

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

علی‌اصغر نشاط^{۱*}، عبدالله رشیدی مهرآبادی^۲، ابوالقاسم علی قارداغلی^۳، امید تجربه‌کار^۴

۱. دانشجوی دوره دکتری آب و فاضلاب، پردیس فنی مهندسی شهید عباسپور دانشگاه شهید بهشتی

۲. استادیار گروه آب و فاضلاب، پردیس فنی مهندسی شهید عباسپور دانشگاه شهید بهشتی

۳. استادیار گروه آب و فاضلاب، پردیس فنی مهندسی شهید عباسپور دانشگاه شهید بهشتی

۴. استادیار گروه میکروبیولوژی دانشگاه پزشکی دانشگاه علوم پزشکی نابل

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۲/۲۷

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۴/۴/۱۴

چکیده

برای حذف نیترات از آب روش‌های متفاوتی به کار گرفته می‌شود که از آن جمله روش‌های بیولوژیک است. در بین روش‌های مقرون‌به‌صرفه بیولوژیک فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف جایگاه ویژه‌ای دارد در این فرایند از منابع متفاوت انرژی برای میکروارگانیسم‌های دنیتریفایر استفاده می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها سولفور عنصری، سولفید و تیوسولفات است. مطالعه حاضر برای مقایسه این سه منبع انرژی در فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروفه طراحی و اجرا شد برای انجام مطالعه حاضر ۹ راکتور ناپیوسته در سه دسته سه‌تایی به مدت ۲۵ روز متوالی و در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد، بهره‌برداری شد. متغیرهای مطالعه عبارت‌اند از: حذف نیترات، مصرف قلیائیت به ازای هر میلی‌گرم نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن، افزایش سختی، افزایش سولفات و نسبت مولی نیترات به منبع سولفور. نتایج نشان می‌دهند که انتخاب نسبت مولی مناسب نیترات به منبع انرژی نقش مؤثری در حذف نیترات از آب دارد همچنین، آنالیز آماری با نرم‌افزار SPSS و آزمون مقایسه میانگین‌ها نشان داد که نوع منبع انرژی و نسبت یادشده در فاکتورهای مصرف قلیائیت، تولید سختی و افزایش سولفات نیز مؤثرند. استفاده از نسبت مولی نیترات به سولفور عنصری ۱/۱ و نیترات به تیوسولفات ۱/۱۵ به حذف کامل نیترات از آب منجر شدند.

کلیدواژه

آب اتوتروفه دنیتریفیکاسیون قلیائیت، سختی کل، نیترات.

۱. سرآغاز

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

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

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

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

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

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

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

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

۲. مواد و روش بررسی

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

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

	مدت بهره‌برداری	pH	قلیابیت mg/L CaCO ₃	نسبت مولی NO ₃ /sulfur	غلظت نیترات mg/L	منبع انرژی/غلظت اولیه
						mg/L
راکتورهای سری اول	۳۵ روز	۷/۹۸	۱۰۰۰	۱: ۱/۶	۱۰۰۰	سولفید/۳۲۲*
	۳۵ روز	۷/۹۵	۱۰۰۰	۱: ۱/۶	۱۰۰۰	تیوسولفات/۱۱۳۰
	۲۱ روز	۷/۹۰	۱۰۰۰	۱: ۱/۱	۱۰۰۰	سولفور عنصری/۵۶۶
راکتورهای سری دوم	۳۵ روز	۷/۹۷	۱۰۰۰	۱: ۰/۳	۱۰۰۰	سولفید/۵۲۳۲
	۳۵ روز	۷/۹۵	۱۰۰۰	۱: ۱/۶	۱۰۰۰	تیوسولفات/۴۰۶۹
	۳۵ روز	۸/۰۶	۱۰۰۰	۲/۱: ۱	۱۰۰۰	سولفور عنصری/۴۲۹
راکتورهای سری سوم	۳۵ روز	۷/۹۲	۱۰۰۰	۱: ۱	۱۰۰۰	سولفید/۵۱۵
	۳۵ روز	۷/۹۹	۱۰۰۰	۱: ۱	۱۰۰۰	تیوسولفات/۱۸۰۴
	۳۵ روز	۸/۰۸	۱۰۰۰	۱: ۱	۱۰۰۰	سولفور عنصری/۵۱۵

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

راکتورهای سه گانه دوم: نسبت های مولی در این راکتورها به گونه ای انتخاب شدند که با راکتورهای سری اول کاملاً متفاوت باشند و اگر در سری اول خلطت نیترات نسبت به منبع سولفوری بیشتر بود در سری دوم شرایط برعکس انتخاب شد تا اثر نسبت های مولی نیز ارزیابی شود. همان طور که در جداول ۳ و ۴ نیز آمده است در سری دوم راکتورها زمانی که منبع سولفوری سولفید انتخاب شد (با نسبت مولی ۱: ۰/۴ نیترات به سولفید) فرایند کاملاً متوقف شد و حتی بعد از ۳۵ روز هیچ تغییری در راکتور اتفاق نیفتاد. در راکتور دوم از همین سری که منبع سولفوری تیوسولفات بود (با نسبت مولی ۱: ۱/۶ نیترات به سولفید) میزان حذف نیترات برابر ۱۰۰ درصد، افزایش سختی برابر ۲۷۰ میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم، مصرف قلیائیت به ازای هر mg/L نیترات حذف شده برحسب نیتروژن برابر ۳/۳ میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم و افزایش سولفات به ازای هر mg/L نیترات حذف شده برحسب نیتروژن برابر ۴/۴ میلی گرم در لیتر مشاهده شد. در راکتور سوم از این سری با منبع انرژی سولفور عنصری (با نسبت مولی ۱: ۱/۲ نیترات به سولفید) نتایج میزان حذف نیترات را برابر ۸۰ درصد، افزایش سختی را برابر ۲۲۵ میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم، مصرف قلیائیت را ۵/۲۱

برای تعیین خلطت نیترات از اسپکتروفتومتر ماوراء بنفش در طول موج ۲۲۰ نانومتر استفاده شد، برای اندازه گیری سولفات از روش وزن سنجی و برای اندازه گیری سختی کل، قلیائیت و سولفید از روش تیتراسیون و تیوسولفات از روش اسپکتروفتومتری استفاده شد. برای تهیه میکروارگانیزم های دنتریفایر از لجن انوکسیک تصفیه خانه جنوب تهران استفاده شد. مواد مغذی ماکرو و میکرو المنت های مورد نیاز میکروارگانیزم های دنتریفایر مطابق یکی از مطالعات انجام گرفته (صیدمحمدی، ع و همکاران، ۱۳۹۱) آماده و همراه منبع میکروبی به راکتورها اضافه و بهره برداری از آنها به مدت ۳۵ روز انجام شد. آماده سازی منبع میکروبی در راکتور جدا و با حضور سولفور عنصری و ایجاد شرایط بهینه برای رشد دنتریفایرهای اتوتروف صورت گرفت. تمامی آزمایش ها با سه بار تکرار انجام و داده ها با استفاده از آمارهای توصیفی و تحلیلی و در سطح معنی دار $P \leq 0/05$ از طریق نرم افزار آماری SPSS تجزیه و تحلیل شدند.

۳. نتایج

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

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

نیترات برابر ۹۴ درصد، افزایش سختی برابر ۱۲۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، میزان مصرف قلیائیت به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۲/۱۲ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم و میزان افزایش سولفات به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۴/۵۷ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. در راکتور سوم با منبع انرژی سولفور عنصری نتایج، میزان حذف نیترات را برابر ۶۵ درصد، افزایش سختی را برابر ۳۲۰ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، مصرف قلیائیت را ۵/۳۸ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن و افزایش سولفات را برابر ۸/۴۶ میلی‌گرم در لیتر به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن نشان می‌دهند (جدول ۳ و ۴)

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

راکتورهای سه‌گانه سوم: نسبت‌های مولی نیترات به منبع سولفور در این راکتورها یکسان در نظر گرفته شد. در این سری نتایج مربوط به راکتور اول با منبع سولفیدی نشان می‌دهند که میزان حذف نیترات برابر ۸۲/۵ درصد، افزایش سختی برابر ۲۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم، میزان مصرف قلیائیت به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۱/۴۵ میلی‌گرم در لیتر کربنات کلسیم و میزان افزایش سولفات به ازای هر mg/L نیترات حذف‌شده برحسب نیتروژن برابر ۵/۰۹ میلی‌گرم در لیتر است. در راکتور دوم با منبع تیوسولفات میزان حذف

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

		غلظت نیترات	درصد حذف	غلظت سولفات	افزایش سختی	مصرف قلیائیت
		باقیمانده mg/L	نیترات	تولیدی mg/L	mg/L CaCO ₃	mg/L CaCO ₃
راکتورهای سری اول	۱	۶۵	۹۳/۵	۹۶۰	۵۵	۲۶۰
	۲	۲۲۰	۷۸	۷۱۰	۹۵	۳۵۰
	۳	۰	۱۰۰	۱۶۰۰	۴۱۵	۹۲۰
راکتورهای سری دوم	۱	۱۰۰۰	۰	-	-	-
	۲	۰	۱۰۰	۸۸۰	۲۷۰	۶۶۰
	۳	۲۰۰	۸۰	۱۳۰۰	۲۲۵	۸۳۵
راکتورهای سری سوم	۱	۱۷۵	۸۲/۵	۸۴۰	۴۵	۲۴۰
	۲	۶۰	۹۴	۸۶۰	۱۴۵	۴۰۰
	۳	۲۵۰	۶۵	۱۱۰۰	۳۲۰	۷۰۰

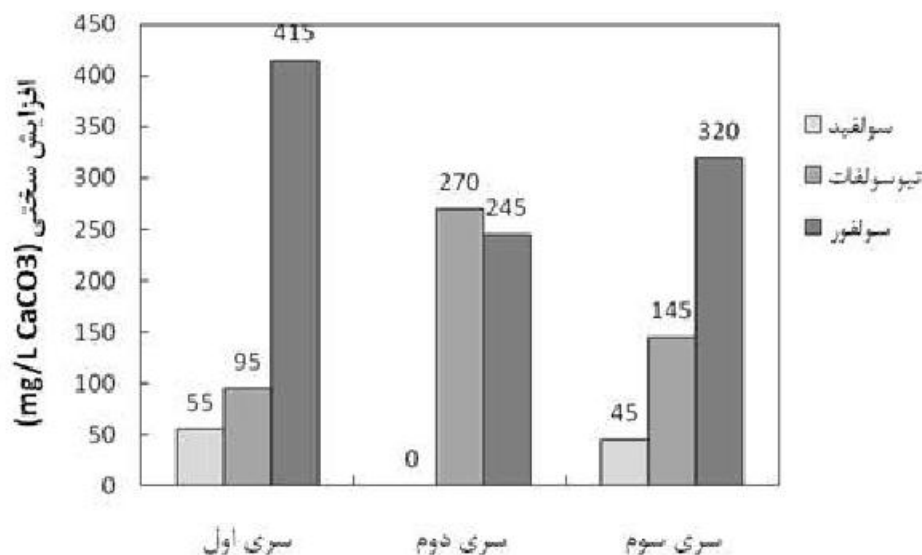
جدول ۴. نتایج مربوط به افزایش میزان سولفات و مصرف قلیائیت در حذف نیترات به روش دنیتریفیکاسیون اتوتروف

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

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

۴. بحث و نتیجه‌گیری

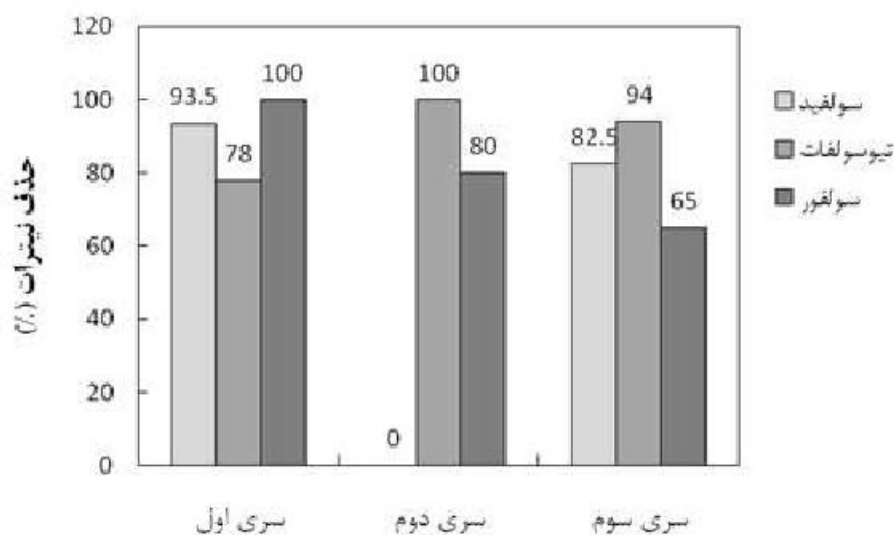
همان‌گونه که بیان شد در دنیتریفیکاسیون اتوتروف با منبع سولفوری به‌منزله الکترون‌دهنده، قلیائیت به مصرف می‌رسد و تأمین قلیائیت طی بهره‌برداری از فرایند باید صورت گیرد که این قلیائیت معمولاً با استفاده از سنگ‌آهک به‌منزله بستر تأمین می‌شود. استفاده از این منبع کربنی به افزایش سختی آب منجر می‌شود، زیرا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



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

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

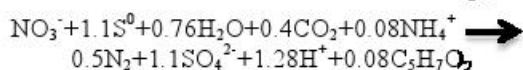
همان‌طور که در نمودار پیداست در تمام نسبت‌های مولی به‌کاررفته وقتی سولفور عنصری منبع انرژی قرار گرفت میزان افزایش سختی کل نسبت به سایر منابع بیشتر بود، برعکس زمانی که از سولفید استفاده شد غیر از سری دوم راکتورها که به علت غلظت بالای سولفید عملاً فرایند متوقف شد، در بقیه شرایط افزایش کمی در سختی مشاهده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



نمودار ۲. مقایسه حذف نیترات در فرایند دینتریفیکاسیون اتوتروف با منابع سولفوری متفاوت

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

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



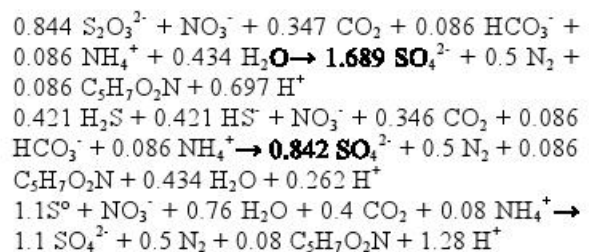
طبق این معادله وقتی گوگرد عنصری الکترون‌دهنده باشد، برای حذف یک گرم نیترات برحسب نیترژن ۲/۵۷ گرم قلیابیت (برحسب کربنات کلسیم) مصرف و ۷/۵۴

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

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

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

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



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

پروسی تأثیر نسبت مولی نیترات به منبع سولفوری در حذف نیترات

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

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

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

منابع

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

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

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

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

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

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

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