حذف نیترات از آب آشامیدنی و آب فرآوری مواد غذایی با استفاده از بیوفیلتر هیدروژنی

رمضان واقعی[1]، حسین گنجی دوست[2*]، علی اکبر عظیمی[3]، بیتا آیتی[4]

1- دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس
2- استاد دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس
3- دانشیار دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران
4- استادیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت: 87/5/18 تاریخ پذیرش:87/7/14)

چکیده

روش های موجود حذف نیترات از آب شرب عمدتاً با افزایش مواد شیمیایی نامطلوب و یا با اثرات ناشناخته بر سلامتی انسان همراه هستند که در برخی مواقع محصولات جانبی به مراتب خطرناکتر از نیترات در آب ایجاد می نمایند. در حال حاضر گزینه های مناسب و اقتصادی بسیار کمی در این زمینه وجود دارد و به دلیل کمبود آب در بسیاری مناطق، توسعه یک فناوری مناسب جهت تصفیه آب‌های شرب آلوده به نیترات و قابل کاربرد در مقیاس واقعی بسیار حیاتی به نظر می رسد. در این تحقیق با هدف توسعه یک فناوری ارزان، کاملاً انتخابگر این آلاینده و با کمترین تغییرات در دیگر پارامترهای کیفی آب شرب، استفاده از هیدروژن و دی اکسید کربن که با یک روش اقتصادی با اعمال یک ولتاژ بسیار پایین جریان برق مستقیم (5-10 ولت) در یک راکتور الکتروشیمیایی با الکترولیز متانول تولید می شدند، جهت تصفیه آب توسط دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک هیدروژنی در یک بیوراکتور با بستر مواد پرکننده از دانه های رسی پخته شده موسوم به لیکا مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با مصرف انرژی الکتریکی نسبتاً پایین و تنها با تزریق دوگاز کاملاً بی ضرر و پاک هیدروژن و دی اکسید کربن، بدون افزودن هیچ گونه ماده شیمیایی دیگر، با اتصال مناسب راکتور الکتروشیمیایی تولید این گازها و بیوراکتور دنیتریفیکاسیون برای غلظت‌های نیترات معمول موجود در منابع آبی شرب با زمان ماند 5-2 ساعت می‌توان به راندمان حذف بیش از 95 درصد دست یافت. این در حالی است که این سیستم در مقایسه با روش‌هایی شناخته شده ای چون تبادل یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، و بیولوژیک هتروتروف با منبع کربن آلی، مزیتهایی چون قابلیت انتخابگری بالای یون نیترات، تولید بیومس بسیار پایین، مصرف انرژی الکتریکی کم، عدم بروز مشکلات ناشی از افزودن منبع کربن آلی (نظیر ایجاد طعم و بو، تولید تری هالومتان سرطانزا در فرایند گندزدایی، گرفتگی سریع بیوفیلتر)، راهبری آسان و سازگاری با حساسیتهای تصفیه آب شرب به لحاظ سلامتی را به همراه دارد.

کلید واژگان: حذف نیترات، آب آشامیدنی، بیوفیلتر هیدروژنی

1- مقدمه

امروزه نیترات به عنوان یک آلاینده مقدم در آب شرب شناخته می شود که این امر ناشی از اثرات سوء شناخته شده آن برای سلامت انسان می باشد. از زمان کشف بیماری methemoglobinemia در نوزادان، تحقیقات انجام شده ارتباط بین افزایش ترکیبات موسوم به N-nitros در سیستم هاضمه انسان را که به ترکیبات سرطانزا در مری و معده معروفند و غلظت نیترات در آب شرب و نیز اثرات سوء آن را بر سلامت جنین، سقط جنین، سیستم اعصاب و برخی سرطانهای دیگر به اثبات رسانیده اند [1-7]. این در حالی است که در خیلی از مناطق به دلیل عدم دسترسی به منابع آبی جایگزین به ناچار غلظت نیترات در آب شرب از میزان استاندارد وضع شده توسط سازمانهای مسئول (WHO، USEPA و سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران حد مجاز نیترات در آب شرب را 10 mg/L NO3--N یا 45 mg/L nitrate تعیین نموده اند.)

× مسئول مکاتبات: h-ganji@modares.ac.ir

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-25]

فراتر می رود. آب به عنوان یک ماده بدون جایگزین در تمام فعالیتهای انسان اعم از آشامیدن و با پخت و پز و فرآوری مواد غذایی کاربرد گسترده ای دارد و درنتیجه بخش قابل طریق آب و غذا وارد بدن می گردد. همچنین امروزه جهت نگهداری از مواد غذایی بخصوص گوشت در اغلب موارد از ترکیبات نیترات و نیتریت به عنوان ماده نگهدارنده استفاده می شود که با پختن گوشت نیتروزآمین تولید می گرددکه ترکیبی سرطانزاست [8].

منشأ اصلی آلودگی منابع آبی شرب به نیترات عمدتاً به فعالیتهای انسانی بر می گردد به طوری‌که کودهای کشاورزی، فضولات حیوانی، پساب‌های خانگی و صنعتی و آلودگیهای جوی به ترتیب به عنوان عوامل اصلی فراتر رفتن غلظت نیترات در منابع آبی شرب از حد استاندارد شناخته شده اند [9, 10].

در حال حاضر تعداد فناوری‌های تصفیه آب‌های شرب آلوده به نیترات، نسبتاً ناچیز بوده و توسعه فرایندهای جدید و اقتصادیتر با قابلیت انتخابگری بالای یون نیترات بسیار حیاتی است. روش‌های تبادل یونی[1]، اسمز معکوس[2] و الکترودیالیز[3] نیز هزینه های تصفیه را به شدت افزایش می دهد. همچنین هزینه های تصفیه و دفع پساب تولیدی بسیار غلیظ از جمله معایب اساسی سه روش مذکور به حساب می آید [11, 12].

دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هتروتروفیک به دلیل هزینه بسیار پایین و راندمان بالا به طور موفقیت آمیز و گسترده ای در تصفیه فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است ولی بجای ماندن بخشی از منبع کربن آلی تزریقی به آب و متعاقب آن محصولات جانبی خطرناک تولیدی در فرایند گندزدایی باعث بروز مشکلات اساسی در انتقال این فناوری به تصفیه آب گردیده است [13-15]. با توجه به حساسیتهای آب شرب گاز هیدروژن به عنوان گزینه ای عالی مطرح است چرا که دارای ماهیتی پاک و غیر سمی است و نیز به دلیل حلالیت کم آن در آب پس از تصفیه هیچ گونه باقیمانده‌ای بجای نمی گذارد. علی رغم مزایای بسیار زیاد، تحقیقات انجام شده در این زمینه بسیار اندک است و مشکلات فرآوری و تأمین هیدروژن و نیز مشکلات ایمنی باعث کندی توسعه این فرایند پاک در تصفیه آب گردیده است. در تحقیقاتی که اخیراً با استفاده از هیدروژن انجام شده است راندمان حذف نیترات به نسبت بالا (بیش از 90 درصد) و نرخ حذف 250-500 g NO_3^--N/m^3.d گزارش شده است [16-18].

فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک توسط باکتریهای اکسیدکننده هیدروژن انجام می شود که از دو گاز غیر آلاینده، غیر سمی و بیضرر برای سلامتی انسان بهره می برد (گاز هیدروژن به عنوان دهنده الکترون و گاز دی اکسید کربن به عنوان منبع کربن معدنی باکتریها). این باکتری‌ها به طور طبیعی در آب زیرزمینی و خاک حضور دارند [19, 20] و امروزه در زیست فناوری کاربرد فراوانی یافته اند. مسیر نظری دنیتریفیکاسیون به صورت $NO_3^-\rightarrow NO_2^-\rightarrow NO\rightarrow N_2O\rightarrow N_2$ می‌باشد که معمولاً به صورت دو مرحله زیر خلاصه می شود [21]:

$$2NO_3^- + 2H_2\rightarrow 2NO_2^-$$
$$\underline{2NO_2^- + 3H_2 + 2H^+\rightarrow N_2 + 4\,H_2O}$$
$$2NO_3^- + 5H_2 + 2H^+\rightarrow N_2 + 6\,H_2O$$

علیرغم مزایای اساسی فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک با استفاده از هیدروژن و دی اکسید کربن، تولید اقتصادی گازهای مورد نیاز و نیز ریسک مربوط به سیلندرهای تحت فشار هیدروژن از جمله محدودیت‌های توسعه این فناوری محسوب گردد. تمامی تحقیقاتی اندکی که تاکنون انجام شده تنها بر روی فرایند دنیتریفیکاسیون تمرکز نموده اند و با استفاده از کپسول‌های تحت فشار هیدروژن و دی اکسید کربن انجام گرفته‌اند که به دلیل هزینه-های به نسبت زیاد، امکان عملیاتی شدن در مقیاس واقعی را ندارند. جهت اقتصادی شدن عملی فرایند خلأ انجام یک تحقیق جامع بر روی دو بخش تأمین بهینه گازهای مورد نیاز و فرایند دنیتریفیکاسیون بصورت توأم بخوبی احساس می‌گردد.

این تحقیق با هدف طراحی یک سیستم مؤثر و اقتصادی جهت تولید توأم، کنترل شده و متناسب با میزان مصرف گازهای مورد نیاز در محل، طراحی گردید و توانایی آن در حذف نیترات از آب شرب در اتصال با بیوراکتور دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مورد آزمایش و ارزیابی قرار گرفت. بطوری‌که با مصرف انرژی الکتریکی بسیار اندک، گازهای مورد نیاز در فرایند دنیتریفیکاسیون به صورت از تولید به مصرف تأمین می‌گردد.

2- مواد و روش‌ها

2-1- غنی سازی و جداسازی باکتریها

باکتریهای دنیتریفایر اکسید کننده هیدروژن از گل و لای موجود در یک نمونه آب از یکی از چاههای آلوده به نیترات (موجود در آبخوان تهران با غلظت 120 mg/L NO3- جداسازی شدند. 200 میلی لیتر از دوغاب به یک فلاسک 2 لیتری حاوی آب زیرزمینی آلوده به نیترات، (2 گرم بر لیتر KNO_3، 2 گرم بر لیتر $NaHCO_3$، بافر حاوی 1/74 گرم بر لیتر KH_2PO_4، 2/14 گرم بر لیتر K_2HPO_4 به ازای هر 0/1 گرم بر لیتر NO_3^-N موجود در آب

1. Ion Exchange
2 . Reverse Osmosis
3. Electro dialysis

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-25]

[22]) و محلول حاوی عناصر ناچیز[1] (1 mL/L) انتقال داده شد. محلول عناصر ناچیز مورد استفاده حاوی 10 gr/L $MgSO_4.7H_2O$، 2/2 gr/L $ZnSO_4.7H_2O$، 7/3 gr/L $CaCl_2.2H_2O$، 2/5 gr/L $MnCl_2.4H_2O$، 0/5 gr/L $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$، 0/5 gr/L $CoCl_2.6H_2O$، 5 gr/L $FeSO_4.7H_2O$، 0/2 gr/L $CuSO_4.5H_2O$ و pH معادل 7 بود [21, 23]. فلاسک پس از آن به مدت یک ساعت در شیکر کاملاً مخلوط گردید. پس از آماده سازی محیط با هدف ایجاد اختلاط و انجام واکنش بیوشیمیایی مورد نظرگازهای هیدروژن و دی اکسید کربن به ترتیب با دبی 20 mL/min و 5 mL/min توسط یک سنگ هوای حباب ریز از کف به سیستم تزریق و از بالا خارج می‌شدند. این مخلوط میکروبی کشت داده شده برای مدت 7 روز در دمای 35 oC رشد داده شد و از آن برای راه اندازی و تلقیح بیوراکتور در مرحله بعدی استفاده گردید.

2-2- بیوراکتور دنیتریفیکاسیون

پایلوت آزمایشگاهی فرایند به صورت شماتیک در شکل (1) نشان داده شده است. فرایند مورد استفاده در این تحقیق از یک ستون استوانه ای از جنس پلکسی گلس به قطر داخلی 11/7 و ارتفاع 120 سانتیمتر ساخته شده است که 10 cm کف آن به عنوان محفظه ورودی و تزریق گاز و 10 cm بالای آن نیز به عنوان محفظه خروجی عمل می‌نماید. این ستون به شیرهای نمونه برداری در ورودی و خروجی و ارتفاع 30 cm و 60 cm از کف مجهز شده است که توسط دانه های رسی پخته شده سبک موسوم به لیکا با قطر 3-5 mm، دانسیته خشک 0/474 g/cm^3 و تخلخل مفید 48 درصد به عنوان بستر رشد بیولوژیکی پر گردید. محلول تلقیح میکروبی راه انداز که در مرحله قبل آماده گردید با 7/5 لیتر آب زیرزمینی آلوده که با استفاده از 2 g/L KNO_3 غلظت نیترات آن تنظیم شده بود با هدف تشکیل بیوفیلم مناسب به بیوراکتور وارد شد. پس از تلقیح میکروبی، گازهای هیدروژن و دی اکسید کربن تولید شده توسط سیستم تولید گاز به ترتیب با 32 mL/min و 83 mL/min توسط سنگ هوای حباب ریز از کف تزریق شدند و عملیات تزریق گاز به مدت یک هفته در دمای آزمایشگاه (18 الی 23 درجه سلسیوس) ادامه یافت. پس ازاین مدت سیستم به صورت پیوسته[2] با آب زیرزمینی طبیعی حاوی mg/L nitrate 120 و با زمان ماندهای مختلف (بر مبنای فضای خالی مؤثر[3]) از 25 ساعت (دبی 5 mL/min) تا 2 ساعت (دبی 63/3 mL/min) مورد بهره برداری و آزمایش قرار گرفت.

2-3- سیستم تولید گاز الکتروشیمیایی

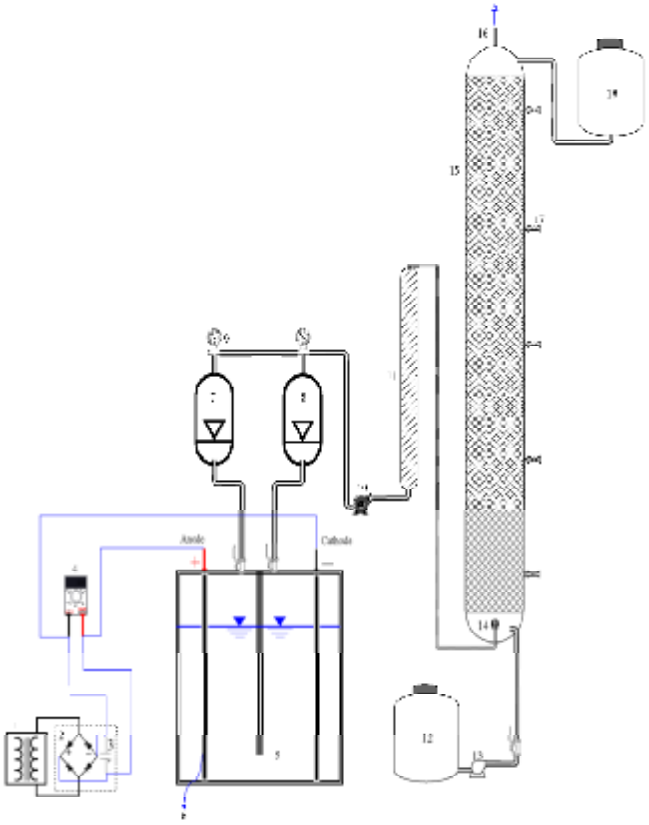
در سالهای اخیر روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی متعددی به منظور تولید اقتصادی گاز هیدروژن پیشنهاد و آزمایش شده اند که از مهمترین این روش‌ها می‌توان به رفورمر گاز طبیعی و فرایند الکترولیز آب اشاره نمود [24, 25] و عمده این روش‌ها با هدف تولید گاز هیدروژن به تنهایی ارائه گردیده اند ولی در این تحقیق با هدف اختصاصی تصفیه آب‌های شرب آلوده به نیترات، یک فرایند ساده و کاملاً اقتصادی جهت تولید توأم، کنترل شده و متناسب با میزان مصرف دو گاز هیدروژن و دی اکسید کربن، طراحی شده و قابلیتهای آن در اتصال با بیوراکتور دنیتریفیکاسیون مورد ارزیابی قرار گرفت.

دستگاه تولید کننده گازهای مورد نیاز در این تحقیق مشتمل بر یک سلول الکتروشیمیایی چهار بخشی می شد که از جنس پلکسی گلس با ابعاد 35 cm ارتفاع، 20 cm عرض و 20 cm طول با ضخامت جداره 10 mm ساخته شده و به چهار سل (35 cm× 10 cm× 10 cm) تقسیم گردید. چهار زوج آند و کاتد با ابعاد 25 cm ارتفاع، 10 cm عرض و ضخامت 10 mm از جنس گرافیت با دانسیته بالا موسوم به EK 20 (SGL group Inc., Wiesbaden, Germany) با سطح مستغرق 527 cm2 و فاصله 8 cm در هر سل قرار گرفتند. محلول الکترولیت شامل متانول (Merck Inc., assay: 99/9%) و یک محلول ایجاد کننده هدایت الکتریکی شامل آب مقطر و KOH (99/9% :Merck Inc., assay) با نسبت متانول به آب 3:1 و غلظت پتاس 8 مولار می‌گردید که جزئیات بهینه سازی این سیستم در مقاله ای دیگر به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفته است. دستگاه الکترولیز توسط یک منبع تغذیه جریان مستقیم و متغیر (با قابلیت تولید ولتاژ خروجی60-0 ولت و جریان 35-0 آمپر) مجهز به ولتمتر و آمپر متر دیجیتال تغذیه می‌شد. جهت جمع آوری و تزریق گازهای تولیدی به بیوراکتور یک سیستم جمع کننده آبی خاص به حجم 4 لیتر و از جنس پلکسی گلس طراحی و ساخته شد که در آن با کنترل ولتاژ و سطح آب زیر ستون میزان گازهای تولیدی در آند و کاتد به دقت جمع آوری گردیده و توسط یک کمپرسور مجهز به شیر کنترل دبی به بیوراکتور تزریق می‌شدند. فشار داخل محفظه جمع کننده گاز با کنترل دقیق سطح آب همواره معادل فشار اتمسفریک تنظیم می‌گردید و به این ترتیب در صورت تغییر سطح آب کوچکترین نشت گاز از سیستم مشخص می‌شد. به منظور به دام انداختن هر گونه بخار احتمالی متانول و اطمینان از خشک شدن کامل گازهای تولیدی، یک سیستم میعان ساز شیشه ای و یک ستون خشک کننده گاز حاوی دانه های سیلیکاژل، کربن فعال و پنبه جاذب طبیعی، طراحی و در مدار جریان گازهای

1. Trace Element
2. Continuous
3. Pore Volume

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-25]

تولیدی قرار گرفت.



شکل1 دیاگرام پایلوت ساخته شده شامل سیستم الکتروشیمیایی تولید گاز و بیوراکتور دنیتریفیکاسیون

موارد شمارگذاری شده عبارتند از: 1- ترانسفورماتور متغیر AC 2- رکتیفایر 3- خازن 4- ولتمتر و آمپرمتر دیجیتال 5- محلول الکترولیت شامل متانول، آب و پتاس 6- صفحات گرافیت (EK20) 7- جمع آوری کننده گاز دی اکسید کربن 8- جمع آوری کننده گاز هیدروژن 9- دبی سنج گازی 10- کمپرسور ایزوله شده جهت تزریق گاز 11- سیستم خشک کننده گاز شامل گرانولهای کربن فعال و سیلیکاژل 12- مخزن ذخیره آب از چاه آلوده به نیترات 13- پمپ پریستالتیک 14- سنگ هوای حباب ریز 15- بیوراکتور با بستر ثابت 16- گازهای مازاد خروجی 17- شیرهای نمونه برداری 18- مخزن ذخیره آب تصفیه شده خروجی

2-4- روش‌های اندازه گیری

در این تحقیق غلظت یون‌های نیترات، نیتریت و فسفات با دقت توسط یک دستگاه طیف نور سنج[1] ساخت شرکت Hach مدل DR4000 با استفاده از کیتهای پودری استاندارد مطابق دستورالعمل کارخانه سازنده مورد اندازه گیری قرار می‌گرفت (نیترات با استفاده از روش های شماره 8171 (NO_3^--N) (0-5mg/L) و 8039 (NO_3^--N) (0-30 mg/L)، نیتریت با روش شماره 8507 (NO_2^--N) (0-0/3 mg/L) و فسفات با روش شماره 8048 (PO_4^{3-}) (0-2/5 mg/L). غلظت هیدروژن در آب نیز به کمک یک دستگاه کروماتوگراف گازی(GC) اندازه گیری می‌شد [18]. دما و pH با استفاده از یک دستگاه pH متر دیجیتال اندازه‌گیری می‌شدند. آنالیزهای باکتریایی با روش spread plate انجام شده [26] و ولتاژ و شدت جریان نیز به کمک یک دستگاه دیجیتال مورد اندازه گیری قرار گرفتند.

3- نتایج و بحث

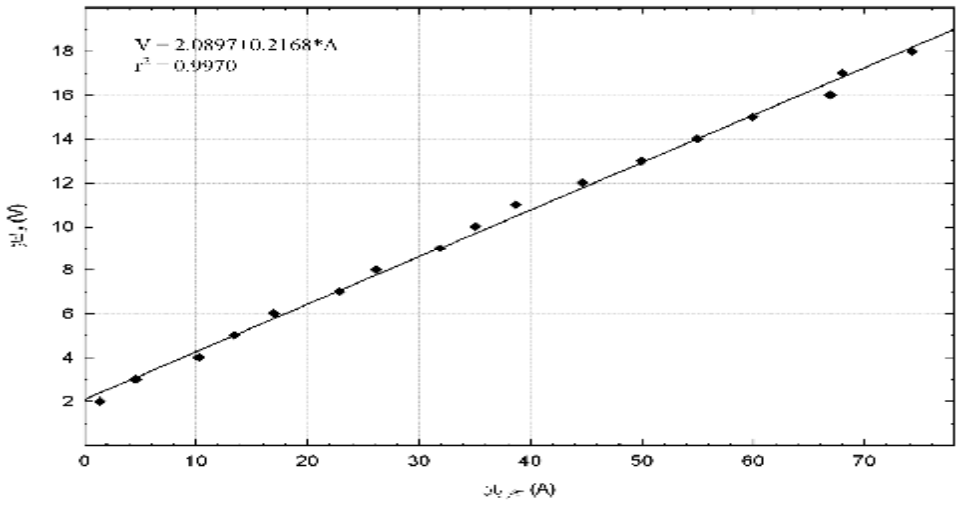
3-1- سیستم تولید گاز

از آنجایی که یکی از بخشهای اصلی فرایند، سیستم تولید گازهای مورد نیاز با هدف کاربرد در تصفیه آب شرب می‌باشد، لذا در این تحقیق روش‌های متعددی مورد ارزیابی قرار گرفتند ولی گزینه مناسبی با هدف تولید همزمان این گازها با قابلیت کاربرد در تصفیه آب یافت نشد. تولید الکتروشیمیایی هیدروژن در حال حاضر عمدتاً بر روی الکترولیز آب متمرکز است که منجر به تولید دو گاز هیدروژن و اکسیژن می‌گردد ولی علی رغم خیلی از مزایای این روش، مصرف بالای انرژی الکتریکی، فقدان گاز دی اکسید کربن در محصولات و سمی بودن گاز اکسیژن در بیوراکتور دنیتریفیکاسیون استفاده از این فرایند را غیر عملی می‌سازد. لذا استفاده از الکترولیز یک ماده آلی ساده اکسید شونده و فراوان نظیر متانول مورد توجه قرار گرفت. اعمال ولتاژ DC به متانول به تنهایی نشان داد که قابل اکسید شدن نیست (جریان عبوری، قابل اندازه گیری نبود) ولی در حضور یک محلول الکترولیت نظیر آب و KOH به طور خودبخودی تجزیه می‌گردد به طوری‌که ولت متر دیجیتال بدون اعمال ولتاژ، عدد 2 تا 3 ولت را نشان می‌داد. میزان گازهای هیدروژن و دی اکسید کربن تولید شده در آند و کاتد با توجه به فاکتورهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت که شرایط بهینه تولید گاز در این تحقیق (نسبت متانول به آب معادل 3:1، و مولاریته KOH معادل 8) بکار گرفته شد. میزان جریان عبوری از الکترولیت که نشان دهنده شدت اکسیداسیون و میزان محصول تولیدی است به صورت تابعی از ولتاژ در شکل(2) نشان داده شده است. با توجه به این شکل قانون اهم (V=RI) برقرار بوده ولی به دلیل پیشرفت خودبخودی واکنش در دمای اتاق، بدون اعمال هیچ گونه ولتاژی شدت جریان A 10 بر قرار می‌شود. با اعمال یک ولتاژ بسیار پایین واکنش اکسیداسیون به طور قابل ملاحظه ای

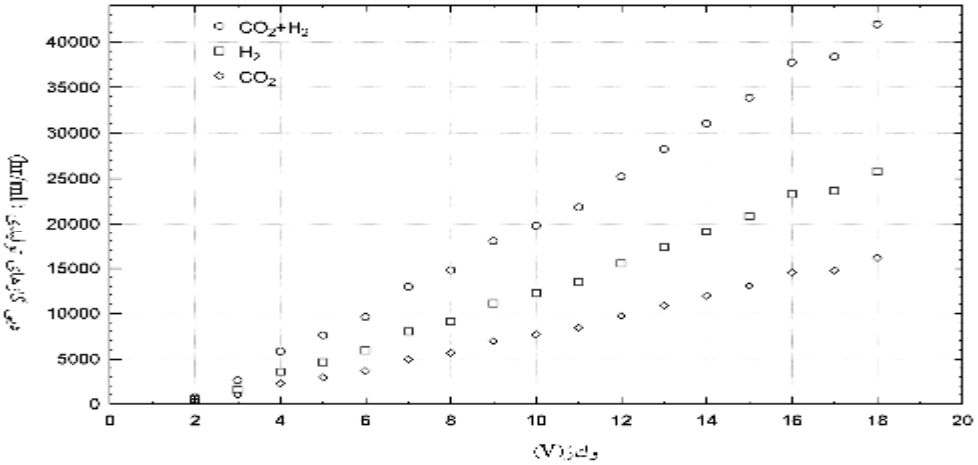
1. Spectrophotometer

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-25]

شتاب می‌یابد و متناسب با افزایش ولتاژ میزان محصولات تولیدی نیز افزایش می‌یابند. واکنش تئوریک الکترولیز متانول نشان می‌دهد که باتجزیه یک مول متانول گازهای H_2 و CO_2 با نسبت مولی 3:1 تولید می‌شوند $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$ ولی در حضور KOH به دلیل تبدیل مقداری از گاز CO_2 به یون‌های کربنات و بی کربنات مقدار دی اکسید کربن تولیدی بسیار کمتر از مقدار تئوری می‌باشد. آزمایشات نشان داد که علی رغم این کاهش، میزان CO_2 تولیدی با توجه به هدف طرح کافی بوده و نسبت حجمی H_2 و CO_2 معادل 8:5 می‌باشد که به خوبی تأمین کننده میزان الکترون دهنده و منبع کربن مورد نیاز فرایند دنیتریفیکاسیون می‌باشد. در شکل‌های (3) و (4) رابطه بین میزان گازهای تولیدی، ولتاژ و شدت جریان نشان می‌دهد که در شرایط استاندارد (760 mmHg و 0^oC)، به ازای هر لیتر گاز تولیدی به صورت مخلوط 0/016 KWh انرژی الکتریکی به مصرف می‌رسد که میزان نسبتاً ناچیزی است. نتیجه اینکه میزان مصرف انرژی الکتریکی بسیار پایین، تولید بدون مخاطره و ایمن گازهای مورد نیاز به میزان مکفی و متناسب با میزان تقاضای بیوراکتور دنیتریفیکاسیون نشان می‌دهد که الکترولیز متانول می‌تواند به عنوان یک فرایند ارزان و با راهبری ساده با اهداف تصفیه آب شرب در مقیاسهای عملی بکار برده شود.

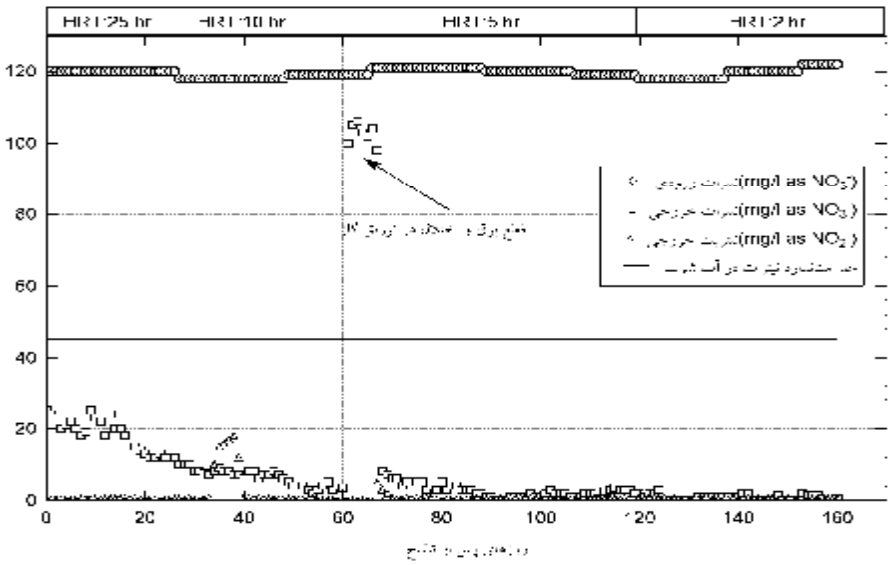


شکل 2 رابطه بین ولتاژ و جریان در سیستم تولید گاز (قانون اهم)

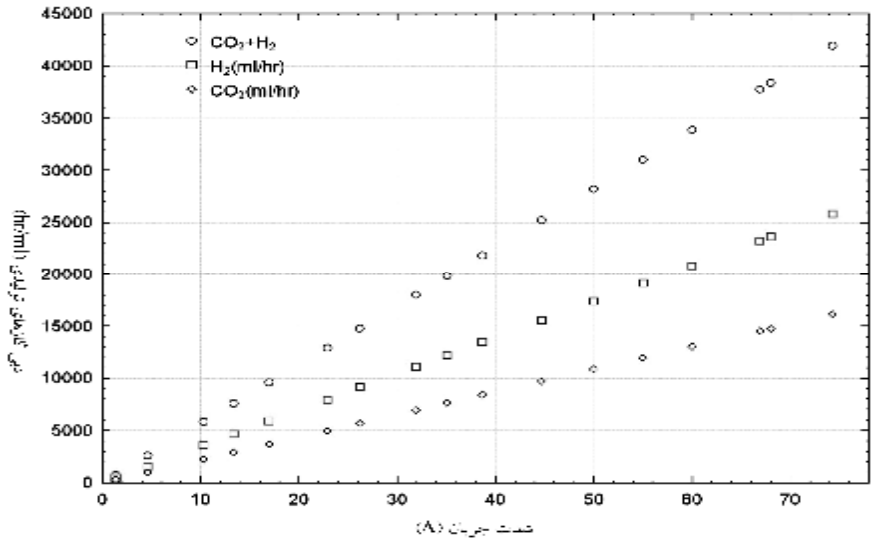


شکل 3 تأثیر ولتاژ بر میزان گاز تولیدی در شرایط STP

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-25]



شکل 4 اثر شدت جریان الکتریکی (انتقال الکترون) بر میزان گاز تولیدی در شرایط STP



شکل 5 غلظت نیترات و نیتریت در راکتور هیبریدی شامل سیستم تولید گاز و بیوراکتور دنیتریفیکاسیون با بهره برداری در دمای اتاق و زمان ماندهای مختلف

3-2- بیوراکتور دنیتریفیکاسیون

بیوراکتور ساخته شده با مخلوط باکتریایی غنی سازی شده، تلقیح و به سیستم تولید گاز الکتروشیمیایی متصل شد. میزان گازهای هیدروژن و دی اکسید کربن تولیدی با دبی 215 mL/min و با تنظیم ولتاژ معادل 7 ولت بدست آمد که برای آزمایش بیوراکتور در این تحقیق کافی بود. سیستم طرح شده به مدت 160 روز به صورت پیوسته مورد بهره برداری قرار گرفت به طوری‌که گازهای تولیدی در آند و کاتد در سیستم جمع کننده گاز اختصاصی جمع شده و توسط کمپرسور از کف به بیوراکتور تزریق می‌شدند. آب آلوده به نیترات از چاه استخراج شده و توسط یک پمپ پریستالتیک از مخزن تغذیه ورودی با دبی تنظیمی به بیوراکتور وارد می‌گردید. آب زیرزمینی دارای 120mg/L نیترات، 0/19 mg/L نیتریت، 0/65mg/L فسفات، 102/48 mg/L سولفات، 79/04 mg/L کلراید و pH معادل 7/8 بود. پس از فاز راه اندازی با هدف تشکیل بیوفیلم به میزان کافی که به مدت 7 روز طول کشید سیستم از حالت جریان ناپیوسته[1] به پیوسته با زمان ماند هیدرولیکی 25 ساعت تبدیل گردید. پس از گذشت 25 روز در این

1. Batch

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-25]

مرحله نیترات خروجی تقریباً به صفر تقلیل یافت ولی تغییر قابل اندازه گیری در سولفات و کلراید مشاهده نشد و به دلیل رشد بیولوژیکی در سیستم میزان فسفات نیز به 0/21 mg/L $P\text{-}PO_4^{3-}$ کاهش پیدا نمود. به منظور جلوگیری از محدود شدن رشد بیولوژیکی در فرایند توسط هیدروژن، غلظت گاز هیدروژن همواره در محدوده 0/2-0/3 mg/L نگه داشته می‌شد [23]. این فرایند به مدت 160 روز با زمان ماندهای مختلف از 25 تا 2 ساعت با آب زیرزمینی طبیعی مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج نشان داد که در محدوده غلظتهای نیترات معمول در آب‌های زیرزمینی آلوده، راندمان حذف قابل قبول از 25 تا 100 درصد به دست می‌آید. نوسانات pH در آب خروجی پایین بود (از 7/8 تا 8/5) و این امر بیانگر ایجاد ظرفیت بافری مناسب در بیوراکتور توسط گاز دی اکسید کربن می‌باشد. بهره برداری فرایند با گزینه عدم تزریق گاز دی اکسید کربن نشان داد که این گاز نقشی اساسی در انجام فرایند تصفیه دارد و در صورت قطع تزریق این گاز فرایند، قادر به حذف نیترات نخواهد بود. در 25 روز اول راه اندازی فرایند به دلیل شکل گیری لایه بیوفیلم به میزان کافی، غلظت نیترات در خروجی دچار نوساناتی می‌شد ولی پس از این مرحله غلظت نیترات به طور قابل اطمینانی کمتر از حد استاندارد بود (شکل (5)).

فرایند دنیتریفیکاسیون غالباً نسبت به تغییرات pH حساسیت دارد [27, 28] به طوری‌که با افزایش pH تجمع یون نیتریت مشکلات اساسی در فرایندهای بیولوژیکی ایجاد می‌نماید ولی در این سیستم به دلیل محیط بافری ایجاد شده تجمع نیترات مشاهده نگردید و نیترات به طور مستقیم به گاز ازت تبدیل گردیده و حبابهای هیدروژن و دی اکسید کربن تزریقی باعث تسهیل خروج گاز ازت تولیدی در فرایند دنیتریفیکاسیون از سیستم می‌گردید.

4- نتیجه گیری

حذف نیترات از آب شرب با توجه به جنبه های بهداشتی و اقتصادی در خیلی از جوامع مسؤولیت حساسی است که محققین زیادی را در سراسر دنیا درگیر نموده است و تا کنون فناوری‌های مختلفی در زمینه حذف نیترات از آب و فاضلاب مورد ارزیابی قرار گرفته اند ولی متأسفانه خیلی از این فرایندها با توجه به جنبه های اقتصادی، زیست محیطی و بهره برداری در مقیاسهای عملی قابلیت توسعه را نیافته اند. فرایند دنیتریفیکاسیون اتوتروف نیز علی رغم مزایای زیاد آن در تصفیه آب شرب به جز در موارد ناچیزی هنوز نتوانسته است در مقیاس عملی مورد استفاده قرار گیرد [29] و هنوز بهینه سازی این فناوری نیاز به تحقیقات بیشتری دارد. سیستم هیبریدی الکترولیز متانول و بیوفیلتر هیدروژنی مورد استفاده در این تحقیق بر خیلی از این محدودیت‌ها غلبه نموده و قابلیت توسعه در مقیاسهای طراحی واقعی را دارد.

در این سیستم، عمل تصفیه به کمک باکتریهایی که به طور طبیعی در آب زیرزمینی و آبخوان یافت می‌شوند، انجام می‌پذیرد. راکتور الکتروشیمیایی طراحی شده نیز می‌تواند الکترون دهنده و منبع کربن مورد نیاز این باکتریها را که در طبیعت وجود ندارند، به طور اقتصادی، بهداشتی و ایمن و نیز با قابلیت از تولید به مصرف در اختیار باکتریهای دنیتریفایر قرار دهد تا چرخه انتقال الکترون احیای یون آلاینده نیترات به گاز ازت که در آبخوان به دلیل عدم حضور الکترون دهنده مناسب هرگز برقرار نمی‌شود در محیط بیوراکتور دنیتریفیکاسیون به طور مصنوعی برقرار گردیده و فرایند حذف نیترات انجام پذیرد.

مصرف انرژی الکتریکی بسیار ناچیز، تولید بی‌خطر گازهای مورد نیاز، راهبری ساده و تولید جامدات بیولوژیکی بسیار کم این فرایند را برای تصفیه آب‌های شرب آلوده به نیترات بدون هیچ گونه ماده شیمیایی افزودنی مضر مناسب ساخته است.

5- قدردانی

نویسندگان این تحقیق از حمایت معاونت پژوهش و مطالعات پایه شرکت مدیریت منابع آب ایران وابسته به وزارت نیرو نهایت تشکر را دارند.

6- منابع

[1] WHO. Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd ed., Geneve (CH): World Health Organization. 2003.

[2]Chun-Yuh Yang, Deng-Chuang Wu, Chang C-C. Nitrate in drinking water and risk of death from colon cancer in Taiwan. Environment International 2007;doi:1/0.1016/j.envint.2007.01.009.

[3]U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPAb). Nitrate-Nitrite Health Advisory Office of Drinking Water. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office. 1987.

[4]Nitrate Elimination Co., Inc. (NECI) (1998). "Nitrate :Health risks to consumers." July 16. <http://www.nitrate.com/nitrate1.htm>

[5]Tricker AR PR. Carcinogenic N-nitrosamines in the diet: occurrence, formation, mechanisms and carcinogenic potential. Mutat Res

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-25]

autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water. Wat Res. 2001;36:2040 –2052

[19] Richard S, Ceazan ML, Brooks MH. Autotrophic, hydrogen-oxidizing, denitrifying bacteria in groundwater, potential agents for bioremediation of nitrate contamination. Environ Microbial 1994;60:1949-1955.

[20]Bruce, Rittmann E, McCarty PL. Environmental biotechnoligy principles and applications. New York: McGrawHill; 2001. p. 400.

[21]CM. Ho, S.K. Tseng, Y.J. Chang. Autotrophic denitrification via a novel membrane-attached biofilm reactor. Applied Microbiology 2001;33:201-205.

[22] Reising AR, Schroeder ED. Denitrification incorporating microporous membranes. Environmental Engineering, ASCE 1996; 122: 599-604.

[23] Chih Cheng Chang, Szu Kung Tseng, Hsien Kai Huang. Hydrogenotrophic denitrification with immobilized Alcaligenes eutrophus for drinking water treatment. Bioresource Technology 1999; 69: 53-58.

[24]Daniel T. Galluzzo, Charls L. Dum. Electrolysis apparatus for decomposing water into hydrogen gas and oxygen gas. United States Patent 4, 369,102 (1983)

[25]Omer sahin, Hacer Dolas, Mustafa Ozdemir. The effect of various factors on hydrogen generation by hydrolysis reaction of potassium borohydride, Hydrogen Energy:10.1016/j.ijhydene.2006.10.052.

[26]AWWA, APHA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater,21th ed., American Public Health Association. 2005.

[27] Glass C, Silverstein J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrate accumulation. Wat Res 1998; 32: 831-839.

[28] Lee K-C, Rittmann BE. Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor. Wat Res 2003; 37: 1551-1556.

[29]Kapoor A, Viraraghavan, Fellow. Nitrate removal from drinking water-review. Environmental Engineering 1997; 23: 370-380

1991;259:277–289.

[6]Sadeq M, Moe CL, Attarassi B, Cherkaoui I, ElAouad R, Idrissi L. Drinking water nitrate and prevalence of methemoglobinemia among infants and children aged 1–7 years in Moroccan areas. Int J Hyg Environ Health 2007;10.1016/j.ijheh.2007.09.009.

[7]Penka D. Gatseva, Mariana D .Argirova. High-nitrate levels in drinking water may be a risk factor for thyroid dysfunction in children and pregnant women living in rural Bulgarian areas. Int J Hyg Environ Health 2007;doi:10.1016/j.ijheh.2007.10.002.

[8]Niesink RJM, Varies, J.D., Hollinger, M.A. Toxicology Principles and Application. CRC Press; 1995.

[9]Williams AE, L.J. Lund, J.A. Johnson, and Z.J. Kabala. Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California. Environmental Science & Technology 1998; 32:32-39.

[10] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). (1993). Nitrogen Control. Office of Research and Development, Office of Water, Washington, D.C. (EPA/625/R-93/010): U.S. Government Printing Office.

[11]Byung-Uk Bae Y-HJ, Woon-Woo Han, Hang-Sik Shin. Improved brine recycling during nitrate removal usinjg ion exchange. Wat Res 2002; 36: 3330–3340.

[12]MWH. Water Treatment Principles and Design: John Wiley & Sons, Inc.; 2005. p. 1616-1628.

[13]Mary Selecky JA, Denise Clifford. Guidance Document Nitrate Treatment Alternatives for Small Water Systems, Washington State Department of Health; 2005.

[14]Ruppenthal S. Treating water high in nitrate to supplement supply. American Water Works Association 2004; 96:68.

[15]Darbi A, Viraraghavan T, Butler R, Corkal D. Batch studies on nitrate removal from potable water. Water SA 2002; 28.

[16] I.A. Vasiliadou, S. Pavlou, D.V. Vayenas. A kinetic study of hydrogenotrophic denitrification. Process Biochemistry 2006; 41: 1401–1408.

[17]Ergas SJ, and Rheinheimer, D.E. Drinking water denitrification using a membrane bioreactor. Wat Res 2004; 38: 3225–3232

[18]Lee K.C., Rittmann B.E. Applying a novel

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-25]