

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.7, pp: 63-77

# Nitrate Removal from Drinking Water Wells by Heterotrophic Denitrification Using Citric Acid as a Carbon Source and Ozonation

H. Roshanravan<sup>1</sup>, M. Borghei<sup>2</sup>, A. H. Hassani<sup>3</sup>, R. Vagheei<sup>4</sup>

1. PhD Student in Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

2. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran  
(Corresponding Author) [mborghei@sharif.edu](mailto:mborghei@sharif.edu)

3. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

4. Assist. Prof., Dept. of Water and Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

(Received Sep. 14, 2019 Accepted Feb. 20, 2020)

## To cite this article:

Roshanravan, H., Borghei, M., Hassani, A. H., Vagheei, R. 2021. "Nitrate removal from drinking water wells by heterotrophic denitrification using citric acid as a carbon source and ozonation" Journal of Water and Wastewater, 31(7), 63-77. Doi: 10.22093/wwj.2020.201484.2928. (In Persian)

## Abstract

Nitrate removal using biological heterotrophic denitrification is one of the most effective and economical processes to remove nitrate from drinking water. In recent studies, carbon sources such as acetic acid, methanol, ethanol, glucose, etc. have been used as a carbon source for heterotrophic bacteria. Inevitable residues of these carbon sources in effluent water and the cost of them are the key challenges for applying these carbon sources in drinking water, in the operational scales. To overcome these challenges, in this research, citric acid produced from sugar beet is used as a harmless, relatively economical and accessible carbon source. Also, to remove the remaining trace amounts of carbon source in denitrified water and disinfection of treated water, ozonation has been used as a dual-purpose process. Pilot studies of this process during the operation of about one year on natural water of one of the wells of North Khorasan province in Iran with the nitrate concentration of  $104 \pm 10$  ppm as  $\text{NO}_3^-$  showed that in four column bioreactor packed with different media such as natural river gravel, polypropylene plastic (PP), polyethylene plastic (PE) and Pumice aggregates and by carbon to nitrogen ratio (C/N) of about stoichiometric amount and HRT of greater than 4 hours and without any other chemical addition, the nitrate removal rate of greater than 85% can be achieved. In the carbon concentrations, about 1.5 times the stoichiometric value and the HRT of about 5 to 7 hours, the removal efficiency can be as high as 95%. Ozonation of treated water in 30 to 60 minutes also showed that the ozone has the capability of the complete removal of carbon residuals in effluent of the process from 15-30 ppm as COD to about zero.

**Keywords:** Nitrate Removal, Drinking Water, Heterotrophic Denitrification, Citric Acid, Ozonation.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۷، صفحه: ۶۳-۷۷

## نیترات‌زدایی از آب چاه‌های شرب با دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک با منبع کربنی اسید سیتریک و ازن‌زنی

حمید روشن‌روان<sup>۱</sup>، سید مهدی برقی<sup>۲</sup>، امیر حسام حسنی<sup>۳</sup>، رمضان واقعی<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکترای مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
 ۲- استاد، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
 (نویسنده مسئول) [mborghei@sharif.edu](mailto:mborghei@sharif.edu)  
 ۳- استاد، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
 ۴- استادیار، گروه مهندسی آب و محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود، ایران

(دریافت ۹۸/۷/۲۳ پذیرش ۹۸/۱۲/۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

روشن‌روان، ح.، برقی، س. م.، حسنی، ا. ح.، واقعی، ر.، ۱۳۹۹، "نیترات‌زدایی از آب چاه‌های شرب با دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک با منبع کربنی

اسید سیتریک و ازن‌زنی" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۷)، ۶۳-۷۷. Doi: 10.22093/wwj.2020.201484.2928

### چکیده

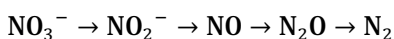
فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هتروتروف یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین فرایندهای شناخته شده حذف نیترات از آب آشامیدنی محسوب می‌شود. در پژوهش‌های مختلف انجام شده تاکنون، از منابع کربنی مانند اسید استیک، متانول، اتانول، گلوکز به عنوان منبع کربنی باکتری‌های هتروتروف استفاده شده است. یکی از چالش‌های اساسی استفاده از این منابع کربنی در آب شرب، باقی ماندن اجتناب‌ناپذیر مقداری کربن آلی در آب و همچنین هزینه تأمین این منابع کربنی در مقیاس‌های اجرایی است. در این پژوهش با هدف غلبه بر این چالش‌ها از اسید سیتریک خوراکی تولیدی از چغندر قند به عنوان یک منبع کربنی بی‌ضرر، نسبتاً اقتصادی و در دسترس استفاده شد. همچنین برای حذف باقیمانده ناچیز کربن در آب نیترات‌زدایی شده خروجی از ازن‌زنی، به عنوان یک فرایند دو منظوره هم برای اکسیداسیون کربن ناچیز باقیمانده در آب و هم ضد عفونی نمودن آب تصفیه شده استفاده شد. پژوهش‌های پایلوت این فرایند، در مدت بهره‌برداری حدود یک سال روی آب طبیعی یکی از چاه‌های استان خراسان شمالی با غلظت نیترات معادل  $104 \pm 10$  ppm as  $\text{NO}_3$  نشان داد که در بیوراکتورهای ستونی پر شده با چهار مدیای مختلف، شامل گراول رودخانه‌ای، پلاستیک پلی پروپیلن، پلاستیک پلی اتیلن و سنگ پامیس با نسبت کربن به نیترژن در محدوده استوکیومتری و زمان ماند بیش از ۴ ساعت و بدون نیاز به افزودن هیچ گونه ماده شیمیایی دیگر به آب طبیعی چاه می‌توان به کارایی حذف بیش از ۸۵ درصدی دست یافت. در غلظت‌های کربن تزریقی در حدود ۱/۵ برابر مقدار استوکیومتری و زمان‌های ماند در حدود ۵ تا ۷ ساعت نیز می‌توان به کارایی‌های حذف بیش از ۹۵ درصدی دست یافت. ازن‌زنی آب نیترات‌زدایی شده خروجی نیز نشان داد که به خوبی می‌توان غلظت‌های کربن ناچیز باقیمانده در آب را با زمان ازن‌زنی حدود ۳۰ تا ۶۰ دقیقه از ۱۵ تا ۳۰ ppm as COD به نزدیک صفر تقلیل داد.

**واژه‌های کلیدی:** حذف نیترات، آب آشامیدنی، دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک، اسید سیتریک خوراکی، ازن‌زنی



## ۱- مقدمه

دینتریفیکاسیون بیولوژیکی از جمله روش‌های شناخته شده‌ای است که با تبدیل یون نیترات به گاز ازت و خروج آن از آب، منجر به حذف واقعی نیترات از آب می‌شود (Upadhyaya et al., 2010, Yang et al., 2012, Zhang et al., 2014, Costa et al., 2018). این فرایند توسط دو دسته باکتری‌های هتروتروف و اتوتروف به خوبی انجام می‌شود. امروزه فرایند دینتریفیکاسیون هتروتروف پرکاربردترین فرایند حذف نیترات از آب محسوب می‌شود (Wang et al., 2018). در این فرایند یک منبع کربن آلی خارجی به آب تزریق می‌شود تا به عنوان الکترون دهنده در فرایند احیای یون نیترات در شرایط آنوکسیک به گاز نیتروژن استفاده شود. از جمله منابع کربنی که تاکنون مورد ارزیابی آزمایشگاهی و حتی مقیاس واقعی قرار گرفته‌اند می‌توان به متانول، اتانول و اسید استیک اشاره کرد (Crittenden et al., 2012, Rittmann and McCarty, 2001). مسیر تبدیل نیترات به گاز ازت به صورت زیر است



دینتریفیکاسیون اتوتروفیک بدون نیاز به منبع کربن آلی و تنها با استفاده از منبع کربن معدنی مانند  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{CO}_3$  و  $\text{HCO}_3^-$  نیز می‌تواند منجر به حذف نیترات به شکل گاز ازت شود. در این فرایند نیاز به یک دهنده الکترون نظیر هیدروژن و یا یون سولفاید است. به دلیل سرعت پایین رشد میکروارگانیسم‌های اتوتروف نسبت به هتروتروف، سرعت واکنش حذف نیترات در این فرایند بسیار کمتر است و مقدار لجن یا بیومس تولیدی نیز کمتر است. علاوه بر نرخ پایین حذف نیترات در این فرایند، مخاطرات تأمین هیدروژن و همچنین افزایش مقدار سولفات و ترکیبات گوگردی آب از جمله معایب اساسی این فرایند محسوب می‌شوند.

در جدول ۱ واکنش‌های بیوشیمیایی تبدیل نیترات به گاز ازت بدون در نظر گرفتن سنتز سلولی و همچنین واکنش استوکیومتری تجربی با در نظر گرفتن تولید بیومس با فرمول  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  برای سه منبع کربن آلی و همچنین هیدروژن و سولفور استفاده شده در فرایند دینتریفیکاسیون ارائه شده است (Mohseni-Bandpi et al., 2013, Huang et al., 2011, Sahinkaya et al., 2014).

از جمله معایب استفاده از الکل‌های متانول و اتانول به عنوان منبع کربنی، مخاطرات بهداشتی آنها در آب آشامیدنی است. مثلاً

آلودگی منابع آبی شرب به نیترات مشکلی جهانی است که به سرعت رو به گسترش است. آب زیرزمینی به دلیل دسترسی و فراوانی آن یکی از منابع حیاتی آب آشامیدنی در اغلب کشورهای دنیا و به خصوص در کشورهای مواجه با خشکسالی و کمبود آب محسوب می‌شود (Zhang and Angelidaki, 2013). مصرف بی‌رویه کودهای ازته کشاورزی و دفع غیر اصولی پسماندهای مایع و جامد شهری و صنعتی منجر به روند صعودی غلظت نیترات در منابع آب شده است (Vagheei et al., 2010b, Huang et al., 2011). کشف روزافزون مخاطرات نیترات برای سلامت ارگان‌های مختلف بدن انسان در پژوهش‌های انجام شده از یک سو و سرعت زیاد پیشروی آلودگی در منابع آب (به خصوص منابع آب زیرزمینی) از سوی دیگر، نیاز به فناوری‌های بومی اقتصادی که اولاً انتخابگر یون نیترات باشند و دیگر پارامترهای کیفی آب را تغییر ندهند و ثانیاً بتوانند با هزینه منطقی حجم زیادی از آب چاه‌ها را مورد نیترات‌زدایی قرار دهند، بسیار حیاتی ساخته است (Fan, 2019, Temkin et al., 2019).

غلظت حداکثر مجاز یون نیترات در آب آشامیدنی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر  $\text{NO}_3^-$  یا بر حسب ازت معادل ۱۱ تا ۲۹ میلی‌گرم در لیتر  $\text{N}$ - و یون نیتريت نیز ۳ میلی‌گرم در لیتر  $\text{NO}_3^-$  تعیین شده است (ISIRI, 2010). برای نیترات‌زدایی از آب آشامیدنی فناوری‌هایی مختلفی استفاده می‌شوند که برخی از آنها منجر به حذف یون نیترات نمی‌شوند و تنها با جداسازی یون نیترات از آب ورودی، پساب تغلیظ شده‌ای از یون نیترات و سایر آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در آب ایجاد می‌کند که مدیریت صحیح آن، یکی از معایب و چالش‌های اساسی به‌کارگیری این روش‌ها به خصوص در محدوده سفره‌های آب زیرزمینی شیرین است. از جمله این روش‌ها می‌توان به فرایندهای شناخته شده و پر کاربرد اسمز معکوس، الکترودیالیز و تبادل یونی اشاره کرد.

این فرایندها معمولاً برای شیرین‌سازی آب استفاده می‌شوند. علاوه بر هزینه زیاد احداث و بهره‌برداری برای تصفیه احجام زیاد آب شرب، اولاً انتخابگر یون نیترات در آب نیست و بخش عمده‌ای از دیگر املاح آب را نیز تغییر می‌دهند و ثانیاً پساب غلیظ تولیدی آنها از جمله چالش‌های اساسی کاربرد آنها محسوب می‌شود (Vagheei et al., 2010a, Costa et al., 2018).



جدول ۱- واکنش‌های استوکیومتری دنیتریفیکاسیون با سه منبع کربنی (هتروتروف)، و همچنین هیدروژن و سولفور (اتوتروف)

**Table 1.** Stoichiometric denitrification reactions with three carbon sources (heterotroph), and also hydrogen and sulfur (autotroph)

Electron donor	Denitrification reaction
Methanol	$6\text{NO}_3^- + 5\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$
Methanol	$\text{NO}_3^- + 1.083\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 0.066\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.467\text{N}_2 + 0.753\text{CO}_2 + 2.44\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$
Ethanol	$12\text{NO}_3^- + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 6\text{N}_2 + 10\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{OH}^-$
Ethanol	$97\text{NO}_3^- + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 5\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 46\text{N}_2 + 75\text{CO}_2 + 84\text{H}_2\text{O} + 97\text{OH}^-$
Acetic acid	$42\text{NO}_3^- + 55\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 16\text{N}_2 + 10\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 60\text{CO}_2 + 54\text{H}_2\text{O} + 42\text{OH}^-$
Acetic acid	$\text{NO}_3^- + 0.813\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 0.467\text{N}_2 + 0.066\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 1.296\text{CO}_2 + \text{OH}^-$
Sulfur	$5\text{S}^0 + 6\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{N}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
Sulfur	$55\text{S}^0 + 50\text{NO}_3^- + 38\text{H}_2\text{O} + 20\text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+ \rightarrow 25\text{N}_2 + 4\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 55\text{SO}_4^{2-} + 64\text{H}^+$
Hydrogen	$2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
Hydrogen	$\text{NO}_3^- + 3.03\text{H}_2 + \text{H}^+ + 0.229\text{CO}_2 \rightarrow 0.0458\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.477\text{N}_2 + 3.37\text{H}_2\text{O}$

۳- ایجاد طعم و بو در آب

۴- مخاطرات مربوط به تأمین و تزریق هیدروژن و همچنین

افزایش غلظت سولفات آب در سیستم اتوتروف

۵- کارایی نسبتاً کم سیستم‌های اتوتروف به دلیل ماهیت

باکتری‌های اتوتروف و نرخ رشد کم آنها

در این پژوهش با هدف غلبه بر معایب فرایندهای

هتروتروفیک اولاً از یک منبع کربنی خوراکی و بی ضرر در

غلظت‌های کم به نام اسید سیتریک خوراکی استفاده شد که به‌عنوان

یک ماده خوراکی متعارف در کارخانجات قند با حجم زیاد از

چغندر قند تولید می‌شود. این اسید در صنایع غذایی به‌عنوان یک

ماده پر کاربرد و بی ضرر شناخته می‌شود. اسید سیتریک مورد

استفاده از کارخانه قند کشت و صنعت جوبین تأمین شد. همچنین

برای از بین بردن باقی‌مانده ناچیز به‌جای مانده اسیدسیتریک در آب

از فرایند ازن‌زنی استفاده شد. در واقع به‌جای فرایند ضدعفونی آب

با مشتقات کلر که معمولاً برای هر نوع منبع آبی چه سطحی و چه

زیرزمینی نیاز به ضدعفونی کردن آب است. در این پژوهش به‌جای

استفاده از مشتقات کلر از فرایند ازن‌زنی استفاده شد. ازن‌زنی در

این پژوهش دو منظوره عمل می‌کند و از یک طرف ضدعفونی

کردن متعارف آب را به‌خوبی و با کارایی زیاد انجام می‌شود و از

سوی دیگر باقیمانده ناچیز کربن آلی موجود در آب نیترات‌زدایی

شده را به‌خوبی اکسید کرده و حذف می‌کند. هزینه ناچیز اسید

ثابت شده است که متانول در غلظت‌های در حدود ۱۰۰ میلی‌گرم

به ازای هر کیلوگرم توده بدنی انسان منجر به کوری می‌شود و در

غلظت‌های حدود ۳۴۰ body mass میلی‌گرم به ازای هر کیلوگرم

موجب مرگ انسان می‌شود (Cherchi et al., 2009). دپارتمان

محیط‌زیست بریتانیا حداکثر غلظت متانول در آب آشامیدنی را

۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (Mohseni-Bandpi et

al., 2013). تجربه استفاده از اسید استیک نیز بیانگر هزینه نسبتاً

زیاد این اسید است. استفاده از سولفور نیز علاوه بر کم بودن نرخ

دنیتریفیکاسیون، منجر به افزایش یون سولفات آب و همچنین

ایجاد طعم و بو در آب می‌شود. در جدول ۲ تجربه استفاده از

دنیتریفیکاسیون بیولوژیک در دنیا توسط پژوهشگران مختلف ارائه

شده است.

در مجموع باید گفت که هر چند با استفاده از دنیتریفیکاسیون

بیولوژیک می‌توان به کارایی‌های حذف زیاد برای نیترات از آب

آشامیدنی دست یافت، ولی معایب زیر هنوز مانع گسترش این

روش اقتصادی برای حذف نیترات از آب شرب در مقیاس واقعی و

احجام زیاد آب شده است.

۱- مخاطرات بهداشتی الكل‌ها و هزینه زیاد اسید استیک به‌عنوان

منابع کربنی خارجی

۲- باقی ماندن مقدار ناچیزی از کربن تزریقی به آب و در نتیجه

ناپایداری آب و رشد بیولوژیک در سیستم توزیع



جدول ۲- فهرستی از برخی فرایندهای هتروتروف و اتوتروف برای حذف نیترات از آب در مقیاس‌های پایلوت و صنعتی (Mohseni-Bandpi et al., 2013)

**Table 2.** A list of some pilot and full scale heterotrophic and autotrophic denitrification for water (Mohseni-Bandpi et al., 2013)

	Process <sup>a</sup>	Electron donor	Capacity (m <sup>3</sup> /hr)	Influent NO <sub>3</sub> -N(mg/l)	NR <sup>b</sup> (Kg/m <sup>3</sup> )	Efficiency (%)
Heterotrophic	RBC (pilot scale)	Methanol	0.15	40	0.1	93
	IBER (pilot scale)	Methanol	-	50	-	97
	MBR (pilot scale)	Methanol	-	200	-	99
	FBR (full scale)	Methanol	40	60-80	0.18	96
	RBC (pilot scale)	Methanol	-	15-20	-	91-93
	RBC (pilot scale)	Ethanol	0.15	40	0.9	91
	“Nitrazur “ (full scale)	Ethanol	35	16.3	-	72
	“Biodenit” (full scale)	Ethanol	400	14.7	0.41	74
	Batch-bio-film carrier (pilot scale)	Liquorice (glycyrrhiza glabra)	-	-	-	87
		Batch-bio-film carrier (pilot scale)	Giant reed (arundo donax)	-	-	-
	RBC (pilot scale)	Acetic acid	0.15	40	0.11	98
	FBR (full scale)	Ethanol	254	-	4.35	-
	Fixed film (full scale)	Acetic acid	800	12-22	2.5-3.5	70
	In-situ treatment	Sucrose	50	13.5	0.07	10
	In-situ treatment	Cellulose	60	13	0.008	20
Autotrophic	Fixed bed (full scale)	Sulphur	-	18.1	-	94
	SLAD process (pilot Scale)	Sulphur	-	10-94	-	>95
	SLAD process (pilot Scale)	Sulphur	-	30	-	95-100
	Upflow biofilter (lab scale)	Sulphur	-	10-100	-	95
	Packed-bed bioreactor	Sulphur	-	18 mmol/L	-	95.9
	Fixed Bed (full scale)	Hydrogen	35	18.1	0.6	95
	Fixed bed (pilot scale)	Hydrogen	50	18	0.85	97

<sup>a</sup>Rotating Biological Contactor (RBC); Intensified Biofilm-Electrode Reactor (IBER); Membrane Bioreactor (MBR); Sulphur/Limestone Autotrophic Denitrification (SLAD); Fluidized Bed Reactor (FBR).

به‌علاوه ارزیابی آزمایشگاهی چهار مدیای با جنس‌های مختلف شامل پلی پروپیلن، پلی اتیلن، شن رودخانه‌ای و سنگ پامیس نیز به‌عنوان مواد پرکننده بیوفیلترهایی با بستر ثابت برای حذف نیترات انجام شد.

سیتریک خوراکی از یک طرف و ضد عفونی کردن و از بین بردن غلظت‌های ناچیز کربن آلی به‌جای‌مانده در آب نیترات‌زدایی شده باعث شده است تا معایب اساسی فرایندهای هتروتروف برطرف شده و این فرایند به‌عنوان یک گزینه مناسب نیترات‌زدایی از آب شرب در احجام زیاد مطرح شود.



## ۲- مواد و روش‌ها

همچنین سیستم لوله‌کشی پایلوت به‌گونه‌ای انجام شد که هم امکان بهره‌برداری ستون‌ها با جریان روبه بالا و هم با جریان روبه پایین به‌خوبی امکان‌پذیر باشد. به این ترتیب برای تنظیم یک دبی ثابت و زمان ماند هیدرولیکی از هر راکتور از سیستم هد ثابت ایجاد شده استفاده شد.

در شکل ۱ تصویر پایلوت در حال بهره‌برداری ارائه شده است. در ابتدای راه‌اندازی پایلوت با استفاده از استوانه مدرج حجم کل هر ستون و نیز حجم خلل و فرج ستون‌ها با توجه به نوع مدیا اندازه‌گیری شد. به این ترتیب ستون شماره ۱ که از مدیای پلی پروپیلن پر شده بود دارای حجم کل ۱۶ لیتر و حجم فضای خالی<sup>۱</sup> یا تخلخل ۱۰/۸۸ لیتر است که به این ترتیب درصد تخلخل این ستون معادل ۶۸ درصد محاسبه شد. ستون شماره ۲ که از مدیای پلی‌اتیلن پر شده بود دارای حجم کل ۱۶/۱۸ لیتر، حجم تخلخل ۱۴/۶۲ لیتر و مقدار تخلخل ۹۰/۳۶ درصد بود. همچنین ستون شماره ۳ که حاوی مدیای پامیس بود دارای حجم کل ۱۵/۹۶ لیتر، حجم تخلخل ۸/۸۶ لیتر و مقدار تخلخل ۵۵/۵۱ درصد بود. ستون شماره ۴ نیز که حاوی مدیای گراول رودخانه‌ای بود، دارای حجم کل ۱۵/۸۶ لیتر، حجم خلل و فرج ۷/۱۸ لیتر و مقدار تخلخل ۴۵/۲۴ درصد بود.

## ۲-۲- جداسازی باکتری‌های دنیتریفایر

یکی از مهم‌ترین مراحل سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی مرحله راه‌اندازی است. برای راه‌اندازی و تکثیر باکتری‌های دنیتریفایر روی سطوح مدیای قرار گرفته درون ستون‌های بیوراکتور لازم است تا از میان رسوبات غنی از باکتری‌های دنیتریفایر در کف چاه‌های با غلظت نیترات زیاد و یا لجن تصفیه‌خانه‌های فاضلاب مقداری لجن برداشت کرده و آن را در شرایط مناسب برای رشد و تکثیر قرار داد. در این پژوهش با توجه به ماهیت آب شرب و جلوگیری از ورود دیگر باکتری‌های بیماری‌زا به راکتورها، گزینه استفاده از لجن فاضلاب از ابتدا مدنظر قرار نگرفت. برای برداشت منبع اولیه باکتری‌های دنیتریفایر از لجن کف رودخانه بابا امان در شهر بجنورد و استخرهای پرورش ماهی کنار رودخانه و همچنین لجن کف شالیزارهای مجاور رودخانه استفاده شد.

با هدف ارزیابی عملکرد سیستم دنیتریفیکاسیون هترتروف با الکترون‌دهنده اسید سیتریک و همچنین ارزیابی کارایی چهار مدیای با جنس‌های مختلف یک پایلوت آزمایشگاهی مشتمل با چهار بیوراکتور در محل آتاکک یکی از چاه‌های شهر بجنورد واقع در استان خراسان شمالی ساخته شد و برای مدت حدود ۲۴ ماه با آب طبیعی چاه با غلظت نیترات  $10 \pm 104$  میلی‌گرم در لیتر بهره‌برداری شد. در طول دوره بهره‌برداری تنها ماده شیمیایی تزریقی به آب منبع کربنی اسید سیتریک خوراکی و در دوره راه‌اندازی پایلوت اسید استیک آزمایشگاهی بود. همچنین در مرحله پایدار حذف نیترات کارایی یک سیستم از نرنی برای حذف مقدار ناچیز کربن باقی‌مانده در آب ارزیابی شد.

## ۲-۱- بیوراکتورهای دنیتریفیکاسیون

برای ارزیابی چهار مدیای متفاوت و تأثیر آنها در نرخ حذف نیترات از آب، چهار بیوراکتور ستونی از جنس لوله‌های پی‌وی سی به قطر ۱۲۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۵۰ سانتی‌متر ساخته شد و هرکدام از بیوراکتورها با یک جنس از مدیاها پر شد. لوله PVC به دلیل جلوگیری از نفوذ نور به داخل راکتور و جلوگیری از رشد میکرو جلبک‌ها گزینه مناسبی محسوب می‌شود. این چهار راکتور به صورت ستونی روی دیوار آتاکک چاه به صورت تراز شده نصب شدند. درون این ستون‌ها از دو مدیای پلاستیکی از جنس پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن و دو مدیای طبیعی شامل شن رودخانه‌ای و سنگدانه متخلخل پامیس پر شدند. پس از اندازه‌گیری حجم خلل و فرج هر راکتور که حجم بستر خالی نامیده می‌شود، درب راکتورها به‌طور کامل بسته شد و به سیستم تغذیه آب خام چاه متصل شدند.

برای برقراری جریان آب و به دلیل خارج بودن چاه از مدار بهره‌برداری، دو مخزن ۱۰۰۰ لیتری و ۲۰۰ لیتری از جنس پلی‌اتیلن در پشت بام آتاکک چاه قرار داده شد و مخزن ۱۰۰۰ لیتری با شیر فلوتر به مخزن ۲۰۰ لیتری متصل شد. آب چاه توسط یک خط لوله پلی‌اتیلن ۶۳ میلی‌متری به مخزن ۱۰۰۰ لیتری پمپاژ شد و از مخزن ۲۰۰ لیتری نیز توسط خط لوله به قطر نیم اینچ به راکتورهای نصب شده وارد شد. با نصب شیرهای ورودی و خروجی هر راکتور و نیز شیرهای نمونه‌برداری امکان تنظیم دبی ثابت ورودی به راکتور و همچنین نمونه‌برداری به‌خوبی امکان‌پذیر بود.

<sup>1</sup> Pore Volume





**Fig. 1.** Experimental pilot set-up in the nitrate contaminated well chamber

شکل ۱- تصویر پایلوت ساخته شده در محل اتاقک چاه و جهت جریان در بیوراکتورها

۱ میلی‌گرم در لیتر انتقال داده شد. محلول حاوی عناصر ناچیز دارای ترکیبات  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  ۱۰ میلی‌گرم در لیتر،  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  ۲/۲ میلی‌گرم در لیتر،  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  ۷/۳ میلی‌گرم در لیتر،  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر،  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر،  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر،  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ۵ میلی‌گرم در لیتر،  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۷ بود (Chih Cheng Chang et al., 1999, CM. Ho et al., 2001).

فلاسک پس از آن به مدت یک ساعت در شیکر کاملاً مخلوط شد. این مخلوط میکربی کشت داده شده برای مدت ۷ روز در دمای ۳۵ درجه سلسیوس رشد داده شد و از آن برای راه‌اندازی و تلقیح بیوراکتورها در مرحله بعدی استفاده شد.

این مخلوط باکتریایی با آب خود چاه به حجم موردنظر رسانده شد. برای رشد مکفی بیوفیلم روی سطح مدیا به مدت ۲ هفته پایلوت در حالت ناپیوسته بهره‌برداری شد و سپس با زمان ماند ۱۲

در ابتدا برای راه‌اندازی پایلوت از لجن کف چاه واقع در محدوده فرودگاه شهر بجنورد موسوم به چاه فرودگاه استفاده شده که متأسفانه پس از گذشت چند هفته پاسخ لازم را نداد و معلوم شد جمعیت باکتریایی این گزینه نمی‌تواند جمعیت دنیتریفایر موردنیاز را برای تصفیه فراهم کند. سپس برای راه‌اندازی پایلوت مخلوطی از رسوبات صاف شده سه گزینه مذکور (رسوبات کف رودخانه بابا امان، استخرهای پرورش ماهی مجاور رودخانه و همچنین لجن کف شالیزارهای مجاور رودخانه) تهیه و چهار بیوراکتور پایلوت از این مخلوط پر شد. برای آماده‌سازی مخلوط باکتریایی از دنیتریفایرها، مقدار ۲۰۰ میلی‌لیتر از دوغاب لجن آماده شده به یک فلاسک ۲ لیتری حاوی آب زیرزمینی آلوده به نیترات،  $KNO_3$  ۲ میلی‌گرم در لیتر،  $NaHCO_3$  ۲ میلی‌گرم در لیتر، بافر (حاوی  $KH_2PO_4$  ۱/۷۴ میلی‌گرم در لیتر،  $K_2HPO_4$  ۲/۱۴ میلی‌گرم در لیتر) به ازای هر  $NO_3^- - N$  ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر موجود در آب (Reising and Schroeder, 1996) و محلول حاوی عناصر ناچیز



سختی، قلیائیت، pH، دما، سولفات، کلراید و مجموعه آنیون‌ها و کاتیون‌های آب نیز بر اساس روش‌های درج شده در مرجع فوق‌الذکر اندازه‌گیری می‌شوند. برای سنجش مقدار کربن آلی باقیمانده در آب نیز از پارامتر COD در نمونه‌های خروجی آب تصفیه شده استفاده شد. این سنجش‌ها در آزمایشگاه کنترل کیفی شرکت آب و فاضلاب شهری استان خراسان شمالی انجام شدند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- وضعیت کیفی آب چاه انتخابی پایلوت

بر اساس سنجش‌های بلندمدت پارامترهای کیفی آب چاه انتخابی برای نصب پایلوت، کدورت آب چاه کمتر از ۱ NTU، pH آب نیز حدود ۷/۳ و دمای آب چاه به‌طور متوسط حدود ۱۹/۴ درجه سلسیوس بود. مقدار املاح جامد محلول آب بر حسب TDS به‌طور متوسط معادل ۱۲۳۷ ppm و قلیائیت آب معادل ۴۷۴ ppm بر حسب کربنات کلسیم بود. همچنین سختی کل آب این چاه معادل  $713 \text{ as CaCO}_3$  میلی‌گرم در لیتر بود که بر اساس دسته‌بندی متعارف آب‌های آشامیدنی بر اساس سختی آب در دسته آب‌های خیلی سخت قرار می‌گیرد. غلظت نیترات آب این چاه نیز  $10 \pm 104$  میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری شد که تقریباً بیش از دو برابر استاندارد کیفی آب آشامیدنی محسوب می‌شود. آنالیز آنیون‌ها و کاتیون‌های آب این چاه در جدول ۳ ارائه شده است.

#### ۳-۲- مرحله راه اندازی بیوراکتورها

برای راه‌اندازی بیوراکتورها از منبع کربنی اسید استیک استفاده شد و سیستم برای مدت حدود ۹۰ روز در دو حالت جریان ناپیوسته<sup>۳</sup> و جریان پیوسته<sup>۴</sup> بهره‌برداری شد. در این مرحله با هدف رشد کافی بیوفیلم باکتری‌های دنیتریفایر در ابتدا سیستم به‌صورت ناپیوسته بهره‌برداری شد و سپس با باز کردن شیرهای خروجی بهره‌برداری سیستم با جریان پیوسته آغاز شد. پس از رسیدن سیستم به حالت پایدار، منبع کربنی از اسید استیک آزمایشگاهی به اسید سیتریک تولیدی از چغندر قند تغییر داده شد و بهره‌برداری سیستم برای مدت حدود ۲۰ ماه با این منبع کربنی ادامه یافت. در این مرحله مقدار اسید استیک با خلوص ۱۰۰ درصد و چگالی ۱/۰۵ گرم

ساعت جریان آب به‌طور پیوسته برقرار شد. تقریباً هر ۲۴ ساعت یک بار در ورودی و خروجی هر ستون بیوراکتور غلظت نیترات سنجش شد. در این مرحله از اسید استیک شرکت مرک<sup>۱</sup> به‌عنوان منبع کربنی استفاده شد. به‌طوری‌که تقریباً دو برابر نسبت استوکیومتری موردنیاز اسید استیک به آب اضافه شد و سپس این نسبت به یک برابر مقدار استوکیومتری موردنیاز تقلیل داده شد (مقدار اسید افزود شده به آب معادل ۰/۱ میلی‌لیتر اسید به ازای هر لیتر آب بود).

#### ۳-۲- سیستم ازن‌زنی

پس از حدود ۲۴ ماه بهره‌برداری پایلوت و تعیین متغیرهای زمان ماند بهینه، غلظت اسید سیتریک تزریقی به آب و اطمینان از عدم تجمع نیتریت و یون آمونیوم در آب تصفیه شده خروجی، توانایی ازن در حذف مقدار ناچیز کربن آلی باقیمانده در آب با اتصال یک دستگاه ازن‌ساز به ظرفیت تولید اسمی حدود ۵ گرم در ساعت ارزیابی شد. آب خروجی از بیوراکتورها به مدت ۲۰ تا ۳۰ دقیقه با این دستگاه ازن‌زنی شدند و پارامتر COD آب به‌عنوان معیار سنجش مقدار کربن آلی قبل و بعد از ازن‌زنی اندازه‌گیری شد.

#### ۴-۲- روش‌های اندازه‌گیری

علاوه بر اطلاعات کلی کیفی آب چاه که به‌طور منظم در هر سال توسط آزمایشگاه اندازه‌گیری می‌شوند، پارامترهای مورد سنجش در پایلوت در طول دوره بهره‌برداری شامل نیترات به‌عنوان اصلی‌ترین پارامتر است که به‌طور روزانه در ورودی و خروجی پایلوت اندازه‌گیری می‌شود. به‌علاوه برای اطمینان از عدم تجمع یون‌های نیتریت و آمونیوم سنجش این یون‌ها نیز در فواصل زمانی مشخص انجام می‌شود. سنجش پارامترهای مختلف آب بر اساس آخرین نسخه کتاب *Standard methods for the examination of water and wastewater* (23<sup>rd</sup> Edition 2017) انجام شد.

برای سنجش یون نیترات در آب از دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت هچ<sup>۲</sup> و روش  $\text{NO}_3^-$ .B 4500- و  $\text{NO}_3^-$ .C استفاده شد. یون نیتریت نیز با کیت‌های پودری کارخانه سازنده دستگاه اندازه‌گیری شد. دیگر پارامترهای معمول آب شامل

<sup>3</sup> Batch

<sup>4</sup> Continuous

<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> Hach





## جدول ۳- پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب چاه آلوده به نیتراژ انتخاب شده

Table 3. Physicochemical parameters of selected nitrate contaminated water well

Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
Turbidity (NTU)	< 1NTU	Ca <sup>2+</sup>	157.3	Cl <sup>-</sup>	202.7
pH	7.3	Mg <sup>2+</sup>	77.5	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	285.2
Temperature (° C)	19.4	Na <sup>+</sup>	159.9	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.0
Total dissolved solids (mg/L)	1237	K <sup>+</sup>	2.8	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	540.0
Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	474.0	Fe <sup>2+</sup>	0.04	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100.5
Total hardness (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	713.0	Mn <sup>2+</sup>	0.06	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.03
Nitrate (mg/L) as NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100.5 ± 10	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.1

شده و باکتری‌ها در حال تثبیت روی بستر مدیاهای مختلف در چهار بیوراکتور هستند.

پس از مدت حدود ۲ هفته شیرهای خروجی بیوراکتورها باز شد و سیستم در حالت جریان پیوسته بهره‌برداری شد و با سنجش دبی خروجی زمان ماند هیدرولیکی ستون‌ها روی عدد ۱۲ ساعت تنظیم شد. سنجش نیتراژ در طول یک هفته بهره‌برداری پایلوت با زمان ماند ۱۲ ساعت نشان داد که حذف نیتراژ با این زمان ماند نیز به خوبی انجام می‌شود.

پس از این مدت با افزایش دبی خروجی از ستون‌ها زمان ماند به عدد ۶ ساعت تقلیل داده شد و اجازه داده شد تا سیستم برای مدت حدود یک ماه با زمان ماند ۶ ساعت در حالت پایدار هیدرولیکی کار کند. نمودار حذف نیتراژ با زمان ماند ۱۲ ساعت و ۶ ساعت در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. با کاهش زمان ماند به ۴ ساعت و ۲ ساعت با این منبع کربنی نیتراژ خروجی به حدود ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یعنی عدد استاندارد آب آشامیدنی نزدیک شد. به این ترتیب حداقل زمان ماند قابل حصول نزدیک به ۲ ساعت به دست آمد (شکل ۵).

## ۳-۳- مرحله بهره‌برداری با اسید سیتریک

پس از راه اندازی پایلوت و اطمینان از شرایط پایدار بیولوژیکی و هیدرولیکی که با منبع کربنی اسید استیک خالص به دست آمد و همچنین حذف با کارایی قابل قبول نیتراژ در این شرایط برای مدت نسبتاً طولانی، به دلیل مزایای اسید سیتریک مانند هزینه کم و سهولت دسترسی انجام شد تا این منبع کربنی نیز با زمان‌های ماند

میلی‌لیتر افزوده شده به آب ۱/۵ برابر مقدار استوکیومتری یعنی ۰/۱ میلی‌لیتر اسید به ازای هر لیتر آب است. با این مقدار کربن

$$\text{نسبت } C/N \text{ برابر محاسبه } \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- - N} \text{ می‌شود. } 1.9$$

پارامتر اصلی عملکردی پایلوت نیتراژ ورودی و خروجی از بیوراکتورها و به طور کلی کارایی حذف در برابر زمان متوسط ماند هیدرولیکی<sup>۱</sup> است.

به طور کلی با تنظیم دبی جریان عبوری از بیوراکتورها زمان متوسط ماند هیدرولیکی هر ستون تنظیم شده و پایلوت برای یک دوره زمانی چند هفته‌ای با همان زمان ماند هیدرولیکی تنظیم شده، بهره‌برداری شد. در طول این دوره زمانی، تقریباً روزانه نیتراژ ورودی و خروجی هر ستون بیوراکتور سنجش شد و کارایی حذف نیتراژ محاسبه شد. همچنین برای اطمینان از عدم تجمع نیتريت و آمونیوم در سیستم این پارامترها نیز برای هر دوره زمانی بهره‌برداری با زمان ماند مشخص، سنجش و ارزیابی شدند.

نتایج مرحله راه‌اندازی پایلوت در یک هفته ابتدایی با جریان ناپیوسته نشان داد که مخلوط باکتریایی<sup>۲</sup> استخراجی از منابع مختلف حاوی جمعیت کافی از باکتری‌های دنیتریفایر است و توانایی حذف نیتراژ در بیوراکتورها را به خوبی دارد. این نتایج در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج ارائه شده در این نمودار میانگین غلظت‌های سنجش شده در طول یک هفته بهره‌برداری پایلوت به صورت Batch است. حذف حدود ۹۰ درصدی نیتراژ در طول این مدت نشان داد که شرایط برای رشد باکتری‌های دنیتریفایر به خوبی فراهم

<sup>1</sup> Hydraulic Retention Time (HRT)

<sup>2</sup> Mixed Culture



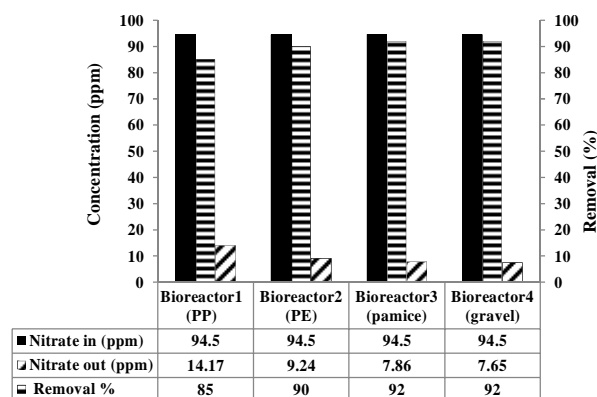


Fig. 3. Bioreactors performance using acetic acid and HRT=12 hr. (startup period)

شکل ۳- نمودار حذف نیترات با زمان ماند ۱۲ ساعت و منبع کربنی اسید استیک (مرحله راه‌اندازی)

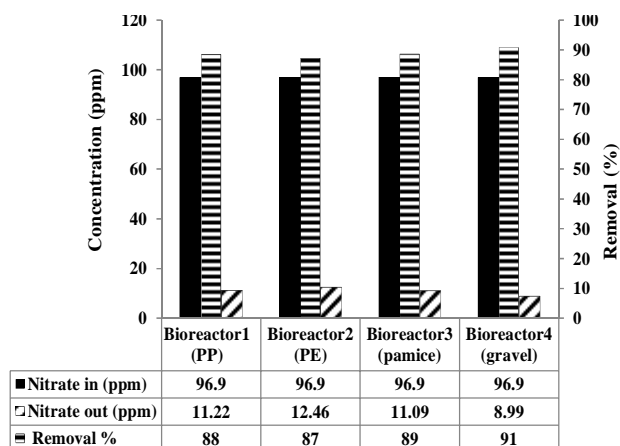


Fig. 2. Bioreactors performance during startup period (first week) in batch mod operation

شکل ۲- نمودار حذف نیترات در طول یک هفته ابتدای راه‌اندازی پایلوت

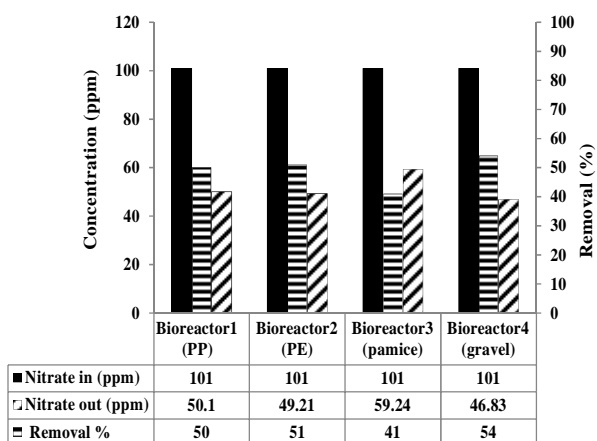


Fig. 5. Bioreactors performance using acetic acid and HRT=2 hr. after the startup period

شکل ۵- نمودار حذف نیترات با زمان ماند ۲ ساعت با منبع کربنی اسید استیک بعد از مرحله راه‌اندازی

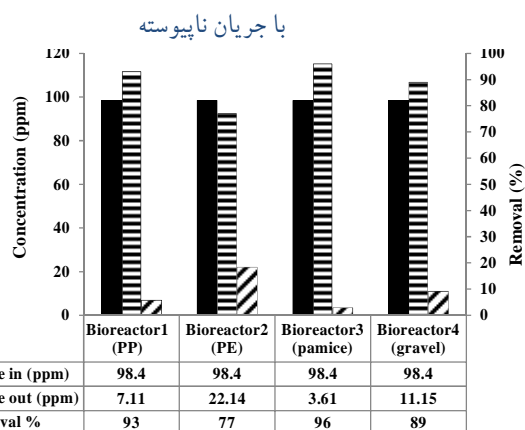


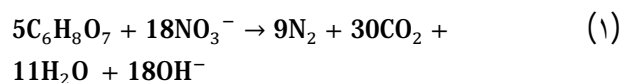
Fig. 4. Bioreactors performance using acetic acid and HRT=6 hr. (startup period)

شکل ۴- نمودار حذف نیترات با زمان ماند ۶ ساعت و منبع کربنی اسید استیک (مرحله راه‌اندازی)

با  $\text{NO}_3^- \text{N}$  ۱/۴۳ محاسبه می‌شود. مقدار کلیبایت افزوده شده به آب به‌ازای حذف هر میلی‌گرم  $\text{NO}_3^- \text{N}$  بر حسب کربنات کلسیم برابر با  $\text{Alkalinity as CaCO}_3$  ۱ میلی‌گرم محاسبه می‌شود.

نتایج عملکرد ستون‌های بیوراکتور با تزریق مقدار کربن معادل استوکیومتری در سه زمان ماند هیدرولیکی ۷، ۵ و ۳ ساعت که برای هر زمان ماند حدود ۳۰ روز پایلوت بهره‌برداری شد در شکل‌های ۶، ۷ و ۸ ارائه شده است. با این غلظت کربن، حداقل زمان ماندی که همچنان نیترات کمتر از حد استاندارد است، حدود ۴ ساعت به‌دست آمد که با کمتر نمودن زمان ماند از ۴ ساعت، نیترات از

مختلف هیدرولیکی ارزیابی شود. پیش‌بینی می‌شود حذف نیترات با منبع کربنی اسید سیتریک بر اساس معادله ۱ انجام شود



که در آن

مقدار  $\text{COD}$  یا  $\text{BOD}_L$  موردنیاز برای حذف هر میلی‌گرم  $\text{NO}_3^- \text{N}$  معادل  $\text{BOD}_L$  (or  $\text{COD}$ ) ۲/۸۵ میلی‌گرم محاسبه می‌شود. همچنین نسبت کربن به نیتروژن برای این اسید معادل  $\text{mgC/mg}$



حد استاندارد آب آشامیدنی فراتر می‌رود.

همان گونه که در بهره‌برداری پایلوت با زمان ماند هیدرولیکی ۳ ساعت در شکل ۸ مشخص شده است، با تنظیم زمان ماند به مقدار ۳ ساعت، سیستم توانایی حذف نیترات تا حد استاندارد آب آشامیدنی را از دست می‌دهد. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که هر چند با غلظت اسید تزریقی معادل استوکیومتری همه ستون‌های بیوراکتور توانایی حذف نیترات را تا حد کمتر از استاندارد آب آشامیدنی دارند ولی حد زمان متوسط ماند هیدرولیکی در این وضعیت حدود ۴ ساعت است.

با هدف ارزیابی تأثیر غلظت کربن تزریقی به آب روی حذف نیترات، در این مرحله نسبت کربن به نیتروژن نیتراتی به جای نسبت استوکیومتری یعنی عدد،  $1.43 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- - \text{N}}$  معادل  $3.3 \frac{\text{mgC}}{\text{mgNO}_3^- - \text{N}}$  تنظیم شد. با هدف مقایسه بهتر عملکرد پایلوت با شرایط مرحله قبل همچنان دبی ستون‌های بیوراکتور بر اساس زمان ماندهای ۷ ساعت، ۵ ساعت و ۳ ساعت تنظیم شد. عملکرد ستون‌های بیوراکتور برای این زمان ماندها در اشکال ۹، ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است. بر این اساس هر چند با تزریق بیشتر کربن مقدار حذف نیترات نیز افزایش می‌یابد، ولی همچنان در زمان ماندهای کمتر از حدود ۴ ساعت توانایی سیستم در حذف نیترات کاهش یافت و نیترات خروجی از حد استاندارد آب آشامیدنی فراتر رفت.

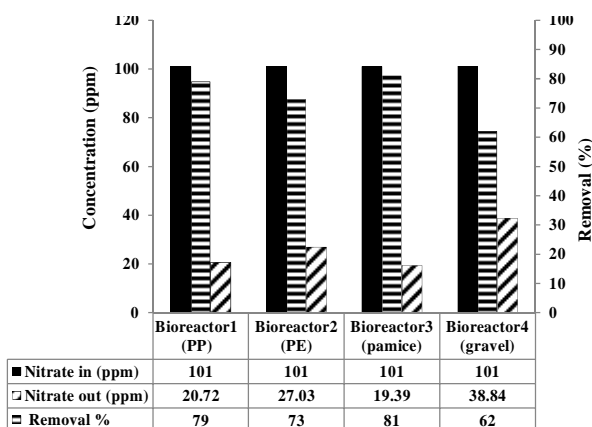


Fig. 9. Bioreactors performance using carbon to nitrogen ratio of C:N=3.3 and HRT=7 hr.

شکل ۹- عملکرد ستون‌های بیوراکتور با نسبت کربن به نیتروژن معادل ۳/۳ و زمان ماند ۷ ساعت

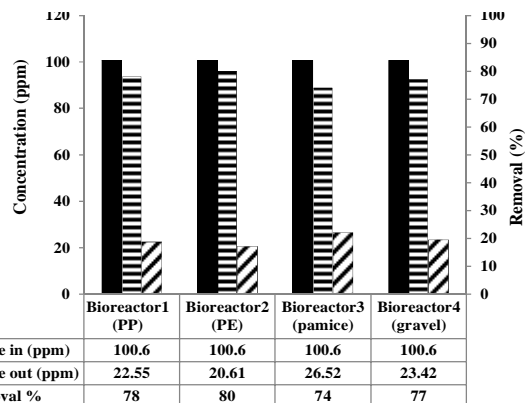


Fig. 6. Bioreactors performance using stoichiometric amount of citric acid and HRT=7 hr.

شکل ۶- عملکرد بیوراکتورها در حذف نیترات آب چاه با غلظت اسیدسیتریک معادل استوکیومتری و زمان ماند ۷ ساعت

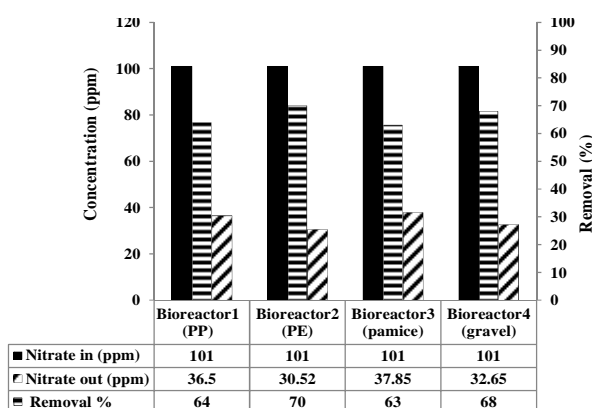


Fig. 7. Bioreactors performance using stoichiometric amount of citric acid and HRT=5 hr.

شکل ۷- عملکرد بیوراکتورها با غلظت اسیدسیتریک معادل استوکیومتری و زمان ماند ۵ ساعت

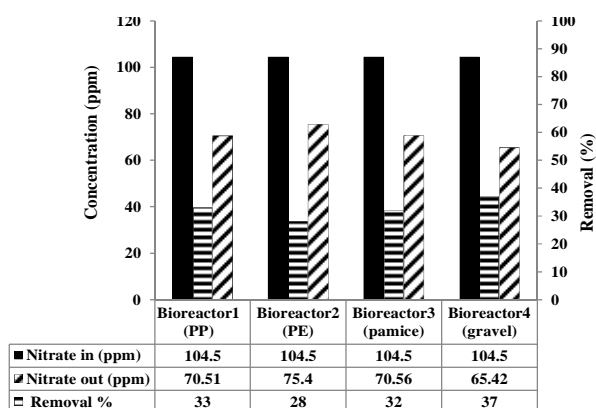


Fig. 8. Bioreactors performance using stoichiometric amount of citric acid and HRT=3 hr.

شکل ۸- عملکرد بیوراکتورها با غلظت اسید سیتریک معادل استوکیومتری و زمان ماند ۳ ساعت



کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر بود. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود که حذف نیترات در سیستم بدون تجمع نیتريت انجام می‌شود. همچنین با هدف بررسی تغییرات سولفات در آب برای مدت یک هفته غلظت سولفات آب در ورودی و خروجی ستون‌های بیوراکتور با زمان ماند ۷ ساعت سنجیده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که بجز در ستونی که در آن از سنگ پامیس استفاده شده بود، تغییرات معنی‌داری در غلظت سولفات آب ایجاد نشد. در ستون با مدیای پامیس، غلظت سولفات از عدد ۲۳۸ میلی‌گرم در لیتر در ورودی به ۱۳۵ میلی‌گرم در لیتر در خروجی تنزل یافت که دلیل آن به ماهیت شیمیایی این نوع سنگ مربوط می‌شود.

بر اساس عملکرد ستون‌های بیوراکتور در حذف نیترات که در آنها از بستریهای مختلف شامل شن نخودی رودخانه‌ای، سنگ متخلخل پامیس، پلاستیک با جنس پلی‌اتیلن و پلاستیک با جنس پلی‌پروپیلن استفاده شده بود، از نظر حذف نیترات در زمان ماندیهای مشابه تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد. سنگ پامیس به‌کار رفته در یکی از ستون‌ها به دلیل ماهیت ژئوشیمیایی منجر به حذف سولفات از آب و همچنین ایجاد طعم و بو در آب شد که دلیل حذف سولفات نیازمند بررسی‌های بیشتر به لحاظ ارزیابی ماهیت ژئوشیمیایی این سنگ است.

### ۳-۴- ارزیابی کربن آلی باقیمانده در آب و تأثیر از نیتروژن حذف آن

معمولاً در سیستم‌های هتروتروف با تزریق کربن آلی مصنوعی کنترل سیستم به نحوی که کربن آزاد مصرف نشده مساوی صفر باشد غیرممکن است. لذا به‌طور اجتناب‌ناپذیر مقداری از کربن هر چند ناچیز در آب باقی می‌ماند. در این پژوهش چون از اسید سیتریک خوراکی که در صنایع غذایی کاربرد دارد استفاده شد، نگرانی از بابت ماهیت کربن ناچیز باقیمانده در آب وجود نداشت ولی به هر حال برای پایداری آب در سیستم توزیع آب حذف کربن ضرورت دارد. ضمن اینکه به‌صورت اجتناب‌ناپذیر ضد عفونی کردن آب با یک ماده ضد عفونی‌کننده متعارف ضروری است. بنابراین با دو هدف فوق استفاده از ازن به‌صورت دو منظوره هم برای گندزدایی آب و هم حذف کربن ناچیز باقیمانده بهترین گزینه محسوب را بهتر است به جای کلر و مشتقات آن با ازن گندزدایی کرد. واضح است که ازن به دلیل ماهیت اکسیدکنندگی قوی

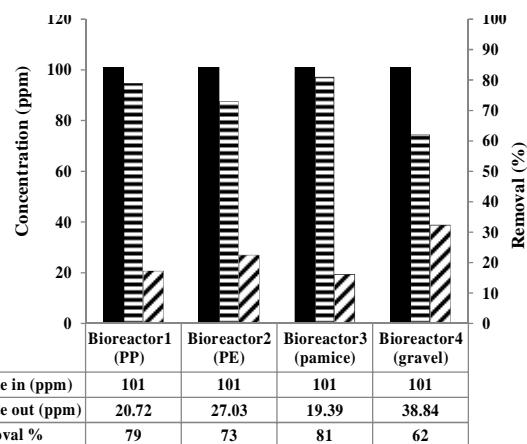


Fig. 10. Bioreactors performance using carbon to nitrogen ratio of C:N=3.3 and HRT=5 hr.

شکل ۱۰- عملکرد ستون‌های بیوراکتور با نسبت کربن به نیتروژن معادل ۳/۳ و زمان ماند ۵ ساعت

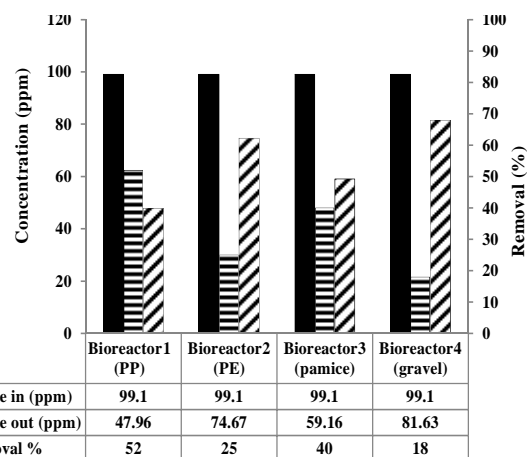


Fig. 11. Bioreactors performance using carbon to nitrogen ratio of C:N=3.3 and HRT=3 hr.

شکل ۱۱- عملکرد ستون‌های بیوراکتور با نسبت کربن به نیتروژن معادل ۳/۳ و زمان ماند ۳ ساعت

نتیجه عملکرد پایلوت در این مرحله با منبع کربن اسید سیتریک نشان داد که این منبع کربن ارزان قیمت، در دسترس و بی‌ضرر به خوبی می‌تواند در حذف نیترات استفاده شود. زمان ماند حدود ۴ ساعت و غلظت کربن تزریقی معادل استوکیومتری برای حذف نیترات کفایت کرد و به خوبی توانست حذف اقتصادی نیترات را به دنبال داشته باشد.

با هدف ارزیابی نیتريت در آب تصفیه شده برای مدت یک هفته هم‌زمان با سنجش نیترات، سنجش نیتريت نیز انجام شد که نتایج نشان داد نیتريت در خروجی بسیار ناچیز و در اغلب موارد

جدول ۴- نتایج سنجش COD آب قبل و بعد از ازن‌زنی با هدف ارزیابی کربن آلی باقیمانده در آب

**Table 4.** COD measurement before and after ozonation process for evaluation of residual carbon in the denitrified water

COD of denitrified water after ozonation (30 min) (ppm)	Effluent COD in the denitrified water (ppm)	COD in the raw water mixed by citric acid (ppm)	Nitrate removal rate (%)	Effluent nitrate (ppm)	Influent nitrate (ppm)	Bioreactor
4.2	15	111	93	7.4	108.2	PP
4.5	18	111	87	14	108.2	gravel

#### ۴- نتیجه‌گیری

افزایش غلظت یون نیتراژ در منابع آبی و به خصوص آب‌های زیرزمینی از استانداردهای شرب، مشکلی اساسی است که پژوهشگران زیادی را در سراسر دنیا به خود درگیر کرده است. در کشور ما به دلیل وابستگی بیش از ۸۰ درصدی آب شرب مردم به آبهای زیرزمینی این مشکل از اهمیت مضاعفی برخوردار است. هر چند روش‌های مختلفی اعم از اسمز معکوس و الکترودیالیز و یا تبادل یونی قادرند تا با کارایی زیاد یون نیتراژ را از آب حذف کنند، ولی به دلایل مختلف مانند هزینه تمام شده و مشکلات محیط‌زیستی در جاهایی که فقط یون نیتراژ آب از استانداردهای شرب فراتر رفته است، توصیه نمی‌شوند. روش‌های بیولوژیک می‌توانند علاوه بر هزینه تمام شده اقتصادی، با حداقل مشکلات محیط‌زیستی، برای نیتراژ زدایی از آب حتی در احجام زیاد برای شهرها و روستاهای کشور با موفقیت به خدمت گرفته شوند.

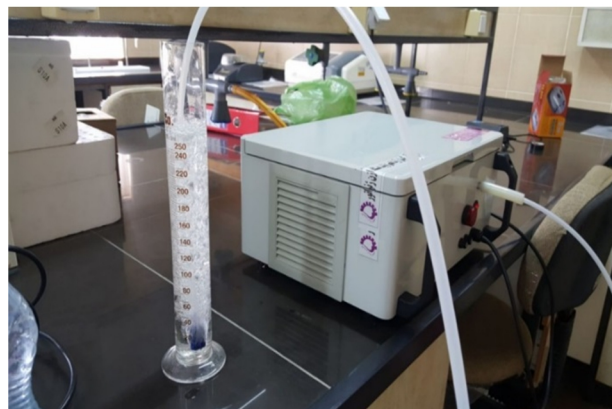
در این پژوهش به منظور غلبه بر برخی معایب روش‌های بیولوژیک هتروتروف از جمله نوع منبع کربن آلی مصنوعی به لحاظ ماهیت و هزینه آن و همچنین حذف باقیمانده اجتناب‌ناپذیر مقداری از منبع کربنی در آب و به تبع آن ناپایداری و رشد بیولوژیکی در مخازن و سیستم توزیع از اسید سیتریک تولیدی در یکی از کارخانجات قند کشور و نیز ازن‌زنی استفاده شد.

نتایج نشان داد که اسید سیتریک خوراکی که بیشترین مصرف را در صنایع غذایی جهان دارد و به صورت صنعتی در کارخانجات قند کشور تولید می‌شود، می‌تواند به عنوان یک منبع کربنی بی‌ضرر، در دسترس و کم‌هزینه به عنوان منبع کربنی بیوراکتورهای دنیتریفیکاسیون استفاده شود.

همچنین در صورت گندزدایی آب با ازن به جای کلر، مشکل غلظت‌های ناچیز کربن آلی باقیمانده در آب نیز به خوبی برطرف شد و در نتیجه می‌توان این سیستم را به صورت تصفیه‌خانه‌های با

به راحتی می‌تواند هم میکروب‌ها را از بین ببرد و هم هر گونه ماده آلی موجود در آب را به صفر کاهش دهد.

در این طرح از یک دستگاه ازن ژنراتور به ظرفیت تولید اسمی ۵ گرم در ساعت استفاده شد و آب نیتراژ زدایی شده خروجی به مدت ۲۰ دقیقه تا نیم ساعت ازن‌زنی شد. برای سنجش مقدار کربن آلی باقیمانده در آب از پارامتر COD استفاده شد و آب نیتراژ زدایی شده پس از حدود ۲۰ دقیقه ازن‌زنی پارامتر COD آن اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که ازن به خوبی می‌تواند علاوه بر گندزدایی آب نیتراژ زدایی شده خروجی، مقدار اجتناب‌ناپذیر کربن آلی باقیمانده در آب را نیز تا مقدار غیرقابل سنجش حذف کند. سنجش COD روی نمونه‌های آب نیتراژ زدایی شده خروجی از بیوراکتورها انجام شد و نتایج سنجش‌های انجام شده در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج ازن‌زنی روی نمونه‌های آب خروجی از دو بیوراکتور حاوی سنگدانه‌های شن و مدیای پلاستیکی پلی‌پروپیلن با زمان ماند هیدرولیکی ۴ ساعت به دست آمد. در شکل ۱۲ تصویری از نمونه‌های برداشتی در حال ازن‌زنی با دستگاه ازن ژنراتور ارائه شده است.



**Fig. 12.** Ozonation of the samples in the laboratory  
شکل ۱۲- تصویر نمونه‌های آب در حال تزریق ازن در آزمایشگاه



باکتری‌های دنیتریفایر به خوبی می‌تواند در این نوع تصفیه‌خانه‌ها استفاده شود.

### ۵- قدرتانی

این پژوهش به سفارش و با حمایت مالی شرکت آب و فاضلاب شهری استان خراسان شمالی و مشارکت معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد که به این وسیله قدرتانی می‌شود. آزمایش‌های این پژوهش در آزمایشگاه مرکزی شرکت آب و فاضلاب شهری استان خراسان شمالی انجام شد که از زحمات کارشناسان محترم این آزمایشگاه نیز قدرتانی می‌شود.

سازه‌های بتنی و کم هزینه برای تصفیه احجام زیاد آب چاه‌ها در مقیاس واقعی اجرا کرد. به این ترتیب با احداث یک تصفیه‌خانه بیولوژیک و با تجمیع آب چاه‌ها در آن به خوبی می‌توان حجم زیادی از آب را با حداقل هزینه نیترات زدایی کرد و وارد سیستم توزیع آب آشامیدنی کرد.

نتایج این پژوهش نشان داد که در صورت استفاده از اسید سیتریک خوراکی با تزریق مقداری در حدود استوکیومتری و با زمان ماند هیدرولیکی ۳ تا ۴ ساعت کارایی حذف بیش از ۸۰ درصدی قابل دستیابی است. همچنین به دلیل عدم تفاوت معنی‌دار بین مدیاهای مختلف، شن رودخانه‌ای به‌عنوان بستر رشد

## References

- Chang, C. C., Tseng, S. K. & Huang, H. K. 1999. Hydrogenotrophic denitrification with immobilized *Alcaligenes eutrophus* for drinking water treatment. *Bioresource Technology*, 69, 53-58.
- Cherchi, C., Onnis-Hayden, A., El-Shawabkeh, I. & Gu A. Z. 2009. Implication of using different carbon sources for denitrification in wastewater treatments. *Water Environment Research*, 81(8), 788-799.
- Costa, D. D., Gomes, A. A., Fernandes, M., da casta Bortoluzzi, R. L. Magalhaes, M. D. L. B. & Skoronski, E. 2018. Using natural biomass microorganisms for drinking water denitrification. *Journal of Environmental Management*, 217, 520-530.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G. & Borchardt, J. H. 2012. *MWH's Water Treatment: principles and design*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Fan, A. M. 2019. Health, exposure and regulatory implications of nitrate and nitrite in drinking water. *Encyclopedia of Environmental Health*, 417-435.
- Ho, C. M., Tseng, S. K. & Chang, Y. J. 2001. Autotrophic denitrification via a novel membrane-attached biofilm reactor. *Letters in Applied Microbiology*, 33(3), 201-205.
- Huang, B., Chi, G., Chen, X. & Shi, Y. 2011. Removal of highly elevated nitrate from drinking water by pH-heterogenized heterotrophic denitrification facilitated with ferrous sulfide-based autotrophic denitrification. *Bioresource Technology*, 102(2), 10154-10157.
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran (ISRI), 2010, Drinking water, physical and chemical specification, 5<sup>th</sup> Edition, No: 1053. (In persian)
- Mohseni-Bandpi, A., Elliott, D. J. & Zazouli, M. A. 2013. Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review. *Journal of Environmental Health Sciences and Engineering*, 11(1), 35.
- Reising, A. R. & Schroeder, E. D. 1996. Denitrification incorporating microporous membranes. *Journal of Environmental Engineering*, 122(7), 599-604.
- Rittmann, B. E. & Mccarty, P. L. 2001. *Environmental biotechnology: principles and applications*, McGraw-Hill, San Francisco, CA.



- Sahinkaya, E., Kilic, A. & Duygulu, B. 2014. Pilot and full scale applications of sulfur-based autotrophic denitrification process for nitrate removal from activated sludge process effluent. *Water Research*, 60, 210-217.
- Temkin, A., Evans, S., Manidi, T., Campbell, C. & Naidenko, O. V. 2019. Exposure-based assessment and economic valuation of adverse birth outcomes and cancer risk due to nitrate in United States drinking water. *Environmental Research*, 176, 108442.
- Upadhyaya, G., Jackson, J., Clancy, T. M., Hyun, S. P., Brown, J., Hayes, K. F., et al. 2010. Simultaneous removal of nitrate and arsenic from drinking water sources utilizing a fixed-bed bioreactor system. *Water Research*, 44(17), 4958 -4969.
- Vagheei, R., Ganjidoust, H., Azimi, A. A. & Ayati, B. 2010a. Treatment of nitrate-contaminated drinking water using autotrophic denitrification in a hydrogenised biofilter. *Journal of Water and Wastewater*, 73(1), 34-39. (In Persian)
- Vagheei, R., Ganjidoust, H., Azimi, A. A. & Ayati, B. 2010b. Nitrate removal from drinking water in a packed-bed bioreactor coupled by a methanol based electrochemical gas generator. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29(3), 278-285.
- Wang, Z., He, S., Huang, J., Zhou, W. & Chen, W. 2018. Comparison of heterotrophic and autotrophic denitrification processes for nitrate removal from phosphorus-limited surface water. *Environmental Pollution*, 238, 562-572.
- Yang, X., Wang, S. & Zhou, L. 2012. Effect of carbon source, C/N ratio, nitrate and dissolved oxygen concentration on nitrite and ammonium production from denitrification process by *Pseudomonas stutzeri* D6. *Bioresource Technology*, 104, 65-72.
- Zhang, B., Liu, Y., Tong, S., Zheng, M., Zhao, Y., Tian, C., et al. 2014. Enhancement of bacterial denitrification for nitrate removal in groundwater with electrical stimulation from microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 268, 423-429.
- Zhang, Y. & Angelidaki, I. 2013. A new method for in situ nitrate removal from groundwater using submerged microbial desalination-denitrification cell (SMDDC). *Water Research*, 47(5), 1827-1836.

