



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار سازمان حفاظت محیط زیست وزارت صنایع و معدن دانشکده محیط زیست دفتر امور محیط زیست شهیداری تهران

## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

### تأثیر غلظت ماده آلی بر حذف بیولوژیکی نیترات از منابع آب زیرزمینی توسط راکتور بیوفیلم با بستر ثابت

مرجان زارع

دانشجوی مقطع کارشناسی ارشد مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست دانشگاه فردوسی مشهد

ma\_za840@stu-mail.um.ac.ir

شهنماز دانش، سید احسان عظیمی

دانشیار گروه مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست داشگاه فردوسی مشهد

کارشناس ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، مدیر دفتر تحقیقات و مدیریت بهره‌وری آب و فاضلاب مشهد

sdanesh@ferdowsi.um.ac.ir

ehsan\_azimi@yahoo.com

#### چکیده

در این تحقیق تاثیر اسیداستیک در چهار غلظت با نسبت‌های ۰/۹۹۸، ۱/۲۰۷، ۱/۵۹، ۲/۰۳۱ C/N بر راندمان حذف بیولوژیکی نیترات آب چاهی در شهر مشهد با غلظت نیترات  $150\text{ mg/L}$  و تاثیر آن بر غلظت Turbidity، Alkalinity، pH، COD،  $\text{NO}_2$ ،  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  و آهن ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) وارد راکتور بیوفیلم تحت فشار با بستر ثابت (دانه‌بندی ۳-۶ میلیمتر)، جریان رو به پایین به ارتفاع ۵ و قطر  $0/5$  متر، دبی متوسط  $1/5\text{ m}^3/\text{h}$  می‌گردید و جهت تصفیه نهایی یک فیلتر شنی به حجم یک مترمکعب استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش نسبت C/N از ۰/۹۹۸ به ۲/۰۳۱، راندمان حذف نیترات از ۶۰٪ به ۹۹٪ افزایش یافت. با افزایش غلظت ماده آلی ورودی، غلظت COD خروجی، کدورت و قلیائیت آب خروجی از راکتور بیولوژیکی افزایش می‌یابد در این فرایند هیچ‌گونه تجمع نیتریت و تغییر pH با تغییر غلظت اسید مشاهده نگردید.

**کلمات کلیدی:** آب زیرزمینی، راکتور بیوفیلم، دنیتریفیکاسیون، غلظت ماده آلی، نیترات



انجمن مهندسی محیط زیست ایران

## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

### The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

#### ۱. مقدمه

بر اساس برآوردهای سازمان ملل متحد در حال حاضر بیش از ۱/۲ میلیارد نفر (حدود یک ششم جمعیت جهان) به آب سالم و آشامیدنی دسترسی ندارند [۱]. در بسیاری از مناطق کشور ایران نیز به دلیل در دسترس نبودن و یا محدودیت آب‌های سطحی، منابع آب زیرزمینی به عنوان اصلی‌ترین منبع آب مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند [۴]. آводگی منابع آب زیرزمینی به نیترات در حال حاضر یکی از مهمترین مسائل زیست محیطی و یک مشکل فزاینده در بسیاری از نقاط دنیاست [۱۱ و ۱۲]. اغلب استفاده بیش از حد کودها و تخلیه کنترل نشده فاضلاب‌های خام و تصفیه شده بر روی زمین یا در چاههای جاذب، منجر به افزایش نیترات و در نتیجه آводگی منابع آب‌های زیرزمینی گردیده است [۱۴ و ۲۰]. تخمین زده شده است که در برخی از مناطق، سالانه ۴٪ از منابع آب زیرزمینی به دلیل آводگی نیترات قابلیت کاربرد خود را از دست می‌دهند که این بسیار قابل توجه‌تر و مهمنتر از ۵٪ کاهش یافته به دلیل آلینده‌های شیمیایی است [۱۲].

نیترات در داخل سیستم گوارش به نیتریت تبدیل و نیتریت با آمیدهای ثانویه ترکیب و ماده‌ای به نام نیتروزآمین تولید می‌شود که یک ماده سمی، خطناک و سرطان‌زا می‌باشد. همچنین کاهش بالقوه نیترات به یون نیتریت در معده کودکان (زیر ۷ سال) و در نتیجه اتصال آن به هموگلوبین خون، باعث کاهش انتقال اکسیژن به سلول‌های بدن و تغییر رنگ پوست (متمايل به آبی) می‌گردد. این بیماری که متشهومگلوبینمیا یا سندروم blue-baby نامیده می‌شود، مهم‌ترین بیماری انسان و دام در اثر نیترات زیاد در آب یا غذا می‌باشد [۱۹ و ۲۰].



(Can combine with oxygen) (Cannot combine with oxygen)

استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست امریکا (U.S.EPA) برای نیترات آب آشامیدنی  $10\text{ mg/l NO}_3^-$  است [۲۱]. استاندارد ایران (و نیز WHO)  $50\text{ mg/l NO}_2$  و  $50\text{ mg/l NO}_3^-$  به عنوان حداکثر غلظت مجاز یون‌های نیترات و نیتریت در آب آشامیدنی می‌باشد. شایان ذکر است بر طبق استانداردهای جدید ایران و WHO، غلظت نیترات و نیتریت نباید به تنهایی مورد قضاوت قرار گیرد؛ بلکه نسبت مجموع غلظت نیترات و نیتریت به مقادیر توصیه شده نباید از یک تجاوز نماید [۳ و ۲۳].

نیترات یک یون پایدار با حلایت بالا و پتانسیل پایین جهت رسوب دهی یا جذب سطحی می‌باشد [۱۵]. یکی از فراگیرترین روش‌های حذف نیترات روش بیولوژیکی می‌باشد، که کاربرد آن در تصفیه آب به خصوص آب‌های زیرزمینی به دلیل کمبود مواد آلی و معدنی مورد نیاز باکتری‌ها و حضور مواد آلی و جرم بیولوژیکی در آب خروجی تصفیه شده، که موجب نیاز به فرایندهای تصفیه نهایی می‌گردد، با تأمل صورت گرفته است. امروزه توجه به محدودیتها و معایب روش‌های مختلف فیزیکی-شیمیایی تصفیه نیترات آب مانند تولید شورآب و هزینه بالا سبب



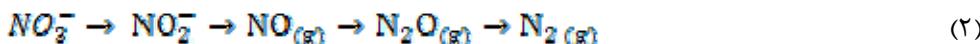
انجمن مهندسی محیط زیست ایران

## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

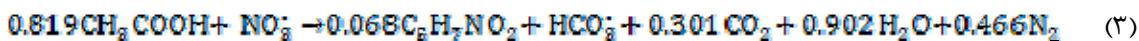
### The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

شده است که توجه محققین به کاربرد روش بیولوژیکی تصفیه نیترات از آب بیش از پیش معطوف گردد [۱۱]. دی‌نیتریفیکاسیون که اکسیداسیون بیولوژیکی مواد آلی با استفاده از نیترات یا نیتریت به عنوان پذیرنده الکترون به جای اکسیژن است، تنها فرایندی است که فقط یون نیترات را (بدون تغییر غلظت یون‌های دیگر) تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۰ و ۲۱]. احیای نیترات مطابق واکنش شماره (۲) صورت می‌گیرد [۱۶ و ۲۷].



بیشتر ارگانیزم‌های شناخته شده برای نیترات‌زدایی، میکروارگانیزم‌های گرم منفی هتروتروف یا اتوتروف هوایی-اختیاری هستند [۱۶ و ۲۷]. سرعت رشد و نرخ نیترات‌زدایی دنیتریفایرها هتروتروف بیش از اتوتروف‌ها است [۱۵]. فرایند دی‌نیتریفیکاسیون به عوامل مختلفی مانند تغییرات شرایط محیطی، درجه حرارت، pH، میزان اکسیژن محلول (DO)، نوع منبع کربن و قابلیت دست‌یابی به آن، نوع راکتور و تجمع نیتریت در طی فرایند بستگی دارد [۱۰]. بیشترین تحقیقات صورت گرفته در این زمینه به استفاده از متانول، اتانول و اسید استیک به عنوان منبع کربن اشاره دارد. اولین وسیله تجاری جهت دی‌نیتریفیکاسیون آب آشامیدنی در سال ۱۹۸۳ در فرانسه ساخته شده بود که توانست با استفاده از اتانول، غلظت نیترات را از  $68\text{ mg/L}$  به  $25\text{ mg/L}$  کاهش دهد [۱۱]. برخی از محققین نشان داده‌اند که نرخ دی‌نیتریفیکاسیون با اسید استیک از گلوکز، متانول و اتانول بالاتر است. اما Nyberg et al (۱۹۹۲) نتایج یکسان و مشابهی را با اسید استیک و متانول به دست آوردند [۸۵ و ۱۹۸۵]. Richard Frick (۱۹۸۵) در فرانسه با استفاده از اسید استیک به عنوان ماده آلی توانستند غلظت نیترات را از  $80\text{ mg/L}$  به  $30\text{ mg/L}$  برسانند. بلاعده بعد از شروع دی‌نیتریفیکاسیون تجمع نیتریت مشاهده شد اما بعد از تعادل فرایند، غلظت آن به کمتر از  $10\text{ mg/L}$  کاهش یافت. هزینه‌های مرتبط به استفاده از متانول، اتانول و اسید استیک به عنوان مواد آلی در یک راکتور با بستر معلق با غلظت‌های خروجی نیترات  $14-12\text{ mg/L}$  ارزیابی شده‌اند. کمترین هزینه مربوط به متانول بود، در حالی که اسیداستیک و اتانول به ترتیب  $50\%$  و  $25\%$  گران‌تر از متانول بوده‌اند [۱۱]. Mateju et al (۱۹۹۲) معادله تعادل شیمیایی زیر را برای اسید استیک پیشنهاد نموده‌اند. بر اساس معادله (۳) برای کاهش هر  $1\text{ g}$   $NO_3^-$   $0.51\text{ g}$  COD ۳/۷۴ استات یا  $1\text{ g}$  نیاز است.



نسبت C/N ورودی نامناسب علاوه بر این که رشد باکتری‌ها و در نتیجه فرایند دی‌نیتریفیکاسیون را مختلط می‌کند، باعث تولید و تجمع مواد حد واسط مانند  $N_2O$  (غاز گلخانه‌ای) در طی فرایند می‌گردد [۹]. نسبت C/N ای که منجر به بیشترین تبدیل همه ترکیبات نیتروژنی به گاز نیتروژن خنثی با کربن آلی مینیموم می‌گردد، "نسبت C/N بهینه" نامیده می‌شود. اکسیژن محلول به عنوان الکترون گیرنده برتر در آب، سبب کاهش حذف نیتروژن معدنی و افزایش غلظت نیتریت در فرایند دی‌نیتریفیکاسیون بیولوژیکی می‌گردد [۱۳ و ۱۷]. Bishop et al (۱۹۹۵) با بررسی تأثیر اکسیژن در بیوفیلم در یک راکتور بیوفیلم مشاهده کردند که حذف نیتروژن معدنی مستقل از نوع منبع کربن آلی



انجمن مهندسی محیط زیست ایران

## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

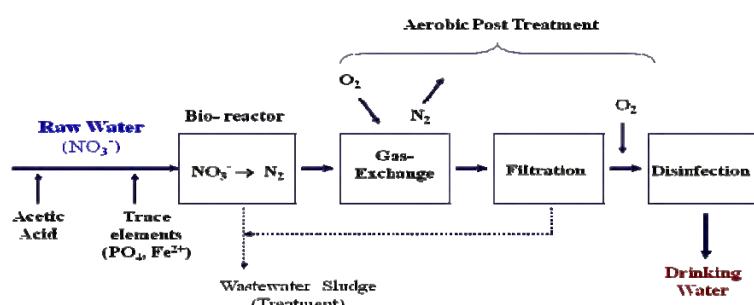
The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

مورد استفاده، با افزایش DO کاهش می‌یابد [۱۳]. به طور کلی درجه حرارت روی سرعت واکنش‌ها تأثیر بسزایی دارد. تقریباً همه دنیتریفايرها، مزووفیلیک (در محدوده ۲۰-۴۵°C) می‌باشند و با کاهش درجه حرارت به زیر ۲۰°C، میزان بخش فعال<sup>۱</sup> میکروارگانیزم‌ها نیز کاهش می‌یابد [۱۸]. در واکنش‌های دی‌نیتریفیکاسیون برخلاف نیتریفیکاسیون قلیائیت تولید شده و pH افزایش می‌یابد. آزمایشات انجام شده در مقادیر مختلف pH نشان می‌دهد که pH در محدوده ۶/۵-۸/۵ اثر قابل توجه‌ای روی حذف نیترات ندارد [۲۰]. در بررسی‌های صورت گرفته در pH‌های پایین (۳/۵-۵/۸)، مشخص گردید که دی‌نیتریفیکاسیون به شدت ممانعت شده است. محققان دیگری بیان نموده‌اند که نرخ دی‌نیتریفیکاسیون در مقادیر pH زیر ۷ به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱۲]. تولید و تجمع نیتریت یکی از مشکلات اصلی فرایند دی‌نیتریفیکاسیون بیولوژیکی (به دلیل جلوگیری از رشد باکتریایی) شناخته شده است [۱۰-۱۲]. Sontheimer et al. [۱۹۸۷] استفاده از FeCl<sub>3</sub> را جهت کاهش غلظت‌های نیتریت خروجی به عنوان تصفیه نهایی بررسی کردند. به دنبال دی‌نیتریفیکاسیون رشد چسبنده با استفاده از اسید استیک، mg FeCl<sub>3</sub>/L ۰/۳ توانست نیتریت خروجی را از mg/L ۱۸ به ۰ کاهش دهد [۱۱].

## ۲. مواد و روش‌ها

در این تحقیق از پایلوت بیولوژیکی حذف نیترات واقع در سایت تخصصی نیترات زدایی شرکت آب و فاضلاب مشهد (واقع در منطقه گلشهر مشهد) که مربوط به مطالعات مشترک ایران و آلمان برای دستیابی به بهترین روش حذف نیترات از منابع آب زیرزمینی مشهد می‌باشد استفاده شده است. پایلوت بیولوژیکی مذکور که در دیاگرام شکل (۱) نشان داده شده است، در درون یک کانتینر ایزوله حاوی سیستم سرمایش-گرمایش با قابلیت ایجاد شرایط یکسان دمایی در تمام فصول سال قرار دارد که عملیات اصلی آن به طور اتوماتیک و از طریق یک PC کنترل می‌گردد. اجزای کلی این سیستم شامل راکتور بیولوژیکی، راکتور عربان ساز گاز نیتروژن<sup>۱</sup>، مخزن جمع آوری پساب گاززادایی شده، یک راکتور فیلتر شنی و همچنین سیستم‌های تزریق مواد آلی و مغذی می‌باشد (شکل شماره ۲).



شکل (۱): نمودار شماتیک فرایند دی‌نیتریفیکاسیون بیولوژیکی آب زیرزمینی حاوی نیترات

### 1. Active Fraction



انجمن مهندسی محیط زیست ایران

## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست

**The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering**

تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

راکتور بیولوژیکی تحت فشار با بستر ثابت و جریان رو به پایین ( $1/5 \text{ m}^3/\text{h}$ ) با بستر رسی (Liapor®) با دانه‌بندی ۳-۶ میلیمتر، از جنس فولاد ضدزنگ به قطر  $0/5$  متر و ارتفاع کل ۵ متر (ارتفاع بستر رسی ۴ متر است)



می‌باشد. تجمع بیومس اضافی و در نتیجه افزایش اختلاف فشار ابتدا و انتهای راکتور، نیاز به شستشوی معکوس دوره‌ای را لازم و ضروری می‌نماید. با افزایش اختلاف فشار به  $300 \text{ mbar}$  و همچنین افزایش زمان بهره برداری راکتور تا  $28 \text{ hr}$  شستشوی معکوس راکتور به طور اتوماتیک آغاز می‌گردید. جریان خروجی از راکتور بیولوژیکی عاری از اکسیژن محلول و حاوی گاز نیتروژن می‌باشد و از آنجا که آب آشامیدنی مطلوب باقی‌ماند اشباع از اکسیژن محلول باشد، لذا پایلوت مذکور جهت آزادسازی گاز  $\text{N}_2$  به محیط مجهز به سیستم عریان سازی گاز نیتروژن با روش ایجاد باران مصنوعی<sup>۲</sup> می‌باشد. سپس آب حاوی اکسیژن خروجی از راکتور عریان ساز به درون تانک ذخیره، جهت خروج گاز نیتروژن از لوله‌های تعییه شده در بالای آن و تنظیم جریان مابین بیوفیلتر و فیلتر شنی جریان می‌یابد. جریان خروجی از تانک ذخیره با دبی  $1/5 \text{ m}^3/\text{h}$  از بالا وارد راکتور فیلتر شنی به ارتفاع ۵ متر که از دولایه ذرات بستر ماسه شیشه‌ای<sup>۳</sup> به عمق  $1/2 \text{ mm}$  با دانه‌بندی  $1/2-1/2 \text{ mm}$  و آنتراسیت به عمق  $1/8 \text{ mm}$  با دانه‌بندی  $2/5-2/5 \text{ mm}$ ، جهت حذف مواد جامد و بیومس موجود در آب خروجی از راکتور بیولوژیکی، می‌شود.

فرایند دنیتریفیکاسیون آب، نیاز به افزودن یک ماده آلی کاهنده نیترات (اسیداستیک) به عنوان منبع کربن و انرژی باکتری‌های دنیتریفایر و همچنین برخی از عناصر ریزمغذی<sup>۴</sup> دارد. به همین دلیل در طرح مذکور از مواد آلی و شیمیایی ترقیق و ذخیره شده در مخازن  $250 \text{ لیتری}$  به شرح جدول شماره (۱) استفاده گردید.

شكل (۲): اجزای تشکیل دهنده پایلوت بیولوژیکی، به ترتیب از راست به چپ: راکتور بیولوژیکی، راکتور عریان‌ساز گاز نیتروژن و فیلتر شنی

- 
- 1.Trickling Column
  - 1. Spoiling by raining
  - 2. Glass Sand
  - 3. Nutrient



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار سازمان حفاظت محیط زیست وزارت صنایع و معدن دانشکده محیط زیست  
دفتر امور محیط زیست شهیداری تهران

## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

انجمن مهندسی محیط زیست ایران

The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering

جدول ۱: مشخصات ماده آلی و مواد مغذی تزریق شده به راکتور بیولوژیکی

غلظت ماده (mg/L)				فرمول شیمیایی	نوع ماده	٪
C/N=۲/۰۳۱	C/N=۱/۵۹	C/N=۱/۲۰۷	C/N=۰/۹۹۹۸			
۱۷۲/۵	۱۳۴/۸	۱۰۲/۹	۸۴/۷	CH <sub>3</sub> COOH	ماده آلی اسیداستیک	٪۹۹/۹
۰/۹	۰/۷۴	۰/۶	۰/۵	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	ماده غذایی فسفر (PO <sub>4</sub> )	۲
۰/۲۲	۰/۱۹	۰/۱۴	۰/۱۱	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	ماده غذایی آهن (Fe)	۳
۰/۵ لیتر جهت افزایش انحلال آهن و فسفر در آب				HCl	اسید کلریدریک	٪۳۲

نمونه برداری جهت انجام آزمایشات بسته به نوع نمونه در دو بخش در محل و آزمایشگاه مرکزی، به صورت نمونه برداری لحظه‌ای و مرکب انجام می‌گرفت. در جدول شماره (۲) پارامترهای مربوط به هر یک از این نوع نمونه برداری‌ها آورده شده است. پس از اتمام نمونه برداری‌های مرکب در هر روز، نمونه‌های نگهداری شده در یخچال، جهت انجام آزمایشات مربوطه به آزمایشگاه مرکزی شرکت آب و فاضلاب مشهد ارسال می‌شدند. جهت جمع آوری و نگهداری نمونه‌ها، از ظروف پلی اتیلن یک لیتری و نیم لیتری استفاده گردید.

جدول ۲: نحوه نمونه برداری و محل انجام آزمایش هر یک از پارامترهای فیزیکی-شیمیایی

محل آزمایش	محل نمونه برداری	پارامتر موارد آزمایش	نوع نمونه برداری
در محل	۵۰ cm پایین تر از ابتدای راکتور	PH، کدورت، درجه حرارت، نیترات، دبی ورودی به راکتورها، اختلاف فشار راکتورها	لحظه‌ای
آزمایشگاه مرکزی	انتهای راکتور	PH، کدورت، قلیائیت، نیترات، نیتریت خروجی، کل مواد	مرکب

با توجه به هدف تعیین شده در این پروژه، جهت بررسی تاثیر ماده آلی اسید استیک در چهار سطح غلظت متفاوت، به صورت زیر عمل گردید: در ابتداء آزمایشات بر روی غلظت بهینه اسید استیک به دست آمده از نتایج پروژه تحقیقاتی مشترک ایران و آلمان (۱۱۲ mg/L COD) صورت گرفت. راکتور بیولوژیکی پس از گذشت حدود سه هفتۀ از تزریق اسید استیک به همراه سایر مواد مغذی، تقریباً به حالت پایدار رسید که پس از عدم مشاهده تغییرات قابل ملاحظه در غلظت نیترات خروجی در سه روز متوالی، نمونه برداری مرکب در چهار روز متوالی از شیرهای ورودی و خروجی آغاز و جهت انجام آزمایشات مربوطه به آزمایشگاه مرکزی ارسال می‌گردید. با افزایش غلظت اسید استیک به مدت چهار روز نمونه برداری مرکب تکرار گردید. چون در تمام نتایج به دست آمده از هر سه سطح غلظت مذکور اسید استیک تزریق شده، غلظت نیترات خروجی از راکتور پایین تر از میزان استاندارد گزارش گردید، لذا جهت دستیابی به غلظت استاندارد نیترات، آزمایش را با یک سطح غلظت پایین تر از اسید استیک (۹۴ mg/L COD) نیز تکرار نموده و مجدداً چهار روز نمونه برداری متوالی پس از رسیدن سیستم به حالت پایدار (حدود ۱۰ روز) انجام گردید.



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار سازمان حفاظت محیط زیست وزارت صنایع و معدن دانشکده محیط زیست دفتر امور محیط زیست شهیداری تهران



## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

شایان ذکر است که دمای آب زیرزمینی ورودی و همچنین آب خروجی از راکتور در تمامی مراحل فوق به صورت لحظه‌ای اندازه گیری و کنترل می‌شد، به طوری که تغییرات درجه حرارت در طول تمام آزمایشات بین  $17/2^{\circ}\text{C}$  تا  $18/5^{\circ}\text{C}$  ملاحظه گردید. همچنین در شروع هر مرحله یک نمونه از آب زیرزمینی مورد آزمایش جهت آنالیز فیزیکی-شیمیایی به آزمایشگاه مرکزی فرستاده می‌شد که خلاصه نتایج آن در جدول شماره (۳) آمده است.

جدول ۳: نتایج آنالیز فیزیکی-شیمیایی نمونه آب چاه ورودی

	پارامتر مورد آزمایش	واحد	مقدار	پارامتر مورد آزمایش	واحد	مقدار
Order	بو	TON	۱	Nitrites	$\text{mgNO}_2/\text{L}$	۰/۰۰۵
Taste	مزه	FTN	۱	Nitrates	$\text{mgNO}_3/\text{L}$	۱۵۰
Color A.P.C standard	رنگ		۵	Iron	$\text{mg/L}$	۰/۱
Turbidity N.T.Unit	کدروت	NTU	.۰/۳۳	Temprature	$^{\circ}\text{C}$	۱۷-۱۸/۵
Alkalinity to M.O	قلیلیت (متیل اورانز)	$\text{mg/L}$	۳۳۸	pH Value		۷/۳
Alkalinity to ph.	قلیلیت (فنل فنائین)	$\text{mg/L}$	.۰/۰	T.D.S in 180c	باقیمانده خشک	$\text{mg/L}$
Total Alkalinity	قلیلیت کل	$\text{mgCaCO}_3/\text{L}$	۳۳۸			۱۲۰

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۱. تأثیر غلظت ماده آلی بر میزان حذف نیترات

اثر اسیداستیک بر میزان حذف نیترات از آب زیرزمینی در چهار سطح غلظت متفاوت با نسبت‌های COD/ $\text{NO}_3$  برابر  $0/62$ ,  $0/73$ ,  $0/98$  و  $1/23$  با میزان بارگذاری نیترات برابر  $d/28 \text{ kgNO}_3/\text{m}^3\cdot\text{d}$  در نمودارهای شماره (۱) و (۲) ارائه شده است. پایین‌ترین نرخ دنیتریفیکاسیون (حدود  $d/4 \text{ kgNO}_3/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ) و بالاترین مقدار آن ( $d/6 \text{ kgNO}_3/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ) به دست آمده است. نرخ‌های دنیتریفیکاسیون گزارش شده توسط سایر محققین بین  $0/19-8/85 \text{ kgNO}_3/\text{m}^3\cdot\text{d}$  متفاوت است [۱۳] اما ماقریم نرخ به دست آمده از آزمایشات ما با نتایج تحقیقات مشترک ایران و آلمان ( $d/4 \text{ kgNO}_3/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ) مشابه است. در مطالعات مشابه انجام شده توسط Croll et al., Aslan و Kesseru et al., Cakici استیک  $1/23$  به دست آمده است. در مطالعات مشابه انجام شده توسط C/N بهینه جهت حذف کامل نیترات از آب آشامیدنی با ماده آلی اسید استیک به ترتیب  $1/86$ ,  $1/76$  و  $1/8$  گزارش گردیده است که با نسبت  $C/N=2/03$  به دست آمده در این تحقیق تقریباً مشابه می‌باشد [۶]. رگرسیون خطی برقرار شده بین غلظت نیترات خروجی و منبع کربن ورودی، نشان دهنده ضریب همبستگی بالا  $R^2 = 0/971$  می‌باشد.

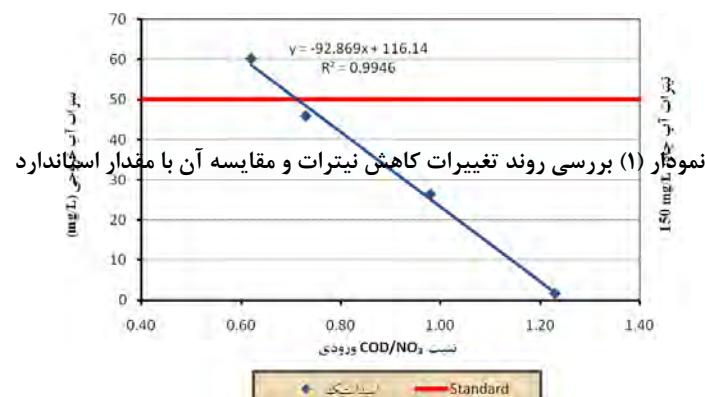
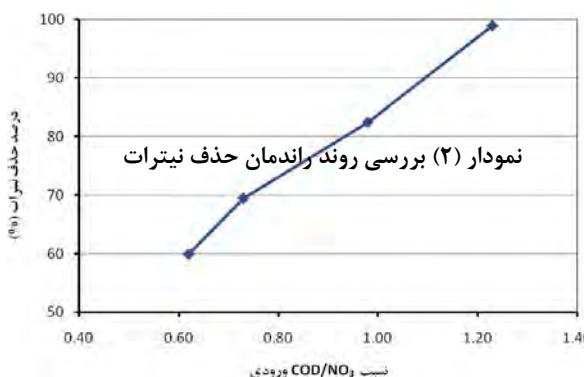
انجمن مهندسی محیط زیست ایران



انجمن مهندسی محیط زیست ایران

تجزیه و تحلیل آماری نتایج با استفاده از نرم افزار آماری SPSS نیز حاکی از آن است که بین کاهش غلظت نیترات خروجی و غلظت COD ورودی به سیستم اختلاف معنی داری در سطح  $0.05$  وجود دارد.

نسبت های C/N واقعی مورد استفاده در این تحقیق جهت رسیدن به راندمان بیش از  $80\%$  حذف نیترات بیش از مقدار تئوریکی به دست آمده ( $1/40$ ) بر اساس معادله استوکیومتری (۱) بوده است. اختلاف فشار ناشی از تولید جرم سلولی نیاز به شستشوی معکوس راکتور را در دوره های زمانی مشخصی (هر  $25$  ساعت در پایین ترین سطح غلظت اسیداستیک تا  $16$  ساعت در بالاترین سطح غلظت) لازم و ضروری می نماید. میزان نیترات خروجی در سطوح مختلف غلظت اسید کمتر از مقدار استاندارد WHO و همچنین استاندارد ایران ( $50\text{ mg/L}$ ) می باشد، به جز در پایین ترین سطح



غلظت اسید استیک، که نیترات خروجی ( $60/13\text{ mg/L}$ ) حدود  $20\%$  بیش از مقدار استاندارد به دست آمده است. همان طور که در نمودار شماره (۲) نمایان است، با افزایش نسبت COD/NO<sub>3</sub> راندمان دنیتریفیکاسیون نیز افزایش می یابد و پایین ترین راندمان حذف نیترات حدود  $60\%$  و بالاترین راندمان حدود  $98/9\%$  مشاهده گردیده است.

### ۲.۳. تأثیر غلظت ماده آلی بر نیتریت

نمودار شماره (۳) بیانگر کاهش غلظت نیتریت خروجی راکتور با افزایش نسبت COD/NO<sub>3</sub> می باشد، به طوری که در بالاترین غلظت اسید استیک تقریباً هیچ گونه تجمع نیتریت مشاهده نگردید و این می تواند نشان دهنده انجام فرایند دنیتریفیکاسیون به طور کامل (عدم تشکیل محصولات فرعی) در صورت وجود غلظت های بالای مواد آلی باشد. در خصوص روند تغییرات نیتریت و عدم تجمع آن در آب تصفیه شده، نتایج مشابهی توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۱۳۹]. نتیجه تجزیه و تحلیل آماری نشان دهنده وجود اختلاف معنادار ( $P<0.05$ ) بین کاهش غلظت نیتریت خروجی و غلظت COD ورودی می باشد. از آنجا که در همه غلظت های اسید استیک، غلظت نیتریت خروجی کمتر از مقدار استاندارد آب آشامیدنی ایران و WHO ( $3\text{ mg/L}$ ) بوده است [۲۳و ۳۹]، لذا می توان اظهار نمود



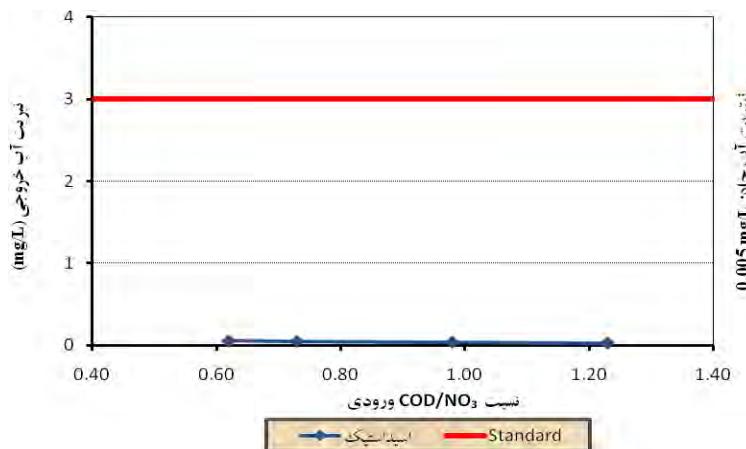
انجمن مهندسی محیط زیست ایران

## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

### The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

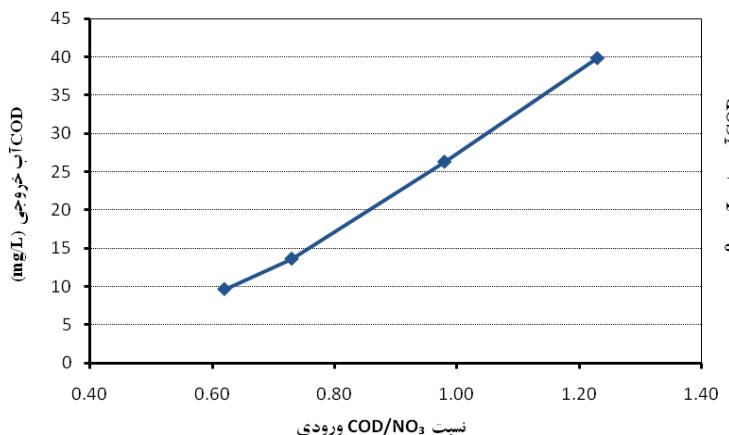
که نیازی به هیچ گونه فرایند تصفیه اضافی مانند افزودن اکسیدان‌ها جهت کاهش غلظت نیتریت آب تصفیه شده نمی‌باشد.



نمودار (۳) بررسی روند تغییرات کاهش نیتریت و مقایسه آن با مقدار استاندارد

### ۳.۰.۳. تأثیر غلظت ماده آلی بر COD

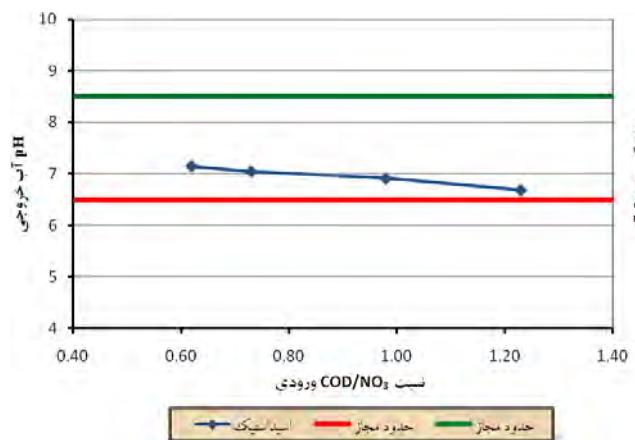
افزایش غلظت ترکیبات کربنی باقیمانده در آب تصفیه شده همراه با افزایش غلظت ماده آلی ورودی در نمودار شماره (۴) نشان داده شده است. سایر محققین نیز در خصوص روند تغییرات COD در طی افزایش میزان COD ورودی نتایج مشابهی گزارش نموده‌اند [۲۲ و ۱۳]. ماکریم مقدار COD باقیمانده با غلظت‌های مختلف، هنگام حصول ماکریم راندمان حذف نیترات مشاهده شده است، به طوری که بیشترین غلظت ترکیبات کربنی در آب تصفیه شده، ۹/۶۳mg/L COD در بالاترین غلظت اسید استیک تزریق شده ( $\text{COD}/\text{NO}_3 = ۱/۲۳$ ) و کمترین آن، ۳۹/۸۳mg/L COD در پایین‌ترین غلظت ( $\text{COD}/\text{NO}_3 = ۰/۶۲$ ) به دست آمده بود. این داده‌ها حاکی از آنند که در طی تمام آزمایشات راکتور بیولوژیکی از نظر منبع کربن محدود نبوده است. شاید بتوان با کاهش زمان ماند علاوه بر دستیابی به راندمان حذف بالاتر، میزان COD خروجی را نیز کاهش داد. نتایج آزمون آماری Anova نشان داد که بین افزایش غلظت COD خروجی با میزان COD ورودی تفاوت معناداری در سطح  $0.05$  وجود دارد. این مقادیر COD در آب خروجی نیاز به یک فرایند تصفیه نهایی مانند فیلتراسیون کربن فعال جهت کاهش و حذف مواد آلی باقیمانده در آب تصفیه شده را لازم و ضروری می‌نماید.



نمودار (۴) بررسی روند تغییرات COD جریان خروجی

#### ۴.۳. تأثیر غلظت ماده آلی بر pH و قلیائیت

نمودار شماره (۵) نشان دهنده آن است که pH با افزایش COD ورودی، روند کاهشی دارد. کاهش جزئی pH با اسید استیک (بر خلاف آن که انتظار می‌رود با تولید و افزایش قلیائیت در فرایند دنیتریفیکاسیون، pH نیز افزایش یابد) را احتمالاً می‌توان به یونیزاسیون بسیار کم اسید استیک در آب و همچنین تولید CO<sub>2</sub> (معادله شماره ۱) ناشی از تجزیه ماده آلی مربوط دانست. فرایند دنیتریفیکاسیون در یک محدوده وسیع pH که به طور متداول بین ۶/۵-۸/۵ قرار دارد، می‌تواند اتفاق بیافتد [۱۲]. در آزمایشات ما pH جریان خروجی از راکتور بیولوژیکی در محدوده ۶/۵-۷/۲ بوده است، بنابراین pH آب تصفیه شده با استاندارد آب آشامندی تعیین شده توسط WHO (۶/۵-۸/۵) نیز مطابقت دارد [۲۳]. نتایج تجزیه و تحلیل آماری نشان دهنده وجود اختلاف معنادار ( $P < 0.05$ ) بین pH خروجی آب تصفیه شده در غلظت‌های ماده آلی مورد آزمایش می‌باشد.



نمودار (۵) بررسی روند تغییرات pH و مقایسه آن با حدود استاندارد



انجمن مهندسی محیط زیست ایران

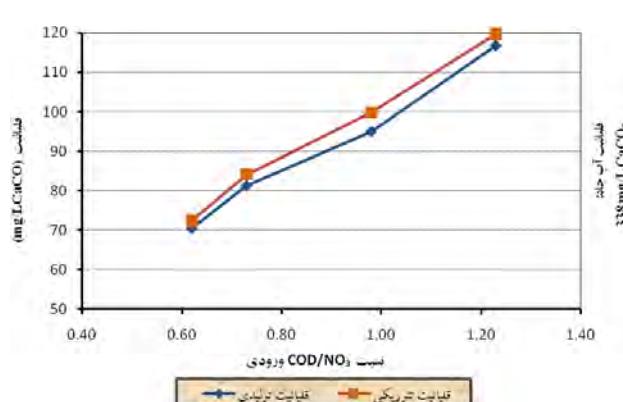
## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

### The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering

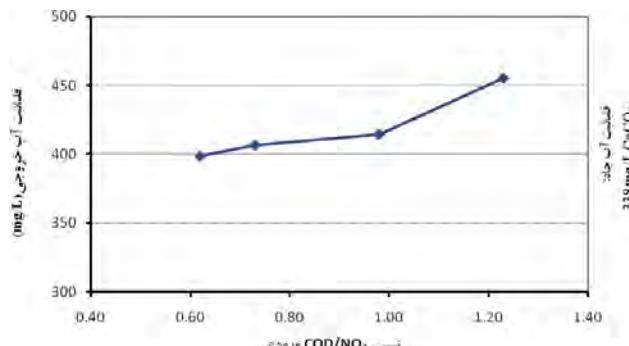
تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

با توجه به نمودار شماره (۶) با افزایش غلظت COD ورودی، میزان قلیاچیت خروجی افزایش یافته است.

Hamlin et al نیز نتایج مشابهی را در خصوص افزایش قلیاچیت آب در طی فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی گزارش نموده‌اند [۱۳]. تجزیه و تحلیل آماری نتایج نیز حاکی از آن است که بین افزایش قلیاچیت خروجی با میزان COD ورودی به سیستم اختلاف معنی داری در سطح  $0.05 / 0.0$  وجود دارد، همچنین میزان قلیاچیت تولیدی نسبت به مقدار اولیه آن در آب ورودی و مقایسه آن با مقدار تئوریکی قلیاچیت تولیدی در نمودار (۷) نشان داده شده است. با توجه به واکنش شیمیایی اسید استیک، به ازای حذف هر گرم نیترات، از نظر تئوریکی می‌بایست  $357 \text{ mg g}^{-1}$  قلیاچیت بر حسب  $\text{CaCO}_3$  تولید گردد، که همان طور که در نمودار مشخص است میزان قلیاچیت به دست آمده از آزمایشات کمتر از مقدار تئوریکی است که می‌تواند به دلیل خطای ناشی از آزمایشات باشد.



نمودار (۷) مقایسه میزان قلیاچیت تولیدی با مقدار تئوریکی



نمودار (۶) بررسی روند تغییرات قلیاچیت جریان خروجی

#### ۵.۰.۳ تأثیر غلظت ماده آلی بر کدورت

در نمودار شماره (۸) میزان کدورت جریان خروجی بر حسب میزان COD ورودی آورده شده است. روند افزایشی میزان کدورت خروجی با افزایش غلظت COD ورودی، بیانگر افزایش حضور مواد کلوئیدی (بیومس اضافی همراه با آب خروجی) و مواد محلول رنگی در آب همراه با افزایش غلظت ماده آلی می‌باشد. در این خصوص نیز نتایج مشابهی توسط سایر محققین گزارش گردیده است [۱۳]. تجزیه و تحلیل آماری نشان دهنده وجود اختلاف معنادار ( $P < 0.05$ ) بین افزایش کدورت خروجی و غلظت COD ورودی به راکتور می‌باشد. به هر حال نگاهی دوباره به نمودار زیر نیاز به یک فرایند تصفیه نهایی جهت کاهش کدورت جریان خروجی از راکتور بیولوژیکی و رساندن آن به حد مطلوب استاندارد آب آشامیدنی در ایران<sup>۱</sup> NTU را لازم و ضروری می‌نماید؛ هر چند کدورت جریان خروجی از حد

1.Nephelometric Turbidity Unit



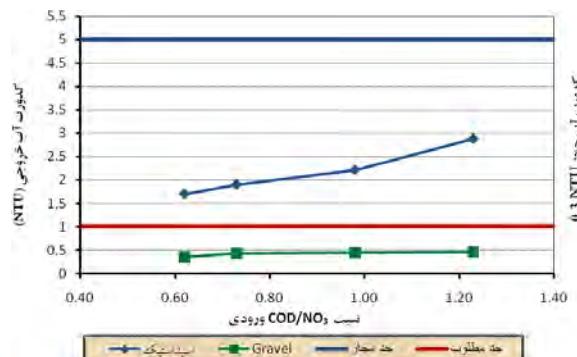
انجمن مهندسی محیط زیست ایران

## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

### The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

مجاز استاندارد ایران یعنی  $5\text{ NTU}$  کمتر می‌باشد (لازم به ذکر است که کدورت مجاز آب آشامیدنی در ایالات متحده  $0.3\text{ NTU}$  است اما WHO تا مقدار  $5\text{ NTU}$  را مجاز دانسته؛ در عین حال توصیه می‌کند که جهت مصارف شرب بهتر است کدورت به  $1\text{ NTU}$  تقلیل یابد) [۲۳]. این فرایند در راکتور فیلتر شنی به خوبی صورت می‌گیرد؛ به طوری که میزان کدورت جریان خروجی را بسیار پایین‌تر از مقدار استاندارد یعنی کمتر از  $5\text{ NTU}$ /۰ رسانده است.



نمودار (۸) بررسی روند تغییرات کدورت و مقایسه آن با حدود استاندارد

#### ۴. نتیجه گیری کلی

نتایج نشان داد که با استفاده از روش بیولوژیکی با ماده آلی اسیداستیک می‌توان غلظت نیترات موجود در آبهای زیرزمینی را تا حدود صفر (راندمان حدود ۰.۹۹٪) کاهش داد. نرخ دی‌نیتریفیکاسیون به دست آمده با بارگذاری نیترات  $\text{kgNO}_3/\text{m}^3\cdot\text{d}$  بین  $0.28-0.66$   $\text{kgNO}_3/\text{m}^3\cdot\text{d}$  متغیر بود. با افزایش نسبت C/N ورودی، غلظت نیترات و نیتریت جریان خروجی از راکتور بیولوژیکی کاهش، در حالی که میزان COD خروجی افزایش یافته است. در طول انجام آزمایشات هیچ‌گونه تجمع نیتریتی مشاهده نگردید، به طوری که همواره  $\text{NO}_2 < 1\text{ mg/L}$  بود. همچنین تغییرات pH (۶/۶ < pH < ۷/۷) و درجه حرارت ( $5/۱۷-۱۸/۵^\circ\text{C}$ ) ناچیز بود و میزان pH خروجی در محدوده استاندارد آب آشامیدنی قرار داشت. همان‌طور که انتظار می‌رفت میزان قلیائیت تولیدی در این فرایند با افزایش غلظت اسیداستیک افزایش یافت. میزان کدورت آب خروجی از راکتور بیولوژیکی نیز دارای روند افزایشی بود، بنابراین جهت دستیابی به حد مطلوب کدورت آب آشامیدنی ( $1\text{ NTU}$ )، جریان خروجی از راکتور بیولوژیکی از یک راکتور فیلتر شنی عبور داده شد، به طوری که کدورت به کمتر از  $5\text{ NTU}$  کاهش یافت. در نهایت با عبور آب تصفیه شده از یک راکتور کربن فعل جهت کاهش مواد آلی باقیمانده، آب زیرزمینی تصفیه شده کلیه استانداردهای لازم جهت شرب را دارا خواهد بود.

#### ۵. قدردانی

حمایت مالی این پروژه توسط شرکت آب و فاضلاب مشهد انجام گرفته است، لذا لازم می‌یاشد که از مدیرعامل محترم آن شرکت، کمیته تحقیقات و همچنین آقای سید ابوالحسن ناصری، همکار پروژه قدردانی بعمل آید.



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



## چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - آبان ماه ۱۳۸۹

### ۶. منابع و مراجع

- (۱) تیبوت، تی. اچ. وای. (۱۳۸۳). اصول کنترل کیفیت آب. ترجمه دانشور، ن.ا. انتشارات دانشگاه تبریز.
- (۲) طراوتی، ح. و بهار، ف. (۱۳۷۷). شرایط بحرانی سلامت انسان و محیط زیست. انتشارات جهاد دانشگاهی مشهد.
- (۳) مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، استاندارد ۱۰۵۳، ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آب آشامیدنی. تجدید نظر پنجم.
- (۴) واهی، م. ر. و معلمی، ب. (۱۳۸۲). علوم زیست محیطی. مرکز نشر دانشگاهی تهران.
- 5) Aesqy, A., et al. (1998)., *Denitrification in a packed bed biofilm reactor (BIOFOR)-Experiments with different carbon sources.*, Wat. Res., V. 32, No. 5, Pp.1463-1470.
- 6) Aslan, S. and Cakici. H. (2007)., *Biological denitrification of drinking-water in a slow sand filter.*, J. Hazardous Materials. 148., Pp. 253-258.
- 7) Bernat, K. and Wojnowska-Baryla, I. (2007)., *Carbon source in aerobic denitrification.*, Biochemical Eng. J. 36, Pp. 116-122.
- 8) Carrera, J., Vicent, T. and Lafuente, F.J. (2003)., *Influence of temperature on denitrification of an industrial high-strength nitrogen wastewater in a two-sludge system.*, Water SA., V. 29, No. 1, Pp. 11-16.
- 9) Chio, Y. C. and Chung, M. S. (2003)., *Determination of optimal COD/nitrate ratio for biological denitrification.*, International Biodegradation & Biodegradation. 51., Pp. 43-49.
- 10) Foglar, L. and Briski, F. (2003)., *Wastewater denitrification process- The influence of methanol and kinetic analysis.*, Process Biochemistry. 39., Pp. 95-103.
- 11) Gayle, B. P. et al. (1990)., *Biological denitrification of water.*, J. Env. Eng., V. 115, No. 5, Pp. 930-943.
- 12) Glass, CH. And Silverstein, J. (1998)., *Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation.*, Wat. Res., V. 32, No. 3, Pp. 831-839.
- 13) Gomez, M. A., Hontoria, E. and Gonzalez-Lopez, J. (2002)., *Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter.*, J. Hazardous Materials., B. 90, Pp. 267-278.
- 14) Hamlin, H. J., et al. (2008)., *Comparing denitrification rates and carbon sources in commercial scale upflow denitrification Biological filters in aquaculture.*, Aquaculture Eng. 38., Pp. 79-92.
- 15) Kapoor, A. and Viraraghavan, T. (1997)., *Nitrate removal from drinking water- Review.*, J. Env. Eng., V. 123, Issue 4, Pp. 371-380.
- 16) Metcalf and Eddy. (2003)., *Wastewater engineering: Treatment and Reuse.*, McGraw Hill, NewYork, NY.
- 17) Modin, O., Fukushi, K. and Yamamoto, K. (2007)., *Denitrification with methane as external carbon source.*, Water Research. 41, Pp. 2726-2738.
- 18) Nichols, A. et al. (2007)., *Maximum methanol-Utilizer growth rate: Impact of temperature on Denitrification.*, Water Env. Federation., WEFTEC. 07, Pp. 3511-3525.
- 19) Pekdemir, T. et al. (1996)., *Drinking water Denitrification in a fixed bed packed biofilm reactor.*, Tr. J. Eng & Env. Sci. 22., Pp. 39-45.
- 20) Shrimali, M. and Singh, K. P. (2001)., *New methods of nitrate removal from water.*, Env. Pollution. 112., No. 80, Pp. 351-359, India.
- 21) U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2006)., *Drinking-Water Standards and Health Advisors.*, No. EPA. 822/R-06-013.
- 22) Vrtovsek, J. and Ros, M. (2006)., *denitrification of groundwater in the biofilm reactor with a specific biomass support material.*, Acta Chim. Slov. 53., Pp. 396-400.
- 23) WHO, (2008)., *Health Guidelines for Drinking-Water Quality.*, First and Second Addenda. 3rd Ed., V. 1. World Health Organization.