Drinking Water Denitrification Using Upflow Fixed - Bed Reactors

Torabian, A., Assistant Prof., Dept. of Environ. Eng., University of Tehran
Ghaffarzadeh, M. MSc. Student, Dept. of Environ. Eng., University of Tehran
Aminzadeh, B., Instructor, Dept. of Environ. Eng., University of Tehran

Abstract

In this research, efficiency of single and series upflow fixed - bed reactors was studied for drinking water denitrification.

The results showed that for influent nitrate concentration of 100mg/lit and hydraulic detention time from 48 to one hours, 96 percent nitrate removal was achieved by single and series reactors.

Decreasing the hydraulic detention time has an effect on residual COD removal efficiency. The study also indicated that having reactors in series have no considerable effect on nitrate removal but have an effect on residual COD removal. Effluent nitrite concentration througout the study was lower than the detection limit.

Due to low concentration of nitrate and very low concentration of nitrite in the reactors, effluent, upflow fixed - bed denitrification may be evaluated as very efficient method for removal of nitrate from drinking water

دنیتریفیکاسیون آب آشامیدنی با استفاده از راکتورهای بیولوژیک با بستر ثابت و جریان رو به بالا

علی ترابیان * محمد غفارزاده ** بهنوش امین‌زاده ***

چکیده

در این تحقیق عملکرد راکتورهای بیولوژیک منفرد و سری با بستر ثابت و جریان رو به بالا در دنیتریفیکاسیون آب آشامیدنی مورد بررسی قرار گرفت.

آزمایش‌ها نشان داد که مقادیر درصد حذف نیترات با غلظت ورودی ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، چه در راکتور منفرد و چه در راکتورهای سری، در محدوده زمان‌های ماند هیدرولیکی مورد آزمایش (از ۴۸ ساعت تا حدود ۱ ساعت) بسیار بالا (حداقل به میزان ۹۶/۳٪ و غلظت ۳/۷ میلی‌گرم در لیتر) و مستقل از این پارامتر می‌باشد. اثر کاهش زمان ماند هیدرولیکی در بازدهی حذف COD باقیمانده (حداقل به میزان ۸۳/۳٪ و غلظت ۲۲ میلی‌گرم در لیتر) محسوس‌تر بود.

نتایج تحقیق همچنین نشان داد که سری قرار دادن راکتورها تأثیر چندانی در افزایش درصد حذف نیترات ندارد. در صورتی که این اثر در مورد حذف COD باقیمانده محسوس بود. در مورد نیتریت (محصول واسطه واکنش دنیتریفکاسیون) در تمامی حالات مختلف عملکرد راکتورها، غلظت این ماده در خروجی از راکتورها از حد چند صد میلی‌گرم در لیتر فراتر نرفت.

در مجموع با توجه به مقادیر بسیار کم غلظت نیترات و نیتریت خروجی از راکتورها حتی در زمان‌های ماند کم، انجام فرآیند دنیتریفیکاسیون بیولوژیک در راکتورهای با بستر ثابت و جریان رو به بالا بسیار خوب ارزیابی شد.

مقدمه

بیش از نیم قرن از زمان انتشار اولین گزارش‌های علمی در رابطه با اثرات بیماری‌زایی و مسمومیت نیترات آب‌های آشامیدنی می‌گذرد و امروزه همچنان روند رو به افزایش غلظت این آلاینده در منابع آب بسیاری از جوامع صنعتی و نیمه صنعتی ادامه دارد. مخاطرات بهداشتی ناشی از غلظت‌های زیاد نیترات در آب آشامیدنی از قبیل ابتلا به بیماری متهموگلوبینمیا[1] در شیرخواران [۱] احتمال تشکیل نیتروزآمین‌ها [۲]، احتمال بروز سقط جنین در انسان و دام [۳]، احتمال بروز دیابت کودکان [۴] و موارد دیگر، بر لزوم اجرای طرح‌های پیشگیری از آلودگی نیترات منابع آب صحه می‌گذارد.

در ایران علی رغم کوشش‌های نسبی که در سال‌های اخیر

* - استادیار دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران

** - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران

*** - مربی گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست ، دانشگاه تهران

1- Methemoglobinemia

در زمینه حفاظت کیفی منابع آب انجام شده است به دلیل افزایش فعالیت‌های انسانی ناشی از ازدیاد جمعیت، علی‌الخصوص کشاورزی، موفقیت چندانی در این راه به دست نیامده است. به همین دلیل به‌کارگیری فرآیندهای حذف نیترات از منابع آبی آلوده (علی‌الخصوص آب‌های زیر زمینی) به منظور بهره‌برداری مجدد از آنها، امری گریز ناپذیر است.

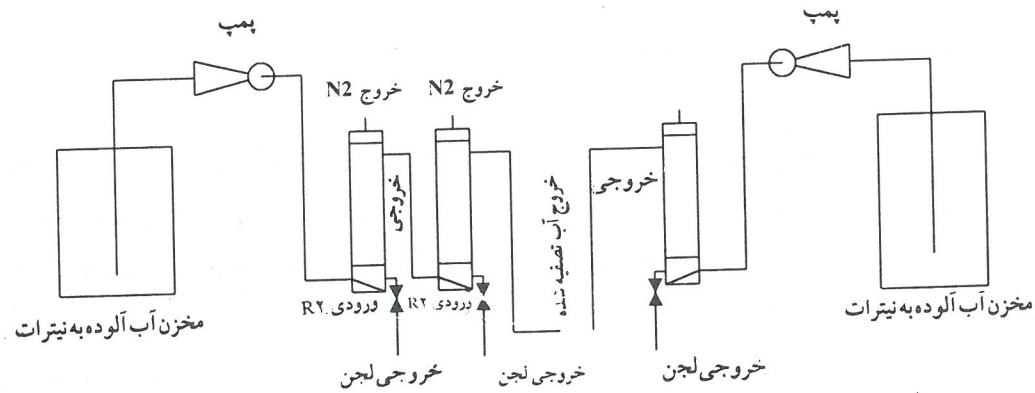
از میان فرآیندهای مختلف حذف نیترات از آب‌های آشامیدنی، روش‌های حذف بیولوژیک و روش تبادل یونی کارآمد و مقرون به صرفه گزارش شده‌اند [۶]. گرچه در سال‌های اخیر دنیتریفکیاسیون بیولوژیک کارآمدتر و راحت‌تر تشخیص داده شده است. در میان روش‌های بیولوژیک حذف نیترات از آب، استفاده از راکتورهای با بستر ثابت یکی از بهترین روش‌ها گزارش شده است [۴] بسترهای ثابت هم در فرآیندهای هتروتروف و هم در فرآیندهای اتوتروف حذف نیترات مورد تجربه قرار گرفته‌اند و در مقیاس صنعتی نیز به‌کار رفته‌اند. استفاده از باکتری‌های هتروتروف به جای باکتری‌های اتوتروف سرعت انجام فرآیند دنیتریفیکاسیون را افزایش داده و راهبری آن را آسان‌تر می‌نماید [۷]. منابع کربن آلی لازم برای فرآیند هتروتروف حذف نیترات، به ترکیبات ساده‌ای از قبیل متانل، اتانل و اسید استیک محدود می‌شود. اگرچه منابع کربنی دیگر از قبیل گلوکز، ساکاروز و سلولز نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۸]. به نظر بسیاری از محققین متانل اصلی‌ترین منبع کربن می‌باشد ولی به دلیل احتمال اثرات سمی آن در آب، روز به روز از کاربرد آن کاسته شده و استفاده از اتانل رایج‌تر شده است [۹].

عوامل متعددی بر سرعت فرآیند دنیتریفیکاسیون مؤثر می‌باشند. از جمله این عوامل می‌توان به pH، DO، دما، نوع منبع کربنی، نسبت کربن به نیتروژن، غلظت نیترات و باکتری اشاره کرد. هرکدام از عوامل فوق‌الذکر بایستی در محدوده مناسب خود قرار گیرد تا فرایند دنیتریفیکاسیون به خوبی انجام شود. دنیتریفیکاسیون در محدوده pH برابر ۸/۵-۶/۵، درجه حرارت ۳۵-۱۵ درجه سانتی‌گراد، اکسیژن محلول ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر و نسبت C/N در محدوده ۵-۱/۵ به خوبی انجام می‌شود.

هدف از انجام این تحقیق بررسی کارایی راکتورهای بیولوژیک منفرد و سری با بستر ثابت و جریان رو به بالا در حذف نیترات از آب آشامیدنی، در شرایط هیدرولیکی مختلف می‌باشد.

روش تحقیق

به منظور دست‌یابی به اهداف تحقیق، سه راکتور از جنس پلکسی گلاس در مقیاس آزمایشگاهی به شکل‌های مستطیلی و استوانه‌ای ساخته شد. در راکتور مکعب مستطیلی شکل (S) با سطح مقطع ۱۰×۷ سانتی‌متر مربع، ارتفاع ۷ سانتی‌متر و حجم مفید ۳/۸۵ لیتر، از قطعات مربع شکل مواج از جنس PVC، با سطح مقطع ۱۰×۱۰ سانتی‌متر مربع و سطح کلی تقریبی به میزان ۱/۴۳ متر مربع و در دو راکتور استوانه‌ای شکل سری (R_1 و R_2)



شکل ۱- دیاگرام جریان پایلوت

به قطر ۱۰ سانتی‌متر، ارتفاع ۶۴ سانتی‌متر و حجم مفید ۳/۷لیتر، از قطعات کوچک بریده شده از یک لوله خرطومی به قطر ۱۶ میلی‌متر از همان جنس و با سطح کل تقریبی به میزان ۱/۳۷ متر مربع به عنوان ماده حامل استفاده شد.

خوراک ورودی به راکتور توسط دو پمپ آزمایشگاهی از مخزن خوراک به صورت جریان رو به بالا وارد راکتور می‌شد (شکل ۱). در طول زمان کارکرد راکتورها (به جز زمان راه‌اندازی و زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت) غلظت نیترات در خوراک ورودی در حد ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و نسبت کربن به نیتروژن (با استفاده از اتانل به عنوان ماده کربنی) در حدود ۱/۸ ثابت نگه داشته شد. جهت تأمین فسفر مورد نیاز میکروارگانیسم‌ها از غلظت مناسب دی پتاسیم هیدروژن ارتو فسفات استفاده می‌شد. pH خوراک نیز در حد ۷ ثابت بود. پس از حدود سه هفته از راه‌اندازی راکتورها و با اطمینان از تشکیل جرم میکروبی با غلظت زیاد در سطح بستر آنها، جریان خوراک با زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت به سمت راکتورها هدایت شد.

به منظور بررسی اثر زمان ماند هیدرولیکی در کارکرد راکتورها، مقدار این پارامتر در ۵ دوره کاری به ترتیب از ۴۸ به ۴،۱۲،۲۴ و ۱ ساعت تغییر داده شد و در هر دوره در ده نوبت مقادیر نیترات، نیتریت، COD، کدورت، pH و مواد معلق خروجی از راکتورها اندازه گیری شد.

کل مراحل تحقیق در دمای محیط انجام شد و اندازه گیری پارامترهای فوق‌الذکر بر اساس دستورالعمل کتاب APHA صورت گرفت [۱۰].

نتایج

نمودار ۱ متوسط نتایج اندازه گیری غلظت نیترات خروجی از راکتورها و نمودار ۲ متوسط بازده حذف نیترات در این راکتورها را در زمان‌های ماند هیدرولیکی مختلف نشان می‌دهد. در راکتور مکعب مستطیلی (S) حداقل غلظت نیترات خروجی، مربوط به زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت به میزان ۲/۱ میلی‌گرم در لیتر و حداکثر غلظت این پارامتر، مربوط به زمان ماند هیدرولیکی ۱ ساعت، به میزان ۳/۷ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. متناظر با این مقادیر حداکثر بازده حذف نیترات به مقدار ۹۷/۹٪ و حداقل آن به میزان ۹۶/۳٪ تعیین شد. در مورد راکتور استوانه‌ای شکل R_1 دامنه تغییرات غلظت نیترات خروجی ۳/۶ - ۲/۶ میلی‌گرم در لیتر و متناظر با این مقادیر دامنه تغییرات بازده آن ۹۶/۴٪ - ۹۷/۴٪ حاصل شد.

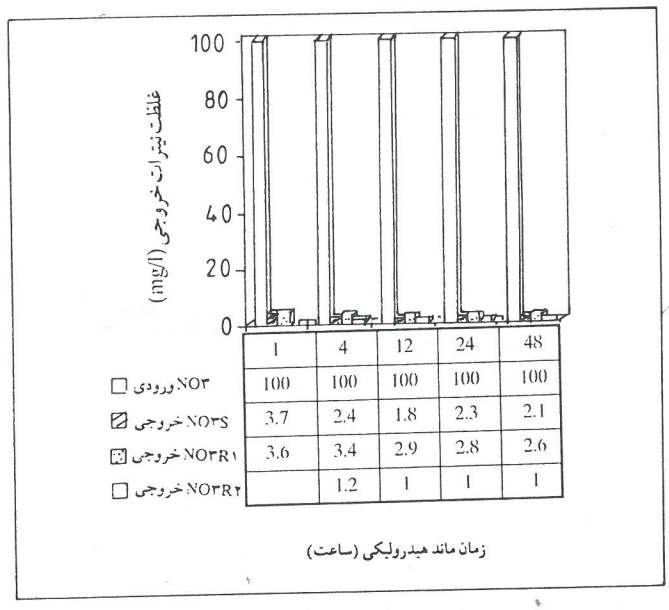
نتایج غلظت نیترات خروجی از راکتورهای سری R_2 و R_1 (خروجی از راکتور R_2) اندکی بهبود را نشان داد. متوسط غلظت نیترات خروجی از راکتورهای سری به میزان ۱ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد و متناظر با این مقدار بازده حذف نیترات در این راکتورها ۹۹٪ تعیین شد با توجه به نمودارها و مقادیر ذکر شده می‌توان نتیجه گرفت که کاهش زمان ماند هیدرولیکی از ۴۸ ساعت تا ۱ ساعت تأثیر بسیار کمی در کارآیی راکتورها می‌گذارد. این تأثیر در مورد راکتورهای سری به مراتب کمتر و تقریباً در حد صفر بود.

مقایسه عملکرد راکتورهای S و R در زمان‌های ماند هیدرولیکی یکسان، تفاوت چندانی نشان نمی‌دهد. همان‌طور که از نمودارها مشخص است، حداکثر اختلاف غلظت نیترات خروجی از این راکتورها در حدود ۱ میلی‌گرم است که عملاً قابل چشم‌پوشی می‌باشد. با توجه به یکسان بودن نسبت سطح بستر به حجم مایع درون راکتور (در حدود ۳۷۰ مترمکعب) هم جنس بودن بسترها و ابعاد کوچک راکتورها، این نتیجه دور از انتظار نبود.

مقایسه غلظت نیترات خروجی از راکتورهای منفرد S و R_2 و راکتورهای سری R_2 و R_1 با زمان‌های ماند هیدرولیکی یکسان نشان می‌دهد که آرایش سری راکتورها تأثیر چندانی در افزایش بازده حذف نیترات ندارد (کمتر از ۲٪).

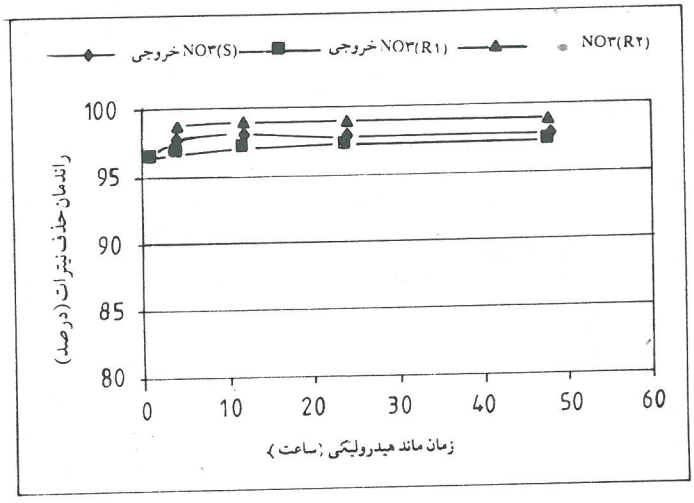
نمودار ۳ مقادیر متوسط نتایج اندازه گیری COD باقیمانده در خروجی از راکتورها و نمودار ۴ مقادیر متوسط بازده حذف این پارامتر را در زمان‌های ماند هیدرولیکی مختلف نشان می‌دهد.

در راکتور S حداقل COD باقیمانده در خروجی از راکتور، مربوط به زمان ماند ۲۴ ساعت، به میزان ۱۰ میلی‌گرم در لیتر با حداکثر بازده ۹۲/۵٪ و حداکثر COD باقیمانده، مربوط به زمان ماند ۱ ساعت، به میزان ۲۲ میلی‌گرم در لیتر با حداقل بازده



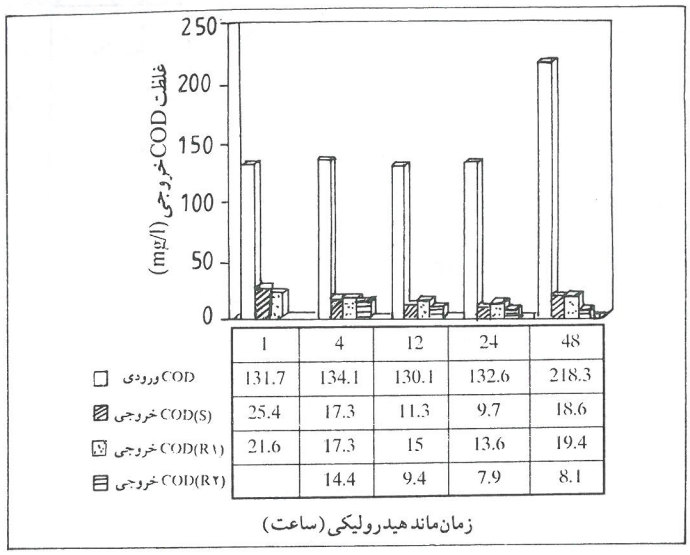
	1	4	12	24	48
NO۳ ورودی	100	100	100	100	100
NO۳S خروجی	3.7	2.4	1.8	2.3	2.1
NO۳R۱ خروجی	3.6	3.4	2.9	2.8	2.6
NO۳R۲ خروجی		1.2	1	1	1

نمودار ۱ - اثر زمان ماند هیدرولیکی بر غلظت نیترات خروجی



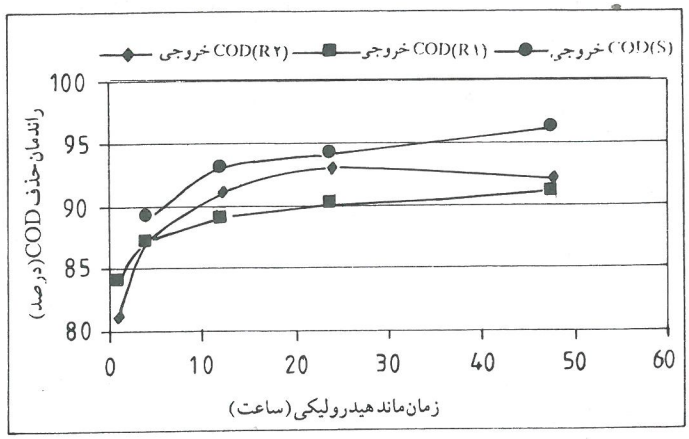
نمودار ۲ - اثر زمان ماند هیدرولیکی بر بازده حذف نیترات

۸۳/۳٪ به دست آمد. در مورد زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ساعت به دلیل انتخاب نسبت بالای غلظت کربن به نیتروژن (C/N) جهت اطمینان از کافی بودن منبع انرژی برای رشد میکروارگانیسم‌ها و افزایش جرم آنها در بسترها، غلظت COD باقیمانده در خروجی از راکتورها تا حدی متأثر از غلظت COD در خوراک ورودی به راکتورها قرارگرفت و نسبت به زمان ماند ۲۴ ساعت بیشتر شد. در مورد راکتور R_1، دامنه تغییرات غلظت COD باقیمانده در خروجی از راکتور ۲۲-۱۴ میلی‌گرم در لیتر و متناظر با این مقادیر دامنه تغییرات بازده حذف COD باقیمانده ۹۱/۳٪ - ۸۳/۳٪ به دست آمد. دامنه تغییرات غلظت COD باقیمانده در خروجی از راکتور سری‌های R_1 و R_2 به ترتیب برابر با ۱۴ - ۸ میلی‌گرم در لیتر و متناظر با این مقادیر دامنه تغییرات بازده حذف COD باقیمانده به ترتیب ۹۶/۳٪ - ۸۹/۶٪ ثبت شد. مقایسه نوسانات این دامنه نشان می‌دهد که اثر کاهش زمان ماند هیدرولیکی در کاهش بازده حذف COD نسبت به نیترات محسوس‌تر می‌باشد (حداقل به میزان ۶/۷٪ و حداکثر به میزان ۸٪). همچنین مقایسه نتایج عملکرد راکتورهای منفرد و سری در شرایط هیدرولیکی یکسان نشان می‌دهد که سری شدن راکتورها باعث افزایش چند درصدی در بازده حذف COD باقیمانده می‌شود که نسبت به نیترات مشخص‌تر است.



	1	4	12	24	48
COD ورودی	131.7	134.1	130.1	132.6	218.3
COD(S) خروجی	25.4	17.3	11.3	9.7	18.6
COD(R۱) خروجی	21.6	17.3	15	13.6	19.4
COD(R۲) خروجی		14.4	9.4	7.9	8.1

نمودار ۳- اثر زمان ماند هیدرولیکی بر غلظت COD باقیمانده



نمودار ۴- اثر زمان ماند هیدرولیکی و بازده حذف COD

دامنه تغییرات کدورت در خروجی از راکتور S در شرایط هیدرولیکی مختلف (۱۶/۲۵FTU-۱۳) در مورد راکتور R_1 (۲/۳-۱۰FTU) و در مورد راکتورهای سری (۱۰FTU-۲۳) به دست آمد. در مورد غلظت مواد معلق در خروجی از راکتورها دامنه تغییرات به ترتیب برابر با (۲۵-۴/۵) میلی‌گرم در لیتر، (۲۶/۵-۵/۶ میلی‌گرم در لیتر) و (۲۳/۳-۵/۱ میلی‌گرم در لیتر) حاصل شد. این مقادیر نشان از کیفیت فیزیکی خوب آب تصفیه شده در زمان‌های ماند هیدرولیکی زیاد و کاهش مشهود آن با افزایش زمان ماند هیدرولیکی دارد.

در طول دوره تحقیق، پارامتر NO_2 به طور مداوم اندازه گیری می‌شد. در هیچ یک از مراحل آزمایش مقدار این محصول واسطه، از چند صدم میلی‌گرم در لیتر فراتر نرفت.

نتیجه گیری

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی این تحقیق نتایج زیر به دست آمد:

- در راکتورهای بیولوژیک با بستر ثابت و جریان رو به بالا در زمان ماند هیدرولیکی کم (یکساعت) می توان بازدهی حذف نیترات را تا ۹۶/۴٪ بالا برد.
- بازدهی حذف نیترات در راکتورهای بیولوژیک با بستر

ثابت، در دامنه زمان‌های ماند هیدرولیکی ۴۸-۱ ساعت تقریباً ثابت و مستقل از این پارامتر می‌باشد.

- سری قرار دادن راکتورها تأثیر چندانی در افزایش بازدهی حذف نیترات ندارد.

- تأثیر زمان ماند هیدرولیکی و سری قرار دادن راکتورها در بازدهی حذف COD باقیمانده نسبت به نیترات محسوس‌تر است.

- در صورت مناسب بودن شرایط واکنش، غلظت نیتریت باقیمانده (محصول واسطه) را می‌توان به حدود صفر رساند.

- کیفیت فیزیکی آب تصفیه شده از نظر کدورت و مواد معلق، در زمان‌های ماند هیدرولیکی زیاد، در حد استاندارد می‌باشد ولی با کاهش زمان ماند هیدرولیکی رو به کاهش می‌گذارد.

- در مجموع با توجه به مقادیر بسیار کم غلظت نیترات و نیتریت خروجی از راکتورهای دنیتریفیکاسیون بیولوژیک با بستر ثابت و جریان رو به بالا، عملکرد این گونه راکتورها بسیار خوب ارزیابی گردید. گرچه نیاز به فرآیندهای تصفیه تکمیلی در جای خود باقی است.

تشکر و قدردانی

انجام این تحقیق بدون حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تهران میسر نبود. بدین وسیله از مساعدت‌های به عمل آمده تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع و مراجع

1- Walton, G. (1951). " *Survey of Literature of Infant Methemoglobinemia Due to Nitrate Contaminated Water*", Am. J. Publ. Health. 41: 1986-1999.

2- APS, T. (1991). " *Health Hazards of Nitrate in Drinking Water* ", SA: 17, 1-77.

3- MMWR Morb Mortal Wkly Rep, (1996). " *Spontaneous Abortions Possibly Related to Ingestion of Nitrate Contaminated Well Water - LaGrange Indiana, 1991-1994. County* ", 45(26): 569-572.

4- Parslow, R.G., McKinne, Y. P.A., Law, G.R., Staines, A., William, S.G. and Bodansky, H.J. (1997). " *Incidence of Childhood Diabets Mellitus In York Shire, Northern England, is Associated with Nitrate in Drinking Water, an Ecological Analysis* ", Diabetologia, 40(5): 550-556.

5- Dahab, M.F., and Lee, Y.W. (1988). " *Nitrate Removal from Water Supplies Using Biological Denitrification*", J.Wat. Pollut. Control Fed., 60: 1670-1678.

6- Cook, N.E., and Silverstine, J. (1989). " *Biological Denitrification of Polluted Groundwater* ", Colorado Water Resources Research Institude, Fort Collins, Completion Report No. 153.

7- Matejv. V., Cizinska. S., Krejci, J., and Janoch, T. (1992). " *Biological Water Denitrification: A Review* ", Enzyme and Microbial Technology EMTED2, 14(3): 170-183.

8- Mercado, A., Libhaber, M. and Soares, M.I. (1988). " *In Situ Biological Groundwater Denitrification : Concepts and Preliminary Field Tests* ", Wat. Sci. Tech. 20(3): 197-209.

9- Boehler, E., Halden Wang, L., and Schwabe, G. (1994). " *Results and Experience with the Nebio Tube Reactor Process in the Water Treatment Plant Goswig Near Dresden* ", Wat. Sci. Tech. 29(10-11): 497-508.

10- American Public Health Association (APHA), (1995). " *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* ", 19 th Ed., Washington, D.C.