Archive of SID

بهینه‌سازی فرایند نیتراته کردن و نیتریت‌زدایی هم‌زمان با بررسی تاثیر برخی فاکتورهای مهم بر آن

حنانه رسولی کناری، محمدحسین صراف‌زاده*+، محمدرضا مهرنیا
تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، گروه بیوتکنولوژی

منوچهر وثوقی
تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

چکیده: *برای حذف نیتروژن از فرایند های متفاوت فیزیکی- شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می شود. در مقایسه با فرایند های فیزیکی- شیمیایی، فرایند های بیولوژیکی به دلیل تاثیر بیشتر و ارزان‌تر بودن ترجیح داده می‌شوند. فرایند های بیولوژیکی مورد استفاده برای حذف نیتروژن، بر اساس دو مرحله نیتراته کردن و نیتریت‌زدایی انجام می‌گیرند. در این مقاله با استفاده از روش ترکیب نیتراته کردن و نیتریت زدایی میزان تاثیر پارامترهای نسبت COD/NH_3 ورودی، غلظت سلولی (MLSS)، دور همزن و زمان کشت بر میزان حذف نیتروژن بررسی شده است. نتیجه‌ها نشان داد که می‌توان با افزایش نسبت COD/NH_3 از ۲ به ۲۰ میزان حذف را تا حدود ۹۰ درصد افزایش داد. استفاده از دور همزن برابر با ۳۰۰ دور بر دقیقه در مقایسه با دور همزن برابر با ۱۰۰ دور بر دقیقه به‌دلیل اختلاط و یکنواختی بیشتر و باوجود افزایش غلظت اکسیژن محلول باعث حذف بیشتر نیتروژن شد. هم‌چنین با افزایش MLSS از ۱ به ۱۰ و در نتیجه تشکیل توده های درشت تر سلولی، میزان حذف ۲۰ درصد افزایش یافت.*

واژه‌های کلیدی: *حذف نیتروژن، فرایند هم‌زمان نیتراته کردن و نیتریت زدایی، نسبت COD/NH_3 ، MLSS، پساب.*

KEY WORDS: *Nitrogen removal, SND, COD/NH_3 ratio, MLSS, Wastewater.*

مقدمه

امروزه در بین جوامع صنعتی ـ نیم صنعتی که به نحوی با آلودگی‌های زیست محیطی خود دست بگریبانند کمتر کشوری را می توان یافت که بخشی از منابع آب شیرین آن اعم از آب های سطحی و زیر زمینی به یون نیترات آلوده نباشد. افزایش میزان اکسیژن مورد نیاز آب‌های دریافت کننده پساب‌های آلوده به منابع نیتروژنی، کاهش در بازده عملیات ضدعفونی کردن با کلر، رخ‌دادن یوتروفیکاسیون در منابع آبی و از بین رفتن برخی از آبزیان، بروز بیماری‌هایی هم‌چون سرطان معده، فشارخون و نیز بیماری متهموگلوبینما در شیر خواران نمونه هایی از اثرهای نامطلوب ترکیب‌های نیتروژنی است [۱]. برای حذف نیتروژن، از فرایندهای متفاوت فیزیکی ـ شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می‌شود [۲]. به خاطر موثرتر بودن و ارزان‌تر بودن فرایند بیولوژیکی نسبت بـه فراینـد فیزیکی ـ شیمیایی، بـه طـور معمول ایـن فرایند ترجیح داده می‌شود. در فرایندهای بیولوژیکی برای حذف نیتروژن

*عهده دار مکاتبات
+E-mail:sarafzdh@ut.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

از پساب‌های صنعتی روش‌های متفاوتی وجود دارد که به‌طور عمومی برپایه نیتراته‌کردن و نیتریت‌زدایی می‌باشد. در مرحله نیتراته‌کردن، آمونیم به نیتریت و سپس نیتریت به نیترات تبدیل می‌شود و در مرحله نیتریت‌زدایی، نیترات به نیتریت و پس از آن به گاز نیتروژن تبدیل می‌شود که در هر مرحله از باکتری‌های متفاوتی استفاده می‌شود. مرحله نیتراته کردن خود شامل دو مرحله است که با باکتری‌های اتوتروف متفاوتی که از آمونیم یا نیتریت به‌عنوان دهنده الکترون و از اکسیژن به‌عنوان پذیرنده الکترون و از کربن دی اکسید به عنوان منبع کربن استفاده می‌کنند، انجام می‌گیرد. شناخته شده‌ترین باکتری مورد استفاده در اکسایش آمونیم، نیتروسوموناس است. اگرچه نیتروسوکوکس، نیتروسویبریو و نیتروسولوباس هم قادرند که آمونیم را به نیتریت اکسیدکنند. در مرحله اکسایش نیتریت نیز چندین باکتری شامل نیتروسپیرا، نیتروسیستیز و نیتروسپینا وجود دارند، اگرچه معروف‌ترین دسته باکتری برای این منظور نیتروباکترها هستند [۳]. مرحله نیتریت‌زدایی به‌طور عمومی با میکرواورگانیسم های هتروتروفیک تحت شرایط غیرهوازی انجام می‌گیرد. در اینجا نیتریت و نیترات به‌عنوان الکترون‌پذیرنده و مواد آلی عنوان الکترون دهنده هستند.

مرحله‌های نیتراته کردن و نیتریت زدایی می‌توانند به‌صورت جداگانه و یا به‌صورت هم‌زمان صورت گیرند. در روش نیتراته کردن و نیتریت زدایی هم‌زمان هر دو مرحله با هم در یک ظرف واکنش در شرایط عملیاتی همانند اتفاق می افتند. کاهش نیاز به COD و اکسیژن محلول، افزایش سرعت در مرحله نیتریت‌زدایی و کاهش شدید در میزان لجن تولیدی از مزایای این روش است. اگر مرحله نیتراته‌کردن قبل از نیتریت‌زدایی انجام گیرد، باید قلیائیت مورد نیاز مرحله نیتراته کردن با افزودن مواد قلیایی تامین شود و همچنین کنترل pH صورت گیرد زیرا در مرحله نیتریت زدایی هنگام تبدیل نیترات به گاز نیتروژن مواد قلیایی به وجود می‌آید که باعث افزایش قلیاییت می‌شود در حالی که در نیتراته کردن قلیاییت به‌مصرف می‌رسد و اکسایش آمونیم یک فرایند اسیدی خواهد بود. اما اگر مرحله نیتریت زدایی قبل نیتراته کردن صورت گیرد، میزان مصرف مواد تنظیم کننده pH و قلیاییت به‌شدت کاهش می یابد. فرایند نیتراته‌کردن و نیتریت‌زدایی به‌صورت هم‌زمان عامل موثری است در کنترل سطح pH بی اثر در راکتور بدون اضافه کردن منبع اسید / باز اضافی. کارایی این فرایند به پارامترهای متفاوتی از جمله ترکیب خوراک، لجن، شرایط اختلاط و زمان واکنش وابسته است [۴]. در این پژوهش تاثیر پارامتر های متفاوت مانند نسبت COD/NH_3 ورودی، MLSS و دور همزن بر میزان حذف نیتروژن لجن با استفاده از روش SND بررسی شده است.

بخش تجربی

آزمایش‌های صورت گرفته برای حذف نیتروژن در یک محیط سنتزی انجام گرفت. خوراک مناسب برای این روش باید طوری انتخاب شود که میکرواورگانیسم های هوازی و غیر هوازی، برای انجام مراحل نیتراته کردن و نیتریت‌زدایی بتوانند رشد کنند. در ترکیب خوراک از گلوکز برای تامین COD مورد نیاز و از آمونیم کلرید برای مقدار نیتروژن اولیه به‌صورت آمونیاک استفاده می‌شود [۵]. خوراک شامل ۵۰ میلی گرم در لیتر آمونیاک اولیه است. خوراک مورد استفاده برای لجن با نسبت‌های متفاوت COD/NH_3 (۲ و۲۰) با شرایط و ترکیب‌های مشابه تهیه شد. آزمایش ها به‌صورت ناپیوسته انجام شد بدین صورت که ارلن‌های حاوی لجن به‌همراه خوراک روی دستگاه شیکر ـ انکوباتور (۱۰۰۰ Heidolph Inkubator، ۱۰۱۰ Unimax) قرار داده شد.

جهت اندازه گیری آمونیاک و نیترات از روش‌های استاندارد مراجع [۶، ۷] و با بهره‌گیری از یک دستگاه اسپکتروفتومتر (Unicam ۸۷۰۰ series, UV/ Vis) استفاده شد. اندازه گیری نیتروژن کل نیز با روش کلدال و بهره گیری از دستگاه مربوط (KJELTEC Auto ۱۰۳۰ Analyzer) صورت پذیرفت. غلظت نیتریت نیز بر مبنای موازنه کلی نیتروژن تخمین زده شد.

در جدول شماره ۱ جزییات بیشتری از روش های آزمایش به‌کار گرفته شده در این بررسی آورده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش روش مورد استفاده مبتنی بر فرایند بیولوژیکی نیتراته کردن و نیتریت زدایی هم‌زمان می باشد. بنابراین، برای رشد و فعالیت میکرواورگانیسم‌های هر دو مرحله باید میزان مناسبی از نسبت COD/NH_3 ورودی انتخاب شود.

تاثیر نسبت COD/NH_3 ورودی بر میزان حذف نیتروژن

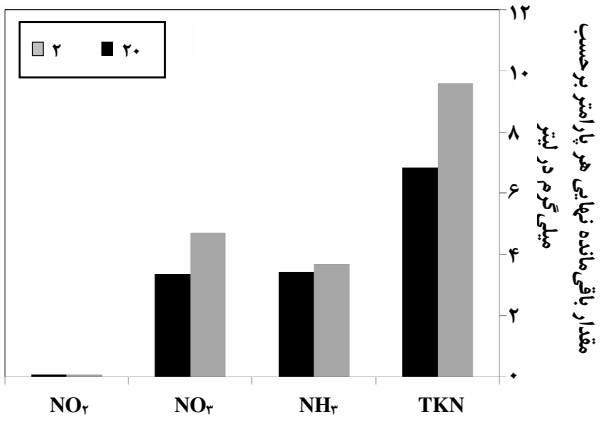
شکل ۱ مقادیر باقیمانده ترکیب‌های متفاوت نیتروژن را در شکل های متفاوت و در دو مقدار متفاوت COD/NH_3 ورودی نشان می دهد.

www.SID.ir

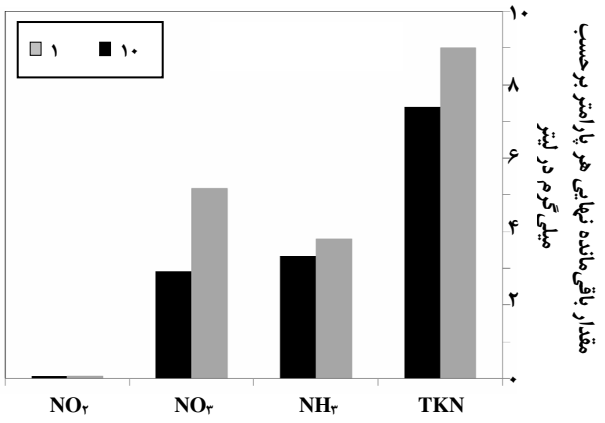
Archive of SID

جدول ۱ـ پارامترهای مورد بررسی و روش اندازه گیری آنها.

نام ماده	آمونیاک	نیترات	نیتروژن کل
واحد	میلیگرم در لیتر	میلیگرم در لیتر	میلیگرم در لیتر
روش آزمایش	طیف ـ نورسنجی	طیف ـ نورسنجی	کلدال
شماره آزمایش	ASTM D- ۱۴۲۶	$-NO_3$ B. ۴۵۰۰	ASTM- D ۳۵۹۰–۸۹
مرجع	۶	۷	۷



شکل ۱ـ مقدارهای باقیمانده نهایی TKN، NH_3، NO_3^- و NO_2^- بر حسب ppm در دو مقدار ۲ و ۲۰ برای پارامتر COD/NH۳. نیتروژن اولیه تنها در شکل آمونیاکی و در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر وجود داشته است.



شکل ۲ـ مقدارهای باقی‌مانده نهایی TKN، NH_3، NO_3^- و NO_2^- بر حسب ppm در دو مقدار ۱ و ۱۰ گرم در لیتر برای پارامتر MLSS.

همان‌طور که در این نمودار مشاهده می شود، با افزایش نسبت COD/NH_3 مقدار نیتروژن باقیمانده در شکل‌های متفاوت کاهش یافته هر چند که تاثیر آن روی میزان آمونیاک باقیمانده چندان قابل توجه نیست. مقدار نیتروژن آمونیاکی ورودی در هر دو حالت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بوده است و با تغییر مقدار COD این نسبت تغییر داده می‌شد. از آنجایی که فرایند نیتراته‌کردن نیازی به COD ندارد. بنابراین، با تغییر این نسبت بدیهی است که تفاوت چندانی در میزان حذف آمونیاک مورد انتظار نباشد. ولی فرایند نیتریت‌زدایی به COD نیاز داشته و بدون آن قابل انجام نیست. پس با افزایش میزان COD نیتریت زدایی بهتر عمل کرده و هم میزان نیترات و هم میزان نیتروژن کل کاهش یافته است. همین نتیجه در پژوهش‌های انجام شده توسط *ژولین کاررا* و *همکارانش* [۸] به‌دست آمده است. در مورد نیتریت نیز با توجه به تولید و مصرف شدن سریع آن به‌عنوان یک ماده واسطه، همان‌طور کـه انتظار می‌رود در تمام حالت‌هـای فقط در غلظت‌های پایین در محیط وجود دارد. درصد حذف نیتروژن در فرایند نیتراته کردن و نیتریت زدایی همزمان، به طور متوسط ۸۰ درصد بوده است که به‌طور کلی نشان‌دهنده توانایی خوب این فرایند برای حذف نیتروژن است. با افزایش نسبت COD/NH_3 راندمان این فرایند نیز افزایش می‌یابد.

تاثیر MLSS بر میزان حذف نیتروژن

نتیجه‌های حاصل از اندازه‌گیری غلظت باقیمانده نیتروژن در شکل‌های متفاوت و در دو مقدار متفاوت MLSS در شکل ۲ نشان داده شده است.

بنابر شکل ۲ افزایش غلظت MLSS موجب حذف بیشتر نیتروژن شده است. این اثر در آمونیاک کم ولی در نیترات بسیار قابل‌توجه است. برای کل نیتروژن نیز افزایش MLSS باعث می‌شود حذف نیتروژن بیشتر شود. بدیهی است که MLSS برابر با ۱۰ باعث می‌شود توده سلولی بیشتر بوده و حذف بهتری صورت گیرد.

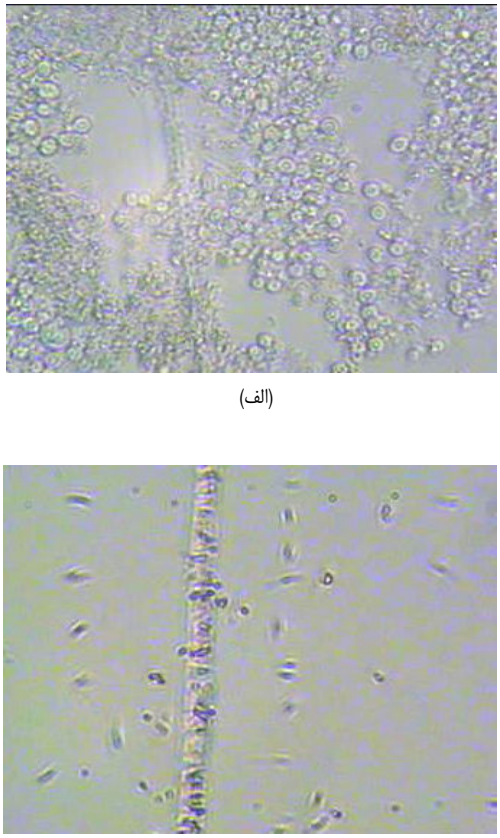
www.SID.ir

Archive of SID

در اکثر مقاله‌های MLSS لجن بین ۵-۳ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است در صورتی کـه در پژوهش حاضر نمونه‌هایی بـا غلظت MLSS بالا تـا حـد ۱۰ گرم در لیتـر مـورد بـررسی قرار گرفته‌اند. اینکه در غلظت بالای MLSS حذف نیترات بیشتری صورت گرفته می‌تواند ناشی از تشکیل لخته‌های میکروبی درشت‌تر و در نتیجه احتمال تشکیل نواحی بی هوازی در مرکز این لخته ها باشد که موجب انجام بهتر نیتریت زدایی می‌شود.

البته احتمال حذف نیتروژن ناشی از جذب سطحی به بیومس به ویژه در غلظت‌های بالای MLSS را نیز باید در نظر داشت. نتیجه‌های حاصل احتمال حذف فیزیکی را به تقریب منتفی می‌کند، چرا که ۱ـ در مورد آمونیاک، بیومس بیشتر منجر به حذف بیشتر آمونیاک نشده است. ۲ـ در مورد نیترات نیز افزایش در حذف هیـچ تناسبی بـا افزایش ۱۰ بـرابـری غلظت MLSS در نقش یک جاذب را نـدارد. در بـررسی میکروسکوپی نمونه‌ها در پایان زمـان کشت نیـز تفاوت‌های بعضـا بـارزی بیـن ویژگی‌های مورفولوژیک ظاهری لجن بیولوژیک مشاهده شد. شکل ۳ (A و B) به ترتیب تصویرهای میکروسکوپی نمونه‌هایی است که MLSS آن برابر با ۱۰ و ۱ گرم در لیتر بوده و در نتیجه دارای تراکم سلولی متفاوتی هستند.

همان‌طور که در این شکل‌های میکروسکوپی قابل مشاهده است توده‌های سلولی به صورت لخته‌های به هم چسبیده‌ای وجود دارند که حذف بهتری را نتیجه می دهند.

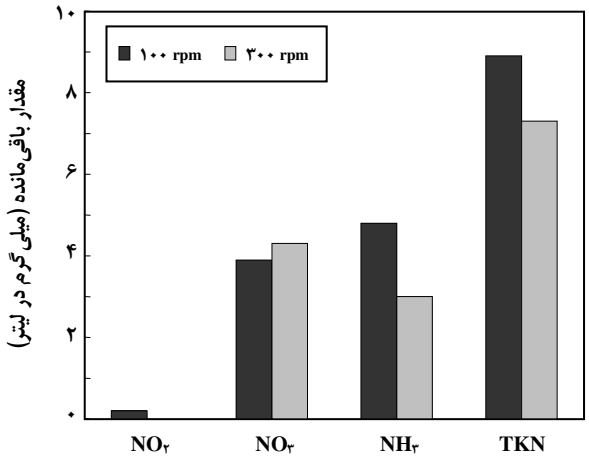


شکل ۳ـ تراکم توده سلولی در لجن بیولوژیک با غلظت های MLSS (گرم در لیتر): A: ۱۰، B: ۱.

تاثیر دور همزن شیکر بر میزان حذف نیتروژن

شکل ۴ مقدارهای باقی‌مانده پارامتر های شامل نیتروژن را در دو سرعت متفاوت دور همزن نشان می دهد.

این نمودار نشان می دهد که در دور همزن بالاتر میزان حذف نیتروژن کل و آمونیاک افزایش یافته است. در حقیقت با افزایش دور همزن و در نتیجه افزایش شدت مخلوط شدن و یکنواختی بیشتر و هم‌چنین افزایش اکسیژن محلول، میکرواورگانیسم های نیتراته کردن بهتر عمل کرده و حذف نیتروژن کل و آمونیاک نیز بیشتر بوده است. با افزایش دور همزن فعالیت میکرواورگانیسم‌های نیتریت‌زدایی کاهش یافته و در نتیجه میزان حذف نیترات کاهش یافتـه است زیرا نیتریت‌زدایی تحت شـرایط بی‌هوازی انجام می‌گیرد. با افزایش دور همزن لخته‌های میکروبی تشکیل شده شکسـته می‌شونـد و فـراینـد SND کنـد انجـام می‌گیـرد. اما در این پژوهش با افزایش دور همزن حذف نیتروژن بیشتر بوده و



شکل ٤ـ مقدارهای باقی‌مانده نهایی TKN، NH_3، NO_3^- و NO_2^- برحسب ppm در دو مقدار rpm ۱۰۰ و ۳۰۰ برای پارامتر دور همزن.

www.SID.ir

Archive of SID

این احتمالا به این دلیل بوده که دور همزن آنقدر بالا نبوده که لخته ها شکسته شوند. در پژوهش‌های انجام گرفته توسط *نوربرد ویسنباچر* و *همکارانش* [۹] نیز با افزایش اکسیژن محلول شدت حذف نیتروژن کل و آمونیاک افزایش و شدت حذف نیترات کاهش پیدا کرده است که با نتیجه‌های حاصل از نمودار بالا نیز هماهنگی دارد.

نتیجه گیری نهایی

بررسی های صورت گرفته در این پژوهش نشان می‌دهد که راندمان حذف نیتروژن با استفاده از روش نیتراته‌کردن و نیتریت‌زدایی همزمان نسبت به فرایند سنتی حذف نیتروژن (فرایند متعارف) بالا بوده و حدود ۸۵ درصد از کل ازت حذف خواهد شد که با ایجاد شرایط بهینه در پساب های خروجی می‌توان این مقدار حذف را نیز افزایش داد. این تحقیق نشان می‌دهد که افزایش نسبت COD/NH_3 ورودی شرایط لازم برای انجام بهتر نیتریت‌زدایی را فراهم می کند و حذف نیتروژن را به ۹۰ درصد می‌رساند. از طرفی افزایش MLSS از ۱ به ۱۰ و در نتیجه تشکیل درشت تر توده های سلولی و نیز افزایش دور همزن شیکر که باعث افزایش یکنواختی و مخلوط شدن و اکسیژن محلول می‌شود، میزان نیتروژن بیشتری را حذف خواهد کرد. بنابراین استفاده از این روش برای حذف نیتروژن از پساب‌های بهداشتی و صنعتی بسیار موثر بوده و در نتیجه از ورود فاضلاب‌های حاوی ازت بالا به محیط زیست جلوگیری می‌کند.

تشکر و قدردانی

از مسئولین محترم پالایشگاه نفت تهران به خاطر حمایت از این پژوهش تشکر می شود.

تاریخ دریافت: ۸۶/۹/۲۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۷/۱۲/۵

مراجع

[1] Ddharb, M. F., Lee, Y. W. and Bogardi, I., A rule-Based Fuzzy- Set Approach to Risk Analysis of Nitrate-Contaminated Groundwater, *J. Water Sci. Technol*, **300** (7), p. 45 (1994).

[2] EPA ,"Nitrogen control", Washington (DC): US EPA (1993).

[3] Teske, A., Alm, E., Regan, J. M., Toze, S., Rittmann, B. E., and Stahl, D. A., Evolutionary Relationship Among Ammonia- and Nitrite - Oxidizing Bacteria, *J. Bacteriol.*, **176** (66), p.23 (1994).

[4] Turk, O., and Mavinic, D. S., Maintaining Nitrite Build- p in a System Acclimated to Free Ammonia, *J. Water Res.*, **12**, p.605 (1989).

[5] Holman, J. B., and Wareham, D. G., COD, Ammonia and Dissolved Oxygen Time Profiles in the Simultaneous Nitrification/ Denitrification Process, *J. Biochem. Eng.*, **22**, p.125 (2005).

[6] "Annual Book of ASTM Standards Water and Environmental Technology", **11.01** and **11.02**, (1993).

[7] "Standard methods; for the Examination of Water and Wastewater", (1992).

[8] Carerra, J., Vicent, T. and Lafuent, J., *J. Process biochemistry*, **39**, p.2035 (2004).

[9] Weissenbachera, N., Loderer, CH., Lenz, K., Susanne, M., Wett, B., and Fuerhacker, M., *J. Water Res.*, **41**, p.397 (2007).

مشخصات مرجع ۷ کامل شود و

در مراجع ۸ و ۹عنوان مقاله آورده شود.

www.SID.ir