02/18	745.68	462.86	282.82	0	459.36	0	2133	1365
1393/07/12	734.08	493.21	240.87	0	469.64	0	2130	1363
1394/02/13	781.28	522.54	483.6	0	483.6	0	2112	1352
1394/03/02	760.72	269.32	491.4	0	491.4	0	2062	1320
1395/02/06	726.14	265.94	460.2	0	460.2	0	2000	1280
1396/10/18	702.34	222.34	480	0	480	0	1864	1193
متوسط	713	398	340	0	474	0	2061	1237

جدول ۴-۵ دسته بندی آبها بر اساس معیار سختی کل [۱۲۹]

Classification	mg/L as CaCO <sub>3</sub> <sup>*</sup>	mg/L as CaCO <sub>3</sub> <sup>†</sup>
Soft	0-75	0-60
Moderately hard	75-150	61-120
Hard	150-300	121-180
Very hard	Over 300	Over 180

Adapted from Sawyer 1960 and Dugas and Ficke 1977.

\*Per Sawyer (1960)

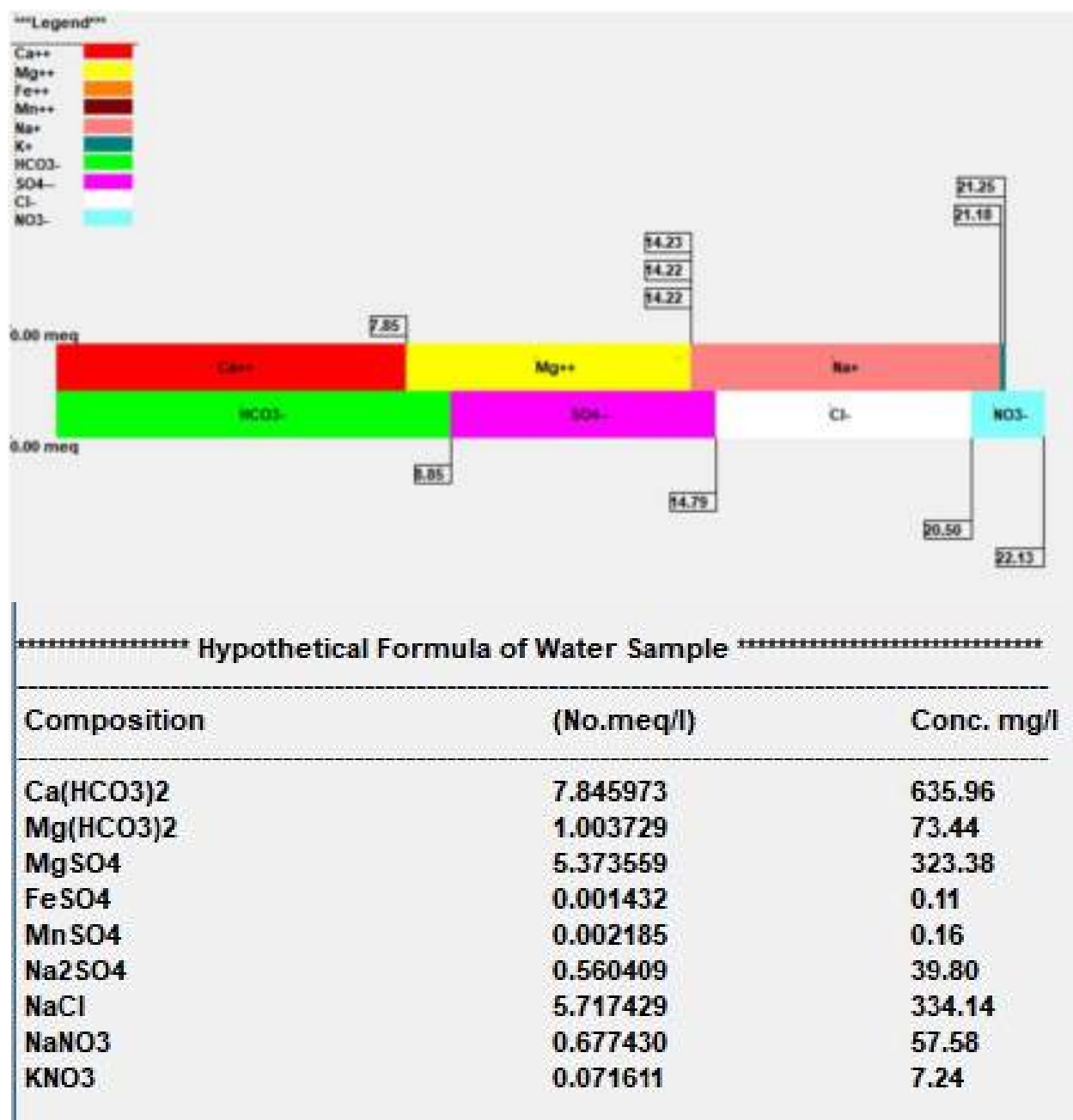
†Per Dugas and Ficke (1977)

جدول ۴-۵ آنیونها و کاتیونهای محلول در آب چاه پایلوت در دوره های زمانی مختلف نمونه برداری

Anions (mg/L)									Cations (mg/L)								Percent Difference
F	Cl	SO4	CO3	HCO3	NO3	NO2	PO4	∑ Anions	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	NH4	∑ Cations	
0.79	202.10	278.00	0.00	580.80	97.40	0.01	0.08	22.62	144.00	68.20	100.70	3.14	0.02			17.26	-13.45
1.82	206.90	287.00	0.00	573.72	93.80	0.03	0.08	22.83	106.90	86.40	165.80	0.30	0.00	0.05		19.67	-7.43
0.81	209.70	248.00	0.00	256.80	103.90	0.03	0.11	17.01	124.80	92.10	201.72	2.90	0.00	0.07		22.66	14.24
0.88	225.06	225.20	0.00	559.78	110.46	0.03	0.09	22.04	258.10	24.72	154.52	2.72	0.18	0.03	0.77	21.71	-0.76
0.75	207.98	319.65	0.00	572.30	102.24	0.02	0.11	23.59	158.72	82.15	184.68	3.24	0.04	0.06	1.09	22.80	-1.71
0.89	206.74	335.12	0.00	589.32	95.08	0.03	0.12	24.05	174.97	83.77	149.76	3.40	0.03	0.08	0.00	22.23	-3.93
0.88	212.49	303.40	0.00	598.82	108.20	0.03	0.10	23.92	155.35	90.67	154.24	3.90	0.04	0.07	0.07	22.03	-4.12
0.82	187.06	298.92	0.00	552.24	102.04	0.03		22.24	148.29	86.55	168.40	3.30	0.01		0.06	21.93	-0.70
0.80	165.96	271.60	0.00	576.00	91.66	0.01	0.28	21.31	144.72	82.92	159.60	2.40	0.04	0.06	1.05	21.05	-0.59
<b>0.9</b>	<b>202.7</b>	<b>285.2</b>	<b>0.0</b>	<b>540.0</b>	<b>100.5</b>	<b>0.0</b>	<b>0.1</b>	<b>22.18</b>	<b>157.3</b>	<b>77.5</b>	<b>159.9</b>	<b>2.8</b>	<b>0.04</b>	<b>0.06</b>	<b>0.5</b>	<b>21.26</b>	متوسط

جدول ۵-۵ بالانس غلظت متوسط بلند مدت آنیونها و کاتیونهای آب چاه بر حسب meq/L و mg/L

Cations:	Conc.mg/l	meqw	No. meqw
Ca <sup>++</sup>	157.30	20.05	7.85
Mg <sup>++</sup>	77.50	12.15	6.38
Fe <sup>++</sup>	0.04	27.92	0.00
Mn <sup>++</sup>	0.06	27.47	0.00
Na <sup>+</sup>	159.90	22.99	6.96
K <sup>+</sup>	2.80	39.10	0.07
<b>Total:</b>			<b>21.25</b>
Anions:	Conc.mg/l	meqw	No. meqw
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	540.00	61.02	8.85
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	285.20	48.03	5.94
Cl <sup>-</sup>	202.70	35.45	5.72
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100.50	62.00	1.62
<b>Total:</b>			<b>22.13</b>
<b>Percent Difference= -2.01 (Acceptable)</b>			



شکل ۵-۱ دیاگرام بار مربوط به بالانس آنیونها و کاتیونها موجود در آب و فرمول ترکیبات فرضی موجود در آب

بر اساس آنالیز بلند مدت کاتیونها و آنیونها موجود در آب، کاتیونهای غالب و اصلی آب به ترتیب شامل کلسیم، سدیم و منیزیم و آنیونهای غالب و اصلی نیز مشتمل بر بیکربنات، سولفات، کلراید و نیترات می باشند. متوسط بلند مدت آنیون نیترات نیز حدود ۱۰۰ میلیگرم در لیتر می باشد. نیترات موجود در آب عمدتاً به شکل نیترات سدیم و نیترات پتاسیم وجود دارد. بر اساس شاخص Rayznar محاسبه شده بر حسب EC و TDS متوسط بلند مدت آب چاه در شکل ۲-۵ و مقایسه آن با اندیس Rayznar در جدول ۵-۶ نیز آب چاه مشکل خوردگی و یا رسوبگذاری ندارد.



شکل ۵-۲ محاسبه شاخص Langelier و Ryznar جهت بررسی خورنده یا رسوبگذار بودن آب چاه

جدول ۵-۶ تمایل آب به خوردگی یا رسوبگذاری بر اساس اندیس Ryznar [۱]

RI Range	Indication
Less than 5.5	Heavy scale formation
5.5 to 6.2	Some scale will form
6.2 to 6.8	Non-scaling or corrosive
6.8 to 8.5	Corrosive water
More than 8.5	Very corrosive water

Source: Adapted from Reference 4.



### ۳-۵ مرحله راه اندازی پایلوت

یکی از مهمترین مراحل سیستمهای تصفیه بیولوژیکی مرحله راه اندازی می باشد. جهت راه اندازی و تکثیر باکتریهای دنیتریفایر روی سطوح مدیای قرار گرفته درون ستونهای بیورآکتور لازم است تا از میان رسوبات غنی از باکتریهای دنیتریفایر در کف چاههای با غلظت نترات بالا و یا لجن تصفیه خانه های فاضلاب مقداری لجن برداشت نموده و آن را در شرایط مناسب جهت رشد و تکثیر قرار داد. در این تحقیق با توجه به ماهیت آب شرب و جلوگیری از ورود دیگر باکتریهای بیماریزا به رآکتورها، گزینه استفاده از لجن فاضلاب از ابتدا مد نظر قرار نگرفت. جهت برداشت منبع اولیه باکتریهای دنیتریفایر از لجن کف رودخانه بابا امان در شهر بجنورد و استخرهای پرورش ماهی کنار رودخانه و همچنین لجن کف شالیزارهای مجاور رودخانه استفاده گردید.

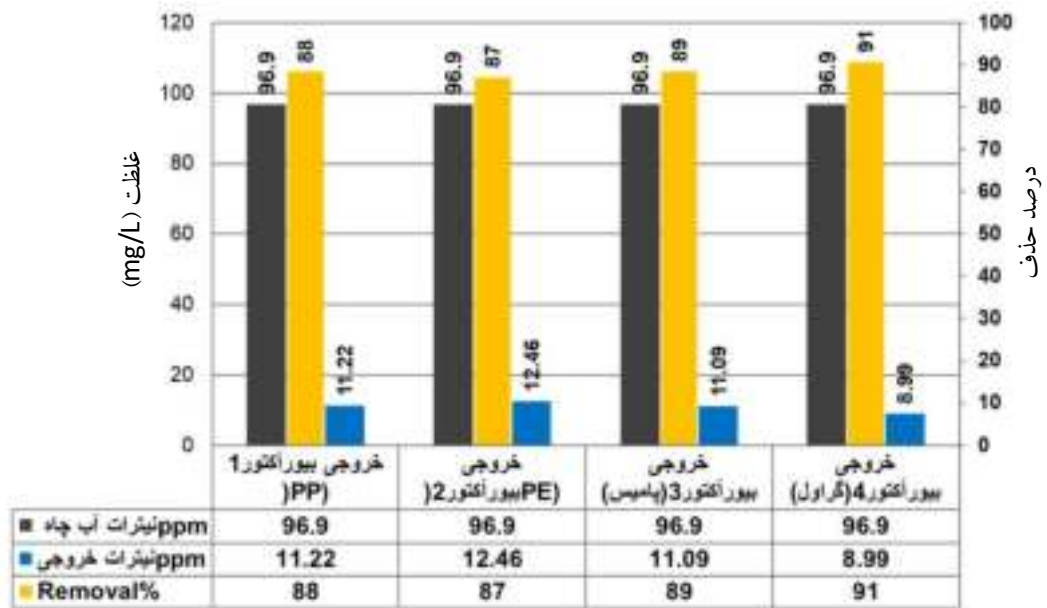
در ابتدا برای راه اندازی پایلوت از لجن کف چاه واقع در محدوده فرودگاه شهر بجنورد موسوم به چاه فرودگاه استفاده شده که متأسفانه پس از گذشت چند هفته پاسخ لازم را نداده و معلوم شد جمعیت باکتریایی این گزینه نمی تواند جمعیت دنیتریفایر مورد نیاز را برای تصفیه فراهم نماید. سپس جهت راه اندازی پایلوت مخلوطی از رسوبات صاف شده سه گزینه مذکور (رسوبات کف رودخانه بابا امان، استخرهای پرورش ماهی مجاور رودخانه و همچنین لجن کف شالیزارهای مجاور رودخانه) تهیه و چهار بیورآکتور پایلوت از این مخلوط پر گردید. این مخلوط باکتریایی با آب خود چاه به حجم مورد نظر رسانیده شد. جهت رشد مکفی بیوفیلم روی سطح مدیا به مدت ۲ هفته پایلوت در حالت ناپیوسته مورد بهره برداری قرار گرفت و سپس با زمان ماند ۱۲ ساعت جریان آب بطور پیوسته برقرار گردید. تقریباً هر ۲۴ ساعت یک بار در ورودی و خروجی هر ستون بیورآکتور غلظت نترات مورد سنجش قرار می گیرد. در این مرحله از اسید استیک محصول کمپانی Merck به عنوان منبع کربنی استفاده شده است. بطوریکه تقریباً دو برابر نسبت استوکیومتری مورد نیاز اسید استیک به آب اضافه گردید و سپس این نسبت به یک برابر میزان استوکیومتریک مورد نیاز تقلیل داده شد (میزان اسید افزود شده به آب معادل 0.1 میلی لیتر اسید به ازای هر لیتر آب می باشد). در شکل ۳-۵ نمونه های لجن برداشت شده نشان داده شده است.

نتایج مرحله راه اندازی پایلوت در یک هفته ابتدایی با جریان ناپیوسته نشان داد که مخلوط باکتریایی (Mixed Culture) استخراجی از منابع متلف حاوی جمعیت مکفی از باکتریهای دنیتریفایر می باشد و توانایی حذف نترات را در بیورآکتور ها بخوبی دارا می باشد. این نتایج در شکل ۴-۵ ارائه شده اند. نتایج ارائه شده در این نمودار میانگین غلظتهای سنجش شده در طول یک هفته بهره برداری پایلوت بصورت Batch می باشد. حذف حدود ۹۰ درصدی نترات در طول این مدت نشان می دهد که شرایط برای رشد باکتریهای دنیتریفایر بخوبی فراهم شده و باکتریها در حال تثبیت روی بستر مدیاهای مختلف در چهار بیورآکتور می باشند.

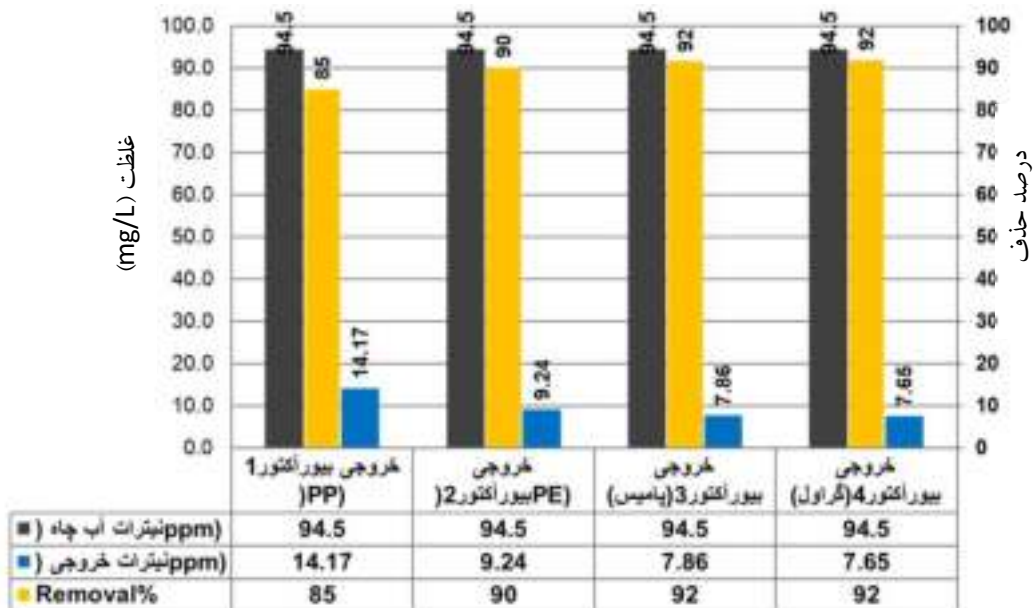


شکل ۳-۵ برداشت نمونه های مختلف از رسوبات کف رودخانه، استخر پرورش ماهی و شالیزار برای استخراج مخلوط باکتریهای دنیتریفایر جهت تزریق به بیورآکتورها

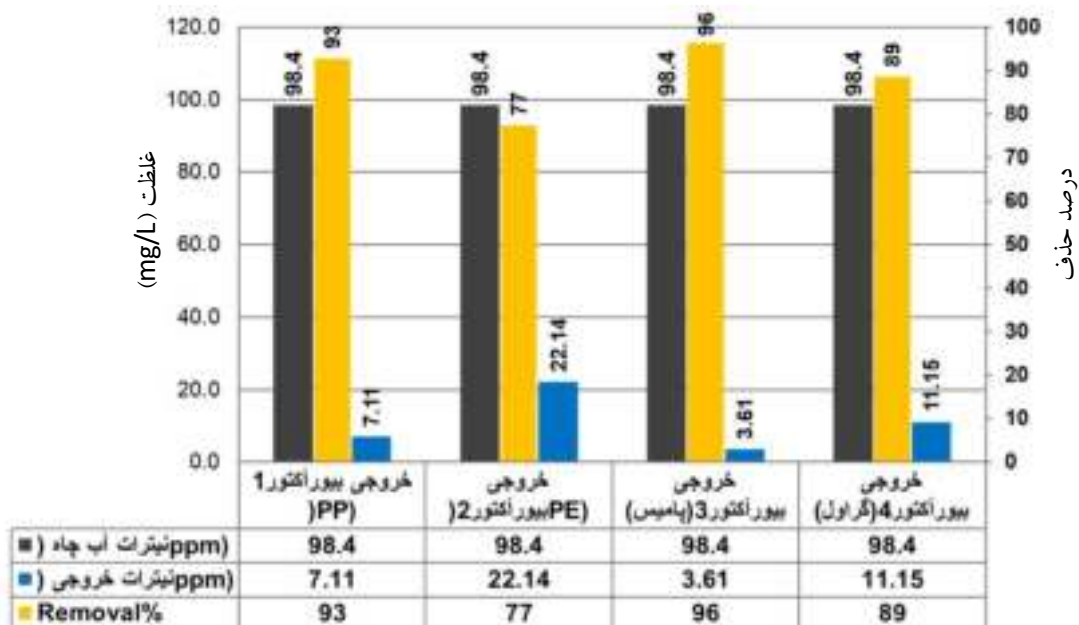
پس از مدت حدود ۲ هفته شیرهای خروجی بیورآکتورها باز شده و سیستم در حالت جریان پیوسته مورد بهره برداری قرار گرفت و با سنجش دبی خروجی زمان ماند هیدرولیکی ستونها روی عدد ۱۲ ساعت تنظیم گردید. سنجش نیترات در طول یک هفته بهره برداری پایلوت با زمان ماند ۱۲ ساعت نشان داد که حذف نیترات با این زمان ماند نیز بخوبی صورت می گیرد. پس از این مدت با افزایش دبی خروجی از ستونها زمان ماند به عدد ۶ ساعت تقلیل داده شد و اجازه داده شد تا سیستم برای مدت حدود یک ماه با زمان ماند ۶ ساعت در حالت پایدار هیدرولیکی کار کند. نمودار حذف نیترات با زمان ماند ۱۲ ساعت و ۶ ساعت در شکلهای ۵-۵ و ۶-۵ نشان داده شده است.



شکل ۴-۵ نمودار حذف نیترات در طول یک هفته ابتدای راه اندازی پایلوت با جریان ناپیوسته (Batch)

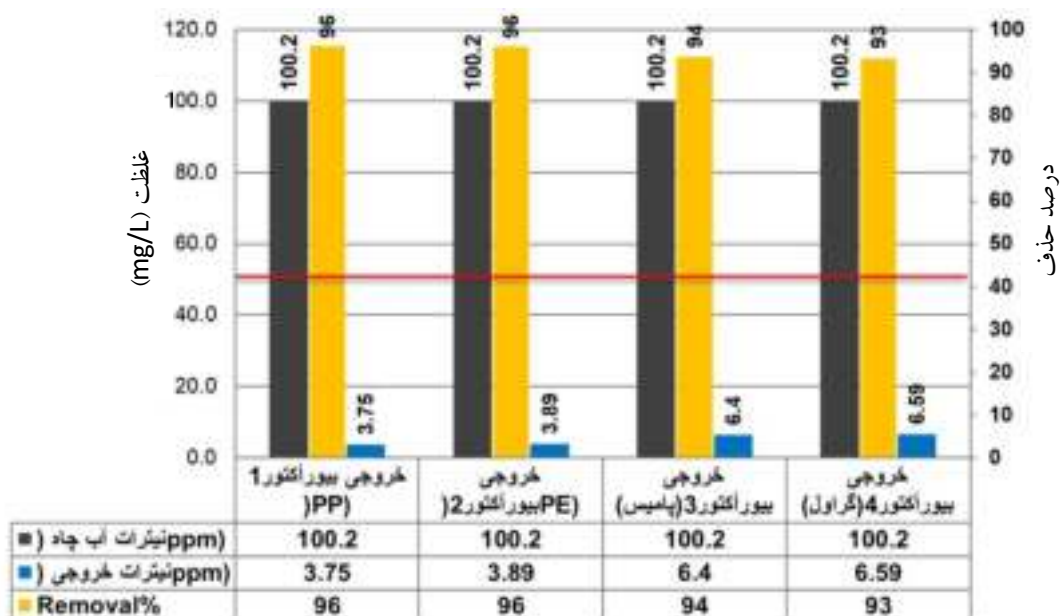


شکل ۵-۵ نمودار حذف نیترات با زمان ماند ۱۲ ساعت و منبع کربنی اسید استیک (مرحله راه اندازی)

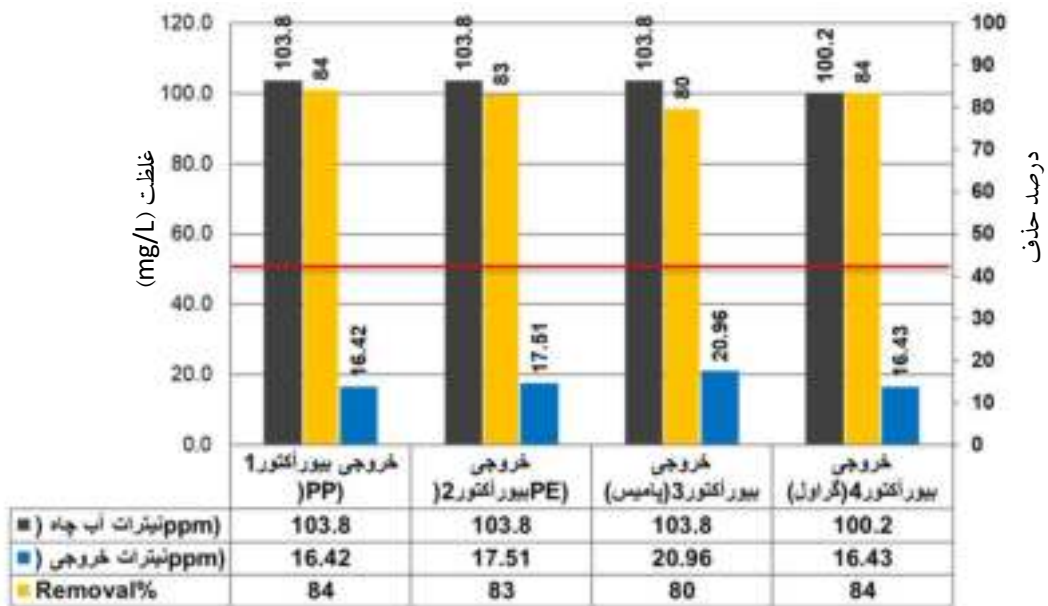


شکل ۵-۶ نمودار حذف نیترات با زمان ماند ۶ ساعت و منبع کربنی اسید استیک (مرحله راه اندازی)

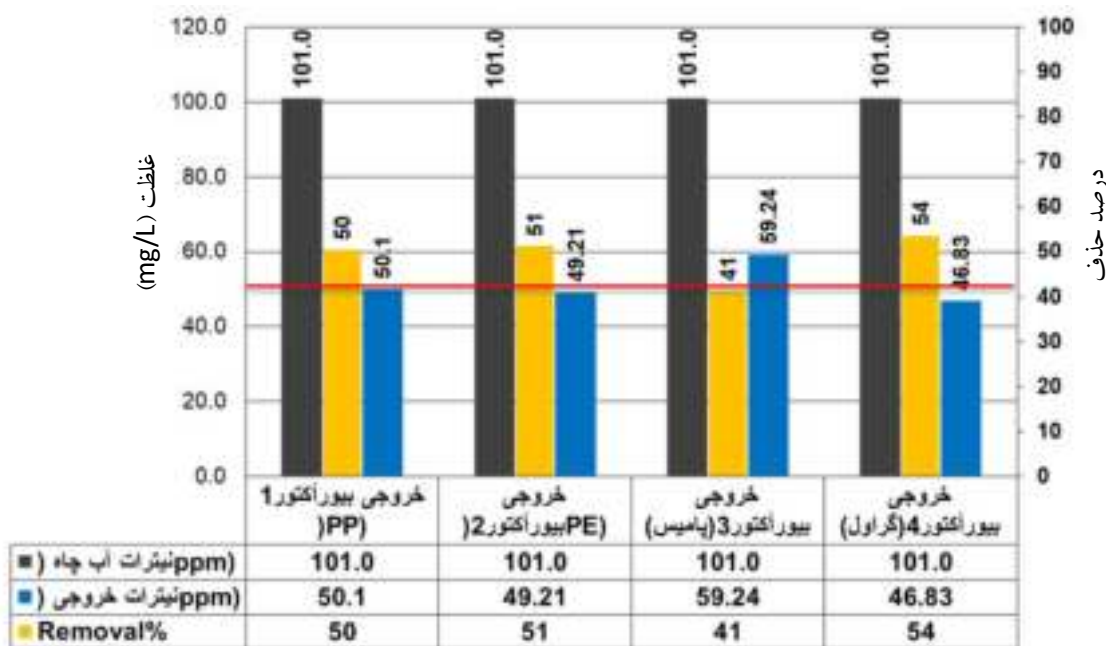
نتایج بهره برداری پایلوت در طول این مدت بخوبی نشان می دهد که با منبع کربنی اسید استیک حذف نیترات بخوبی در حال انجام می باشد و کربن تزریقی به آب به فرم اسید استیک به میزان کافی است. از شهریور ۱۳۹۶ تا ۱۵ اسفند ماه ۱۳۹۶ پایلوت با منبع کربنی اسید استیک و زمانهای ماند مختلف از ۱۲ ساعت تا ۲ ساعت مورد بهره برداری قرار گرفته است. در طول این مدت تقریباً هر روز نمونه برداری و سنجش نیترات از خروجی بیوراکتور ها انجام شده است. در شکلهای ۵-۷ تا ۵-۹ نمودار عملکرد ستونهای بیوراکتور در حذف نیترات ارائه شده است.



شکل ۵-۷ نمودار حذف نیترات در پایلوت با زمان ماند ۶ ساعت با منبع کربنی اسید استیک بعد از مرحله راه اندازی



شکل ۵-۸ نمودار حذف نیترات در پایلوت با زمان ماند ۴ ساعت با منبع کربنی اسید استیک بعد از مرحله راه اندازی



شکل ۵-۹ نمودار حذف نیترات در پایلوت با زمان ماند ۲ ساعت با منبع کربنی اسید استیک بعد از مرحله راه اندازی

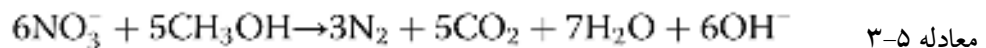
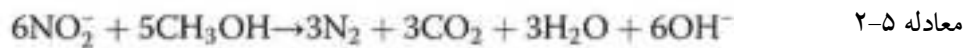
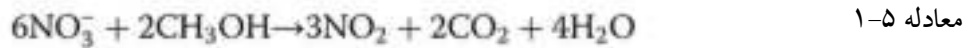
#### ۵-۴ منابع کربنی مختلف و بیان میزان کربن تزریقی به آب نسبت به نیترات

در منابع علمی برای حذف نیترات از آب و فاضلاب تجربه استفاده از منابع کربنی مختلفی وجود دارد. از جمله منابع کربنی با کاربرد بیشتر می توان به متانول، اتانول، گلوکز و اسید استیک اشاره نمود. در جدول ۵-۷ برخی تحقیقات انجام شده با این منابع کربنی ارائه شده است. معمولاً در منابع علمی جهت مقایسه کارآیی منبع کربنی از پارمترهای ذیل استفاده می شود:

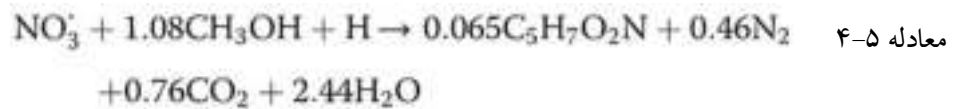
- ۱- نسبت کربن به نیتروژن (C/N): کربن موجود در ماده آلی محاسبه شده و به نیترات بر حسب نیتروژن تقسیم می شود.
- ۲- نسبت خود ماده آلی به نیترات بر حسب نیتروژن: مثل  $\text{mg methanol/mgNO}_3^- \text{-N}$  و  $\text{mg acetic acid/mgNO}_3^- \text{-N}$
- ۳- نسبت COD به نیترات بر حسب نیتروژن: ماده آلی افزوده شده به آب بر حسب COD بیان شده و به نیترات بر حسب نیتروژن تقسیم می شود ( $\text{mg COD/mg NO}_3^- \text{-N}$ ).

- متانول: یکی از منابع کربنی که از گذشته در حذف نیترات از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است، متانول می باشد. این ماده برای آب آشامیدنی به دلیل مخاطرات آن برای سلامتی به ندرت مورد استفاده قرار می گیرد و بیشتر برای نیترات زدایی از فاضلاب مورد استفاده قرار می گیرد. این منبع کربنی به دلیل قیمت پایین تر و نیز تولید بیومس یا لجن کمتر در مقایسه با دیگر منابع کربنی آلی در تصفیه فاضلاب بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. فرمول شیمیایی

متانول  $\text{CH}_3\text{OH}$  با وزن ملکولی  $32 \text{ g/mole}$  می باشد. میزان کربن آلی موجود در متانول  $12 \text{ g/mole}$  و واکنش استوکیومتری آن در حذف نیترات بر اساس واکنش انرژی باکتریهای دنیتریفایر به تنهایی و بدون در نظر گرفتن بیومس تولیدی بصورت معادله کلی ۳-۵ می باشد که از جمع دو معادله ۱-۵ و ۲-۵ حاصل می شود. همچنین واکنش حذف نیترات با در نظر گرفتن بیومس تولیدی بصورت معادله ۲-۵ می باشد.



همچنین واکنش حذف نیترات با در نظر گرفتن بیومس باکتریایی تولیدی بصورت معادله ۴-۵ می باشد.



تقریباً ۴۰ درصد متانول مصرفی و ۱۰ درصد نیترات صرف تولید سلول باکتریایی جدید با فرمول تقریبی  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  می شوند. معمولاً مقدار واقعی متانول مصرفی بیشتر از مقدار استوکیومتری تئوریک می باشد.

نسبت کربن به نیتروژن مورد نیاز بر اساس معادله ۴-۵ معادل  $0.71 \text{ gC/gNO}_3^- \text{-N}$  یا بطور خاصه  $0.71 \text{ gC/gN}$  محاسبه می شود. بر اساس معادله ۴-۵ نیز نسبت کربن به نیتروژن مورد نیاز معادل  $0.93 \text{ gC/gNO}_3^- \text{-N}$  محاسبه می شود. بر اساس این واکنشها در صورتیکه حذف نیترات را بر اساس  $\text{mg organic mater/mgNO}_3 \text{-N removed}$  یا میلیگرم خود ماده آلی مورد نیاز به ازای حذف هر میلیگرم نیتروژن نیتراتی بیان شود، بر اساس واکنش ۳-۵ معادل  $1.9 \text{ mg methanol/mgNO}_3 \text{-N}$  و بر اساس معادله ۴-۵ معادل  $2.47 \text{ mg methanol/mgNO}_3 \text{-N}$  متانول مورد نیاز می باشد. با توجه به اینکه هر میلیگرم متانول افزوده شده به آب معادل  $1.5 \text{ mgCOD}$  در آب ایجاد می نماید، می توان بر حسب  $\text{mgCOD/mgNO}_3^-$  یا  $\text{mgCOD/mgN}$  نیز حذف نیترات را بیان نمود. بر این اساس چنانچه واکنش ۳-۵ مد نظر قرار گیرد،  $2.9 \text{ mgCOD/mgNO}_3 \text{-N}$  و چنانچه واکنش ۴-۵ مد نظر قرار گیرد، معادل  $3.7 \text{ mgCOD/mgNO}_3 \text{-N}$  محاسبه می شود.

بطور مشابه برای اتانول، اسید استیک و اسید سیتریک نیز محاسبات استوکیومتری انجام شده و بطور خلاصه در جدول ۵-۸ ارائه شده است.



جدول ۵-۷ نسبت کربن به نیترات - نیتروژن (نیتروژن نیتراتی) برای منابع کربنی مختلف [۱۱۴]

Carbon source	Carbon to nitrate-nitrogen ratios	Type of system
Methanol	2.9 mgM <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	Rotating biological contactor
Methano	2 mgM <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	fluidized bio film electrode reactor (FBEP)
Methano	2.9 mgM <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	Fluidized bed reactor
Methano	2.6 mgM <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	Rotating biological contactor
Methano	2.1 mgM <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	Fluidized bed reactor
Methano	3.2 mgM <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	fluidized bed reactor
Ethanol	2.5 mgE <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	Rotating biological contactor
Ethanol	2 mgE <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	fluidized bed reactor
Ethanol	2.1 mgE <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	packed bed reactor
Ethanol	3 mgE <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	fluidized bed reactor
Ethanol	2.5-3.3 mgE <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	fluidized bed reactor
Acetic acid	1.9 mgA <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	rotating biological contactor
Acetic acid	3.5 mgA <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	fluidized bed reactor
Acetic acid	3.9 mgA <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	packed bed reactor
Acetic acid	4.1 mgA <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	fluidized bed filter
Acetic acid	4 mgA <sup>3</sup> /mg NO <sub>3</sub> -N	packed bed reactor

<sup>a</sup>Methanol; <sup>b</sup>Ethanol; <sup>c</sup>Acetic acid.

جدول ۵-۸ واکنشهای استوکیومتری متانول، اتانول، اسید استیک و اسید سیتریک برای حذف نیترات

نسبت سی آو دی به نیتروژن استوکیومتریک	میزان COD ایجاد شده در آب در فرآیند هسر عملکرد در لتراز اینس ماهه به آب	نسبت کربن به نیتروژن استوکیومتری	نسبت کربن به نیتروژن استوکیومتری	واکنش حذف نیترات	میزان کربن	وزن مولکولی	فرمول شیمیایی	منبع کربنی
COD/N or COD/NO <sub>3</sub> -N	mg organic matter/1g/NO <sub>3</sub> -N removed	C/N or C/N	mg organic matter/1g/NO <sub>3</sub> -N removed		g/mole	g/mole		
2.9	1.5	0.71	1.9 mg methanol/mgNO <sub>3</sub> -N	$4NO_3^- + 5CH_3OH \rightarrow 2N_2 + 3CO_2 + 7H_2O + 6OH^-$	12	32	CH <sub>3</sub> OH	متانول
3.7	1.5	0.93	2.47 mg methanol/mgNO <sub>3</sub> -N	$3NO_3^- + 1.08CH_3OH + H^+ \rightarrow 0.88C_2H_5O_2N + 0.88N_2 + 0.78CO_2 + 3.44H_2O$	12	32	CH <sub>3</sub> OH	متانول
2.9	2.1	0.71	1.4 mg ethanol/mgNO <sub>3</sub> -N	$3C_2H_5OH + 12NO_3^- \rightarrow 6N_2 + 9CO_2 + 9H_2O + 12OH^-$	24	46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	اتانول
0.4	2.1	0.09	0.17 mg ethanol/mgNO <sub>3</sub> -N	$9NO_3^- + 3C_2H_5OH \rightarrow 3C_2H_5O_2N + 7.5CO_2 + 8H_2O + 6N_2 + 9OH^-$	24	46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	اتانول
3.96	1.1	1.44	3.6 mg acetic acid/mgNO <sub>3</sub> -N	$0.89CH_3COOH + NO_3^- \rightarrow 0.08C_2H_5O_2N + HCO_2^- + 0.3CO_2 + 0.92H_2O + 0.46N_2$	24	60	CH <sub>3</sub> COOH	اسید استیک
6.2	1.1	2.24	5.6 mg acetic acid/mgNO <sub>3</sub> -N	$42NO_3^- + 55CH_3COOH + 16H^+ \rightarrow 10C_2H_5NO_2 + 40CO_2 + 34H_2O + 42OH^-$	24	60	CH <sub>3</sub> COOH	اسید استیک
3.0	0.8	1.43	3.81 mg citric acid/mgNO <sub>3</sub> -N	$5C_6H_8O_7 + 18NO_3^- \rightarrow 9N_2 + 36CO_2 + 18H_2O + 18OH^-$	72	192	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	اسید سیتریک



در مرحله اول راهبری پایلوت که از اسید استیک خالص استفاده شده است، مقدار اسید تزریقی با خلوص ۱۰۰ درصد معادل ۰.۱ سی سی اسید مایع به ازای هر لیتر آب در نظر گرفته شده است که به این ترتیب با توجه به اینکه چگالی اسید استیک برابر ۱.۰۵ g/ml می باشد، بنابراین هر ۰.۱ سی سی اسید معادل ۰.۱۰۵ g جرم دارد. از سوی دیگر نترات آب چاه نیز معادل ۱۰۰ میلیگرم بر لیتر بر حسب یون نترات و یا  $22.56 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/L}$  می باشد.

$$100 \frac{\text{mgNO}_3^-}{\text{L}} \Rightarrow 100 \times \frac{14}{62} = 22.56 \frac{\text{mg NO}_3^- - \text{N}}{\text{L}}$$

به این ترتیب میزان کربن تزریقی برابر است با:

$$\frac{0.105 \text{ g acetic acid}}{22.56 \text{ mg NO}_3^- - \text{N}} \times 1000 = 4.65 \frac{\text{mg acetic acid}}{\text{mgNO}_3^- - \text{N}}$$

همچنین نسبت کربن به نیتروژن (C/N) برابر است با:

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COOH} &= 60 \text{ g / mole} \\ \text{Carbon} &= 24 \text{ g / mole} \end{aligned} \Rightarrow \text{C / NO}_3^- - \text{N} = \left(4.65 \times \frac{24}{60}\right) = 1.9 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- - \text{N}}$$

نسبت COD به نیتروژن نتراتی نیز برابر است با:

$$\frac{4.65 \text{ mg acetic acid}}{\text{mgNO}_3^- - \text{N}} \times 1.1 = \frac{5.1 \text{ mgCOD}}{\text{mgNO}_3^- - \text{N}}$$

## ۵-۵ زمان متوسط ماند هیدرولیکی

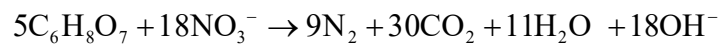
یکی از متغیرهای اصلی بیوفیلترها زمان متوسط ماند هیدرولیکی است. این پارامتر بیانگر میانگین زمانی است که سپری می شود تا یک قطره آب ورودی به بیورآکتور از آن خارج شود. در واقع این همان فرصت لازم جهت انجام واکنشهای بیولوژیکی نترات زدایی روی آب می باشد. حاصل تقسیم حجم خلل و فرج بیورآکتور به دبی ورودی برابر زمان متوسط ماند هیدرولیکی می باشد.

$$\text{Hydraulic Retention Time (HRT)} = \frac{\text{bed Volume(Lit)}}{\text{Flow(Lit / hr)}}$$

در هر بیورآکتور حجم خلل و فرج به دقت با استوانه مدرج سنجیده شده و دبی نیز در هر مرحله بهره برداری تنظیم می شود. هر چقدر راندمان مطلوب در HRT کوچکتری حاصل شود به منزله این است که حجم رآکتور و به تبع آن هزینه های احداث بیورآکتور کمتر و اقتصادی تر خواهد بود.

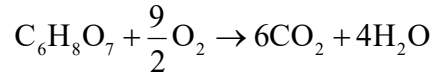
## 6-5 بهره برداری پایلوت با منبع کربنی اسید سیتریک

پس از راه اندازی پایلوت و اطمینان از شرایط پایدار بیولوژیکی و هیدرولیکی که با منبع کربنی اسید استیک خالص بدست آمد و حذف باراندامان بالای نترات در این شرایط برای مدت نسبتاً طولانی حاصل گردید، به دلیل مزایای اسید سیتریک (نظیر هزینه پایین و سهولت دسترسی) مقرر گردید تا این منبع کربنی نیز با زمانهای ماند مختلف هیدرولیکی مورد ارزیابی قرار گیرد. برای شروع کار ابتدا واکنش تثوریک استوکیومتری حذف نترات با این منبع کربنی نوشته شده و موازنه گردید و میزان اسید تزریقی بر اساس نسبت استوکیومتری انتخاب گردید. پیش بینی می شود حذف نترات با منبع کربنی اسید سیتریک بر اساس معادله 5-5 صورت گیرد.



بر اساس این واکنش میزان اسید سیتریک خالص مورد نیاز برای احیای هر میلیگرم  $NO_3^- - N$  برابر با 3.8mg Citric acid محاسبه می شود.

مقدار  $BOD_L$  یا  $COD$  مورد نیاز برای حذف هر میلیگرم  $NO_3^- - N$  به صورت ذیل معادل 2.85 mg  $BOD_L$  (or  $COD$ ) محاسبه می شود.



همچنین نسبت کربن به نیتروژن برای این اسید معادل 1.43mgC/mg  $NO_3^- - N$  محاسبه می شود.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_8O_7 = 192g / mole \\ Carbon = 72g / mole \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\frac{3.8 \text{ mg Citric acid}}{\text{mg } NO_3^- - N} \times 22.56 \frac{\text{mg } NO_3^- - N}{\text{Lit}} = 85.73 \frac{\text{mg Citric acid}}{\text{Lit}}$$

$$\frac{(85.73 \times \frac{72}{192}) \text{mgC}}{22.56 \text{mg } NO_3^- - N} = 1.43 \frac{\text{mgC}}{\text{mg } NO_3^- - N}$$

میزان قلیائیت افزوده شده به آب به ازای حذف هر میلیگرم  $NO_3^- - N$  بر حسب کربنات کلسیم برابر با 1mg Alkalinity as  $CaCO_3$  محاسبه می شود.

بر اساس استوکیومتری میزان اسید سیتریک خالص لازم جهت حذف کامل 100mg/L  $NO_3^- - N$  = 22.56 mg/L  $NO_3^- - N$  نترات آب چاه بصورت ذیل معادل 85.73 میلیگرم اسید سیتریک در هر لیتر محاسبه می شود. که چنانچه از رسانیدن

نیترات به صفر صرف نظر شده و تنها به رسانیدن نیترات به حد استاندارد آب آشامیدنی یعنی  $11.3 \text{ mg/L NO}_3^-$  نیترات  $N=50\text{mg/LNO}_3^-$  بسنده شود، میزان اسید لازم برای حذف نیترات معادل 42.8 میلیگرم بر لیتر محاسبه می شود.

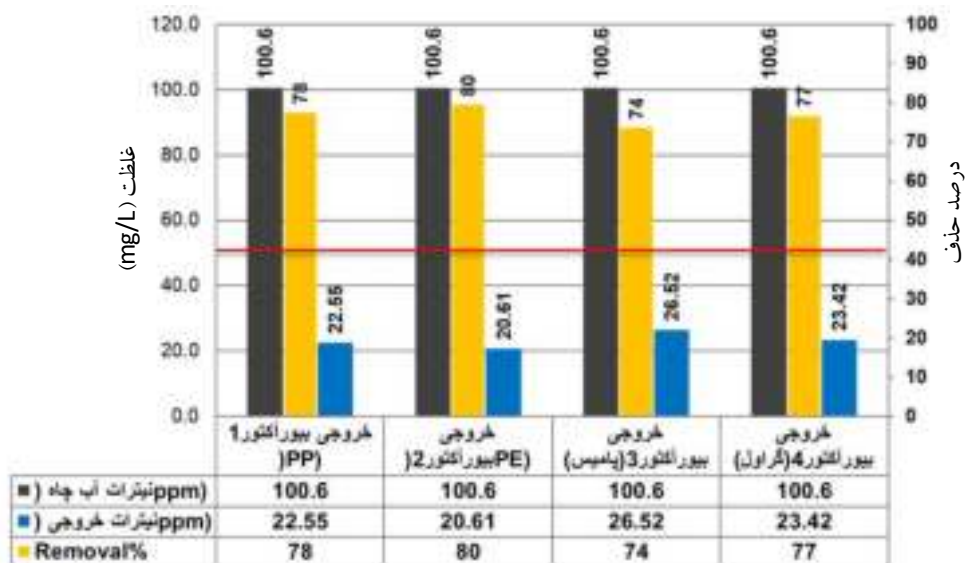
$$\frac{3.8 \text{ mg Citric acid}}{\text{mg NO}_3^- - \text{N}} \times 22.56 \frac{\text{mg NO}_3^- - \text{N}}{\text{Lit}} = 85.73 \frac{\text{mg Citric acid}}{\text{Lit}}$$

$$\frac{3.8 \text{ mg Citric acid}}{\text{mg NO}_3^- - \text{N}} \times (22.56 - 11.3) \frac{\text{mg NO}_3^- - \text{N}}{\text{Lit}} = 42.8 \frac{\text{mg Citric acid}}{\text{Lit}}$$

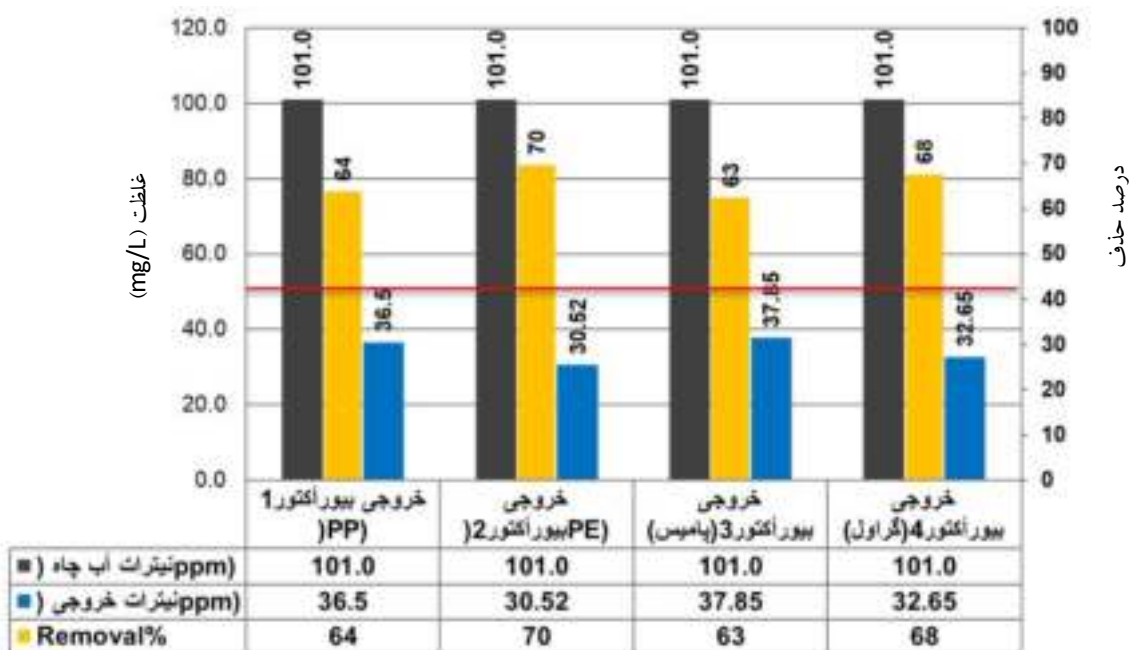
بر اساس محاسبات استوکیومتری میزان اسید سیتریک تزریقی در یک مرحله معادل 85.73 میلیگرم در لیتر اسید تنظیم شده و در مراحل دیگر مقادیر بیشتر و کمتر اسید تزریقی نسبت به مقادیر استوکیومتری نیز با زمان ماندهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته اند.

### ۵-۶-۱ عملکرد پایلوت با غلظت اسید سیتریک معادل مقدار استوکیومتری و زمان ماندهای مختلف

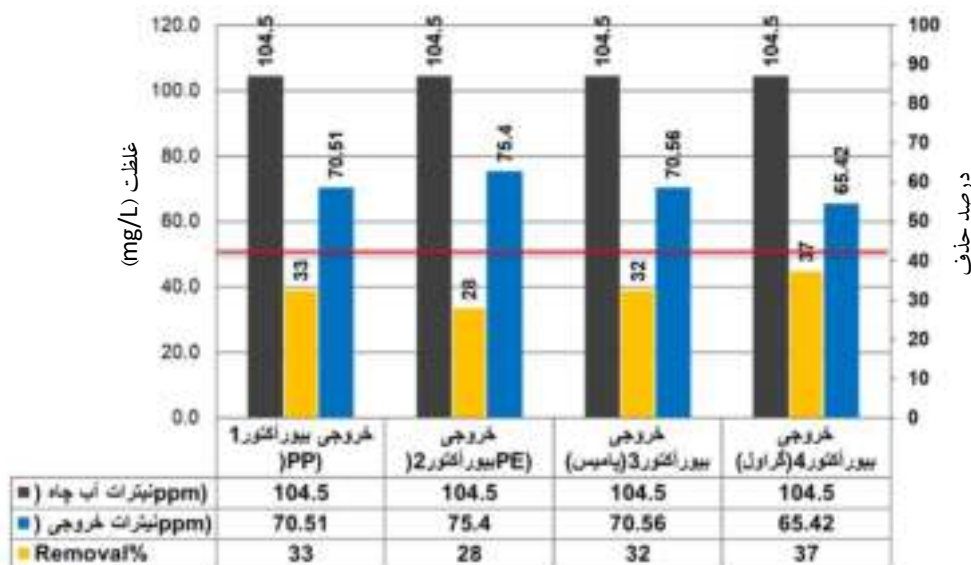
برای شروع کار بهره برداری پایلوت با اسید سیتریک، از غلظت تزریقی معادل مقدار استوکیومتری یعنی  $85.73 \text{ mg/L}$  اسید استفاده گردید و سیستم با این میزان اسید در زمان ماندهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است. تزریق این میزان اسید معادل تنظیم نسبت C/N برابر  $1.43 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- - \text{N}}$  می باشد. نتایج عملکرد ستونهای بیوراکتور با این میزان کربن در سه زمان ماند هیدرولیکی ۷ ساعت، ۵ ساعت و ۳ ساعت که برای هر زمان ماند حدود ۳۰ روز پایلوت مورد بهره برداری قرار گرفته است در شکلهای ۵-۱۰، ۵-۱۱ و ۵-۱۲ ارائه شده است. با این غلظت حداقل زمان ماندی که همچنان نیترات کمتر از حد استاندارد می باشد، حدود ۴ ساعت بدست آمد که با کمتر نمودن زمان ماند از ۴ ساعت نیترات از حد استاندارد آب آشامیدنی فراتر می رود. همانگونه که در بهره برداری پایلوت با زمان ماند هیدرولیکی ۳ ساعت در شکل ۵-۱۲ مشخص شده است، با تنظیم زمان ماند به میزان ۳ ساعت سیستم توانایی حذف نیترات تا حد استاندارد آب آشامیدنی را از دست می دهد. به این ترتیب می توان نتیجه گرفت که هر چند با غلظت اسید تزریقی معادل استوکیومتری همه ستونهای بیوراکتور توانایی حذف نیترات را تا حد کمتر از استاندارد آب آشامیدنی دارند ولی حد زمان متوسط ماند هیدرولیکی در این وضعیت حدود ۴ ساعت می باشد.



شکل ۵-۱۰ عملکرد ستونهای بیوراکتور در حذف نیترات آب چاه با غلظت اسید معادل استوکیومتری و زمان ماند ۷ ساعت



شکل ۵-۱۱ عملکرد ستونهای بیوراکتور در حذف نیترات آب چاه با غلظت اسید معادل استوکیومتری و زمان ماند ۵ ساعت



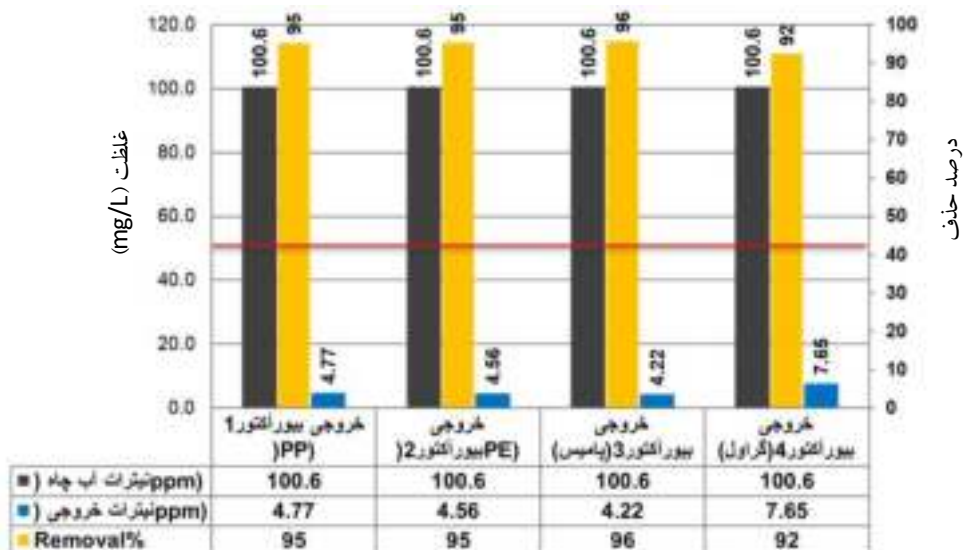
شکل ۵-۱۱ عملکرد ستونهای بیوراکتور در حذف نیترات آب چاه با غلظت اسید معادل استوکیومتری و زمان ماند ۳ ساعت

### ۵-۶-۲ عملکرد پایلوت با نسبت کربن به نیتروژن بیشتر از استوکیومتری و زمان ماندهای مختلف

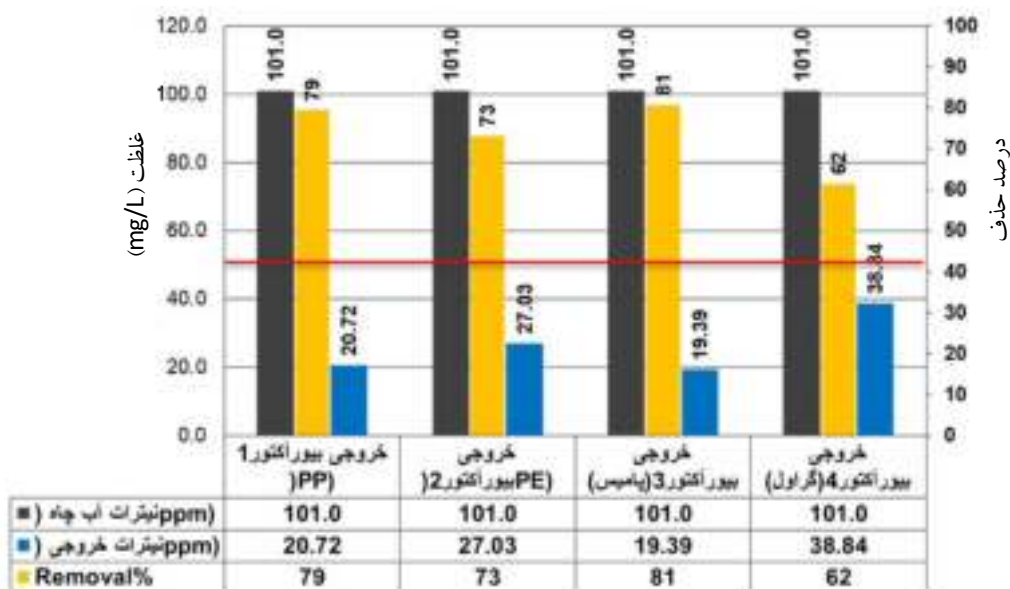
با هدف ارزیابی تأثیر غلظت کربن تزریقی به آب روی حذف نیترات، در این مرحله نسبت کربن به نیتروژن نیتراتی بجای نسبت استوکیومتری یعنی عدد  $1.43 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- \text{-N}}$ ، معادل  $3.3 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- \text{-N}}$  تنظیم گردید. جهت رسیدن به این عدد ۲۰۰ گرم اسید سیتریک در ۱۰۰۰ لیتر آب چاه موجود در مخزن حل شده و پایلوت با این غلظت اسید و زمان ماندهای مختلف برای مدت حدود ۳۰ روز مورد ارزیابی قرار گرفته است.

$$\frac{(200 \times \frac{72}{192}) \text{mgC}}{22.56 \text{mgNO}_3^- \text{-N}} = 3.3 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- \text{-N}}$$

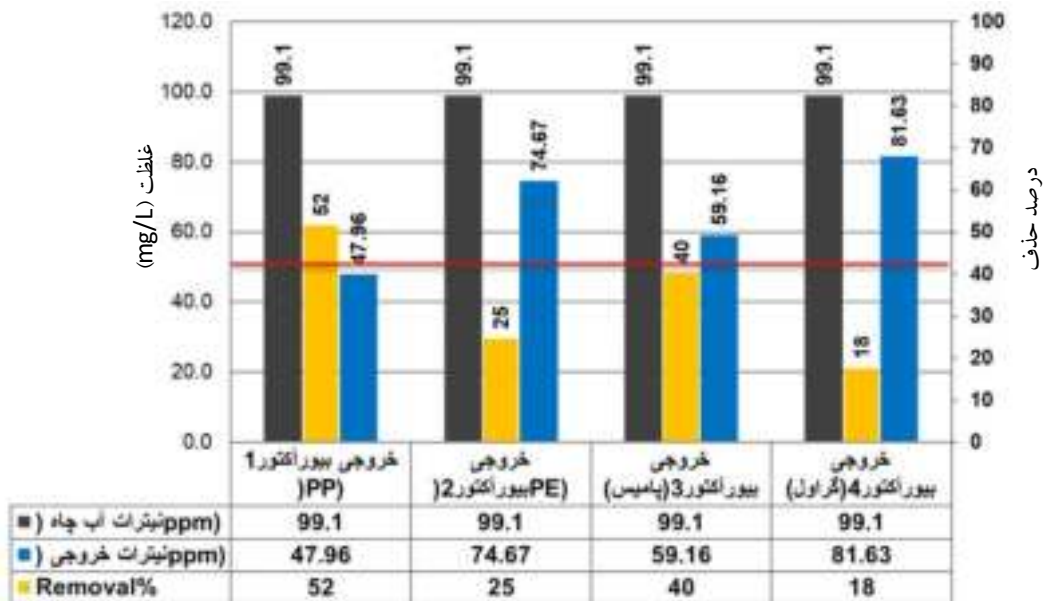
با هدف مقایسه بهتر عملکرد پایلوت با شرایط مرحله قبل همچنان دبی ستونهای بیوراکتور بر اساس زمان ماندهای ۷ ساعت، ۵ ساعت و ۳ ساعت تنظیم شده است. عملکرد ستونهای بیوراکتور برای این زمان ماندها در اشکال ۵-۱۲، ۵-۱۳ و ۵-۱۴ ارائه شده است. بر این اساس هر چند با تزریق بیشتر کربن میزان حذف نیترات نیز افزایش می یابد، ولی همچنان در زمان ماندهای کمتر از حدود ۴ ساعت توانایی سیستم در حذف نیترات کاهش یافته و نیترات خروجی از حد استاندارد آب آشامیدنی فراتر می رود.



شکل ۵-۱۲ عملکرد ستونهای بیوراکتور در حذف نیترات آب چاه با نسبت کربن به نیتروژن معادل 3.3 و زمان ماند ۷ ساعت



شکل ۵-۱۳ عملکرد ستونهای بیوراکتور در حذف نیترات آب چاه با نسبت کربن به نیتروژن معادل 3.3 و زمان ماند ۵ ساعت

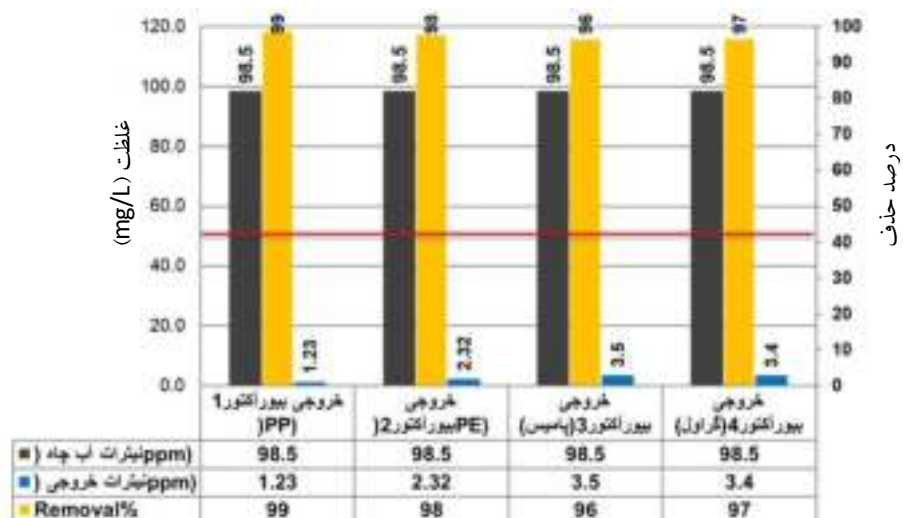


شکل ۵-۱۴ عملکرد ستونهای بیوراکتور در حذف نیترات آب چاه با نسبت کربن به نیتروژن معادل 3.3 و زمان ماند ۳ ساعت

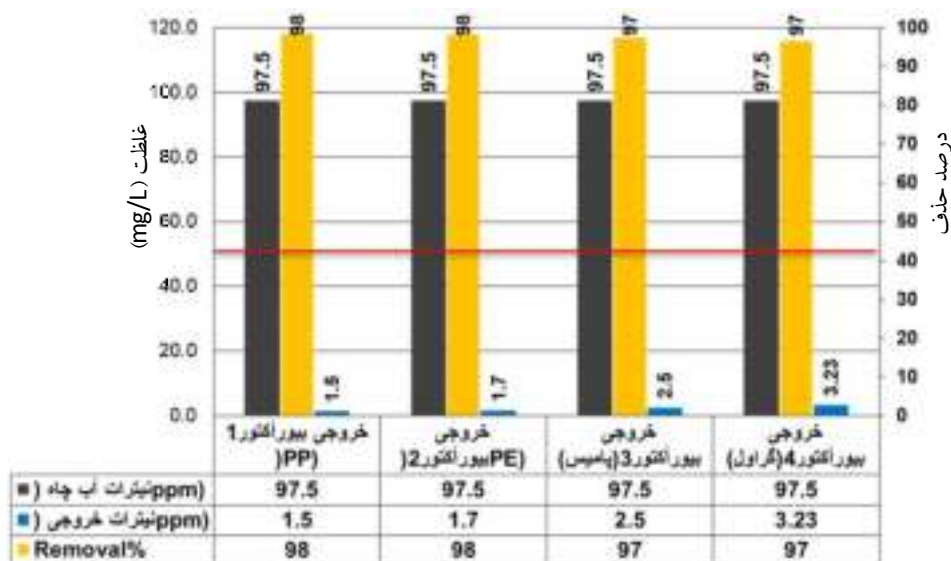
پس از ارزیابی عملکرد پایلوت با نسبت کربن به نیتروژن  $3.3 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- \text{-N}}$  در مرحله بعد میزان اسید تزریقی از ۲۰۰ گرم افزایش داده شد و بطور مشابه عملکرد ستونهای بیوراکتور در حذف نیترات با زمان ماندهای هیدرولیکی ۷ ساعت، ۵ ساعت و ۳ ساعت مجدد مورد ارزیابی قرار گرفت. بر این اساس نسبت کربن به نیتروژن معادل  $4.98 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- \text{-N}}$  محاسبه می شود.

$$\frac{(300 \times \frac{72}{192}) \text{mgC}}{22.56 \text{mgNO}_3^- \text{-N}} = 4.98 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- \text{-N}}$$

بر این اساس با این نسبت کربن به نیتروژن در زمان ماندهای ۷ ساعت، ۵ ساعت و ۳ ساعت تقریباً غلظت نیترات خروجی به صفر می رسد. در نتیجه این غلظت بسیار فراتر از حد کربن مورد نیاز جهت حذف نیترات بوده و به دلایل اقتصادی و نیز باقی مانده کربن مازاد در آب از تزریق غلظتهای بیشتر از استوکیومتری باید اجتناب گردد. نتیجه عملکرد پایلوت در این مرحله با منبع کربن اسید سیتریک نشان می دهد که این منبع کربن ارزان قیمت، در دسترس و بی ضرر بخوبی می تواند در حذف نیترات مورد استفاده قرار گیرد. زمان ماند حدود ۴ ساعت و غلظت کربن تزریقی معادل استوکیومتری جهت حذف نیترات کفایت نموده و بخوبی می تواند حذف اقتصادی نیترات را به دنبال داشته باشد.

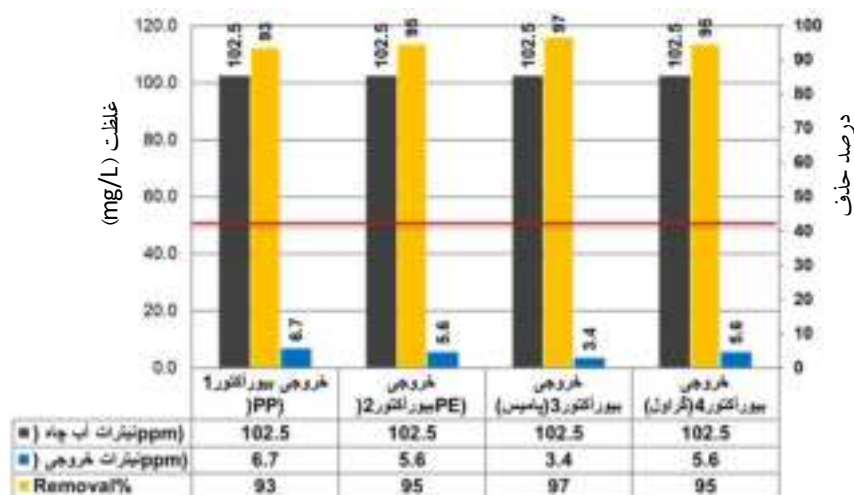


شکل ۵-۱۵ عملکرد پایلوت در حذف نیترات آب چاه با نسبت کربن به نیتروژن معادل 4.98 و زمان ماند ۷ ساعت



شکل ۵-۱۶ عملکرد پایلوت در حذف نیترات آب چاه با نسبت کربن به نیتروژن معادل 4.98 و زمان ماند ۵ ساعت

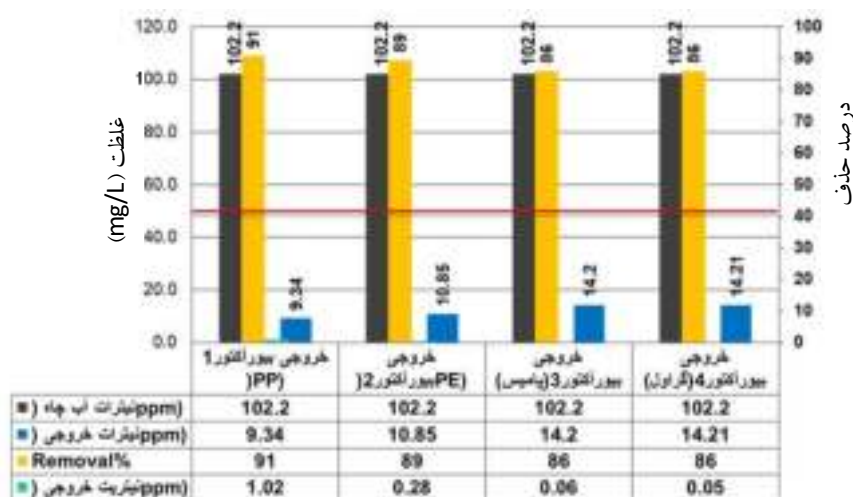




شکل ۵-۱۶ عملکرد پایلوت در حذف نترات آب چاه با نسبت کربن به نیتروژن معادل 4.98 و زمان ماند ۳ ساعت

### ۵-۱۷ ارزیابی تجمع نیتريت در آب نترات زدایی شده خروجی

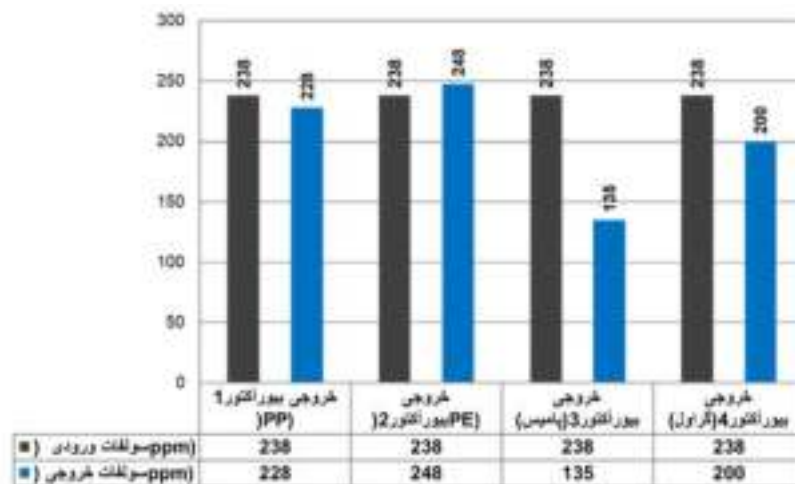
با هدف ارزیابی نیتريت در آب تصفیه شده برای مدت یک هفته همزمان با سنجش نترات، سنجش نیتريت نیز انجام شده است، که نتایج نشان می دهد نیتريت در خروجی بسیار ناچیز بوده و در اغلب موارد کمتر از یک میلیگرم در لیتر می باشد. لذا می توان نتیجه گرفت که حذف نترات در سیستم بدون تجمع نیتريت صورت می گیرد. در شکل ۵-۱۷ نتایج سنجش نیتريت در خروجی ستونها ارائه شده است.



شکل ۵-۱۷ ارزیابی تجمع نیتريت در ستونهای بیوراکتور با زمان ماند ۷ ساعت و نسبت کربن به نیتروژن 3.3

## ۵-۸ ارزیابی سولفات در آب نیتراژ زدایی شده خروجی

با هدف بررسی تغییرات سولفات در آب برای مدت یک هفته غلظت سولفات آب در ورودی و خروجی ستونهای بیوراکتور مورد سنجش قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که بجز در ستونی که در آن از سنگ پامیس استفاده شده است، تغییرات معنی داری در غلظت سولفات آب ایجاد نمی شود. در ستونی که سنگ پامیس وجود دارد به میزان معنی داری حذف سولفات انجام می شود ضمن اینکه آب خروجی از این ستون دارای بو و طعم قابل ملاحظه ای از گاز سولفید هیدروژن می باشد. لذا تبدیل سولفات به سولفید می تواند دلیل کاهش یون سولفات در این ستون از بیوراکتور های پایلوت باشد که نیاز به ارزیابی بیشتر از نظر جنس سنگ پامیس بکار رفته در پایلوت که از معادن شهر فاروج در استان خراسان شمالی استخراج شده است می باشد. در شکل ۵-۱۸ تغییرات غلظت سولفات در ستونهای پایلوت در آب ورودی و خروجی ارائه شده است.



شکل ۵-۱۸ تغییرات غلظت سولفات در آب ورودی و خروجی ستونهای در حال بهره برداری با زمان ماند ۷ ساعت

## ۵-۹ ارزیابی نوع مدیای بکار رفته در بیوراکتورها

بر اساس عملکرد ستونهای بیوراکتور در حذف نیتراژ که در آنها از بسترهای مختلف شامل شن نخودی رودخانه ای، سنگ متخلخل پامیس، پلاستیک با جنس پلی اتیلن و پلاستیک با جنس پلی پروپیلن استفاده شده است، از نظر حذف نیتراژ در زمان ماندهای مشابه تفاوت بارز و معنی داری مشاهده نگردید. سنگ پامیس بکار رفته در یکی از ستونها به دلیل ماهیت ژئوشیمیایی منجر به حذف سولفات از آب و همچنین ایجاد طعم و بو در آب می گردد که دلیل حذف سولفات نیازمند بررسی های بیشتر به لحاظ ارزیابی ماهیت ژئوشیمیایی این سنگ می باشد. از دیدگاه عمر ستونها و گرفتگی بیوفیلترها نیز پس از گذشت حدود ۲ سال از بهره برداری پایلوت هنوز گرفتگی بارزی مشاهده نشده

است. لذا می توان نتیجه گیری نمود که در صورت نصب یک سیستم شستشوی معکوس با آب یا با هوا در کف بیوفیلتر در مقیاس واقعی در سازه بتنی و نیز ایجاد یک ساختار ناودانی شکل در کف جهت ذخیره بیومس مازاد که روی مدیا بطور طبیعی کنده می شود و در کف جمع آوری می شوند و نیز ایجاد یک سیستم تخلیه هیدرولیکی با شیر می توان بیومس مازاد را از بیوفیلترها تخلیه نمود و مشکل گرفتگی در حالتهای نرمال تقریباً وجود ندارد.

### ۵-۱۰ هزینه اسید سیتریک مصرفی جهت نیتراژ زدایی آب

ارزیابی عملکرد پایلوت تا کنون نشان می دهد که بدون نیاز به هیچ ماده شیمیایی دیگری و تنها با تزریق منبع کربنی اسید سیتریک حذف نیتراژ با راندمان مطلوبی انجام می شود. هر چند که با افزایش غلظت تزریق اسید و همچنین زمان ماند هیدرولیکی راندمان حذف نیتراژ افزایش می یابد، ولی اسید سیتریک می تواند در غلظت استوکیومتری و با زمان ماند متوسط ۵ ساعت بیش از ۸۰ درصد نیتراژ را حذف نماید. ضمن اینکه در غلظتهای پایین اسید تزریقی می توان با افزایش زمان ماند کاهش راندمان ناشی از محدودیت منبع کربن را جبران نمود.

بنابراین هزینه اسید مصرفی برای نیتراژ زدایی از یک متر مکعب آب با غلظت تزریق معادل استوکیومتری برابر است با:

$$100 \frac{\text{mgNO}_3^-}{\text{Lit}} = 22.5 \frac{\text{mgNO}_3^- - \text{N}}{\text{Lit}} = 22.5 \frac{\text{gNO}_3^- - \text{N}}{\text{m}^3} = \text{میزان نیتراژ موجود در یک متر مکعب آب}$$

$$\frac{\text{g Citric acid}}{\text{m}^3 \text{ Water}} = 3.8 \times 22.5 = 85.5$$

بنابراین جهت حذف کامل نیتراژ از یک متر مکعب آب چاه نیاز به حدود ۸۵ گرم اسید سیتریک خوراکی می باشد. از سوی دیگر چنانچه حذف کامل نیتراژ ضرورتی نداشته باشد و تنها به رساندن نیتراژ به حد استاندارد آب آشامیدنی بسنده شود، میزان اسید سیتریک مصرفی برای نیتراژ زدایی از هر متر مکعب آب چاه بصورت ذیل محاسبه می شود. قیمت کنونی اسید سیتریک معادل ۷۵۰۰۰ ریال به ازای هر کیلوگرم می باشد که بر این اساس هزینه اسید مصرفی برای نیتراژ زدایی از آب چاه تا حد استاندارد آب آشامیدنی حدود ۳۲۱۸ ریال برآورد می شود. که هزینه های سازه ای و مدیای مورد استفاده را نیز باید به این عدد اضافه نمود.

$$50 \frac{\text{mgNO}_3^-}{\text{Lit}} = 11.3 \frac{\text{mgNO}_3^- - \text{N}}{\text{Lit}} = 11.3 \frac{\text{gNO}_3^- - \text{N}}{\text{m}^3}$$

$$\frac{\text{g Citric acid}}{\text{m}^3 \text{ Water}} = 3.8 \times 11.3 = 42.9 \text{ g Citric acid}$$

$$\frac{42.9 \text{ g Citric acid}}{1 \text{ m}^3 \text{ Water}} \times \frac{75000 \text{ Rials}}{1000 \text{g Citric acid}} = 3218 \text{ Rials}$$

## ۵-۱۱ ارزیابی کربن آلی باقیمانده در آب و تأثیر ازن زنی در حذف آن

معمولاً در سیستمهای هتروتروف با تزریق کربن آلی مصنوعی کنترل سیستم به نحوی که کربن آزاد مصرف نشده مساوی صفر باشد غیر ممکن است. لذا بطور اجتناب ناپذیر مقداری از کربن هر چند ناچیز در آب باقی می ماند. در این طرح چون از اسید سیتریک خوراکی که در صنایع غذایی کاربرد دارد استفاده شده است، نگرانی از بابت ماهیت کربن ناچیز باقیمانده در آب وجود ندارد. ولی به هر حال جهت پایداری آب در سیستم توزیع آب حذف کربن ضرورت دارد. ضمن اینکه بصورت اجتناب ناپذیر ضد عفونی کردن آب با یک ماده ضد عفونی کننده متعارف ضروری است. لذا با دو هدف فوق استفاده از ازن بصورت دو منظوره هم برای گندزدایی آب و هم حذف کربن ناچیز باقیمانده بهترین گزینه محسوب می شود. در واقع می توان گفت که آب نیترات زدایی شده با فرایند هتروتروفیک را بهتر است بجای کلر و مشتقات آن با ازن گندزدایی نمود. واضح است که ازن به دلیل ماهیت اکسید کننده قوی براحتی میتواند هم میکروبها را از بین ببرد و هم هر گونه ماده آلی موجود در آب را به صفر تنزل دهد.

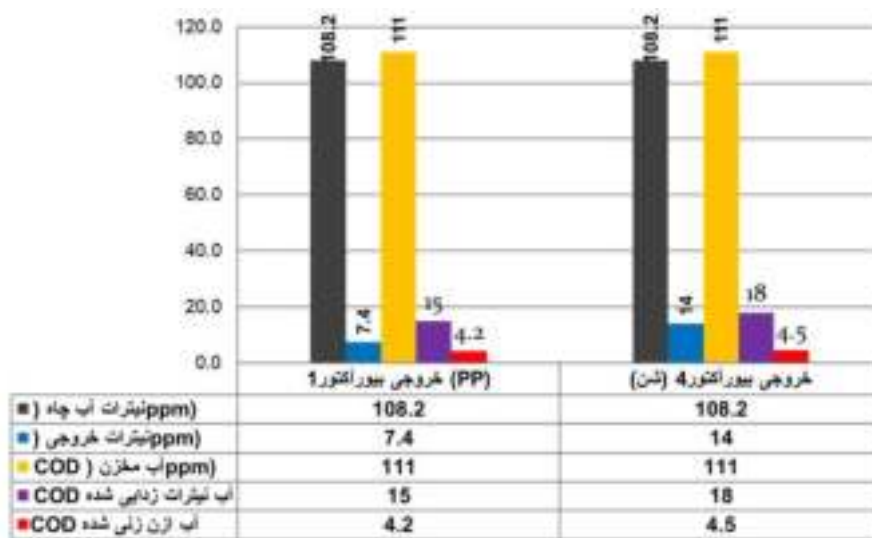
لذا در این طرح از یک دستگاه ازن ژنراتور به ظرفیت تولید اسمی ۱۰ گرم در ساعت استفاده شده و آب نیترات زدایی شده خروجی به مدت ۲۰ دقیقه تا نیم ساعت ازن زنی گردید. جهت سنجش میزان کربن آلی باقیمانده در آب از پارامتر COD استفاده گردید و آب نیترات زدایی شده پس از حدود ۲۰ دقیقه ازن زنی پارامتر COD آن مورد اندازه گیری قرار گرفته است.

نتایج نشان داد که ازن بخوبی می تواند علاوه بر گندزدایی آب نیترات زدایی شده خروجی، مقادیر اجتناب ناپذیر کربن آلی باقیمانده در آب را نیز تا مقادیر غیر قابل سنجش حذف نماید. سنجش COD روی نمونه های آب نیترات زدایی شده خروجی از بیوراکتورها انجام شده و مقادیر میانگین بدست آمده در شکل ۵-۱۹ ارائه شده است. همچنین نتایج سنجشهای صورت گرفته در جدول ۵-۹ ارائه شده اند.

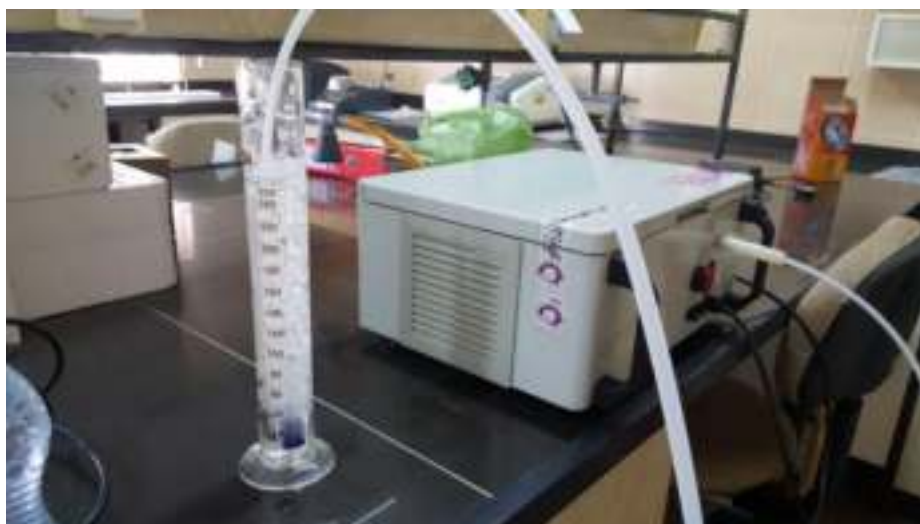
شایان ذکر است نتایج ازن زنی روی نمونه های آب خروجی از دو بیوراکتور حاوی سنگدانه های شن و مدیای پلاستیکی پلی پروپیلن با زمان ماند هیدرولیکی ۴ ساعت بدست آمده است. در شکل ۵-۲۰ تصویری از نمونه های برداشتی در حال ازن زنی با دستگاه ازن ژنراتور ارائه شده است.

جدول ۵-۹ نتایج سنجش COD آب قبل و پس از ازن زنی با هدف ارزیابی کربن آلی باقیمانده در آب

رأکتور	نیترات ورودی بیورأکتور (ppm)	نیترات خروجی بیورأکتور (ppm)	راندمان حذف نیترات (%)	COD آب مخزن حاوی اسید سیتریک (ppm)	COD آب نیترات زدایی شده (ppm)	COD آب نیترات زدایی شده بعد از ۳۰ دقیقه ازن زنی (ppm)
PP	108.2	7.4	93	111	15	4.2
شن	108.2	14	87	111	18	4.5



شکل ۵-۱۹ نمودار تغییرات COD آب خام ورودی و آب نیترات زدایی شده خروجی از بیوراکتورها



شکل ۵-۲۰ تصویر نمونه های آب در حال تزریق ازن در آزمایشگاه

1. Qasim, S.R., E.M. Motley, and G. Zhu, *Water works engineering, planning, design and operation*. 2000: Prentic-Hall.
2. Aral, M.M. and S.W. Taylor, *groundwater quantity and quality management*. 2011: American Society of Civil Engineers.
3. Richard O. Mines, J., *Environmental engineering, principles and practice*. 2014: Wiley Blackwell
4. Tchobanoglous, G., H.D. Stensel, and R. Tsuchihashi, *wastewater engineering, treatment and resource recovery, Fifth Edition, Metcalf & Eddy I AECOM*. 2014: McGraw-Hill.
5. Hatfield, J.L. and R.F. Follett, *Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management*. Second ed. 2008: Elsevier Inc.
6. U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). (1994). *Drinking Water Treatment for Small Communities, Office of Research and Development, Washington, D.C. (EPA/640/K-94/003)*.
7. Williams, A.E., et al., *Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California*. *Environmental Science & Technology*, 1998. **32**(1): p. 32-39.
8. Edmunds, W.M. and C.B. Gaye, *Naturally high nitrate concentrations in groundwaters from the Sahel*. *Journal of Environmental Quality*. *Environmental Quality*, 1997. **26**: p. 1231-1239.
9. U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). (1993). *Nitrogen Control. Office of Research and Development, Office of Water, Washington, D.C. (EPA/625/R-93/010): U.S. Government Printing Office*.
10. Banks, C., R. Howd, and C. Steinmaus, *Public Health Goals for Nitrate and Nitrite in Drinking Water*. 2018, California Environmental Protection Agency.
11. *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document — Nitrate and Nitrite. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. (Catalogue No H144-13/2-2013EPDF)*. 2013, Health Canada.
12. Lichtenberg, E. and L.K. Shapiro, *Agriculture and nitrate concentrations in Maryland community water system wells*. *Environmental Quality*, 1997. **26**: p. 145-153.
13. USEPA, U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). *Nitrate-Nitrite Health Advisory Office of Drinking Water. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office*. 1987.
14. Kross, B.C., A.D. Ayebo, and L.J. Fuortes, *Methemoglobinemia: nitrate toxicity in rural america*. *American Family Physician*, 1992. **46**: p. 183-188.
15. Spalding, R.F. and M.E. Exner, *Occurrence of nitrate in groundwater-a review*. *Environmental Quality*, 1993. **22**: p. 392-402.
16. MMWR, *Morbidity and Mortality Weekly Report (MMWR)*, Spontaneous abortions possibly related to ingestion of nitrate-contaminated well water-La Grange County, Indiana, 1991-1994. 45. 1996. **NO.26**: p. 569-572.
17. Gatseva, P.D. and M.D. Argirova, *High-nitrate levels in drinking water may be a risk factor for thyroid dysfunction in children and pregnant women living in rural Bulgarian areas*. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 2007. doi:10.1016/j.ijheh.2007.10.002.
18. Nitrate Elimination Co., Inc. (NECI) (1998). "Nitrate: Health risks to consumers." July 16. <<http://www.nitrate.com/nitratel.htm>>.
19. Malberg, J., E. Savage, and Osteryoung J., *Nitrates in drinking water and the early onset of hypertension. environmental pollution*, 1978. **15**: p. 155-160.
20. Van Maanen, J., et al., *Consumption of drinking water high in nitrate levels causes hypertrophy of the thyroid*. *Toxicology Letter*, 1994. **72**: p. 365-374.
21. Yang, C.Y., D.C. Wu, and C.C. Chang, *Nitrate in drinking water and risk of death from colon cancer in Taiwan*. *Environment International*, 2007. doi:10.1016/j.envint.2007.01.009.
22. Tricker AR. and Preussmann R., *Carcinogenic N-nitrosamines in the diet: occurrence, formation, mechanisms and carcinogenic potential*. *Mutat Res.*, 1991. **259**: p. 277-89.
23. Mirvish, S.S., et al., *Nnitrosoprolin excretion by rural Nebraskans drinking water of varied nitrate content*. *Cancer Epidemiol Biomarkers*, 1992. **1**: p. 455-461.
24. Moller, H., et al., *Endogenous nitrosation in relation to nitrate exposure from drinking water and diet in a Danish rural population*. *Cancer Res*, 1989. **49**: p. 3117-21.
25. Rowland, I., et al., *Endogenous N-nitrosation in man assessed by measurement of apparent total N-nitroso compounds in feces*. *Carcinogenesis*, 1991. **12**: p. 1395-401.
26. Kamiyama, S., et al., *Urinary excretion of N-nitrosoamino acids and nitrate by inhabitants of high- and low-risk areas for stomach cancer in northern Japan*. *IARC Sci Publ*, 1987. **84**: p. 479-502.
27. Lu, S., et al., *Urinary excretion of N-nitrosoamino acids and nitrate by inhabitants of high- and low-risk areas for esophageal cancer in northern China: endogenous formation of nitrosoprolin and its inhibition by vitamin C*. *Cancer Res*, 1986. **46**: p. 1485-91.

28. De Roos AJ, et al., *Nitrate in public water supplies and the risk of colon and rectum cancers*. Epidemiology, 2003. **14**: p. 640-9.
29. Edzwald, J.k., *Water quality and treatment, American Water Works Association, sixth Edition*. 2011: McGraw-Hill.
30. Chan, T.Y.K., *Food borne nitrates and nitrites as a case of methaemoglobinaemia*. Southeast Asian. J. Trop. Pub. Health, 1996. **27**: p. 189-192.
31. Ward, M.H., *Drinking water nitrate and the risk of non-Hodgkin's lymphoma*. Epidemiol., 1996. **7**: p. 465.
32. Weyer, P., et al., *Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: The Iowa Women's Health Study*. Epidemiol., 2001. **12**(3): p. 327-338.
33. Canada, H.a.W., *Guidelines for Canadian drinking water quality, Health and Welfare Canada, Ottawa, Canada*. 1993.
34. *United States Environmental Protection Agency, National primary drinking water regulations, contaminant specific fact sheets*. EPA, Washington, DC.
35. WHO, *Guidelines for Drinking Water Quality*. 3rd ed. 2003, Geneve.
36. Kapoor, Viraraghavan, and Fellow, *Nitrate removal from drinking water-review*. Environmental Engineering, 1997. **123**(4): p. 371-380.
37. ویژگیهای آب آشامیدنی (استاندارد شماره ۱۰۵۳): مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران.
38. Devlin, J.F. and B.J. Butler, *The effects of electron donor and granular iron on nitrate transformation rates in sediments from a municipal water supply aquifer*. Contaminant Hydrology, 2000. **46**: p. 81-97.
39. Jaafari, K., T. Ruiz, and S. Elmaleh, *Simulation of a fixed bed adsorber packed with protonated cross-linked chitosan gel beads to remove nitrate from contaminated water* Chemical Engineering, 2004. **99**: p. 153-160.
40. Sprouse, T., *Treatment of Nitrate in Groundwater with Autotrophic Bioreactors*. 2006, Water Resources Research Center, University of Arizona.
41. Rocca, C., V. Belgiorno, and S. Meric, *An heterotrophic/autotrophic denitrification (HAD) approach for nitrate removal from drinking water*. Process Biochemistry, 2006. **41**: p. 1022-1028.
42. Nuhoglu, T.P., et al., *Drinking water denitrification by a membrane bioreactor*. Wat. Res., 2002. **36**: p. 1155-1166.
43. Vagheei, R., et al., *An economic hydrogen and carbon dioxide generator for application to hydrogenotrophic denitrification of drinking water in practical scales*, in *International Conference on Environment (ICENV2008)*. 2008: Penang, Malaysia.
44. Sadeq, M., et al., *Drinking water nitrate and prevalence of methemoglobinemia among infants and children aged 1-7 years in Moroccan areas*. Int. J. Hyg. Environ. Health, 2007. **10.1016/j.ijheh.2007.09.009**.
45. Ruppenthal, S., *Treating water high in nitrate to supplement supply*. American Water Works Association, 2004. **96**: p. 68.
46. MWH, *Water Treatment Principles and Design, Third Edition*. 2012, New York: John Wiley & Sons, Inc. 1616-1628.
47. Clifford D., *Ion Exchange for Nitrate Removal*. American Water Works Association, 1993. **85**(4): p. 135-143.
48. Clifford, D., and Liu, X., *Biological denitrification of spent regenerant brine using a sequencing batch reactor*. Water Res., 1993b. **27**(9): p. 1477-84.
49. Clifford, D. and X. Liu, *A review of processes for removing nitrate from drinking water* American Water Works Association, 1995: p. 551-582.
50. Richard, Y.R., *Operating experiences of full scale and ion-exchange denitrification plants in France*. Inst. Magmt, 1989. **3**: p. 154-467.
51. Woodward, A.J., *Removing nitrates from potable stitution of water and environmental management*. Englanmd, 1994: p. 39-45.
52. Andrews, D.A., and Harward, C., *Isleham ion-exchange nitrate removal plant*. Instr. of Water and Envir. Mgmt, 1994. **8**: p. 120-127.
53. Clifford, D., Lin, C., *Nitrate removal from drinking water in Gledale, Arizona*. 1987, Envir. Protection Agency(EPA): Cincinnati, Ohio.
54. Rautenbach, R. and W. Kopp, *Nitrate reduction of well water by reverse osmosis and electrodialysis - studies on plant performce and cost*. Desalination, 1987. **65**: p. 241-258.
55. Miquel, A.F. and M. Oldani, *A newly development process for nitrate removal from drinking water*, in *Nitrate contamination exposure consequence and control*, Bogardi and R. D. kuzelka, Editor. 1991, springer-Verlag: Berlin, Germany. p. 385-394.
56. Mansell, B.O. and E.D. Schroeder, *Hydrogenotrophic denitrification in a microporous membrane bioreactor*. Water Res., 2002. **36**(19): p. 4683-4690.

57. Fuchs, W., G. Schatzmayr, and R. Braun, *Nitrate removal from drinking water using a membrane fixed biofilm reactor*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1997. **48**: p. 267-274.
58. Ergas, S.J. and D.E. Rheinheimer, *Drinking water denitrification using a membrane bioreactor*. Wat. Res., 2004. **38**: p. 3225–3232.
59. Fonseca, D., et al., *Drinking water denitrification using a novel ion-exchange membrane bioreactor*. Environ. Sci. Technol., 2000. **34**: p. 1557-1562.
60. Velizarov, S., et al., *Mechanism of charged pollutants removal in an ion exchange membrane bioreactor: drinking water denitrification*. Biotechnol. Bioeng., 2001. **71**(4): p. 245–254.
61. Haugen, S., M.J. Semmens, and P.J. Novak, *A novel in situ technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater*. Wat. Res., 2002. **36**: p. 3497-3506.
62. Mo, H., et al., *Incorporating membrane gas diffusion into a membrane bioreactor for hydrogenotrophic denitrification of groundwater*. Wat. Sci. Tech., 2005. **51**(7): p. 161-171.
63. Ergas S.J. and A.F. Reuss, *Hydrogenotrophic denitrification of drinking water using a hollow fibre membrane bioreactor*. Water Supply Res., 2001. **50**(3): p. 161-171.
64. C. M. Ho, S.K., Tseng, and Y.J. Chang, *Autotrophic denitrification via a novel membrane-attached biofilm reactor*. Appl. Microbiol., 2001. **33**: p. 201-205.
65. Lee K.C. and B.E. Rittmann, *Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water*. Wat. Res., 2002. **36**: p. 2040–2052.
66. Lee KC and Rittmann BE, *A novel hollow-fiber membrane biofilm reactor for autohydrogenotrophic denitrification of drinking water*. Water Sci Technol, 2000. **41**: p. 219-226.
67. Crespo, J.G., S. Velizarov, and M.A. Reis, *Membrane bioreactors for the removal of anionic micropollutants from drinking water*. Current Opinion in Biotechnol., 2004. **15**: p. 463–468.
68. Hoek, J.P. and A. Klapwijk, *Nitrate removal from groundwater*. Wat. Res., 1987. **21**(8): p. 989-997.
69. Sova, R.J., *The chemical removal of nitrate from water supplies using ferrous sulfates and pickle liquor*. MS thesis, Univ. of Nebraska at Lincoln, Lincoln, Nebr, 1986.
70. Horold, S., T. Tacke, and K.D. Vorlop, *Catalytical removal of nitrate and nitrite from drinking water: 1: Screening for hydrogenation catalysts and influence of reaction conditions on activity and selectivity*. Envir. Technol., 1993. **14**: p. 931-939.
71. Sato, T., Okuwati, A., Yohida, K., *Removal of nitrate ions from water by intercalated photolysis catalysts*. Chemical Abstract, 1996. **125**: p. 623.
72. Wenske, H., *Method and apparatus for catalytic reduction of nitrate and nitrite in water containing hydrogen*. Chemical Abstract, 1997. **127,1016**, (No. 23349).
73. Ottley, C.J., Davoson, W., Edmunds, W.M., *Geochem-chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II)*. Geochem. Cosmochim. Acta 61 (9), 1819-1828., 1997.
74. Cheng, F., Mufikian, R., Fernando, Q., Korta, N., *Reduction of nitrate to ammonia by zero valent iron*. Chemosphere, 1997. **35**(11): p. 2689-2695.
75. Till, A.B., Weathers, L.J., Alvarez, P.J., *Fe<sup>0</sup> supported autotrophic denitrification*. Environ. Sci. Technol., 1998. **32**: p. 634-639.
76. Mellor, R.B., Ronnemberg, J., Campbell, W.H., *Reduction of nitrate and nitrite in water by immobilized enzymes*. Nature, 1992. **355**: p. 717-719.
77. Rezvani, F., et al., *Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review*. Environ Sci Pollut Res, 2017. DOI 10.1007/s11356-017-9185-0.
78. MOHSENIPOUR, M., S. SHAHID, and K. EBRAHIMI, *Removal Techniques of Nitrate from Water*. Asian Journal of Chemistry, 2014. **26**(23): p. 7881-7886.
79. Benefield, L.D., Judikins, J.F, *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. 1982, Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall Inc.
80. Rittmann, B.E. and P.L. McCarty, *Environmental biotechnology principles and applications*. 2001, McGrawHill: New York. p. 400.
81. Rittmann, B.E., and Huck, P. M., *Biological treatment of public water*. Envir. Control, 1989. **19**(2): p. 119-184.
82. Mateju, V., et al., *Biological Water Denitrification. A Review*. Enz. Microb. Technol., 1992. **14**(3): p. 170-183.
83. Sikora and Keeney, *Evaluation of sulfur-Thiobacillus denitrificans nitrate removal system*. Environ. Quality, 1976. **5**(3): p. 298-303.
84. Darbi, A., et al., *Batch studies on nitrate removal from potable water*. Water SA, 2002. **28**(3).
85. Bachlore and Lawrence, *Autotrophic denitrification using element sulfur*. Water Pollut. Control Fed., 1978. **50**: p. 1986-2001.
86. Metcalf&Eddy, *Wastewater Engineering, treatment and reuse*. 2003, New York: McGraw-Hill.



87. Mateju, V., Cizinska, S., Krejci, J., and Janoch, T, *Biological water denitrification - a review*. Enzyme and Microbial Technology, 1992. **14**: p. 170-183.
88. Dahab, M.a.B., I., *Risk management for nitrate-contaminated groundwater supplies*. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 1990: p. 76-103.
89. WHO, *World Health Organization, Health hazards from nitrates in drinking water, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 73-94*. 1985.
90. Soaers, M.I.M., Belkin, S., and Abeliovich, A., *Biological groundwater denitrification : laboratory studies*. Water Sci. Technol., 1988. **20**(3): p. 189-195.
91. Dahab, M.F., and Lee, Y, W., *Nitrate removal from water supplies using biological denitrification*. Water Pollution Control, 1988. **60**(9): p. 1670-1674.
92. Kappelhof, J.W. and J.P. Hoek, *Experiences with fixed-bed denitrification using ethanol as substrate for nitrate removal from groundwater*. water supply, 1992. **10**(3): p. 91-100.
93. Liessens, J., Germonpre, R., *Removing nitrate with a methylotrophic fluidized bed: technology and operating performance*. American Water Works Association, 1993a. **85**(4): p. 144-154.
94. Nilsson, I., and Ohlson, S., *Columnar denitrification of water by immobilized pseudomonas denitrificans*. Applied Microbiology, 1982. **14**: p. 86-90.
95. McCleaf, P.R., and Schroeder, E. D., *Denitrification using a membran immobilized biofilm*. American Water Works Association, 1995. **87**(3): p. 77-86.
96. Reising, A.R. and E.D. Schroeder, *Denitrification incorporating microporous membranes*. Environmental Engineering, ASCE, 1996. **122**(7): p. 599-604.
97. Roenefahrt, K.W., *Nitrate elimination with heterotrophic aquatic microorganisms in fixed bed reactors with buoyant carriers*. Aqua, 1986. **5**(283-285).
98. Bockle, R., U. Rohmann, and A. Wertz, *A process for restoring nitrate contaminated groundwater by means of heterotrophic denitrification in an activated carbon filter and aerobic post-treatment underground*. Aqua, 1986. **5**: p. 286-287.
99. Aslan, S., *Combined removal of pesticides and nitrates in drinking waters using biodenitrification and sand filter system*. Process Biochemistry, 2004. **40**: p. 417– 424.
100. Moreno, B., M.A. Gomeza, and J. Gonzalez-Lopezb, *Inoculation of a submerged filter for biological denitrification of nitrate polluted groundwater: a comparative study*. Hazardous Materials, 2005. **117**: p. 141–147.
101. Chevron, F., Defives, C., Dugouguier, H.C., *Denitrification of high nitrate and ammonia waters using fixed biofilms reactors on natural supports*. Environ. Technol., 1997. **18**(2): p. 171-178.
102. Dalmacija, B., Haminz, M.D., Kijkucka, M., *Nitrate removal from surface river water by means of biosorption system*. Env. Sci. Res., 1991. **42**(515-521).
103. Hamazah, Z., Ghararah, A., *Biological denitrification of high nitrate water: influence of type of carbon source and nitrate loading*. Environ. Sci. Health, 1996. **31**(7): p. 1651-1668.
104. Muller, W.R., Heinemann, A., Wurmtha, S.C., *Aspects of PHA (poly-b-hydroxy butyric acid) as a hydrogen donor for denitrification in water treatment processes*. Water Supply, 1992. **10**(3): p. 79-90.
105. Volokita, M., Abeiovich, A., Ines, M., Saoares, M., *Denitrification of ground water using cotton as energy source*. Water Sci. Technol., 1996. **34**(1-2): p. 379-385.
106. Volokita, M., Belkin, S., Abeliovich, A., Saoares, M., *Biological denitrification of drinking water using newspaper*. Water Res., 1996. **30**(4): p. 965-971.
107. Yang, X., S. Wang, and L. Zhou, *Effect of carbon source, C/N ratio, nitrate and dissolved oxygen concentration Xiping Yangon nitrite and ammonium production from denitrification process by Pseudomonas stutzeri D6*. Bioresource Technology, 2012. **104**: p. 65–72.
108. Costa, D.D., et al., *Using natural biomass microorganisms for drinking water denitrification*. Journal of Environmental Management, 2018. **217**: p. 530-520.
109. Xu, Y., et al., *Heterotrophic Denitrification of Nitrate-Contaminated Water Using Different Solid Carbon Sources*, in *2011 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011)*. 2011, Procedia Environmental Sciences, doi: 10.1016/j.proenv.2011.09.013.
110. Huang, B., et al., *Removal of highly elevated nitrate from drinking water by pH-heterogenized heterotrophic denitrification facilitated with ferrous sulfide-based autotrophic denitrification*. Bioresource Technology, 2011. **102**: p. 10154–10157.
111. Srinandan, C.S., et al., *Carbon sources influence the nitrate removal activity, community structure and biofilm architecture*. Bioresource Technology, 2012. **117**: p. 292–299.
112. Shen, Z., Y. Zhou, and J. Wang, *Comparison of denitrification performance and microbial diversity using starch/poly lactic acid blends and ethanol as electron donor for nitrate removal*. Bioresource Technology, 2013. **131**: p. 33–39.

113. Tong, S., et al., *Characteristics of heterotrophic/biofilm-electrode autotrophic denitrification for nitrate removal from groundwater*. Bioresource Technology, 2013. **148**: p. 121–127.
114. Mohseni-Bandpi, A., D.J. Elliott, and M.A. Zazouli, *Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review*. Journal of Environmental Health Sciences & Engineering, 2013. **11**: p. 35.
115. Driscoll, C.T., and Bisogni, J. J., *The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification*. Water Pollution Control, 1978. **50**(3): p. 569-577.
116. Hijnen, W.A.M., et al., *The effect of bacteriological nitrate removal on the concentration of bacterial biomass and easily assimilable organic carbon compounds in groundwater*. Water supply, 1988. **6**: p. 265-273.
117. Hoek, J.P., J.W. Kappelhof, and W.A.M. Hijnen, *Biological nitrate removal from groundwater by sulphur/limestone denitrification* Chemical Technology and Biotechnology, 1992. **54**(2): p. 197-200.
118. Lewandowski, L., Bakke, R., and Characklis, W. G., *Nitrification and autotrophic denitrification in calcium alginate beads*. Water Sci. Technol., 1987. **19**: p. 175-182.
119. Trouve, C., and Chazal, P. M., *Autotrophic denitrification by Thiobacillus denitrificans with thiosulfate as sole energy source. Pilot scale experiments at low temperature*. Environmental Technology, 1999. **20**: p. 387-395.
120. Gross, H., G. Schnoor, and P. Rutten, *Biological denitrification process with hydrogen-oxidizing bacteria for drinking water treatment*. Water Supply, 1988. **6**: p. 193-198.
121. Kurt, M., I.J. Dunn, and J.R. Boume, *Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H<sub>2</sub> in a fluidized bed biofilm reactor*. Biotechnology Bioengineering, 1987. **29**: p. 493-501.
122. Dries, D., et al., *Nitrate removal from drinking water by means of hydrogenotrophic denitrifiers in a polyurethane carrier reactor*. Water supply, 1988. **6**: p. 181-192.
123. Sakakibara, Y., Kuroda, *Communication to the editor electric prompting and control of denitrification*. Biotechnology and Bioengineering, 1993. **42**: p. 535-537.
124. Hoek, J.P., J.W. Kappelhof, and J.C. Schippers, *The use of vacuum deaeration in biological removal processes*. Aqua, 1994. **43**(2): p. 84-94.
125. Szekeres, S., et al., *Microbial population in a hydrogen-dependent denitrification reactor*. Wat. Res., 2002. **36**: p. 4088-4094.
126. Chang, C.C., S.K. Tseng, and H.K. Huang, *Hydrogenotrophic denitrification with immobilized Alcaligenes eutrophus for drinking water treatment*. Bioresource Technology, 1999. **69**: p. 53-58.
127. Xia, S., et al., *Bioreduction of nitrate in a hydrogen-based membrane biofilm reactor using CO<sub>2</sub> for pH control and as carbon source*. Chemical Engineering Journal, 2015. **276**: p. 59–64.
128. Gantzer, C.J. *Membrane dissolution of hydrogen for biological nitrate removal*. in Proc. Water Environ. Fed. Annu. Conf. Expo., 49-60. 1995.
129. AWWA, *Principles and Practices of Water Supply Operations, Water Treatment, Fourth Edition*, American Water Works Association. 2010.

## **Abstract**

Nitrate removal using biological heterotrophic denitrification is one of the most effective and economical processes to remove nitrate from drinking water. In recent studies, carbon sources such as acetic acid, methanol, ethanol, glucose, etc. have been used as a carbon source for heterotrophic bacteria. Inevitable residual of these carbon sources in effluent water and the cost of them are the key challenges for applying of these carbon sources in drinking water, in the operational scales. To overcome these challenges, in this research, citric acid produced from sugar beet is used as a harmless, relatively economical and accessible carbon source. Also, to remove the remaining trace amounts of carbon source in denitrified water and disinfection of treated water, ozonation has been used as a dual-purpose process.

Pilot studies of this process during the operation of about one year on natural water of one of the wells of North Khorasan province in Iran with the nitrate concentration of  $104 \pm 10$  ppm ppm as  $\text{NO}_3^-$  showed that in four column bioreactor packed by different media such as natural river gravel, polypropylene plastic (PP), polyethylene plastic (PE) and Pumice aggregates and by carbon to nitrogen ratio (C/N) of about stoichiometric amount and HRT of greater than 4 hour and without any other chemical addition the nitrate removal rates of greater than 85% can be achieved. In the carbon concentrations, about 1.5 times the stoichiometric values and the HRT of about 5 to 7 hours, the removal efficiency can be as high as 95%. Ozonation of treated water in 30 to 60 minutes also showed that the ozone has the capability of the complete removal of carbon residuals in effluent of the process from 15-30 ppm as COD to about zero.

**Keywords:** Nitrate removal; Drinking water; Heterotrophic Denitrification; Citric Acid; Ozonation



**Water and Wastewater Co.  
Northern Khorasan Province**



**Shahrood University  
Of Technology**

**Project Title:**

**Nitrate removal from drinking water wells by  
biological denitrification and ozonation process**

**Report No. 95/15/2803  
Final Report**

**Client : Northern Khorasan Water and Wastewater Co.**

**Project Manager: Dr. Ramazan Vagheei  
Ph.D. in Civil and Environmental Engineering  
Faculty of Civil Engineering**

**May 2019**