Biological Treatment of Heavy Metals by Sulfate Reducing Bacteria

A. Farazmand, M.A. Kazemi, A. Gheaisari, H.R. Orumieh

Abstract

The aim of this project is to design and construction a new and developed system for treatment of heavy and toxic metals from industrial wastewater, in 1.5 and 500 litter bioreactors. In this project, we studied treatment of the different synthetic and industrial waste effluents in different condition. We will use two sludge blanket bioreactors. One of them in laboratory scale and the other in the pilot plant scale. In the laboratory scale there are some 1.5 litter sludge blanket bioreactor. In the pilot plant, there is a 500 litter bioreactors for treatment of industrial wastewater.

We used some chemical reaction for pretreatment of industrial wastewater. These reactions are use for neutralization reduction Cr (VI) ot Cr (III) and hydroxide precipitation of some heavy metals from synthetic and industrial wastewater of some activities, such as electroplating. We used mixed culture of sulfate reducing bacteria (sludge blanket) in the bioreactors for sulfide precipitation of metals such as Pb, Zn, Ni, Cd, Hg. and Cu. This process has several advantages over chemical treatment. This process are simple developed commercially practical because of low operation cost. Chemical process isn't commercial because of high operation cost and difficulty of treatment arises by generation of metal hydroxid in this process. Therefor, chemical methods aren't enough efficient for removing of heavy metals from wastewater, because of different pH for precipitation of different hydroxide.

تصفیه پسابهای حاوی فلزات سنگین به روش احیاء باکتریایی سولفات

عباس فرازمند* محمدعلی کاظمی**
علی قیصری*** حمیدرضا ارومیه****

چکیده

به منظور تصفیه پسابهای حاوی فلزات سنگین از قبیل سرب، روی، کادمیوم، جیوه و نیکل به روش احیاء باکتریایی سولفات بیوراکتورهای دارای بستر لجن ۱/۵ و ۵۰۰ لیتری طراحی و ساخته شد. با استفاده از لجن فعال تصفیه خانه های فاضلاب صنعتی و فولوکولانت کاتیونی، بستر لجن در بیوراکتورها ایجاد شد. احیاء سولفات در بیوراکتورها موجب حذف اسیدیته و فلزات سنگین فاضلاب ورودی به شکل سولفیدهای نامحلول می گردد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایشهای صورت گرفته ترسیب سولفیدی فلزات سنگین به طریق بیولوژیکی روش بسیار کارآمد و اقتصادی برای تصفیه فاضلابهای صنعتی دارای حجم بسیار زیاد و مقادیر ملایم حاوی فلزات سنگین است. از روش رسوب دهی سولفیدی به طریق بیولوژیکی میتوان به عنوان یک روش تصفیه پیشرفته و تکمیلی برای حذف کامل یونهای فلزی باقیمانده پس از تصفیه شیمیایی استفاده کرد. در این مقاله روش بیولوژیکی ترسیب سولفیدی، طراحی و ساخت بیوراکتور پانصد لیتری و نتایج مربوط به تصفیه فاضلابهای ساختگی و صنعتی مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدمه

ورود فاضلابهای صنعتی حاوی فلزات سنگین به آبهای سطحی، زیر زمینی و یا تخلیه در فاضلابهای شهری موجب آلودگی آب و محیط زیست می شود. گزارشهای متعددی از وجود کارخانه ها و واحدهای صنعتی آلوده کننده محیط زیست در کشور وجود دارد [۲]. آلودگی های ناشی از یونهای فلزات سمی پسابهای کارخانه های صنعتی در سطح کشور بسیار زیاد است. بر اساس بازدیدهای به عمل آمده از مراکز مختلف صنعتی، کارخانه ها و کارگاههایی از قبیل ذوب فلزات، ذوب روی، باطری‌سازی، تولید قطعات الکترونیک، آبکاری، شابلون سازی از مهمترین واحدهای تولید کننده فاضلاب های صنعتی حاوی فلزات سمی و سنگین می باشند که متاسفانه اکثر قریب به اتفاق آنها فاقد سیستم تصفیه بوده و روزانه دهها مترمکعب فاضلاب صنعتی را وارد آبهای سطحی و زیرزمینی می نمایند. روشهای مختلف شیمیایی و بیولوژیکی برای تصفیه پسابهای حاوی فلزات سنگین وجود دارد . در روش شیمیایی، خنثی سازی ترسیبی به کمک سود، آهک و یا کربنات سدیم معمول ترین روش ترسیب در تصفیه فاضلابهای صنعتی است[۱].

باکتری های احیاء کننده سولفات ترکیبات آلی ساده (مثل متانل، اتانل و یا لاکتات) را با استفاده از سولفات اکسید می کنند و از این طریق سولفید هیدروژن و یونهای بیکربنات ایجاد می نمایند. سولفید هیدروژن با

* عضو هیأت علمی سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران - پژوهشکده اصفهان
** مدیر عامل شرکت مهندسین مشاور طرح و تحقیقات آب و فاضلاب
*** عضو هیأت علمی آموزشکده مهاجر ودکترای مهندسین مشاور طرح و تحقیقات آب و فاضلاب
**** کارشناس ارشد مهندسین مشاور طرح و تحقیقات آب و فاضلاب

یونهای فلزات سنگین به شکل سولفیدهای نامحلول ترسیب می گردد و یونهای بیکربنات با پروتونها واکنش داده CO_2 و آب تشکیل می دهد و اسیدیته محیط با خارج شدن گاز CO_2 کاهش می یابد.

$$SO_4^{2-} + \text{ماده آلی} \longrightarrow H_2S + HCO_3^-$$
$$HCO^{3-} + H^+ \longrightarrow CO_2(g) + H_2O$$
$$S^{2-} \longleftrightarrow HS^- \longleftrightarrow H_2S$$

در ترسیب سولفیدی هیچگونه کاتیون جدیدی به آب مورد تصفیه وارد نمی شود و در محدوده وسیعی از pH ترسیب سولفیدی می تواند صورت گیرد. با توجه به حاصلضرب حلالیت بسیار اندک سولفیدها، وجود نمک های دیگر نمی تواند تاثیری شبیه به آنچه که در ترسیب هیدروکسیدی وجود دارد از خود نشان دهد. ترسیب سولفیدی همواره در حضور عوامل کمپلکس کننده امکان‌پذیر است و حتی در محدوده اسیدی نیز می تواند جداسازی خوبی به دست آید.

در ترسیب سولفیدی، فلزات به شکل لجن متراکم سولفیدهای فلزی به جای لجن هیدروکسیدی خیلی حجیم در ترسیب هیدروکسیدی تشکیل می شود، در نتیجه هزینه انباشت کردن آن پایین ترین است. غلظت فلزات در محلول خروجی بیوراکتورهای ترسیب دهنده سولفیدی در حد ppb (قسمت در هر بیلیون) کاهش می یابد و سولفات با هزینه کم حذف می شود. تصفیه آهکی نمی تواند با استانداردهای جدید و بسیار سخت تخلیه فلزات تناسب داشته باشد و غلظت سولفات به پایین تر از ۱۵۰۰mg/L برساند در حالی که تصفیه بیولوژیکی غلظت سولفات را به زیر ۳۰۰mg/L می رساند.

در ترسیب سولفیدی بیولوژیکی ورود سوبسترای کافی برای حفظ احیاء سولفات ضروری است. از این رو لازم است تا استیکیومتری نسبت به سوبسترا به سولفات پساب ۱ به ۱ تا ۳ به ۱ باشد. به علاوه حداکثر غلظت سولفات برای حذف اسیدیته و عملکرد مناسب باکتریهای احیاء کننده سولفات ۵۰mM است.

شرکت تحقیقاتی Shell با استفاده از یک راکتور ۹ مترمکعبی حاوی بستر لجن و باکتریهای احیاء کننده سولفات، تصفیه فلزات سنگین آبهای زیر سطحی پالایشگاه روی Budelco را در مقیاس نیمه صنعتی بررسی نمود. این راکتور با استفاده از اتانل به عنوان ماده اولیه کار می کند. به علاوه این راکتور ضمن خنثی نمودن محلول ورودی، غلظت فلزات روی و کادمیوم را از ۲۵۰ و ۱/۵ (mg/l) به کمتر از ۰/۰۱ (mg/l) می رساند. بر اساس نتایج تحقیقات فوق در سال ۱۹۹۰ یک تصفیه خانه بیولوژیکی در مقیاس تجاری ساخته شد. این تصفیه خانه از سال ۱۹۹۲ به بهره برداری رسید و روزانه ۷۲۰۰ مترمکعب آبهای زیرزمینی کارخانه را که به دلیل فعالیت یک صد ساله کارخانه آلوده شده است تصفیه می نماید. این بیوراکتور بتنی ۱۸۰۰ مترمکعبی می تواند غلظت سولفات و فلزات روی و کادمیوم را به ترتیب از ۱۰۰۰، ۱۰۰ و ۱ (mg/l) به کمتر از ۲۰۰، ۰/۰۳ و ۰/۰۱(mg/l) برساند [۳ و ۵].

با توجه به اهمیت استفاده از روش احیاء باکتریایی سولفات در ترسیب سولفیدی فلزات سنگین، برای اولین بار در کشور تحقیقاتی برای استفاده از این روش جدید بیولوژی توسط مهندسین مشاور طرح و تحقیقات آب و فاضلاب و سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران – پژوهشکده اصفهان صورت پذیرفته است که نتایج آن در این مقاله آورده شده است.

مواد و روشها

طراحی و ساخت بیوراکتورهای ۱/۵ لیتری

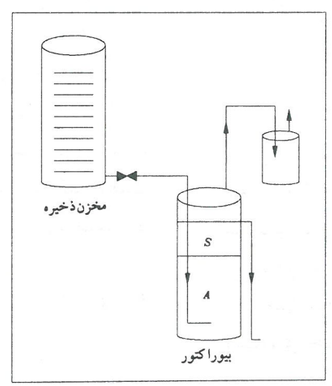
به منظور اجراء آزمایشهای متعدد عملیات تصفیه بیولوژیکی فلزات سنگین و بررسی تأثیر عوامل مختلف بر روی آن در مقیاس آزمایشگاهی، بیوراکتورهای ۱/۵ لیتری ساخته شد. بیوراکتورها از جنس پت (Pet) شفاف است و چندین مسیر ورودی و خروجی در آن تعبیه شده است. پساب حاوی فلزات سنگین از طریق لوله ای به انتهای راکتور منتقل می شود و سپس با عبور از بستر لجن، نهایتاً در قسمت فوقانی از مسیر سرریز خروجی به بیرون جریان می یابد. در قسمت فوقانی راکتور مسیری برای جمع آوری و هدایت گازهای H_2S تولید شده در سیستم در نظر گرفته شده است. گازهای خروجی با عبور از ظرف دیگری تصفیه می شود. پسابهای حاوی فلزات سنگین به صورت ثقلی از یک

مخـزن ذخـیره وارد بیوراکـتورها می شود. سرعت ورود پساب از طریق کنترل دبی صورت می گیرد (شکل ۱)

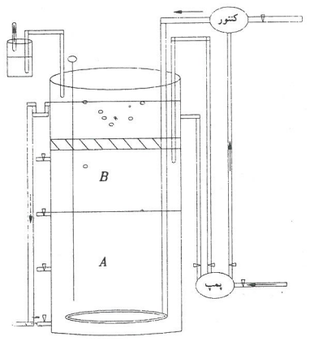
طراحی و ساخت بیوراکتور ۵۰۰ لیتری

بـه مـنظور تصـفیه پسـابهای حاوی فلزات سنگین به روش ترسیب سولفیدی از طریق احیاء باکتریایی سولفات یـک بیوراکـتور ۵۰۰ لیـتری طراحـی و سـاخته شد. این راکـتور از جـنس پلی اتیلن بوده و به شکل استوانه ای با قطـر ۰/۶۳ و ارتفاع ۱/۶ متر است (شکل ۲). حجم داخل بیوراکـتور بـه وسـیله صـفحه ای مشـبک از لوله هایی با ارتفـاع ۵ و قطـر ۳/۲ سـانتیمتر کـه در کنار یکدیگر قرار گرفـته انـد، بـه دو قسمت تقسیم می شود. این لوله ها از جـنس PVC و بـا زوایه ۴۵ درجه نسبت به سطح افق به یکدیگـر متصـل شـده انـد تـا از انـتقال جـریان عمودی جلوگـیری نماید. قسمت پایین راکتور حجم در حال کار یـا ناحـیه فعـال را تشکیل می دهد. حجم این ناحیه ۳۷۵ لیـتر اسـت و بسـتر لجن در این ناحیه قرار دارد. قسمت فوقانـی راکـتور ناحـیه ته نشینی است که ۱۱۰ لیتر حجم دارد. ۱۵ لیتر این ناحیه فضایی برای جمع شدن و هدایت گازهای تولید شده در بیوراکتور است. در قسمت فوقانی راکـتور دو مسـیر مجـزا بـرای ورود پساب حاوی فلزات سـنگین و تـزریق لجـن قرار دارد. مواد غذایی لازم برای فعـال کـردن راکـتور نـیز از ورودی اول وارد راکـتور مـی شود. این مسیر از طریق لوله ای تا کف راکتور امتداد مـی یـابد و پساب و یا مواد غذایی به طور یکنواخت در زیر بستر لجن توزیع می گردد. مسیر ورودی تزریق لجن تـا زیـر صـفحه مشبک امتداد می یابد. در قسمت فوقانی راکتور یک مسیر خروج گاز وجود دارد. گازهای تولیدی حاصـل از فعالیـت باکـتری هـای احیاء کننده سولفات و سـایر میکروارگانیسم های پیهوازی از طریق این مسیر به یـک ظـرف ۲ لیتری حاوی محلول جاذب گازهای H_2S منـتقل مـی شـود. دسـتگاه نمایشـگر دما بر روی قسمت فوقانـی بیوراکـتور نصـب شـده اسـت. این دستگاه دمای بیوراکـتور را بـه وسـیله حسـگری کـه تا قسمت تحتانی امـتداد یافته است نمایش می دهد. پسابهای حاوی فلزات سـنگین از یـک مخـزن ذخـیره و بـه صـورت ثقلی وارد بیوراکـتور مـی شـود. در مسـیر ورودی پسـاب کنـتور شمارشـگر جهـت تعیین میزان ورود پساب و سرعت آن نصب شده است. به منظور واکنش کامل پساب وارد شده به راکتور و یا مخلوط نمودن بستر لجن با فولوکولانت و یـا مـواد غذایـی، مسـیری بـرای گردش محتویات درون بیوراکـتورها تعبـیه شده است. برای این منظور محتویات درون راکـتور از مسـیر خروجـی نـزدیک سـرریز توسط پمـپ بـه کـف بیوراکـتور و یا قسمت میانی آن منتقل و جریان می یابد.

در قسـمت فوقانـی بیوراکـتور سـرریز خروجـی قرار دارد. پسـابهای حاوی فلزات سنگین پس از ورود از کف راکـتور و واکنش با یونهای سولفید، به سمت بالا حرکت کـرده و از مسیر خروجی قسمت فوقانی خارج می گردد. سـرریز خروجـی بـه شـکل U بـوده و از ورود هـوا به راکتور جلوگیری می نماید. برای نمونه برداری از قسمت هـای مخـتلف راکـتور و تخلـیه لجـن مسیرهایی در نظر گرفـته شـده اسـت. کلیه مسیرهای ورودی و خروجی از نوع لوله های پلیمری پلی پروپلن یک اینچ می باشد.



شکل ۱- طرح یک بیوراکتور ۱/۵ لیتری دارای بستر لجن ؛ A، ناحیه فعال دارای بستر لجن؛ S، ناحیه ته نشینی حاوی مایع زلال شده



شکل ۲- بیوراکتور ۵۰۰ لیتری تصفیه کننده پسابهای حاوی فلزات سنگین به روش احیاء باکتریایی سولفات؛ A، ناحیه فعال دارای بستر لجن توده زنده تغلیظ یافته و مواد جامد. (این ناحیه به وسیله گردش محتویات راکتور مخلوط می شود)؛ S ناحیه ته‌نشینی حاوی مایع زلال شده، G تصفیه کننده گاز، T، نمایشگر دما. ۱- ورود پساب حاوی فلزات سنگین، ۲- سرریز خروجی، ۳- ورود لجن، ۴- خروج لجن، ۵- گردش مجدد پساب، ۶- خروج گاز

آماده سازی بستر لجن و فعال سازی باکتریهای احیاء کننده سولفات

بـرای ایجـاد بسـتر لجـن در داخـل بیوراکتور از لجن فعـال تصـفیه خانـه فاضـلاب صنعتی شرکت پلی اکریل استفاده شد. پس از تزریق لجن به داخل راکتور، از محیط کشـت SRB۳ برای فعال سازی بیشتر باکتری های احیاء کنـنده سـولفات اسـتفاده گـردید. محـیط کشـت SRB۳ حـاوی نمک های معدنی صنعتی به همراه متانل به عنوان منـبع کربن و انرژی می باشد. این محیط حاوی مواد زیر مـی باشـد. (g/l) : مـتانل ۱/۶۰۲، کلـرور آمونـیوم ۱، سولفات سدیم ۱/۸، فسفات آمونیوم ۰/۲۵.

خنثی سازی گازهای H_2S متصاعد شده از بیوراکتور

از آنجایـی کـه مـیزان احـیاء سولفات و تولید یونهای سـولفید در بیوراکـتور بسـیار شـدید است، روزانه مقادیر زیـادی از یونهـای سولفید به صورت گاز H_2S از سیستم متصـاعد مـی شود. با توجه به بوی نامطبوع و سمیت آن، بـا اسـتفاده از محلولهـای کلرید آهن و پرمنگنات پتاسیم گاز H_2S خنثی گردید.

بررسی تاثیر فولوکولانت بر سرعت ته نشینی لجن

تاثـیر دو غلظـت ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ درصـد (w/v) فلوکولانـت پریسـتول در رسوب دهی فولوکهای لجن در مقایسه با نمونه شاهد بررسی شد.

اندازه گیری فلزات سنگین و غلظت یون سولفید

غلظـت یونهـای فلزات سنگین و سولفید به ترتیب با استفاده از روش جذب اتمی و یدومتری صورت گرفت.

ترسـیب سـولفیدی یونهـای کادمیوم در بیوراکتورهای ۱/۵ لیتری

بـا اسـتفاده از نیـترات کادمیوم($Cd(NO_3$ محلولهایی در غلظـتهای ۱۰، ۲۰ و ۵۰(mg/l) تهـیه شـد. در سـه بیوراکـتور ۱/۵ لیـتری، محلـول هـای کادمیوم به صورت مجـزا در فواصـل زمانـی ۲۴ ساعت اضافه گردید و تاثیر ترسـیب بیولوژیکـی بـا آنالـیز محلول خروجی بیوراکتور بررسی شد.

ترسـیب سولفیدی یونهای سرب و روی در بیوراکتور ۵۰۰ لیتری

بـا استفاده از محلولهای نیترات سرب ($Pb(NO_3)_2$ و سـولفات روی ($Zn SO_4$) در غلظـت های ۱۰، ۲۰ و ۵۰ (mg/l) کارایـی بیوراکـتور در حـذف فلـزات سـنگین بررسـی گـردید. محلـول حـاوی فلـزات از طریق مخزن ذخیره و با دبی۸/۳ لیتر بر ساعت وارد راکتور گردید و از سـرریز خروجـی راکتور در فواصل زمانی مختلف نمونه بـرداری جهـت انـدازه گـیری فلـزات باقـیمانده صورت گرفت.

تصفیه دو مرحله‌ای فاضلابهای صنعتی حاوی فلزات

از دو نـوع فاضـلاب صنعتی کارگاههای آبکاری برای بررسـی عملکرد روش احیاء باکتریایی سولفات در حذف فلـزات سنگین استفاده شد. برای این منظور از دو مرحله تصـفیه شـیمیایی و بیولوژیکـی استفاده گردید. در تصفیه شـیمیایی ابـتدا کـروم شـش ظرفیتـی بـا استفاده از متابی سـولفات سـدیم در محـیط اسـیدی(pH=۲) به کروم سه ظرفیتـی احـیاء شـد و سـپس بـا اسـتفاده از محلـول قلیا

(شیرآهک) عملیات خنثی سازی و ترسیب هیدروکسیدی فلزات صورت پذیرفت. برای اجراء مرحله دوم تصفیه به صورت بیولوژیکی از بیوراکتورهای ۱/۵ لیتری استفاده گردید. پسابهای پیش تصفیه شده شیمیایی با سرعت رقت (D) $0/05h^{-1}$ از بیوراکتور عبور داده شد و از محلول تصفیه شده خروجی نمونه برداری گردید.

نتایج و بحث

آماده سازی بستر لجن و فعال سازی باکتریهای SRB

لجن فعال فاضلابهای شهری و یا صنعتی بستر بسیار مناسبی برای فعال سازی باکتریهای احیاء کننده سولفات می باشد، چرا که این باکتریها به طور طبیعی در کنار بسیاری از باکتریهای دیگر در لجن موجود می باشند و در صورتی که شرایط محیطی مطلوب برای آنها فراهم شود سریعاً تکثیر می یابند و توده غالب باکتری ها را تشکیل می دهند. باکتری های احیاء کننده سولفات تحت شرایط بیهوازی اسیدهای آلی، اسیدهای چرب، الکل ها و H_2 را به عنوان دهنده الکترون مورد استفاده قرار داده و با احیاء سولفات به عنوان منبع نهایی الکترون تکثیر می یابد. در بیوراکتور ساخته شده، شرایط بیهوازی برای فعال شدن مهیا می شود. اگرچه در لجن تزریق شده به داخل بیوراکتور، باکتریهای SRB به مرور فعال شده و تکثیر می نمایند، اما برای تسریع کار، از محیط کشت صنعتی SRB۳ استفاده گردید.

منحنی ۱ دمای بیوراکتور را در ماههای فروردین، اردیبهشت، خرداد، تیر و مرداد نشان می دهد. تغییرات دما از $10^{\circ}C$ در فروردین تا $27^{\circ}C$ در ماههای تیر و مرداد می باشد. لازم به ذکر است که دمای بیوراکتور در تعادل با دمای محیط بوده و با توجه به این که دمای مطلوب برای رشد و تکثیر باکتریهای SRB محدوده ۱۰ تا $35^{\circ}C$ است، از این رو نیازی به تنظیم دما نیست. pH بیوراکتور در طول آزمایش ها به طور میانگین ۷ می باشد. میزان تولید یون سولفید نیز در محدوده ۰/۵ تا ۳/۶ میلی مولار می باشد. این مقدار چندین برابر غلظت یونهای فلزات سنگین است که وارد بیوراکتور می شود.

همان طور که در منحنی ۱ نشان داده است دمای بیوراکتور در نیمه اول سال از ۱۰ تا ۲۷ درجه متغیر است. غلظت یون سولفید به طور متوسط در محدوده ۰/۵ تا ۳/۶ میلی مولار است. غلظت یون سولفید به طور متوسط ۱/۲mM می باشد.

بررسی تاثیر فولوکولانت در سرعت ته نشینی لجن

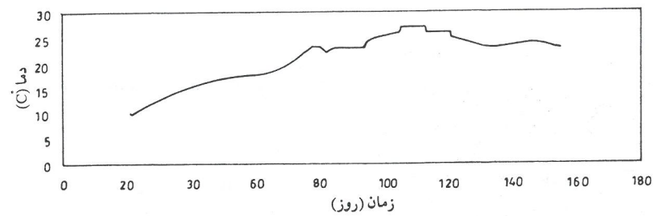
یکی از عوامل لازم برای حفظ لجن و باکتریهای SRB در داخل بیوراکتور وجود فلوکولانت مناسب با غلظت معلوم می باشد. فلوکولانت های کاتیونی برای ته نشین کردن لجن مناسب می باشد. فلوکولانت های آنیونی باعث جلوگیری از ته نشینی لجن می شوند. در آزمایشهای انجام شده از فلوکولانت کاتیونی پریستول در غلظت ۰/۰۰۱ (%W/V) استفاده گردید.

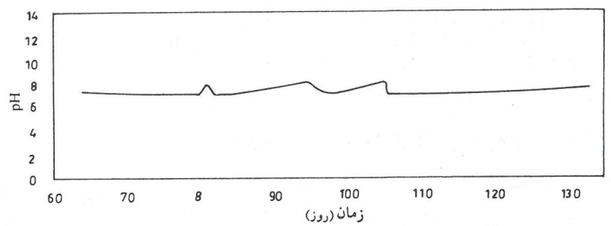
ترسیب سولفیدی یونهای کادمیوم در بیوراکتورهای۱/۵ لیتری

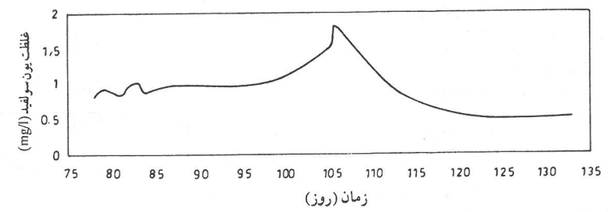
توانایی حذف کادمیوم در سه غلظت ۵، ۱۰ و (۲۰mg/L) توسط باکتریهای احیاء کننده سولفات بررسی شد. همان طور که در نمودار ۲ نشان داده شده است، اگر غلظت کادمیوم ورودی(mg/L) ۵باشد باکتریهای SRB موجود در بستر لجن از توانایی بسیار خوبی در حذف تمام کادمیوم برخوردارند و میزان کادمیوم باقی مانده در محلول خروجی پس از هر مرحله کمتر از(mg/L) ۱ است. در واقع بیش از ۸۰٪ کادمیوم در هر مرحله حذف گردیده است.

نمودار ۳ کارایی باکتریهای احیاء کننده سولفات در حذف کادمیوم با غلظت ورودی(mg/L) ۱۰ را نشان می دهد. همان طور که نشان داده شده است مقادیر کادمیوم باقیمانده در محلول خروجی پس از هر مرحله در محدوده یک تا دو میلیگرم در لیتر است، به این ترتیب در هر مرحله ۸۰ تا ۹۱٪ کادمیوم حذف می گردد. اما در خصوص آزمایشهای صورت گرفته با غلظت ثابت ورودی (mg/L) ۲۰، شرایط نسبت به دو غلظت قبل تا حدی متفاوت است (نمودار ٤). در اولین مرحله پس از برقراری غلظت(mg/L) ۲۰ کادمیوم، میزان کادمیوم باقیمانده (mg/L) ۳ است (۸۵٪ کادمیوم حذف شده است).

در مرحله دوم کادمیوم باقیمانده در محلول خروجی (mg/L) ٤ است. اما در مراحل بعدی یعنی مراحل سوم،







منحنی ۱: تغییرات دما، pH و غلظت یون سولفید در طی ماههای فروردین تا مرداد

چهارم، پنجم و ششم غلظت کادمیوم باقی‌مانده در محلول خروجی به ترتیب ۱۲، ۱٤، ۱۵ و ۷ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. میزان درصد حذف کادمیوم در چهار مرحله اخیر تقریباً در محدوده ۵۰ تا ۵٦ درصد ثابت می باشد. بنابراین در غلظت ۲۰میلیگرم در لیتر به دلیل مسمومیت باکتریهای احیاء کننده سولفات، کارایی بیوراکتور در حذف کادمیوم کاهش می یابد و غلظت کادمیوم در درون بیوراکتور به تدریج افزایش یافته و غلظت وارد شده نزدیک می‌شود.

نکته قابل توجه در مورد تصفیه فاضلابهای صنعتی، غلظت پایین کادمیوم آن است. که در پساب‌های صنایع ذوب فلزات، غلظت کادمیوم در حدود یک تا دو میلی گرم در لیتر است. از این رو کادمیوم با راندمان بسیار خوبی به صورت سولفیدی در درون بیوراکتور حذف شده و به صورت رسوبات زرد رنگ سولفید کادمیوم ته نشین می‌گردد.

ترسیب سولفیدی یونهای سرب و روی در بیوراکتور ۵۰۰ لیتری

همان طور که در جدول ۱ نشان داده شده است غلظت سرب در محلول خروجی بیوراکتور ۵۰۰ لیتری در تمام طول آزمایش ها کمتر از یک میلی گرم در لیتر است. در رسوب یافتن یونهای سرب یونهای سولفید تولید شده بیولوژیکی و سولفات مؤثر است. غلظت سولفید تولید شده تقریباً" هجده برابر غلظت یون فلزی است. سرب به شکل pbs رسوب می یابد. (ksp سولفید سرب $3/2\times10^{-28}$ است). سولفات نیز می تواند با سرب رسوب سولفات سرب تشکیل دهد. (ksp سولفات سرب $1/6\times10^{-8}$ است).

جدول ۱: غلظت عناصر و پارامترهای مختلف در بیوراکتور ۵۰۰ لیتری

متغیرها	غلظت ورودی	غلظت خروجی
pH	٦	۷
سرعت جریان (Lh^{-1})	۸/۳	۸/۳
سولفات (mM)	۱۲	–
سرب (mg/L)	۱۰	۰/۲
روی (mg/L)	٦	۰/٦
روی(mg/L)	۹	۱
روی(mg/L)	۲۷	۲

جدول ۲: تصفیه دو مرحله ای شیمیایی و بیولوژیکی دو نوع فاضلاب آبکاری

مشخصات		pH	غلظت فلزات سنگین (mg/L)		
			Cr	Zn	Ni
	نمونه اولیه	۵/۷	۳۷	۲۰۰	۱۰۹
فاضلاب آبکاری شماره۱	نمونه شیمیایی	۷/٦	Nd*	۳٤	۷٤
	تصفیه بیولوژیکی	۷/۵	Nd	Nd	>۱
فاضلاب آبکاری شماره ۲	نمونه اولیه	۷	۱۷۵	Nd	۱۰۰۰
	تصفیه شیمیایی	۸/۵	Nd	Nd	۳۰
	تصفیه بیولوژیکی	۷/۵	Nd	Nd	>۱

* اندازه‌گیری نشده

یونهای روی با سولفید تولید شده در بیوراکتور ۵۰۰ لیتری به شکل zns ترسیب می یابد (ksp سولفید روی $۲/۵\times۱۰^{-۲۵}$ است.

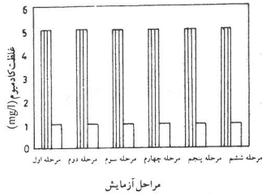
تصفیه دو مرحله ای فاضلابهای صنعتی حاوی فلزات

اکثر کارگاههای آبکاری موجود در کشور به دلیل عدم تصفیه فاضلابهای صنعتی یکی از منابع آلاینده آبهای سطحی و زیرزمینی محسوب می شوند. در جدول ۲ مشخصات دو واحد آبکاری ۱ و ۲ نشان داده شده است. برای تصفیه این نوع فاضلاب صنعتی به دلیل غلظت زیاد عناصر سمی و برای جلوگیری از آسیب باکتریهای احیاءکننده سولفات از دو مرحله تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی استفاده گردید. در تصفیه شیمیایی از متابی سولفیت سدیم برای احیاء کروم (VI) به کروم (III) و از شیر آهک برای ترسیب هیدروکسیدی فلزات و خنثی سازی استفاده شد.

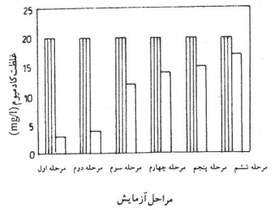
$$٤C_rO_۳ + ٦NaHSO_۳ + ۳H_۲SO_٤ \longrightarrow ۲Cr_۲(SO_٤)_۳٦H_۲O + ۳Na_۲SO_٤$$

$$Cr^{۳+} + Ni^{۲+}, Zn^{۲+} + OH^- \longrightarrow Cr(OH)_۳, Ni(OH)_۲, Zn(OH)_۲$$

احیاء کروم (VI)، به pH و زمان واکنش بستگی دارد. برای مثال در pH=۲ در حدود ۱۰ دقیقه زمان برای احیاء کروم لازم است. همان طور که در جدول ۲ و نمودار ۵و ٦ نشان داده شده است غلظت فلزات کروم، روی و نیکل پس از عبور پساب پیش تصفیه شیمیایی از درون بیوراکتور به مقداری کمتر از یک میلی گرم در لیتر می‌رسد. به این ترتیب تصفیه بیولوژیکی در کنار تصفیه شیمیایی می تواند یونهای باقیمانده را تا حد استاندارد تصفیه نماید.

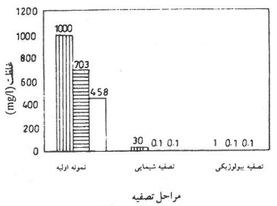


نمودار ۲- حذف کادمیوم توسط باکتری‌های احیاء کننده سولفات با غلظت ورودی ۵(mg/L) طی شش مرحله



نمودار ٤- حذف کادمیوم توسط باکتری‌های احیاء کننده سولفات با غلظت ورودی ۲۰(mg/L) طی شش مرحله

نمودار ۳- حذف کادمیوم توسط باکتری‌های احیاء کننده سولفات با غلظت ورودی ۱۰(mg/L) طی شش مرحله



نمودار ۵- تصفیه دو مرحله ای فلزات سنگین فاضلاب واحد آبکاری ۱

نمودار ٦- تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی فلزات سنگین فاضلاب صنعتی واحد آبکاری ۲

منابع و مراجع

۱- فرودسی، س.، ۱۳۷۲، " مدیریت پسماندهای شیمیایی،" سازمان بازیافت و تبدیل مواد

۲- خوش منش، الف.، " ترکیب فلزات سنگین در پساب تعدادی از واحدهای آبکاری شهر اصفهان و خطرات زیست محیطی آنها "،مجله آب و فاضلاب، شماره ۸، صفحات ۱۰ الی ۱۵.

3- White, C,. (1993), *"Integrated Microbial Process for Bioremediation of Toxic Metals "*, Nature Biotechnology 16, 562-S75.

4- De Vegt, A, L., and et al. (1998), *" Hydrogen Sulfide Produced from Sulfate by Biological Reduction Use Metallurgical Operations "*, Presented on the TMS Conference.

5- Gadd, G., and et al. (1996). *" Mixed Sulfate – Reducing Bacterial. Culture for Bioprecipitation of Toxic Metals"*, Microbiology, 142, 2197-2205.