علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیستم، شماره دو، تابستان ۹۷

حذف دو مرحله‌ای نیتروژن آمونیاکی از پساب پتروشیمی کرمانشاه با استفاده از باکتری‌های بومی تثبیت شده بر روی کربن فعال گرانولی

مهدی گودینی [۱]
حاتم گودینی [۲*]
godini_h@yahoo.com
فرهاد سلیمی [۳]

تاریخ دریافت: ۹۴/۸/۱۸ **تاریخ پذیرش:۹۴/۱۰/۲۶**

چکیده

زمینه و هدف: صنعت پتروشیمی همانند برخی از صنایع دیگر به عنوان یکی از آلوده کننده‌های محیط زیست محسوب می‌شود که فاضلاب‌های حاوی نیتروژن آمونیاکی این صنایع می‌تواند باعث آلودگی آب و محیط زیست شود. هدف از این مطالعه حذف دو مرحله‌ای نیتروژن آمونیاکی از پساب پتروشیمی کرمانشاه با استفاده از باکتری‌های بومی تثبیت شده بر روی کربن فعال گرانولی می‌باشد.

روش بررسی: این مطالعه به صورت پیوسته و به مدت ۶۰ روز بهره برداری در دو رآکتور با حجم موثر هر کدام ۱/۷ لیتر انجام شده است. رآکتورهای مورد استفاده به صورت بستر ثابت و با جریان روبه بالا مورد بهره برداری قرار گرفته‌اند. از کربن فعال تثبیت شده با باکتری‌های نیتریفایر و دنیتریفایر به عنوان بستر استفاده شده است. اثر غلظت اولیه آمونیاک و نیترات (۵۰-۲۰۰mg/l) و زمان ماند (h ۳-۱) در pH ۸ و دمای ۳±۲۸ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داده است که با افزایش زمان ماند در هر رآکتور، راندمان نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون افزایش یافته است. ماکزیمم سرعت نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون به ترتیب ۲/۶۹ $Kg\ NH_4^+/m^3.d$ و ۲/۴۹ $Kg\ NO_3^-/m^3.d$بوده است. بیش ترین میزان نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون در زمان ماند ۳ ساعت بوده که حذف آمونیاک و نیترات با راندمان ۹۹/۵ درصد حاصل شده است.

بحث و نتیجه‌گیری: این مطالعه نشان داده است که باکتری‌های بومی تثبیت شده بر روی کربن فعال گرانولی و استفاده از آن در یک رآکتور پیوسته رشد چسبیده با جریان روبه بالا توانایی بالایی در حذف آمونیاک داشته است.

واژه های کلیدی: نیتروژن آمونیاکی، نیتریفیکاسیون، دنیتریفیکاسیون، کربن فعال گرانولی.

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمانشاه، کرمانشاه
۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز،کرج * (مسوول مکاتبات).
۳- استادیارگروه مهندسی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه.

J.Env. Sci. Tech., Vol 20, No.2, Summer, 2018

Two-Step Ammonia Nitrogen Removal from Kermanshah Petrochemical Effluent Using Native Bacteria Immobilized on Granular Activated Carbon

Mehdi Gowdini[1]
Hatam Gowdini[2*]
godini_h@yahoo.com
Farhad Salimi[3]

Admission Date:January 16, 2016 Date Received: November 9, 2015

Abstract

Background and objective: Petrochemical industry as well as some other industries is one of the environmental pollution which polluttted wastewater with ammonia nitrogen. The objective of this study was two-step ammonia nitrogen removal from Kermanshah Petrochemical effluent using native bacteria immobilized on granular activated carbon.

Method: This study conducted in continuous mode using two reactors with effective volume of 1.7 l for each reactor. These reactors operated as up-flow and fixed film. Granular activated carbon immobilized with nitrifier and denitrifire bacteria has been used as media. Initial concentrations of ammonia and nitrate (50-200 mg/l) with retention time (1-3 h) at pH 8 and temperature of 28 ± 3 ° C were studied.

Findings: Results showed that with increasing in retention time in both reactors nitrification and denitrification efficiency increased. The maximum nitrification and denitrification rates were 2.69 Kg NH_4^+/m^3.d and 2.49 Kg NO_3^-/m^3.d respectively. Maximum nitrification and denitrification rates occurred at 3h retention time and ammonia and nitrate removal efficiency were achieved 99.5 percent.

Discossion and Conclusion: This study has been showed that native bacteria immobilized on granular activated carbon and use of that in a continuous up-flow attached-growth reactor for the removal of ammonia has a high efficiency.

Key words: Ammonia-Nitrogen, Nitrification, Denitrification, Granular Activated Carbon.

1- MSc, Department of Chemical Engineering, College of Basic Sciences, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.
2- Associat Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Science. Karaj, Iran.* (Corresponding Author)
3- Assistant Professor, College of Science, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

مقدمه

در سال‌های اخیر، به دلیل افزایش تقاضا برای محصولات صنایع پتروشیمی در سراسر جهان و هم چنین نقش بسیار بالایی که این صنایع در شرایط اقتصادی کشورها ایفا کرده است، به عنوان یکی از مهم ترین صنایع در توسعه‌ی کشورها محسوب می شود. این صنایع نقش بسیار زیادی در وارد نمودن نیتروژن آمونیاکی به محیط زیست داشته اند، لذا سعی می‌شود با استفاده از روش های مناسب، کم هزینه و سازگار با محیط زیست این ترکیبات را از فاضلاب آن ها حذف نمود. نیتروژن آمونیاکی یکی از سمی ترین آلاینده‌ها برای موجودات آبزی و محیط زیست محسوب می‌شود، این دسته از آلاینده‌ها اگر از پساب خروجی حذف نشوند و وارد محیط زیست گردند اثرات جبران ناپذیری را برجای خواهند گذاشت(۱). یکی از مهم ترین روش‌هایی که امروزه جهت حذف نیتروژن آمونیاکی از پساب صنایع مورد توجه قرار دارد، استفاده از روش‌های بیولوژیکی با استفاده از فرآیندهای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک می باشد که در این راستا استفاده از رآکتورهای ناپیوسته و پیوسته به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است(۲). برخی از مطالعات نشان داده‌اند که روش‌های بیولوژیکی در مقایسه با روش‌های شیمیای و فیزیکی از نظر فنی و اقتصادی مناسب‌تر می‌باشند(۳). حذف نیتروژن آمونیاکی در دو مرحله با استفاده از فرآیندهای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون توسط سیورز و همکاران مورد مطالعه قرار گرفته است. میکروارگانیسم‌های مورد استفاده برای فرآیند نیتریفیکاسیون مخلوطی از باکتری های نیتروزوموناس یوروپیا[1] و نیتروباکتر وینوگرادسکی[2] بوده است، در حالی‌که برای فرآیند دنیتریفیکاسیون مخلوطی از باکتری های پاراکوکوس دنیتریفیکانت[3] یا سودوموناس فلورسنت[4] مورد استفاده قرار گرفته است. تحقیق انجام شده نشان داد که با استفاده از این سیستم دو مرحله‌ای می‌توان میزان نیتروژن آمونیاکی را حتی تا غلظت‌های ۲۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و یا نیتروژن نیتراتی را تا میزان ۴۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با راندمان حداقل ۹۸ درصد حذف نمود(۴). در صنعت پتروشیمی نیز روش‌های بیولوژیکی برای حذف آلاینده‌های موجود در آن استفاده گسترده‌ای دارد به طوری که یانگ و همکاران با استفاده از فرآیندهای هوازی- بی‌هوازی، پساب خروجی پتروشیمی را تصفیه نموده‌اند و نتایج حاصل از مطالعه آن‌ها نشان داده است که با استفاده از این روش می‌توان ۹۴ درصد نیتروژن آمونیاکی موجود در پساب را حذف نمود(۵). فرآیندهای بیولوژیکی می‌توانند به صورت رشد معلق و چسبیده انجام شوند. مطالعات انجام شده توسط فنگ و همکاران نیز نشان داده است که روش بیولوژیکی با استفاده از رشد چسبیده کارایی بالایی را برای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون داشته است(۶).

هدف از انجام این تحقیق، استفاده از باکتری‌های نیتریفایر و دنیتریفایر بومی جداسازی شده از پساب پتروشیمی کرمانشاه و تثبیت این باکتری‌ها بر روی کربن فعال گرانولی و استفاده از آن به عنوان بستر رشد چسبیده در رآکتورهای رشد چسبیده پیوسته با جریان رو به بالا برای حذف بیولوژیکی دو مرحله‌ای نیتروژن آمونیاکی با استفاده از فرآیندهای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بوده است.

مواد و روش ها

این مطالعه در دو رآکتور مجزا با رشد چسبیده و با جریان رو به بالا و به صورت پیوسته انجام شده است. در شکل (۱) سیستم پیوسته و در حال کار رآکتورهای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون شامل دو رآکتور از جنس پلکسی گلاس به حجم موثر هر رآکتور ۱/۷ لیتر، پمپ پریستالیک دوکاناله (پمپ پریستالیک دو کاناله مدل PD5001 هایدلف آلمان)، کمپرسور تزریق هوا که هوا را به میزان ۴-۳ میلی‌گرم بر لیتر برای رآکتور نیتریفیکاسیون تامین می‌کند همراه با اتصالات مربوطه نشان داده شده است. سیال در هر دو رآکتور از پایین به بالا جریان دارد. در قسمت بالای هر رآکتور یک توزیع کننده پلاستیکی قرار داده شده است که جریان خروجی هر رآکتور به صورت

1- Nitrosomonas europaea
2- Nitrobacter winogradskyi
3- Paracoccus denitrificants
4- Pseudomonas fluorecens

یکنواخت از آن خارج شده و مانع از خروج مواد بستر می شود. این سیستم در دمای محیط آزمایش گاه (۳±۲۸ درجه سانتی گراد) و در زیر هود بیولوژیکی قرار داه شده است. میزان اکسیژن اندازه‌گیری شده در رآکتور دنیتریفیکاسیون همواره کم تر از ۰/۱۵ میلی‌گرم بر لیتر بوده است تا شرایط انوکسیک ایجاد شود. برای رآکتور دنیتریفیکاسیون از منبع کربن خارجی متانول با نسبت C/N ۳ استفاده شده است. میزان pH در هر رآکتور همواره در حدود ۸ ثابت نگه داشته شده است، علت ثابت نگه داشتن pH و دما این بوده که در مطالعه دیگری این دو عامل مورد بررسی قرار گرفت و مناسب‌ترین pH برای هر دو فرآیند ۸ و دما هم ۲۸ درجه سانتی گراد بوده است (۷). بهره-برداری از رآکتورها به مدت ۶۰ روز انجام گرفت و در این زمان متغیرهای غلظت اولیه آمونیاک و نیترات (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر)، زمان ماند (۱، ۲ و ۳ ساعت) و میزان بارگذاری مورد بررسی قرار گرفت. کلیه شرایط نظیر غلظت آمونیاک، نیتریت، نیترات، منبع کربن خارجی، دما، pH و میزان اکسیژن به صورت مداوم کنترل گردید.

شکل۱- رآکتورهای نیتریفیکاسیون (سمت چپ) ودنیتریفیکاسیون (سمت راست) در زیر هود بیولوژیکی

Figure1. Nitrafication reactor (Left) and Denitrification reactor(right) in under biological hood.

بستر باکتری‌ها در این رآکتور از کربن فعال گرانولی با سایز ۵-۳ میلی‌متر انتخاب شد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی کربن فعال گرانولی مورد استفاده در جدول (۱) و شکل ظاهری کربن فعال گرانولی مورد استفاده در شکل (۲) نشان داده شده است.

جدول۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی کربن فعال گرانولی

Table 1. Physical and chemical characterization of granular activated carbon

ویژگی	واحد	مقدار
فرمول شیمیایی	-	C
اندازه ذرات	mm	۵-۳
دانسیته حجمی	g/cm^3	۰/۴۸
pH	-	۷/۵
سطح مخصوص	m^2/g	۱۰۰۰
سختی	٪	۹۵

خاکستر باقی مانده	٪	۶-۴
میزان رطوبت	٪	۷-۵

شکل ۲- شکل ظاهری کربن فعال گرانولی

Figure 2. Granular activated carbon figure

باکتری‌های بومی نیتریفایر و دنیتریفایر از پساب پتروشیمی کرمانشاه با استفاده از محیط‌های کشت اختصاصی نیتریفایر و دنیتریفایر جداسازی شده اند(۹-۸). جهت جداسازی باکتری-های بومی که قدرت اکسید کنندگی بالای آمونیاک و حذف نیترات را داشته باشند، از حوضچه پساب و لجن پتروشیمی کرمانشاه ۳ نمونه به صورت ترکیبی گرفته شد، سپس نمونه‌ها به داخل ظروف استریل منتقل شده و جهت آنالیزهای اولیه در دمای ۴ درجه‌ی سانتی گراد به آزمایش گاه انتقال داده شدند. پس از آنالیز نمونه‌ها، مقدار ۲ سی سی از پساب به محیط کشت اختصاصی باکتری‌های نیتریفایر و دنیتریفایر تحت شرایط استریل وارد شده و محیط‌های کشت تلقیح شده در دمای ۲۷ درجه‌ی سانتیگراد به مدت یک هفته گرما گذاری شدند. نمونه-های رشد کرده به صورت سریال رقت‌های متوالی در محیط کشت آگار دار تلقیح گردید و مجددا در دمای ۲۷ درجه‌ی سانتی گراد انکوبه شدند تا کلنی‌های قابل رویت تشکیل گردند. کلنی‌های رشد کرده بعد از کشت دوباره جداسازی شده و مجدداً در محیط‌های مایع نیتریفایر و دنیتریفایر کشت داده شده تا بر روی کربن فعال گرانولی جهت استفاده در رآکتورها تثبیت گردید.

برای تثبیت باکتری‌های بومی نیتریفایر و دنیتریفایر برروی کربن فعال گرانولی از روش چرخش بسته‌ی سوسپانسیون میکروبی بر روی بستر استفاده شده است. دراین روش، ابتدا کربن فعال گرانولی به عنوان بستر در داخل ستون‌های رآکتور بارگذاری گردید و سپس از سوسپانسیون میکروبی با غلظت $۳\times۱۰^{۸}CFU/ml$ برای باکتری‌های نیتریفایر و دنیتریفایر استفاده شد که این سوسپانسیون به مدت ۷ روز بر روی بستر چرخش داده شد و برای تامین رشد مناسب باکتری‌ها، مواد مغذی لازم برای رشد نیز روزانه به سوسپانسیون میکروبی اضافه گردید(۱۰). از طرفی روند تشکیل بیوفیلم بر روی بستر کربن فعال گرانولی نیز مورد بررسی قرار گرفت که در این راستا از روش اندازه‌گیری پروتیین برای تشکیل بیومس استفاده گردید و عدد به دست آمده برای پروتیین در ۲ ضرب و جرم سلولی تشکیل شده تخمین زده شد(۱۱). پس از تثبیت باکتری‌ها، بهره‌برداری از رآکتورها شروع شد و با وارد کردن پساب ساختگی مشابه پساب پتروشیمی کرمانشاه و تغییر متغیرها به مدت ۶۰ روز بهره برداری انجام گرفت. براساس تغییرات غلظت آمونیاک، مواد آلی، کل جامدات محلول در پساب پتروشیمی

کرمانشاه، پساب های مشابه در آزمایش گاه تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند.

برای اندازه گیری میزان نیتروژن آمونیاکی از روش استاندارد $4500\text{-}NH_3$ و بر اساس میزان جذب، از دستگاه اسپکتروفتومتر (USA-UV/Vis 2100) در طول موج ۴۲۵ نانومتر استفاده شده است. برای اندازه‌گیری میزان نیترات از روش اسپکتروفتومتری UV با مشتق ثانویه در طیف جذب ۲۰۰ تا ۲۵۰ و انتخاب بزرگترین مشتق ثانویه در طول موج ۲۲۰ تا ۲۳۰ استفاده شده است. این روش بر اساس دستورالعمل NO_3^- C-4500 انجام شده است. برای اندازه گیری میزان نیتریت از روش رنگ سنجی و براساس دستورالعمل $B\text{-}4500NO_2^-$ از N- (۱- نفتیل)- اتیلن دی آمین دی هیدروکلراید (NED دی هیدروکلراید)، استفاده شده است(۱۲). جهت اندازه‌گیری میزان پروتیین باکتری‌ها از روش استفاده شده توسط برادفورد استفاده شده است(۱۳). در این روش، مقدار پروتیین بر مبنای اتصال رنگ کوماسی آبیG250 به پروتیین و ارزیابی آن در طول موج ۵۹۵ نانومتر تعیین گردیده است. مقدارپروتیین با اندازه گیری مقدار رنگ در اشکال یونی آبی مشخص شده است.

برای تهیه۱ لیتر محلول استاندارد نیتروژن آمونیاکی با استفاده از کلرید آمونیوم مقدار۳/۸۱۹ گرم کلریدآمونیوم (که در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد از قبل کاملاً خشک شده است) را در مقداری آب مقطرحل نموده سپس حجم آن به ۱ لیتر رسانده شد. جرم مولی کلرید آمونیوم ۵۳/۴۹۲گرم می باشد(۱۲). هر میلی لیتر از محلول تهیه شده دارای ۱ میلی گرم نیتروژن آمونیاکی می‌باشد لذا غلظت‌های مورد نیاز را می‌توان از محلول استاندارد ساخته شده تهیه نمود. برای تهیه ۱ لیتر محلول استاندارد نیتروژن نیتراتی با استفاده از نیترات سدیم، مقدار ۱/۳۷۰۷ گرم نیترات سدیم که از قبل در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد کاملا خشک شده است، توزین گردیده و پس از حل کردن در آب مقطر به حجم ۱ لیتر رسانده شد. این محلول دارای ۲۲۶ میلی‌گرم نیتروژن نیتراتی می‌باشد(۱۲).

نتایج

۱- مشخصات پساب پتروشیمی کرمانشاه

در جدول (۲) میانگین مشخصات پساب پتروشیمی کرمانشاه برای نمونه‌های بررسی شده ارایه گردیده است.

جدول ۲- مشخصات پساب پتروشیمی کرمانشاه

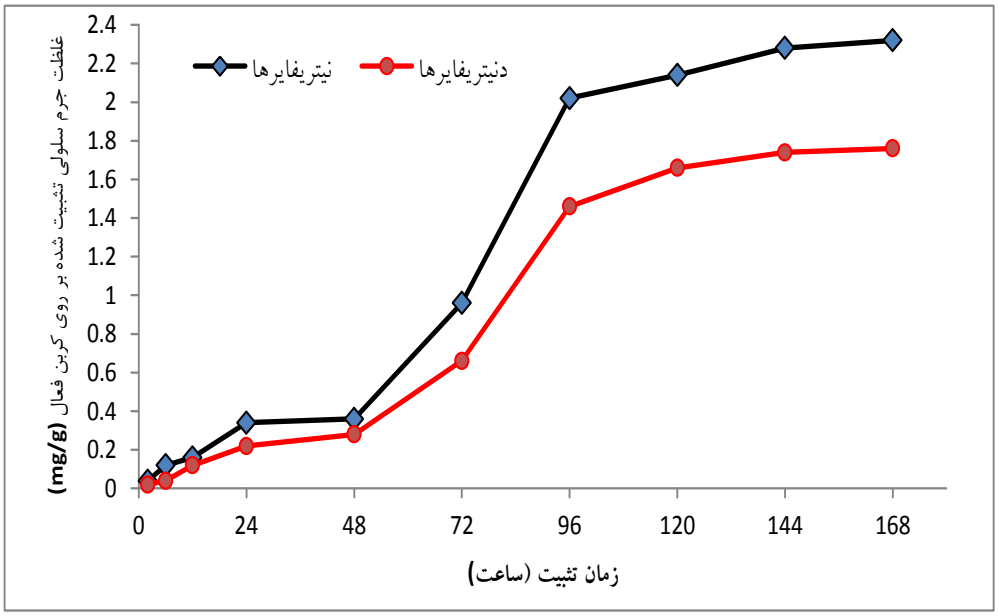
Table 2. Characterization of Kermanshah petrochemical effluent

خصوصیات پساب	واحد	مقدارمیانگین*
pH	pH	۷/۷±۰/۹
درجه حرارت	^0C	۲۵/۷±۴/۸
Conductivity	µs	۹۵۰۰±۸۰۰
COD	mg/l	۲۱۰±۴۰
DO	mg/l	۱/۵±۰/۵
BOD_5	mg/l	۵۰±۱۰
Total Hardness	mg/l	۲۷۵±۲۵
Ca^{2+}	mg/l	۴۰±۱۰
Total Suspended Solids	mg/l	۵۰±۱۰
Total Dissolved Solids	mg/l	۵۵۰۰±۷۰۰
NH_4^+-N	mg/l	۲۰۵±۶۰
NO_3^-N	mg/l	Nill
NO_2^-N	mg/l	Nill

*میانگین سه نمونه مورد بررسی

۲- اندازه گیری جرم سلولی تشکیل شده بر روی کربن فعال گرانولی توسط باکتری های نیتریفایر و دنیتریفایر

اندازه‌گیری میزان جرم سلولی تشکیل شده بر روی کربن فعال گرانولی به مدت ۷ روز براساس میزان افزایش پروتیین انجام گرفت. نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان جرم سلولی (نمودار ۱) نشان داد که باکتری‌های *نیتریفایر و دنیتریفایر* به خوبی بر روی بستر کربن فعال گرانولی چسبیده و رشد کرده اند. لذا به منظور تأئید تشکیل بیوفیلم بر روی بستر کربن فعال گرانولی میزان جرم سلولی تشکیل شده نیز مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در نمودار (۱) نشان داده شده است.



نمودار۱- میزان جرم سلولی تثبیت شده بر روی کربن فعال گرانولی با گذشت زمان (از شروع تثبیت تا ۱۶۸ ساعت عملیات تثبیت) با استفاده از یک سوسپانسیون باکتریایی حاوی 3×10^{8} CFU/ ml از کنسرسیوم باکتری‌های نیتریفایر و دنیتریفایر

Diagram 1. Stablized biomass on granular activated carbon during of stablization time (from start to 168 h) using bacterial suspension containing 3×10^{8} CFU/ ml of nitrifire and denitrifier bacteria

با توجه به نتایج حاصل از نمودار(۱)، قبل از ۶ ساعت اول تماس سوسپانسیون میکروبی با بستر کربن فعال گرانولی، میزان توده‌ی سلولی بر روی بستر کم تر از mg/g ۰/۰۴ بوده است. اما از این زمان تا زمان ۴۸ ساعت این میزان به مقدار قابل توجهی افزایش یافته و در روز ششم به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت و از این زمان به بعد، این مقدار ثابت مانده است. بعد از گذشت ۱۴۴ ساعت میزان بیومس تشکیل شده برای *نیتریفایرها* و *دنیتریفایرها* تقریبا ثابت می‌شود. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داده است که در هر زمان مورد مطالعه، میزان بیومس تشکیل شده برای باکتری های نیتریفایر بیش تر از باکتری های دنیتریفایر بوده است. ماکزیمم بیومس تشکیل شده توسط باکتری‌های نیتریفایر mg/g ۲/۳۲ و ماکزیمم بیومس تشکیل شده توسط کنسرسیوم باکتری‌های دنیتریفایر به میزان mg/g ۱/۶۶ در روز هفتم بوده است.

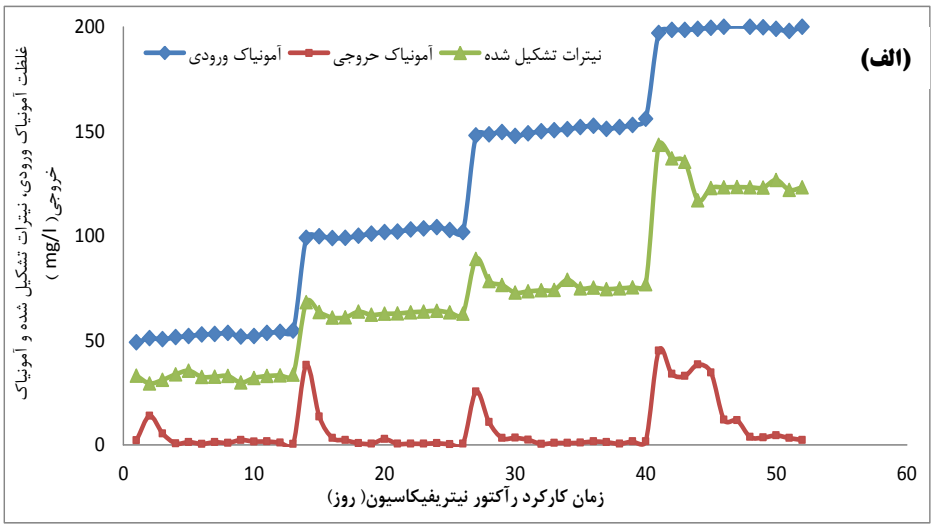
۳-بررسی اثر زمان ماند بر میزان کاهش آمونیاک و نیترات درفرآیندهای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون

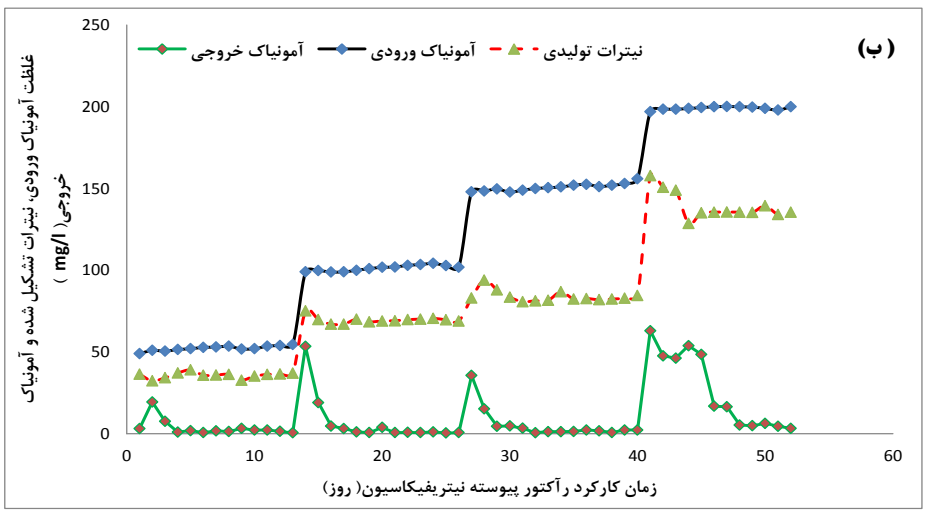
۳-۱- نیتریفیکاسیون به صورت پیوسته با زمان ماند۱،۲و ۳ ساعت، دمای ۳±۲۸درجه‌ی سانتی گراد و pH ۸

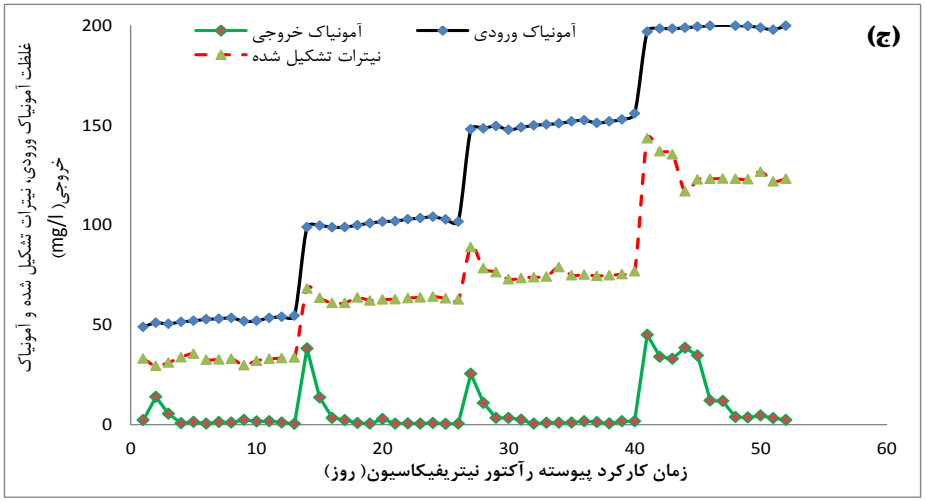
نتایج حاصل از نیتریفیکاسیون آمونیاک در دمای محیط (دمای آزمایش گاه در حدود ۳±۲۸) و pH ۸ در نمودار (۲) نشان داده شده است. این نتایج با غلظت‌های ورودی ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر آمونیاک ورودی حاصل شده است. ابتدای کار با غلظت های ورودی ۵۰ میلی گرم بر لیتر آمونیوم انجام گرفته است. در ۳ روز اول بارگذاری، کاهش آمونیاک صورت گرفت، ولی هنوز فرآیند به حالت پایدار[1] نرسیده است ولی با گذشت زمان ۳ روز از انجام فرآیند حالت پایدار ایجاد شده و تا روز سیزدهم کاهش آمونیاک تقریبا ثابت شده و به طور محسوسی کاهش یافته است. در روز چهاردهم، بارگذاری

1 -Steady State

با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر آمونیاک ورودی انجام شده است که با تغییر غلظت آمونیاک ورودی از ۵۰ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، چون میکروارگانیسم‌ها هنوز با شرایط بارگذاری جدید سازگار نشده‌اند، مشاهده شد که میزان نیتریفیکاسیون کم شده ولی بعد از گذشت ۴ روز یعنی در روز هجدهم دوباره شرایط به حالت پایدار رسیده است و میزان کاهش آمونیاک محسوس بوده و تا روز بیست و ششم این حالت پایدار ادامه داشته است. در روز بیست و هفتم، بارگذاری آمونیاک به ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش یافت که باز هم با توجه به نتایج حاصل شده، مشخص گردید که مدت زمان ۴ روز طول می‌کشد تا شرایط پایدار ایجاد شود و میکروارگانیسم ها بتوانند با شرایط جدید سازگار شوند. از روز سی و دوم تا روز چهلم این حالت پایدار ادامه دارد و در روز چهل و یکم میزان بارگذاری به ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر رسید و مدت زمان ۴ روز طول کشید تا شرایط پایدار جدید ایجاد شود، از روز چهل و ششم تا روز پنجاه و دوم شرایط پایدار ادامه داشت که در این شرایط پایدار میزان کاهش آمونیاک باز هم محسوس بوده و این فرآیند تا روز شصتم هم پایدار و ثابت بوده است.





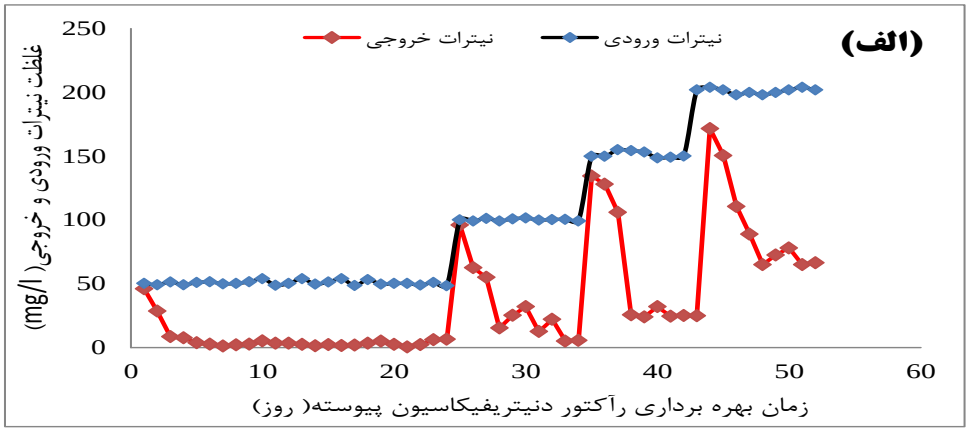


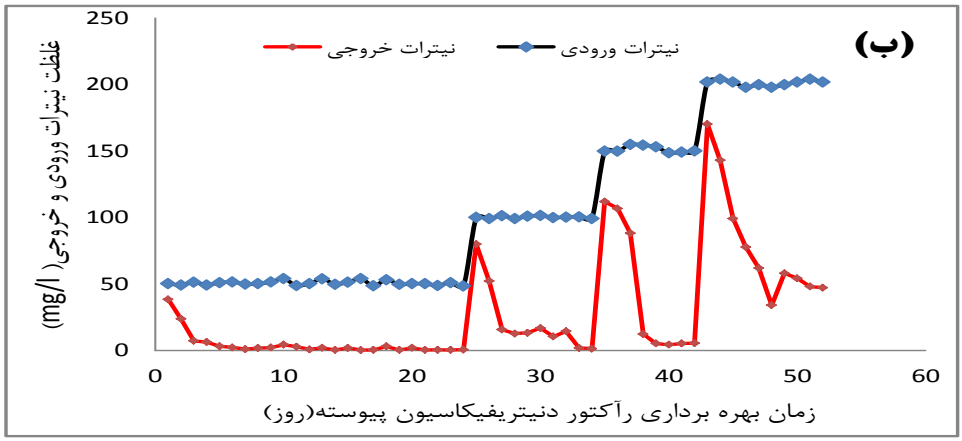
نمودار ۲- تغییرات غلظت آمونیوم- نیتروژن (NH_4^+-N) ۵۰-۲۰۰mg/l باگذشت زمان در رآکتور نیتریفیکاسیون) الف)زمان ماند ۱ ساعت، ب) زمان ماند ۲ ساعت و ج) زمان ماند ۳ ساعت (درجه حرارت ^oC ۳±۲۸وpH اولیه‌ی۸)

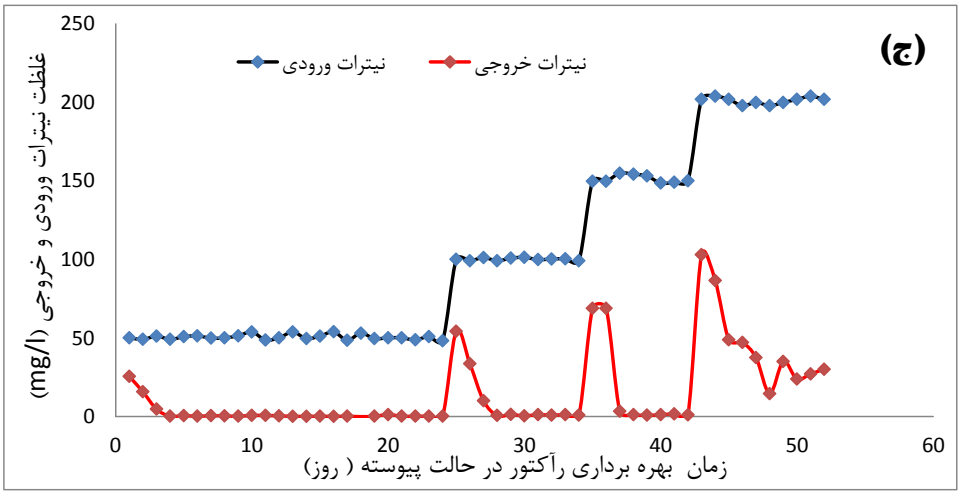
Diagram 2. Continouse denitrification at onoxic conditions during of operation time in nitrification reactor (a): retention time of 1 h (b): retention time of 2 h and (c): retention time of 3 h (pH=8 and temperature of 28±3 ^oC)

۳-۲- دنیتریفیکاسیون به صورت پیوسته در شرایط انوکسیک، با زمان ماند ۱، ۲ و ۳ ساعت، دمای ۳±۲۸ درجه‌ی سانتی گراد و pH ۸ با استفاده از متانول به عنوان منبع کربن خارجی با نسبت C/N=3

در رآکتور مورد آزمایش دنیتریفیکاسیون به صورت پیوسته، زمان ماند ابتدا بر روی ۳ ساعت تنظیم شد و غلظت های ۲۰۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات- نیتروژن مورد بررسی قرار گرفتند. به استثنای تغییرات غلظت، بقیه‌ی فاکتورها در شروع فرآیند ثابت در نظر گرفته شد. تغییرات غلظت نیترات با گذشت زمان برای غلظت‌های مختلف ورودی نیترات در نمودار (۳) نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی تغییر غلظت نشان داد که رآکتور مورد استفاده با غلظت‌های ورودی ۲۰۰-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات-نیتروژن قادر به کاهش نیترات به حد استاندارد در پساب خروجی بوده است.





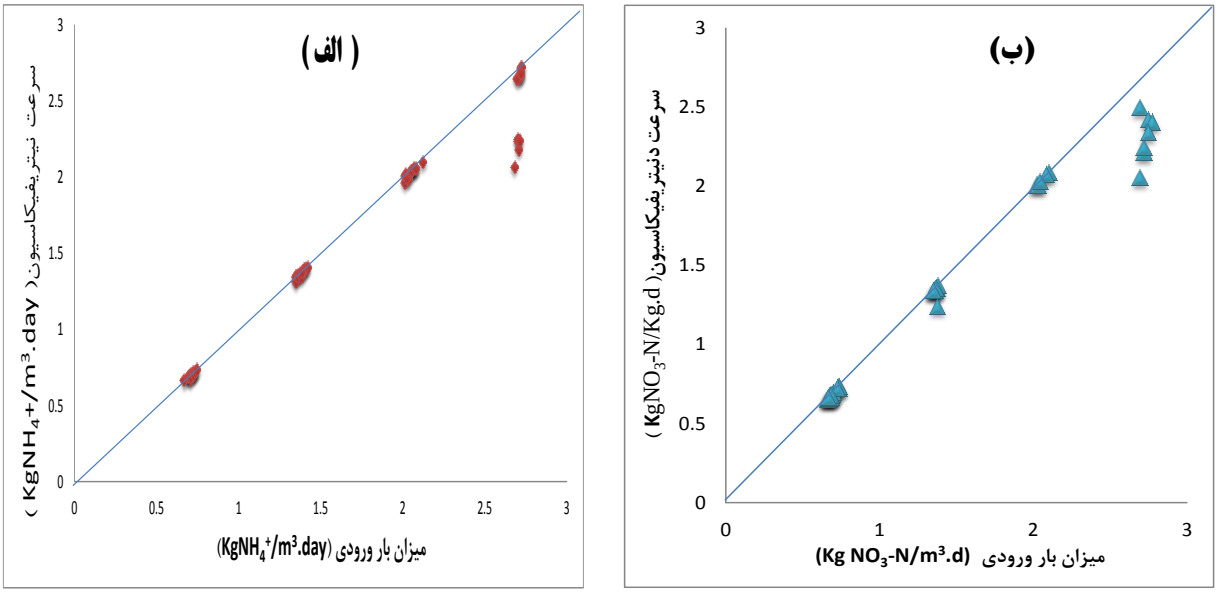


نمودار ۳- تغییرات غلظت نیترات-نیتروژن (NO_3-N) ۵۰-۲۰۰mg/l با گذشت زمان در رآکتور دنیتریفیکاسیون الف) زمان ماند ۱ ساعت، ب) زمان ماند ۲ ساعت و ج) زمان ماند ۳ ساعت (درجه حرارت ۳±۲۸ و pH اولیه ۸)

Figure 3. Nirtate-N concentrations variation (50-200 mg/l NO_3-N) during of operation time in nitrification reactor (a): retention time of 1 h (b): retention time of 2 h and (c): retention time of 3 h (pH=8 and temperature of 28±3 °C)

۳-۳- سرعت های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون به صورت پیوسته

سرعت های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون برای مقادیر مختلف بارگذاری جرمی آمونیاک ($kgNH_4^+$-$N/m^3.d$) ۰/۶۹-۲/۷۲ و نیترات ($kgNO_3$-$N/m^3.d$) ۰/۶۶-۲/۷۷ برای غلظت-های آمونیاک و نیترات ورودی ۵۰-۲۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به این‌که در زمان ماند ۳ ساعت و pH حدود ۸ بیش ترین میزان تبدیل آمونیاک و نیترات صورت گرفته، لذا سرعت نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون در زمان ماند ۳ ساعت و pH=۸ مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج حاصل از آن در نمودار (۴) نشان داده شده است. در نمودار (۴) میزان حذف ۱۰۰٪ آمونیاک و نیترات با خط ۴۵ درجه در نظر گرفته شده است. نتایج به دست آمده در حالت پایدار در تمامی بارگذاری‌ها به این خط بسیار نزدیک بوده و مقادیری که از این خط فاصله دارند مربوط به حالتی است که تازه بارگذاری انجام شده و هنوز میکروارگانیسم‌ها با شرایط جدید سازگار نشده و حالت پایدار شروع نشده است.



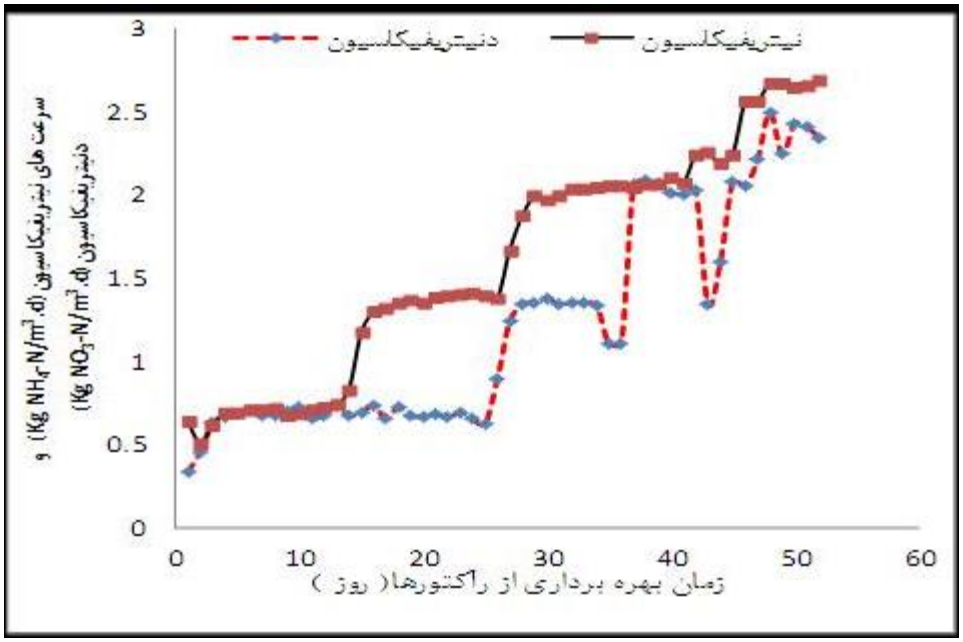
نمودار ۴- سرعت های الف) نیتریفیکاسیون و ب)دنیتریفیکاسیون (برای مقادیر مختلف بار گذاری آمونیاک و نیترات ، برای غلظت های آمونیاک و نیترات ورودی۲۰۰- ۵۰ میلی گرم بر لیتر با زمان ماند ۳ ساعت و pH۸)

Diagram 4. Rate of (a): Nitrification and (b): Denitrification (for loading rates of ammonia and nitrate in 50-200 mg/l ammonia and nitrate concentrations at 3 h retention time and pH=8)

نتایج حاصل از مقایسه سرعت های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون در زمان ماند ۳ ساعت و pH ۸ نشان می‌دهد که ۱) با افزایش میزان بار ورودی به رآکتور، سرعت های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون افزایش می‌یابد. ۲) در تمامی غلظت‌های ورودی به رآکتورهای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون، حذف آلاینده با راندمان بالایی انجام شده و راندمان حذف آمونیاک و نیترات بالاتر از ۹۹/۵ درصد می باشد.

۳-۴- مقایسه‌ی سرعت های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون درحالت پیوسته

سرعت های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون در حالت پیوسته با میزان بارگذاری‌های یکسان از آمونیاک و نیترات با زمان ماند ۳ ساعت و pH ۸ در نمودار (۵) نشان داده شده است. سرعت-های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون در شرایط مشابه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل شده نشان داده است که همواره سرعت‌های نیتریفیکاسیون بالاتر از سرعت‌های دنیتریفیکاسیون به دست آمده است.



نمودار ۵- سرعت‌های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون با بارگذاری های یکسان آمونیاک و نیترات (زمان ماند ۳ ساعت و pH ۸)

Diagram 5. Compersion of Nitrification and Denitrification rates with for same loading of ammonia and nitrate (retention time of 3 h and pH=8)

بحث و نتیجه گیری

به دلیل عدم امکان تغییرات قابل توجه در کیفیت پساب پتروشیمی کرمانشاه در زمان مطالعه و با هدف بررسی تغییرات کیفیت، سه نمونه ترکیبی در زمان‌های مختلف گرفته شده و حدود تغییرات اجزای تشکیل دهنده آن به طور میانگین تعیین شده است که براساس آن پساب سنتتیک مشابه پساب پتروشیمی کرمانشاه ساخته شده است. برای سیستم بیولوژیکی که از روش‌های رشد چسبیده برای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون استفاده می‌کنند، مقادیر توده‌های سلولی تشکیل شده بر روی بستر دارای اهمیت فراوانی می‌باشد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داده است که حداکثر جرم سلولی تشکیل شده در رآکتورهای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون به ترتیب ۲/۳۲ و ۱/۶۶ میلی‌گرم بر گرم بستر بوده است. سانگ و همکاران حداکثر میزان تثبیت باکتری‌های دنیتریفایر برای بستر دنیتریفیکاسیون را ۱/۱۸ به دست آورده‌اند که نتایج حاصل از این مطالعه سرعت کاهش کم تری را نشان می‌دهد. علت اختلاف در نتایج می‌تواند به علت نوع میکروارگانیسم و نوع بستر باشد(۱۴). بالا بودن میزان جرم سلولی تشکیل شده بر روی کربن فعال گرانولی، توسط نیتریفایرها نسبت به دنیتریفایرها نشان دهنده این است که باکتری‌های هوازی از نظر بیولوژیکی رشد بیش تری نسبت به باکتری‌های بی‌هوازی داشته‌اند. گودینی از روش مورد استفاده در این تحقیق برای اندازه گیری میزان پروتیین و توده‌ی سلولی در بستر سلولز میکروبی که باکتری‌های دنیتریفایر بر روی آن تثبیت شده اند، استفاده نموده است. اختلاف نتایج در این مقایسه نیز به خاطر استفاده از گونه خاص باکتریایی بوده است(۱۵).

نتایج نیتریفیکاسیون به صورت پیوسته با زمان ماند ۲،۱ و۳ ساعت همان طور که در نمودار (۲) نشان داده شده است گویای این است که با کاهش زمان ماند از ۳ به ۲و ۱ ساعت میزان آمونیاک خروجی اندکی بیش تر شده است و مدت زمان بیش تری نیز برای رسیدن به حالت پایدار نیاز بوده است. لذا زمان ماند ۳ ساعت به عنوان زمان ماند مناسب در نظر گرفته شده است. علت بالا بودن سرعت های نیتریفیکاسیون نسبت به

دنیتریفیکاسیون در شرایط فرآیندی یکسان این بوده است که در سیستم های بیولوژیکی میزان رشد باکتری‌های هوازی نسبت به باکتری های بی‌هوازی و انوکسیک بیش تر می باشد. نتایج حاصل شده از میزان رشد جرم سلولی در نمودار (۱) هم تایید کننده این موضوع می باشد. کلوسکار و همکاران در مدت زمان ۱۲۵ روز، آمونیاک ورودی با غلظت حدود ۸۰۰-۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را با استفاده از سیستم بیولوژیکی مشابه با اندکی تغییر انجام داده‌اند که در روز ۱۲۵ ام غلظت آمونیوم خروجی به ۲۶ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است که با توجه به میزان آمونیاک ورودی مدت زمان بیش تری صرف شده است که با راندمان حدود ۹۶ درصد حذف صورت گیرد(۱۵). ماکزیمم سرعت‌های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون دراین تحقیق به ترتیب ۲/۶۹ $kgNH_4^+$-$N/m^3.d$ و $kgNO_3$- ۲/۴۹ $N/m^3.d$ با استفاده از کنسرسیوم باکتری‌های بومی نیتریفایر و دنیتریفایر به دست آمده است. کاررا ماکزیمم سرعت نیتریفیکاسیون را ۰/۳۷ و ماکزیمم سرعت دنیتریفیکاسیون را ۰/۱۱ به دست آورده است و این در حالی است که از متانول به عنوان منبع کربن استفاده نموده است. علت اختلاف بین این دو تحقیق این بوده است که در تحقیق اخیر، باکتری‌های بومی که با شرایط محیط سازگار شده اند مورد استفاده قرار گرفته است که توانایی بالایی جهت حذف آلاینده را دارا بوده است(۱۶). مطالعات انجام شده توسط گابالدون و همکارانش برای بار ورودی نیترات ۶ $kgNO_3^-N/m^3.d$، حداکثر میزان دنیتریفیکاسیون را ۳/۳۱ $kgNO_3$-$N/m^3.d$ گزارش نموده اند(۱۷) در حالی که در این تحقیق برای بار ورودی حداکثر ۲/۷۲، $kgNO_3^-N/m^3.d$ ۲/۴۹ به دست آمده که نتایج سرعت دنیتریفیکاسیون بیش تری را نشان می‌دهد و نتایج مطلوب تری حاصل شده است که این وضعیت بهتر ممکن است به دلیل میزان بارگذاری کم تر و نوع بستر و میکروارگانیسم-های به کارگرفته شده باشد. عمده اختلاف بین سرعت های نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون در این تحقیق در مقایسه با دیگران در دو مورد خلاصه می شود که عبارتند از: ۱) گونه خاص باکتری های مورد استفاده، در برخی از مطالعات از گونه خالص باکتری جداسازی شده و گونه های دیگری از باکتری های نیتریفایر و دنیتریفایر استفاده شده است و ۲) استفاده از انواع مختلف منبع کربن خارجی و یا نیاز به منبع کربن خارجی کمکی بوده است.

با توجه به نتایج حاصل شده در این مطالعه: ۱) با استفاده از کنسرسیوم باکتری‌های نیتریفایر و دنیتریفایرکه از پساب بومی جداسازی شده است، می توان میزان بیش تری از آلاینده موجود را حذف نمود. زیرا این میکروارگانیسم ها بیش تر با شرایط موجود سازگار شده‌اند و سمیت این آلاینده‌ها برای آن ها کم تر می‌باشد. ۲) در بهره‌برداری پیوسته، مدت زمان بهره-برداری از این فرآیند در حدود ۶۰ روز بوده است. ۳) در زمان بهره‌برداری پایش‌های روزانه انجام شده تا کلیه‌ی شرایط فرآیند براساس برنامه صورت گرفته کنترل گردد. در زمانی که رآکتورها به حالت پایدار رسیده است مدت زمان ماند ۱،۲ و۳ ساعت مورد ارزیابی قرارگرفته است که در زمان ماند ۳ ساعت میزان حذف آلاینده محسوس بوده است. ۴) ماکزیمم سرعت های نیتریفیکاسیون ودنیتریفیکاسیون دراین تحقیق به ترتیب ۲/۶۹$kgNH_4^+$-$N/m^3.d$ و $kgNO_3$-$N/m^3.d$ ۲/۴۹ بوده که در این سرعت‌ها برای غلظت‌های ورودی ۲۰۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر آمونیاک و نیترات ورودی راندمان بیش از ۹۵ درصد نیز فراهم شده است که با توجه به شرایط ایجاد شده مقادیر مناسبی می‌باشد و ۵) کربن فعال گرانولی می‌تواند بستری مناسب برای تثبیت کنسرسیوم باکتری های جداسازی شده محسوب شود و فرآیند رشد چسبیده با راندمان بالایی انجام پذیرد.

در این تحقیق، ۱) از کنسرسیوم باکتری های نیتریفایر و دنیتریفایر بومی استفاده شده و جداسازی خالص گونه خاصی از باکتری ها انجام نشده است. لذا درصورتی که ایزوله سازی گونه‌های خالص باکتری‌ها انجام شود، باکتری‌های نیتریفایر و دنیتریفایری که توانایی بیش تری جهت فرآیندهای مورد نظر دارند، مورد استفاده قرار می گیرند و نتایج حاصله با این تحقیق مقایسه می گردد. ۲) هم چنین با توجه به این‌که انجام فرآیندهای بیولوژیکی راندمان بالایی دارند و از نظر اقتصادی

مقرون به صرفه بوده، لذا انجام مطالعات میدانی این تحقیق نیز در فاضلاب‌های صنعتی مختلف توصیه می‌گردد. ۳) استفاده از باکتری‌های بومی نیتریفایر و دنیتریفایر در صنایع که به نحوی با ترکیبات نیتروژنی سروکار دارند، از جمله در صنایع شیمیایی، پتروشیمی و صنایع تولید کننده کاتالیست مورد استفاده قرار گیرد. ۴) استفاده از کربن فعال گرانولی به عنوان بستر باکتری-های نیتریفایر و دنیتریفایر توصیه می‌شود، با توجه به این که کربن فعال گرانولی سطح مخصوص بالایی نسبت به حجم خود دارا می‌باشد لذا می‌توان باکتری‌های بسیار بیش تری را روی آن تثبیت نمود که این امر باعث بالا رفتن راندمان فرآیند می‌شود و ۵) برآورد اقتصادی این طرح در مقیاس صنعتی و اجرای آن در صنایع به منظور جلوگیری از آلودگی‌های محیط زیست توصیه می‌شود.

Reference

1. Mousavi, S.A., Ibrahim, S.H., Aroua, M.K.H. 2012. Sequential nitrification and denitrification in a novel palm shell granular activated carbon twin-chamber upflow bio-electrochemical reactor. Bioresource Technology, 125: 256-266.
2. Tchobanoglous, G., Stensel, H.D., Tsuchihashi, R., Burton, F. 2013. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery. Inc. Metcalf and Eddy, McGraw-Hill, Inc., New York, NY, 5th Edition.
3. Lan, C.J., Kumar, M., Wang, C.C., Lin, J.G., 2011. Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor. Bioresource Technology, 102: 5513–5519.
4. Sievers, M., Schafer, S., Jahnz, U., Schlieker, M., Vorlop, K. D. 2002. Significant reduction of energy consumption for sewage treatment by using LentiKat® encapsulated nitrifying bacteria. Landbaufor Volkenrode SH, 241: 81-86.
5. Yang, Q., Xiong, P., Ding, P., Chu, L., Wang, J. 2015. Treatment of petrochemical wastewater by microaerobic hydrolysis and anoxic/oxic processes and analysis of bacterial diversity. Bioresource Technology, 196: 169–175
6. Feng, L., Yang, G., Yanng, Q., Zhu, L., Xu, X., Gao, F. 2015. Enhanced simultaneous nitrification and denitrification via addition of biodegradable carrier *Phragmites communis* in biofilm pretreatment reactor treating polluted source water. Ecological Engineering**,** 84: 346–353
7. Gowdini, M., 2015. Two-Step ammonia removal (nitrification and denitrification) from Kermanshah Petrochemical effluent by using native bacteria immoblized on activated carbon. MSc Tez, Islamic Azad University, Kermanshah branch, Kermanshah, Iran.
8. Tran, N.H, Urase, T., Kusakabe, O. 2009. The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds. Journal of Hazardous Materials, 171: 1051–1057.
9. Godini, H., Rezaee, A., Khavanin, A., Ahmadabadi, A.N., Rastegar, S., Hossini, H. 2011. Heterotrophic biological denitrification using microbial cellulose as carbon source. Journal of Polymers and the Environment, 19(1): 283-287.
10. Saliling, W.J.B., Westerman, P.W., Losordo, T.M. 2007. Wood chips and wheat straw as alternative biofilter media for denitrification reactors

treating aquaculture and other wastewaters with high nitrate concentrations. Aquacultural Engineering, 37(3): 222-233.

11. Roca, F.A.E., Lema, J.M. 2006. Granulation in high-load denitrifying upflow sludge bed (USB) pulsed reactors. Water Research, 40(5): 871-880.
12. EPA Manual of Nitrogen Control. EPA/625/R-93/010 US Environmental Protection Agency, Washington, USA. 1993.
13. Kesseru, P., Kiss, I., Bihari, Z., Polyak, B., 2003. Biological denitrification in a continuous-flow pilot bioreactor containing immobilized Pseudomonas butanovora cells. Bioresorce Technology, 87: 75-80.
14. Song, S.H., Choi, S.S., Park, K., Yoo, Y.J. 2005. Novel hybrid immobilization of microorganisms and its applications to biological denitrification. Enzyme and Microbial Technology, 37(6): 567-573.
15. Keluskar, R., Nerurkar, A., Desai, A. 2013. Development of a simultaneous partial nitrification, anaerobic ammonia oxidation and denitrification (SNAD) bench scale process for removal of ammonia from effluent of a fertilizer industry. Bioresource Technology, 130: 390-397.
16. Carrera, J., Baeza, J.A., Vicent, T., Lafuente, J. 2003. Biological nitrogen removal of high strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system. Water Research, 37: 4211-4221.
17. Gabaldón, C., Izquierdo, M., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Penya-roja, J.M., Alvarez-Hornos, F.J. 2007. Biological nitrate removal from wastewater of a metal-finishing industry. Journal of hazardous materials, 148(1): 485-490.