The Effect of Cyanide on Bio-Kinetic Parameters

Navabi, R. (M.Sc.), Isfahan University of Technology
Haghighi, M. (Ph.D), Isfahan University of Technology
Tajrishy, M. (Ph.D), Sharif University of Technology
Emtiyazi, G. (Ph.D), Isfahan University

Abstract

Cyanide is frequently produced in many major industrial processes including steel mill, chemical, petrochemical and explosive production. Wide variation in industrial wastewater flow and characteristics make the biological treatment more difficult in comparison with municipal wastewater. A literature survey showed that there is a lack of quantitative information on the impacts of cyanide on biokinetic parameters. The objective of this study were:

1) To determine the impacts of cyanide on biokinetic parameters (K,K_s,Y and K_d).

2) To determine which microorganisms are resistant to cyanide and capable of biodegrading it.

Both synthetic and actual wastewater were used in this research . Also this study demonstrated that the biodegradation is the major mechanisms in removal of cyanide in wastewater effluent . Further biotreatment studies showed that cyanide is converted to ammonia (NH_3) in first stage and then to nitrate (NO_3) in the second stage under optimum operating conditions. The batch study indicated that cyanide removal followed first order kinetic reaction. The reaction rate constant (K) was obtained in a range of 0.038- 0.092 per hour.

Also the primary experimental results showed that the estimated biokinetic parameters K, K_s, Y and K_d ranges were 0.2-0.4 day^{-1}, 100-200 mg/l, 44-110mg/mg and 0.4-0.7day^{-1} respectively.

بررسی اثر سیانور بر ضرایب بیوسینتیکی

سید رضا نوابی قمصری* محمدرضا حقیقی** مسعود تجریشی*** گیتی امتیازی****

(دریافت ۸۰/۸/۱ پذیرش ۸۰/۱۰/۱)

چکیده

سیانور در بسیاری از صنایع بزرگ از قبیل صنایع فولادسازی، شیمیایی، پتروشیمی، نظامی و غیره تولید و یا مصرف می‌گردد. تصفیه بیولوژیک فاضلاب‌های صنعتی، به دلیل تغییرات گسترده در میزان دبی و خصوصیات این فاضلاب‌ها، در مقایسه با فاضلاب‌های خانگی مشکل‌تر است. بررسی منابع موجود نشان داد که اطلاعات کمی در زمینه آثار سیانور بر پارامترهای بیوسینتیکی فاضلاب‌های سیانوری وجود ندارد. اهداف این بررسی عبارتند از:

۱) تعیین آثار سیانور بر پارامترهای بیوسینتیکی (K_d, Y, K_s K)

۲) تعیین میکروارگانیزم‌های مقاوم به سیانور و تجزیه کننده آن

در این بررسی از دو نوع فاضلاب ساختگی و واقعی استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که حذف بیولوژیک، مهم‌ترین مکانیزم حذف سیانور از فاضلاب سیانوری می‌باشد، و سیانور در شرایط مناسب ابتدا به آمونیاک و در مرحله بعد به نیترات تبدیل می‌شود. مطالعات در راکتور با جریان منقطع نشان داد که حذف سیانور از یک واکنش درجه اول پیروی می‌کند و ثابت سرعت (K) آن در گستره ۰/۰۹۲ – ۰/۰۳۸ در ساعت تغییر می‌نماید.

نتایج آزمایش‌های اولیه نشان داد که پارامترهای بیوسینتیکی K، K_s، Y و K_d حذف سیانور به ترتیب در گستره ۰/۴-۰/۲ در روز، ۲۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۱۱۰-۴۴ میلی‌گرم بر میلی‌گرم و ۰/۷-۰/۴ در روز تغییر می‌کند.

واژه‌های کلیدی: سیانور، ضرایب بیوسینتیکی، تصفیه بیولوژیک، لجن فعال، فاضلاب سیانوردار

مقدمه

از صنایعی که وابستگی زیادی به آب داشته و در مقابل آلودگی‌های زیادی را وارد آب می‌نماید، صنایع تولید فولاد می‌باشد؛ به طوری که به ازاء هر تن فولاد تولیدی حدود ۲۰۰ مترمکعب آب مصرف می‌شود. از جمله ترکیبات سمی که این صنایع و صنایع دیگری نظیر استخراج طلا و نقره، صنایع آب‌کاری ، صنایع داروسازی، پلاستیک‌سازی، نساجی، نظامی، تهیه آفت‌کش‌ها، رزین‌سازی، پالایشگاه نفت، تولید سلولز و تهیه مواد عکاسی و چاپ و غیره تولید و وارد آب می‌نمایند، سیانور و ترکیبات وابسته می‌باشد. این مواد برای انسان و حیوانات سمی و کشنده است؛ لذا باید فاضلاب‌های حاوی این ترکیبات قبل از تخلیه به محیط، تصفیه شوند. روش‌های شیمیایی متعددی برای حذف این مواد وجود دارد، ولی هر کدام از این روش‌ها دارای معایبی هستند که ممکن است استفاده از این روش‌ها را غیر قابل توجیه نماید. از جمله روش‌هایی که امروزه توجه محققین را به خود معطوف داشته است، تصفیه بیولوژیک فاضلاب‌های سیانوری است [۲ و ۱].

در سال ۱۹۶۵، هاو[۳] معایب و مزایای تخریب بیولوژیک فاضلاب‌های سیانوری را بررسی نمود، و دریافت که حضور یون‌های فلزات سنگین در فاضلاب ممکن است در تصفیه بیولوژیک دخالت نمایند، زیرا برخی از این یون‌ها به میزان یون سیانید، برای سیستم‌های تصفیه بیولوژیک سمی هستند. در سال ۱۹۷۲، فرای و میلار [٤] تجزیه سیانور به وسیله یک آنزیم را که در اثر

* فوق لیسانس عمران محیط زیست
** استادیار دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان
*** استادیار دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی شریف
**** دانشیار دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان

تماس باکتری استمفیلیوم لوتی[1] با سیانور به دست آمده بود بررسی نمودند. آنزیم تولیدی توسط این باکتری، سیانور را به فرامید تبدیل می‌نماید. در سال ۱۹۷۷، رائف و همکارانش [٥] سرنوشت سیانور و ترکیبات مربوطه را در سیستم‌های میکروبی هوازی بررسی نموده و به این نتیجه رسیدند که در یک سیستم بیولوژیک با pH طبیعی حاوی سیانور و گلوکز به همراه باکتری‌های خو گرفته هتروژنوس، چهار حالت برای سیانور اتفاق می‌افتد، که شامل فراریت، متابولیسم بیولوژیک، جذب روی لخته‌های بیولوژیک و واکنش شیمیایی می‌باشد.

بین سال‌های ۱۹۸۲ تا ۱۹۹۰ تحقیقات گسترده‌ای در زمینه قابلیت تصفیه‌خانه‌های بیولوژیک شهری در حذف سیانور در پساب‌های مختلف صنعتی و شناسایی گونه‌های مختلف میکروبی حذف کننده آن انجام شده است [٦، ۷، ۸ ، ۹ و ۱۰].

در سال ۱۹۹۱ فالون و همکاران [۱۱] تجزیه بیولوژیکی غیرهوازی سیانور را تحت شرایط متانوژنیک بررسی نمودند. آن‌ها در این آزمایش با یک راکتور جریان رو به بالای بی‌هوازی با بستر ثابت همراه با کربن فعال ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سیانور را در مدت ٤٨ ساعت تجزیه نمودند. در این سال شیوارامن و همکاران [۸] تصفیه بیولوژیک فاضلاب‌های سیانوری را بررسی نموده و دریافتند که آهنگ تجزیه بیولوژیک سیانور، مخصوصاً هنگامی که باکتری‌ها خو گرفته باشند، نسبت به آهنگ فراریت سیانور بیشتر می‌شود. در سال ۱۹۹۳ میهایلوف و هندریکس [۱۳] تجزیه سیانور در لجن فاضلاب را بررسی نمودند.

از سال ۱۹۹٦ تا ۱۹۹۸ حذف سیانور در راکتورهای SBBR[2] و UASB[3] هم‌زمان با سایر آلاینده‌ها از جمله فنل انجام گردید و نتایج چشم‌گیری گزارش شد.[۱٤،۱، ۱٥، ۱٦و ۱۷].

با وجود این، استفاده از تصفیه بیولوژیک به منظور تصفیه این فاضلاب‌ها، به تحقیق بیشتری نیاز دارد. بر خلاف فاضلاب‌های خانگی که دارای خصوصیات نسبتاً مشابهی هستند، خصوصیات فاضلاب‌های صنعتی از نظر نوع ترکیبات و میزان آن بسیار متنوع بوده و از صنعتی به صنعت دیگر، و حتی برای یک نوع صنعت از کارخانه‌ای به کارخانه دیگر فرق می‌کند. لذا، روش تصفیه این فاضلاب‌ها نیز متفاوت بوده و باید قبل از طراحی تصفیه‌خانه، به کمک سیستم‌های پایلوت یا آزمایشگاهی عملکرد سیستم‌ها و روش‌های مورد نظر ارزیابی شود و در صورت نیاز، ضرایب بیوسینتیک K، K_s، K_d و Y در طراحی تصفیه‌خانه‌های بیولوژیک تعیین گردد. تحقیق حاضر نیز بر این پایه صورت گرفته است.

سینتتیک شیمیایی در رابطه با سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌باشد. معادله کلی سرعت تغییرات غلظت ماده واکنش‌گر با زمان به صورت رابطه (۱) می‌باشد.

$$\frac{dC}{dt} = \pm kC^n \qquad (۱)$$

که K، ثابت سرعت واکنش بر حسب زمان و C، غلظت ماده واکنش‌گر و n درجه واکنش می‌باشد. عوامل مؤثر بر K شامل درجه حرارت، حضور کاتالیست، حضور مواد سمی، مواد مغذی، فاکتورهای رشد و شرایط محیطی است [۱۷].

معادلات اساسی که در تعیین ضرایب بیوسینتیکی با استفاده از مدل مونود[4] مورد استفاده قرار گرفته است، توسط چوبانوگلوس بیان شده است [۱۸].

مواد و روش‌ها

از آن‌جا که در این بررسی حذف سیانور مد نظر می‌باشد، روش اندازه‌گیری این پارامتر از اهمیت بیشتری برخوردار است. در این مطالعه از یک الکترود یون گزینه‌ای ساخت کارخانه هک[5] برای اندازه‌گیری سیانور استفاده شد [۱۹].

شکل ۱ شماتیک راکتور استفاده شده در این مطالعه را نشان می‌دهد. مرحله اول آزمایش روی فاضلاب ساختگی حاوی سیانور انجام گردید. برای تهیه فاضلاب ساختگی در این بررسی از سیانید پتاسیم (KCN) به عنوان منبع سیانور استفاده شد. هم‌چنین، لجن فعال استفاده شده در این مرحله، از تصفیه‌خانه بیولوژیک شاهین‌شهر تأمین گردید. قبل از استفاده از این لجن، حضور روتیفرها و

[1] Stemphylium loti
[2] Sequencing Batch Biofilm Reactor
[3] Upflow Anaerobic Sludge Blanket
[4] Monod
[5] Hack

پروتوزئرها با تهیه لام میکروسکوپ و مشاهده مستقیم در زیر میکروسکوپ بررسی و کیفیت آن تأیید گردید. حجم مناسبی از لجن فعال اندازه‌گیری و سپس pH آن در حدود ۸/۷-۸/۳ تنظیم و به داخل راکتور تزریق شد. آن‌گاه مواد مغذی به میزان مناسب به راکتور اضافه گردید. سیانور به صورت ناگهانی[1]، بسته به غلظت مورد نیاز، به راکتور تزریق شد. سپس در ساعات مختلف از راکتور نمونه‌برداری و سیانور و VSS و بسته به نیاز، پارامترهای دیگر اندازه‌گیری گردید. این اعمال تا وقتی که غلظت سیانور به کمتر از ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر رسید، ادامه داده شد.

در این بررسی، راکتورهای استفاده شده به صورت بسته می‌باشند، لذا هوای خروجی از راکتورها جمع‌آوری می‌شوند و از طریق یک لوله رابط به داخل یک بطری حاوی محلول جاذب هدایت می‌گردند. ماده جاذب استفاده شده در این بررسی محلول سود سوزآور است، که به علت بالا بودن pH در آن (pH>۱۲)، تقریباً تمام سیانور خروجی از راکتور در این محلول، حل و جمع‌آوری می‌شود، و در نهایت با اندازه‌گیری میزان سیانور جذب شده و حجم جاذب، درصد فراریت محاسبه می‌گردد.

هم‌چنین، میزان سیانور جذب شده در لجن نیز اندازه‌گیری شد. برای این منظور لازم بود که سیانور از لجن استخراج شود. لذا حجم معینی از لجن در یک بطری شیشه‌ای ریخته شده و به آن اسید سولفوریک اضافه می‌گردد. سیانور جذب شده در لجن به صورت HCN آزاد می‌گردد. آن‌گاه این HCN آزاد شده در یک جاذب حاوی محلول سود جمع‌آوری و غلظت آن اندازه‌گیری می‌شود و با توجه به حجم لجن، درصد جذب سیانور اندازه‌گیری می‌گردد.

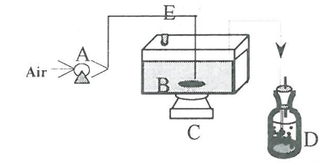
برای این که خطای آزمایش به حداقل برسد، آزمایش‌ها در این مرحله به صورت دوتایی[2] انجام گرفت. هم‌چنین این آزمایش‌ها در چندین نوبت تکرار گردید و سعی شد علاوه بر تعیین ضرایب بیوسینتیکی، یک دامنه برای این ضرایب تعیین گردد. این مرحله از آزمایش‌ها برای دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد.

نتایج

در جدول ۱ مشخصات فاضلاب در راکتور منقطع، قبل و بعد از تصفیه آورده شده است. شکل ۲ روند حذف سیانور را در این سیستم نشان می‌دهد . همان طور که مشاهده می‌شود، تقریباً ۷۵٪ سیانور در پنج ساعت اول شروع کار راکتور حذف گردیده است. نمودارهای ۳ تا ۵ به منظور تعیین درجه واکنش برای غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر رسم شده است. با توجه به این نمودارها، حذف سیانور از درجه یک پیروی می‌نماید، و ضریب سرعت واکنش آن برابر ۰/۰۹۲ در ساعت می‌باشد.

[1] Slug

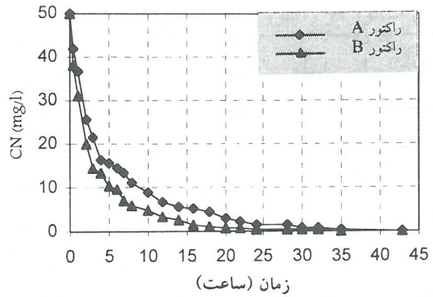
[2] Duplicate



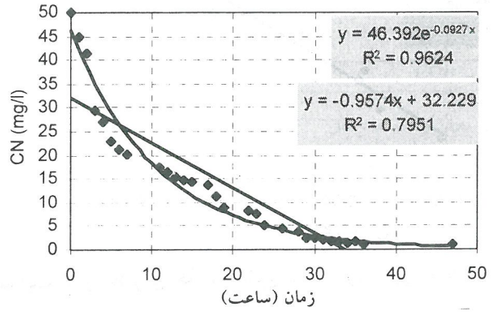
شکل ۱- شماتیک راکتور حذف سیانور با جریان ناپیوسته.

جدول ۱-خصوصیات راکتور، منقطع با ۵۰ میلی‌گرم در لیتر سیانور.

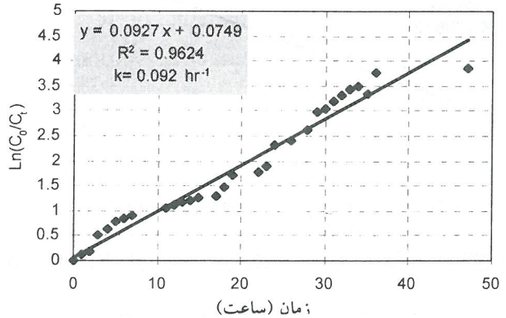
پارامتر	قبل از تصفیه	بعد از ٤٤ ساعت
MLSS(mg/l)	۲۸۲۵	۳۲۱۵
MLVSS(mg/l)	۲۱۰۵	۲٤۹۵
CN(mg/l)	۵۰	۰/۰۵
درصد فراریت سیانور	۰	٪۱۲
درصد جذب سیانور	۰	٪۰/٦۵
دما (C)	۲٤/۳	۲۵
pH	۸/۵	۸/۱



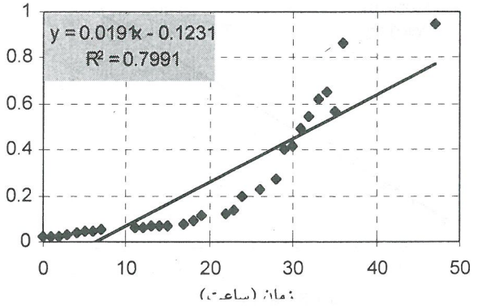
شکل ۲- تغییرات سیانور با زمان در دو راکتور ناپیوسته به طور موازی با غلظت ۵۰میلی‌گرم در لیتر سیانور.



شکل ۳- بررسی درجه واکنش فرایند حذف سیانور برای واکنش‌های درجه صفر.



شکل ٤- بررسی درجه واکنش فرایند حذف سیانور برای واکنش‌های درجه یک.



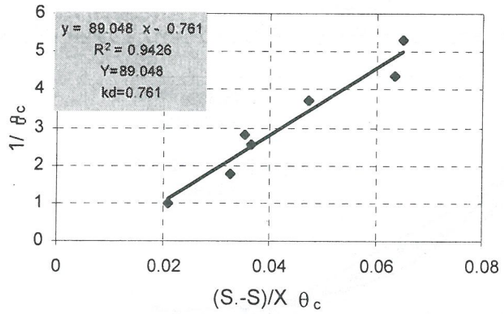
شکل ۵- بررسی درجه واکنش فرایند حذف سیانور برای واکنش‌های درجه دوم.

نمودارهای ٦ و ٧ برای تعیین ضرایب بیوسینتیکی حذف سیانور با غلظت ٥٠ میلی‌گرم در لیتر رسم گردیده است. در تعیین ضرایب بیوسینتیکی، سیانور به عنوان ماده بنیادی در نظر گرفته شده است. بر اساس نمودار ٦مقدار Y برابر ٨٩ می‌باشد، و بدین معنی است که به ازای هر میلی‌گرم سیانور مصرف شده، ٨٩ میلی‌گرم سلول تولید می‌شود. هم‌چنین، مقدار K_d برابر ٠/٧٦ بر روز می‌باشد.

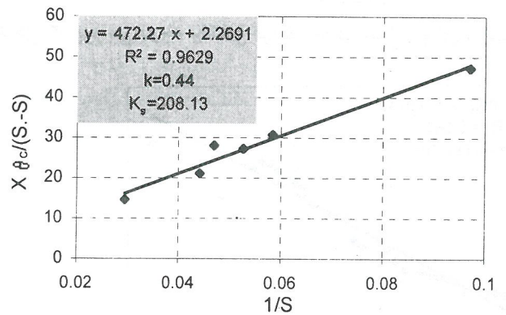
همچنین بر اساس نمودار ٧ مقدار K برابر ٠/٤٤ در روز و مقدار K_s برابر ٢٠٨ میلی‌گرم سیانور در لیتر می‌باشد.

برای مقایسه، ضرایب بیوسینتیکی بر حسب COD نیز تعیین گردید، که در نمودارهای ٨ و ٩ نتایج مربوط به آن آورده شده است.

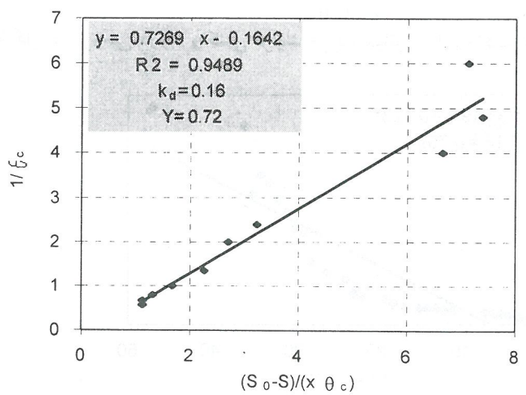
این مرحله از آزمایش چند نوبت تکرار گردید. جدول ٢ نتایج حاصل از این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ٦- تعیین ضرایب Y و K_d برای حذف سیانور در راکتور ناپیوسته با غلظت ٥٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور.



شکل ٧- تعیین ضرایب K و K_s برای حذف بیولوژیک سیانور در راکتور منقطع با ٥٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور.



شکل ٨- تعیین ضرایب Y و K_d برای حذف سیانور در راکتور ناپیوسته با غلظت ٥٠ میلی‌گرم در لیتر بر حسب COD.

جدول ٢- مقایسه ضرایب بیوسینتیکی سیانور در راکتور منقطع و پیوسته با ضرایب بیوسینتیکی فاضلاب خانگی.

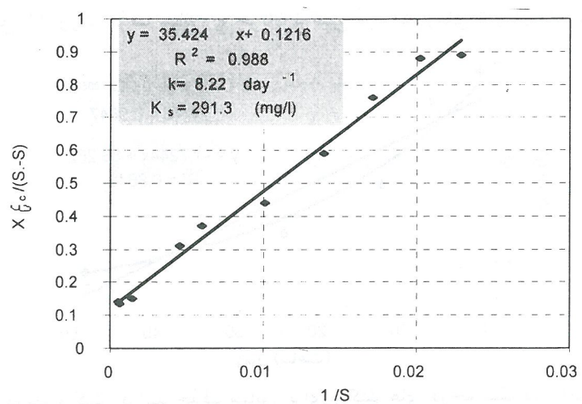
ردیف	K	K_s	Y	K_d
ازمایش اول در راکتور منقطع با ٥٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور	٠/٤٤	٢٠٨	٨٩	٠/٧٦
ازمایش دوم در راکتور منقطع با ٥٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور	٠/٣٧	٩٢	١١٠	٠/٦٧
ازمایش سوم در راکتور منقطع با ٥٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور	٠/٢٨	٨٥	٤٤/٤	٠/٤٤
ازمایش چهارم در راکتور منقطع با ٥٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور	٠/٣	٦٤	١١٠/٩	٠/٣٧
گستره ضرایب بیوسینتیکی در جریان منقطع با غلظت ٥٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور	٠/٣٠-٠/٤	١٠٠-٢٠٨	٤٥-١١٠	٠/٤-٠/٧
ضرایب بیوسینتیکی در جریان منقطع با ١٠٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور	٠/١٣	٣١	٤٤	٠/٣٣
ضرایب بیوسینتیکی در جریان ترکیبی با ١٠٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور	٠/١٦	٧٢	٣٢	٠/٥٣
ضرایب بیوسینتیکی سیانور در جریان منطقع با ٥٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور بر حسب COD	٨	٢٩١	٠/٧٢	٠/١٦
ضرایب بیوسینتیکی فاضلاب خانگی بر حسب BOD	٢-١٠	٢٥-١٠٠	٠/٤-٠/٨	٠/٠٢٥-٠/٠٧٥
ضرایب بیوسینتیکی فاضلاب خانگی بر حسب COD	٢-١٠	١٥-٧٠	٠/٤-٠/٨	٠/٠٢٥-٠/٠٧٥

در جدول ٣ خصوصیات فاضلاب بعد از اتمام زمان ماند هر یک از راکتورها آورده شده است. شکل ١٠ شماتیک راکتور حذف سیانور با جریان پیوسته و شکل ١١ روند حذف سیانور را برای پنج زمان ماند هیدرولیکی مختلف ٦، ١٢، ٢٤، ٣٦ و ٤٨ ساعت نشان می‌دهد.

در نمودارهای ١٢ تا ١٤ بررسی تعیین درجه واکنش برای غلظت ١٠٠ میلی‌گرم در لیتر با جریان ترکیبی رسم شده است. با توجه به این نمودارها، حذف سیانور از درجه یک پیروی می‌نماید و ضریب سرعت واکنش آن برابر ٠/٠٣٨ در ساعت می‌باشد.

نمودارهای ١٥ و ١٦ برای تعیین ضرایب بیوسینتیکی حذف سیانور با غلظت ٥٠ میلی‌گرم در لیتر رسم گردیده است. در تعیین ضرایب بیوسینتیکی، سیانور به عنوان ماده بنیادی در نظر گرفته شده است. بر اساس نمودار ١٥ مقدار Y برابر ٣٢/٦٢ می‌باشد و بدین معنی است که به ازای هر میلی‌گرم سیانور مصرف شده، ٣٢/٦٢ میلی‌گرم سلول تولید می‌شود. هم‌چنین، مقدار K_d برابر ٠/٥٣ در روز می‌باشد. هم‌چنین بر اساس نمودار ١٦ مقدار K نیز برابر ٠/١٦ در روز، و مقدار K_s برابر ٧٢/٦ میلی‌گرم سیانور در لیتر است.

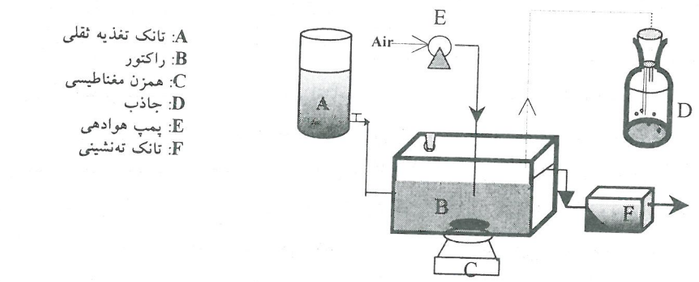
شکل ١٧ روند تبدیل سیانور به آمونیاک و نیتریت را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، هم‌زمان با کاهش غلظت سیانور در این راکتور، غلظت آمونیاک افزایش می‌یابد؛ به طوری که بعد از ٣٢ ساعت که غلظت سیانور از ٥٠ به حدود یک میلی‌گرم در لیتر می‌رسد، در این مدت غلظت آمونیاک از ٩/٤٧ میلی‌گرم در لیتر به بالاترین میزان خود یعنی ٣٨/٨ میلی‌گرم در لیتر می‌رسد، که تقریباً برابر میزان آمونیاکی است که در رابطه استوکیومتری واکنش تجزیه سیانور تولید می‌شود. در این مدت تغییرات نیترات در راکتور زیاد نیست، که ممکن است ناشی از اثر بازدارندگی سیانور بر نیتروباکترها باشد. بعد از ٣٢ ساعت از شروع واکنش که غلظت سیانور به کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر رسیده و غلظت



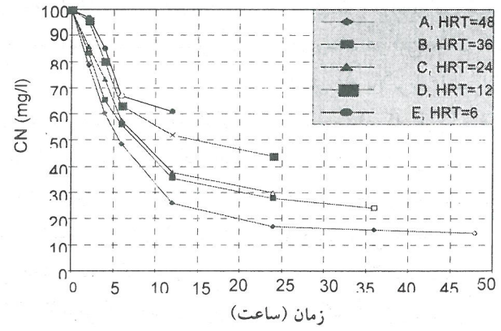
شکل ٩- تعیین ضرایب K و K_s در راکتور منقطع با ٥٠ میلی‌گرم در لیتر سیانور برحسب COD.

جدول ۳- میانگین خصوصیات فاضلاب در راکتورها با جریان ترکیبی.

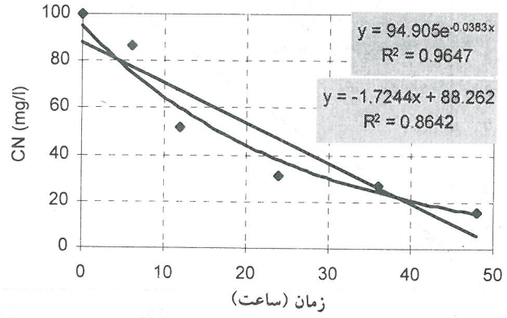
پارامتر	بعد از اتمام زمان ماند راکتور				
راکتور	A	B	C	D	E
MLSS(mg/l)	۲۰۲۰	۱۹۸۰	۱۵۶۰	۲۰۸۰	۱۸٤۰
MLVSS(mg/l)	۱٤٤۰	۱۳٦۰	۱۲۰۰	۱۳۵۰	۱۲۸۰
CN(mg/l)	۱٤/۵	۲٤/۳	۳۰	۵۱/۹	٦۷
دما (C°)	۱۰/۵	۱۰/۵	۱۰/۵	۱۰/۵	۱۰/۵
pH	۸/۲	۸/۸	۸/۳٦	۸/۱۵	۸/۳۷
زمان ماند هیدروکسی (h)	٦	۱۲	۲٤	۳٦	٤۸



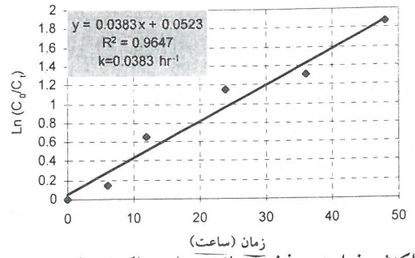
شکل ۱۰- شماتیک راکتور حذف سیانور با جریان پیوسته.



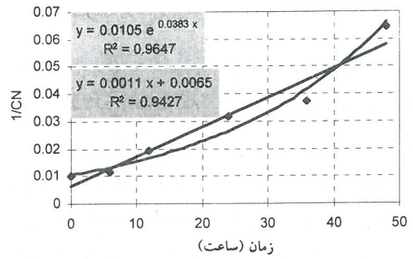
شکل ۱۱-روند حذف سیانور با جریان ترکیبی در راکتورهای با زمان ماند هیدرولیکی.



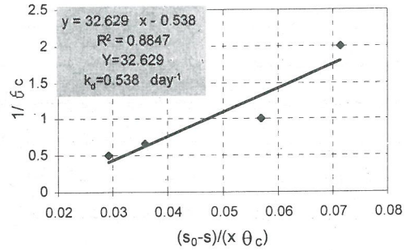
شکل ۱۲- بررسی درجه واکنش فرایند حذف سیانور برای واکنش‌های درجه صفر در راکتور با جریان ترکیبی.



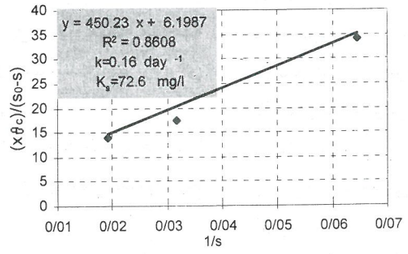
شکل ۱۳- بررسی درجه واکنش فرایند حذف سیانور برای واکنش‌های درجه یک در راکتور با جریان ترکیبی.



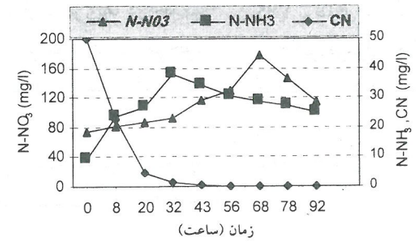
شکل ۱٤- بررسی درجه واکنش فرایند حذف سیانور برای واکنش‌های درجه دو در راکتور با جریان ترکیبی.



شکل ۱۵- تعیین ضرایب Y و K_d برای حذف سیانور در راکتور با جریان ترکیبی با ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سیانور.



شکل ۱٦- تعیین ضرایب Y و K_s برای حذف بیولوژیک سیانور در راکتور با جریان ترکیبی با ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سیانور.



شکل ۱۷- تغییرات آمونیاک و نیترات هم‌زمان با حذف سیانور در راکتور با جریان منقطع با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر.

آمونیاک در بالاترین میزان خود می‌باشد. عمل نیتریفیکاسیون شروع شده و در حالی که غلظت آمونیاک رو به کاهش می‌نهد، غلظت نیترات به سرعت شروع به افزایش نموده ، به طوری که بعد از ۳۶ ساعت از شروع عمل نیتریفیکاسیون، به بالاترین میزان خود، یعنی ۱۷۸ میلی‌گرم در لیتر می‌رسد.

بحث

آنچه که از این بررسی و مطالعات افراد دیگر به دست می‌آید و قطعی و مسلم به نظر می‌رسد، این است که گونه‌هایی از میکروارگانیزم‌ها قادرند سیانور را تجزیه و یا مصرف نمایند. اما در این بررسی هم‌چنین مشخص گردید که حذف سیانور توسط میکروارگانیزم‌ها، همانند تصفیه بیولوژیک بسیاری از مواد، از یک واکنش درجه اول پیروی می‌نماید، و ضریب K برای این ماده در گستره ۰/۰۹۲-۰/۰۳۸ در ساعت تغییر می‌نماید. از آن‌جا که این واکنش از سینتیک درجه اول پیروی می‌نماید، می‌توان نتیجه گرفت که راکتورهای با جریان پیستونی برای تصفیه فاضلاب‌های سیانوری بهتر است؛ ولی چون ممکن است در عمل تغییرات غلظت سیانور در فاضلاب زیاد باشد و تصفیه‌خانه با شوک مواد سمی مواجه گردد، راکتورهای اختلاط کامل، به علت این که بهتر می‌توانند شوک مواد سمی را تحمل نمایند، برای تصفیه این نوع فاضلاب‌های سیانوری بهتر ولی اگر عملکرد باکتری‌ها در هنگام مواجهه با سیانور بررسی شود، می‌توان دسته‌بندی زیر را برای باکتری‌ها در برابر سیانور ارائه داد:

دسته اول باکتری‌هایی هستند که هنگام برخورد با سیانور، غیر فعال شده و یا می‌میرند، و در عمل تصفیه هیچ گونه دخالتی ندارند.

دسته دوم باکتری‌هایی هستند که نه سیانور را تجزیه می‌کنند و نه سیانور بر این باکتری‌ها اثر سمی دارد و باعث از بین رفتن آن‌ها می‌شود. این دسته از باکتری‌ها در حذف سیانور نقشی ندارند، اما آن‌ها از سایر مواد غذایی موجود در محیط استفاده نموده و تکثیر می‌یابند، و ممکن است در افزایش VSS نقش داشته باشند.

دسته سوم از باکتری‌ها ممکن است سیانور را تجزیه نمایند ولی آن را مصرف نکنند. در حقیقت این باکتری‌ها با تجزیه سیانور، این ماده را غیر سمی[1]، و به این ترتیب شرایط را برای حیات خود مناسب می‌سازند.

دسته چهارم باکتری‌هایی هستند که در برخورد با سیانور، علاوه بر این که سیانور را تجزیه می‌نمایند، آن را به عنوان منبع کربن یا نیتروژن و یا هر دو استفاده می‌نمایند.

این گونه برخورد باکتری‌ها با سیانور، در تعیین ضرایب سینتیکی بر اساس سیانور نقش مهمی دارد. جدول ۲ نتایج ضرایب بیوسینتیکی را که در این آزمایش برای تصفیه فاضلاب سیانور دار به دست آمده و ضرایب بیوسینتیکی فاضلاب خانگی که برای مقایسه آورده شده نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، جدول ۲ تأثیر این نوع برخورد باکتری‌ها را با سیانور به وضوح نشان می‌دهد.

همان طور که قبلاً گفته شد، ضریب K برابر ماکزیمم آهنگ مصرف ماده بنیادی به ازای واحد جرم میکروارگانیزم بر حسب عکس زمان، و ضریب Y برابر ضریب حداکثر بازدهی، نسبت جرم سلولی تولیدی به ازای واحد جرم ماده بنیادین مصرفی در محدوده رشد لگاریتمی، بر حسب جرم بر جرم می‌باشد. با توجه به دسته‌بندی که برای باکتری‌ها در مواجهه با سیانور ارائه شده، می‌توان دریافت که دسته اول و دوم باکتری‌ها در مصرف ماده بنیادی (در این‌جا یعنی سیانور) دخالتی ندارند. ولی دسته دوم در مدتی که سیانور تجزیه می‌شود، در محیط از سایر مواد غذایی استفاده نموده و رشد می‌نمایند و در میزان VSS تولیدی دخالت دارند. دسته سوم باکتری‌ها سیانور را تجزیه می‌نمایند ولی از آن چیزی به بافت سلولی باکتری اضافه نمی‌شود، و این باکتری‌ها از سایر مواد غذایی استفاده می‌نمایند. دسته چهارم علاوه بر تجزیه سیانور، از آن به عنوان منبع کربن یا نیتروژن و یا هر دو استفاده می‌کنند، بنابراین، هم این‌ها در آهنگ کاهش ماده بنیادی دخالت دارند و هم سیانور در افزایش جرم VSS تولیدی دخالت دارد.

اگر فرمول بخش آلی یک باکتری ($C_5H_7O_2N$) در نظر گرفته شود و نسبت اتم‌های تشکیل دهنده باکتری نسبت به نیتروژن محاسبه گردد، به ترتیب برابر ۱، ۲/۴۴، ۰/۵ و ۴/۲۸ برای N، O، H و C است. اگر مولکول

[1] Detoxification

CN در نظر گرفته شود، این نسبت برابر ۱ به ۰/۸۸ برای نیتروژن به کربن است. اگر در نظر گرفته شود که یک باکتری سیانور را به عنوان منبع نیتروژن استفاده کند، از آن‌جا که یک گرم نیتروژن معادل ۱/۸۸ گرم سیانور است ، لذا به ازای هر گرم نیتروژن با ۱/۸۸ گرم سیانور در شرایط ایده‌آل ۸/۰۷ گرم باکتری تولید می‌شود و چون زمان ماند لازم برای حذف سیانور در راکتور منقطع تقریباً برابر دو روز است، بنابراین سیانور مصرفی به ازای هر گرم باکتری تولیدی در روز برابر ۰/۱۱ گرم می‌باشد.

به همین ترتیب، اگر باکتری سیانور را به عنوان منبع کربن استفاده نماید، در این صورت سیانور مصرفی به ازای هر گرم باکتری تولیدی در روز برابر ۰/۵۷ است، و اگر باکتری سیانور را به عنوان منبع کربن و نیتروژن استفاده نماید باز هم سیانور مصرفی به ازای هر گرم باکتری تولیدی در روز برابر ۰/۵۷ است. زیرا در شرایط ایده‌آل از هر پنج مولکول سیانور مصرفی، پنج اتم کربن و یک اتم نیتروژن آن در تشکیل یک مولکول $C_5H_7O_2N$ دخالت می‌کند، و چهار اتم نیتروژن باقی مانده به صورت آمونیاک در می‌آید، که ممکن است در فرایند نیتریفیکاسیون شرکت کند.

حال هنگامی که ضرایب بر اساس COD به دست آید، همان طور که قبلاً گفته شد، هر گرم باکتری معادل ۱/۴۲ گرم COD است. اگر یک گرم ماده آلی بر حسب COD در جریان تصفیه مصرف گردد، در شرایط ایده‌آل یک گرم باکتری بر اساس COD تولید می‌گردد، که معادل ۰/۷ گرم باکتری بر اساس VSS است. اگر فرض شود که زمان لازم برای این کار در راکتور منقطع برابر یک روز باشد، در این صورت در شرایط ایده‌آل مقدار COD که به ازای هر گرم باکتری در روز مصرف می‌شود، برابر۱/۴۲ گرم است، و جرم میکروارگانیزم تولیدی به ازای هر گرم ماده بنیادی مصرفی (Y) برابر ۰/۷ است.

همان طور که در بحث بالا بسیار تأکید شد، این موضوع برای شرایط ایده‌آل است، یعنی وقتی که تنها منبع کربن و نیتروژن محیط فقط سیانور باشد و باکتری‌ها تمام سیانور مصرفی را صرف ساختن بافت سلولی جدید کنند و هیچ مقدار از آن صرف تولید انرژی نشود. در حالی که در شرایط واقعی علاوه بر سیانور، مواد دیگری نیز وجود دارد که باکتری‌ها از آن استفاده می‌کنند و همه مواد غذایی مصرفی فقط صرف تولید باکتری جدید نشده و مقداری از آن صرف تولید انرژی می‌شود. علاوه بر این‌ها، در مورد سیانور، گونه‌های محدودی از میکروارگانیزم‌ها در یک کشت مخلوط، سیانور را تجزیه یا مصرف می‌کنند، در حالی که در مورد COD تقریباً همه باکتری‌ها نقش دارند.

همه عوامل فوق باعث گردیده که ضرایب بیوسینتیکی بر اساس سیانور با ضرایب بیوسینتیکی فاضلاب‌های خانگی این قدر تفاوت داشته باشد.

در صورتی که ضرایب بیوسینتیکی فاضلاب حاوی سیانور و گلوکز بر اساس COD، در جدول ۲ ملاحظه شود، در می‌یابیم که این ضرایب، بجز K_d، با فاضلاب خانگی چندان تفاوت ندارد، و در مورد K_d نیز می‌توان تفاوت آن را به اثر سمی سیانور بر باکتری‌ها نسبت داد. علت این امر را می‌توان این چنین بیان نمود که گلوکز، همان طور که رائف در سال ۱۹۷۷ و کوپر در سال۱۹۷۲ بیان نمود، با سیانور واکنش انجام می‌دهد و ترکیب می‌شود، و ماده حاصل کاملاً قابل تجزیه بیولوژیک است. در حقیقت با این کار، سیانور که یک ماده معدنی است، به BOD تبدیل می‌شود و آن‌گاه توسط باکتری‌ها مصرف می‌شود، که سرعت مصرف ماده حاصل توسط باکتری‌ها بیشتر از سرعت مصرف سیانور تنها توسط باکتری‌هاست.

در این مرحله، هم‌چنین تغییرات آمونیاک و نیترات، هم‌زمان با حذف سیانور در یک کشت منقطع حاوی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر سیانور بررسی گردید، و مشاهده شد که هم‌زمان با تجزیه سیانور، غلظت آمونیاک افزایش می‌یابد. این در حالی است که غلظت نیترات تغییرات زیادی ندارد، و این عمل تا وقتی که غلظت سیانور به حدود یک میلی‌گرم در لیتر برسد، ادامه می‌یابد. بعد از این زمان، آمونیاک تولیدی مصرف شده و غلظت آن کاهش می‌یابد، در حالی که غلظت نیترات از این لحظه به بعد افزایش می‌یابد. از این موضوع می‌توان نتیجه گرفت که اولاً سیانور در اثر تجزیه بیولوژیک به آمونیاک تبدیل می‌شود، و ثانیاً غلظت بالای یک میلی‌گرم در لیتر سیانور مانع تبدیل آمونیاک به نیترات می‌شود، و ثالثاً برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی سیانید بهتر است که از یک سیستم دو مرحله‌ای استفاده شود، به طوری که در مرحله اول ابتدا سیانور به آمونیاک تبدیل شود و در مرحله بعد آمونیاک تولیدی توسط فرایند نیتریفیکاسیون به نیترات تبدیل گردد.

منابع و مراجع

۱- سیاحتی، غ.ر.، ۱۳۷۸. " حذف بیولوژیکی سیانور از فاضلاب صنایع فولادسازی"، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان، گزارش علمی، ش ۱۱٤۸.

۲- شاهمنصوری، م.، موحدیان، ا.، ۱۳۷۳. " شیمی محیط زیست"، جلد اول انتشارات دانشگاه علوم پزشکی اصفهان.

3- How. R.H.L. (1965), *" Bio-Destruction of Cyanide Waste-advantages and Disadvantage"*, Int. J. Air Water Poll. Pergamon Press, Vol. 9. pp. 463-478.

4- Fry, W.E., Millar, R.L. (1972), *"Cyanide Degradation by an Enzyme from Stemphylium Loti "*, Archives of Biochimistery and Biophysics, Vol. 151, pp. 468-474.

5- Raef, S.F., Characklis. W.G., Kessick. M.A., Hard, C.H. (1977), *" Fate of Cyanide and Related Compounds in Aerobic Microbial Systems-1"* Water Reacarch, Vol. 11, pp. 477-483.

6- Goudy, A.G., Gaudy., E.T., Feng, Y.J., Brueggemann, G. (1982), *" Treatment of Cyanide Waste by the Extended Aeration Process"*, Journal WPCF, Vol. 54, No. 2, pp. 153-163.

7- Harris, R., Knowles C.J. (1983), *" Isolation and Growth of a Psedomonas Species that Utillizes cyanide as a Source of Nitrogen"*, Journal of General Microbiology, Vol. 129, pp. 1005-1011.

8- Shivaraman, N., Kumaran, P., Pendey, P.A., Chalterjee, S.K., Chowdhary, K.R., Parhad N.M. (1985), *" Microbial Degradation of Thiocysnat, Phenol and Cyanide in a Completely Mixed Aeration System"*, Environmental Pollution, Vol. 39, pp. 141-150.

9- Ciba Foundation Symposium 14th, (1988), *" Cyanide Compound in Biology"*, John Wiley & Sons ltd, Chichester, UK.

10- Richard, D.J., Shieh, W.K. (1989), *" Anoxic-oxic Activated- Sladge Treatment of Cyanides and Phenols"*, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 33, pp. 32-38.

11- Fallon, R.D., Cooper, D.A., Speece, R., Henson, M. (1991), *" Anaerobic Biodegradation of Cyanide Under Metanogenic Conditions "*, Appl. And Environ. Microb., Vol. 57. No. 6, pp. 1656-1662.

12- Paruchuri, Y.L., Shivaraman, N., Kumaran, P. (1990), *" Microbial Transformation of Thiocyanat"*, Environmental Pollution, Vol. 68, pp. 15-28.

13- Milhaylov, B.V., Hendrix, J.L. (1994), *" Biological Decomposition of Cyanide in Sewage Sludge"*, Minerals Engineering, Vol. 7. No. 1, pp. 61-69.

14- Kang, M.H., Park. J.M. (1997), *"Sequential Degradation of Phenol and Cyanide by a Commensal Intraction Between two Microorganisms "*, J. Chem. Tech. Biotech., Vol. 69, pp. 226-230.

15- Tedder, D.W., Pohland, F.G. (1997), *"Emerging Technologies in Hazardous Waste Management 7, Plenum Press"*, New York and London.

16- White, D.M., Schnabel. W. (1998), *" Treatment of Cyanide Waste in a Sequencing Batch Biofilm Reactor"*, Wat. Res., Vlo. 32, No 1, pp. 254-257.

17- Gijzen, H.J., Bernal, E., Ferrer, H. (2000), *" Cyanide Toxicity and Cyanide Degradation in Anaerobic Wastewater Treatment"*, Wat. Res., Vol. 34, No. 9, pp. 2447-2454.

18- Crites, R., Tchobanoglous, G. (1998), *" Smal and Decentratized Wastewater Management Systems, Mc Graw-Hill "*, New York, USA.

19- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D. (1992), *" Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater "*, 18th Edittion, APHA, AWWA, WEF, Baltimor, Maryland.