

## مقایسه روش‌های نوین زیستی جهت حذف نیتروژن از فاضلاب

حنانه رسولی کناری، محمدحسین صرافزاده\*، محمدرضا مهرنیا، زینب صالحی

دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی

پست الکترونیکی: sarrafzdh@ut.ac.ir

### چکیده

اخیراً روش‌های زیستی متنوعی برای حذف نیتروژن از پساب‌ها توسعه پیدا کرده است. فرایندهای سنتی حذف نیتروژن شامل دو مرحله مجزای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون می‌باشد که در مرحله نیتریفیکاسیون، ابتدا آمونیوم به نیتريت و سپس نیتريت به نیترات تبدیل می‌شود و در مرحله دنیتریفیکاسیون، نیترات به نیتريت و در پی آن نیتريت به گاز نیتروژن تبدیل می‌گردد. حضور میکروارگانیسم‌های اتوتروف و هتروتروف متفاوت در این دو مرحله و همچنین نیاز به شرایط متفاوت هوازی و بی‌هوازی، استفاده از دو راکتور جداگانه را در فرایند متعارف حذف نیتروژن الزامی می‌نماید که هر راکتور شامل یک کلاریفایر مستقل است؛ اما فرایندهای جدید عموماً مبتنی بر یک مرحله نیتریفیکاسیون جزئی تا نیتريت و در ترکیب با اکسیداسیون بی‌هوازی آمونیوم می‌باشد که موجب کاهش نیاز به اکسیژن و منبع کربن می‌شود. همچنین بعضی از این فرایندها تک راکتوری هستند که باعث می‌شود هزینه‌ها کاهش یابد و نیز فضای کمتری اشغال گردد و لجن کمتری نیز تولید می‌شود. از این فرایندهای جدید می‌توان فرایندهای کانون<sup>۱</sup>، شارون<sup>۲</sup>، آنوماکس<sup>۳</sup> و آنوماکس- شارون<sup>۴</sup> را نام برد. در این مقاله، ابتدا روش‌های گوناگون حذف نیتروژن معرفی می‌گردد و در انتها این روش‌ها از لحاظ تولید گاز  $N_2O$  نیاز به کنترل  $pH$  غلظت اکسیژن<sup>۵</sup>، نیاز به منبع کربنی<sup>۶</sup>، تولید لجن، درصد حذف نیتروژن و شرایط اقتصادی مقایسه می‌شوند.

کلمات کلیدی: پساب، تصفیه زیستی، نیتریفیکاسیون، دنیتریفیکاسیون، حذف مواد مغذی، فرایند شارون، فرایند آنوماکس،

### فرایند کانون

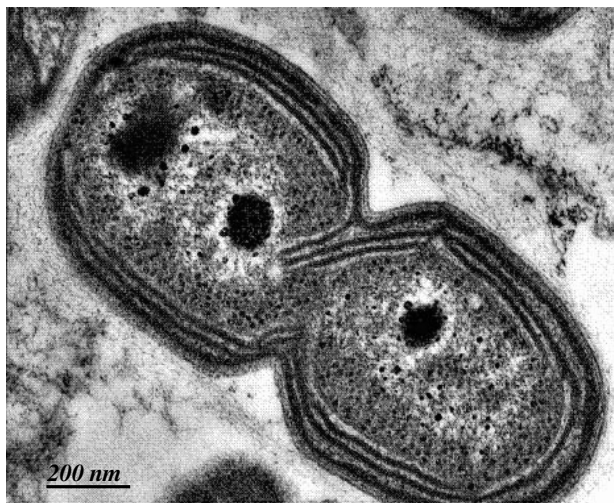
### مقدمه

بگریباند کمتر کشوری را می‌توان یافت که بخشی از منابع آب شیرین آن اعم از آب‌های سطحی و زیر زمینی به یون نیترات آلوده نباشد. افزایش میزان اکسیژن مورد نیاز آب‌های دریافت‌کننده پساب‌های آلوده به منابع نیتروژنی، کاهش در بازده عملیات ضدعفونی کردن با

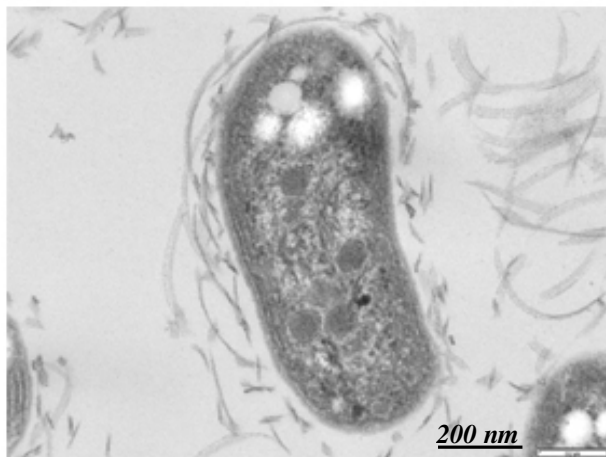
گسترش روزافزون جوامع بشری و توسعه صنعتی هر چند که امتیازات ویژه‌ای به همراه داشته است، لیکن مشکلات چندی نیز به ارمغان آورده است. از آلاینده‌های محیط زیست ترکیبات نیتروژنی می‌باشند که حذف آنها از فاضلاب به دلایلی که ذکر خواهد شد، امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر به نظر می‌رسد. امروزه در بین جوامع صنعتی - نیمه صنعتی که به نحوی با آلودگی‌های زیست محیطی خود دست

1. Canon
2. Sharon
3. Anammox
4. Anammox- Sharon
5. DO
6. COD

هم قادرند که آمونیوم را به نیتريت اكسيد كنند. در مرحله اكسيداسيون نيتريت نيز چندين باكتري شامل نيتروسپيرا<sup>۵</sup> و نيتروسپينا<sup>۶</sup> حضور دارند، اگرچه معروف‌ترين باكتري براي اين منظور نيتروباكتري<sup>۷</sup> می‌باشد [۳]. شكل‌های (۱) و (۲) باكتري‌های نيتروسوموناس و نيتروباكترا را به ترتيب نشان می‌دهد.



شكل ۱- تصويری از باكتري نيتروسوموناس بعنوان شناخته شده‌ترين باكتري اكسيدكننده آمونیوم [۳]



شكل ۲- تصويری از يك نيتروباكترا بعنوان شناخته شده‌ترين باكتري اكسيدكننده نيتريت [۳]

كلر، رخ دادن يوتروفيكاسيون در منابع آبی و از بين رفتن برخی از آبزيان، بروز بيماری‌هایی همچون سرطان معده، فشارخون و نيز بيماری متهموگلوبينما در شير خواران نمونه‌هایی از اثرات نامطلوب تركيبات نيتروژنی می‌باشد [۱]. استفاده و بكارگيري تكنولوژی مناسب جهت حذف نيتروژن از پساب‌های صنعتی از موضوعات مهم تحقيقاتی دهه‌های اخير در زمينه حفاظت محيط زيست بوده است. براي حذف نيتروژن، از فرايندهای مختلف فیزیکی- شیمیایی و زیستی استفاده می‌شود [۲]. به خاطر مؤثرتر بودن و ارزان‌تر بودن فرايند زیستی نسبت به فرايند فیزیکی- شیمیایی، معمولاً اين فرايند ترجیح داده می‌شود. در فرايندهای زیستی برای حذف نيتروژن از پساب‌های صنعتی روش‌های متفاوتی وجود دارد که عموماً بر پایه نيتريفيكاسيون و دنيتريفيكاسيون می‌باشد. در مرحله نيتريفيكاسيون، آمونیوم به نيتريت و نيتريت به نيترات تبديل می‌گردد و در مرحله دنيتريفيكاسيون، نيترات به نيتريت و نيتريت به گاز نيتروژن تبديل می‌شود که در هر مرحله از باكتري‌های مختلفی استفاده می‌شود. با توجه به پساب موجود و شرایطی که در آن برقرار است، نياز به گزينش بهترين روش است. در اين مقاله، به معرفی روش‌های زیستی مختلف برای حذف ازت می‌پردازيم و با مقایسه بين اين روش‌ها، پارامترهای مؤثر در انتخاب روش مناسب را بررسی می‌کنيم.

## معرفی روش‌های مختلف حذف نيتروژن بصورت زیستی

### حذف متعارف نيتروژن

روش متعارف در حذف زیستی نيتروژن يك فرايند دو مرحله‌ای مشتمل بر مراحل نيتريفيكاسيون و دنيتريفيكاسيون است. مرحله نيتريفيكاسيون، تحت شرایط هوازی آمونیوم را به نيترات تبديل می‌کند و دنيتريفيكاسيون در شرایط بی‌هوازی نيترات را تبديل به گاز نيتروژن می‌کند. مرحله نيتريفيكاسيون خود شامل دو مرحله است که با باكتري‌های اتوتروف مختلفی که از آمونیوم یا نيتريت بعنوان دهنده الكترون و از اكسيژن بعنوان پذيرنده الكترون و از دی‌اكسيد كربن به عنوان منبع كربن استفاده می‌کنند، انجام می‌گيرد. شناخته شده‌ترين باكتري مورد استفاده در اكسيداسيون آمونیوم نيتروسوموناس<sup>۱</sup> می‌باشد. اگرچه، نيتروسوكوكس<sup>۲</sup>، نيتروسوویبریو<sup>۳</sup> و نيتروسولوباس<sup>۴</sup>

4. Nitrosolobus  
5. Nitrospira  
6. Nitrospina  
7. Nitrobacter

1. Nitrosomonas  
2. Nitrosococcus  
3. Nitrosovibrio

در مرحله بی‌هوازی بخشی از قلیائیت مورد نیاز در مرحله هوازی را تأمین خواهد کرد و در نتیجه با کاهش مصرف مواد قلیایی هزینه‌های عملیاتی فرایند کاهش خواهد یافت. بنابراین، فرایند پیش‌بی‌هوازی با کاهش هزینه‌های مربوط به منبع کربن و مواد قلیایی، نسبت به فرایند پس‌بی‌هوازی دارای مزیت است. واکنش‌های احیای نیتрат چنین‌اند (معادله ۱):



همانطور که می‌بینید طی این واکنش‌ها  $\text{N}_2\text{O}$  تولید می‌شود که یک گاز گلخانه‌ای خطرناک برای محیط زیست است و این یکی از معایب این فرایند می‌باشد [۶].

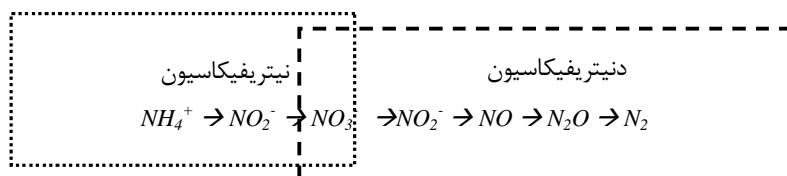
غلظت‌های بالاتر از یک میلی‌گرم در لیتر اکسیژن برای وقوع نیتریفیکاسیون ضروری است [۷]. اگر سطح غلظت اکسیژن به پایین‌تر از این حد برسد، اکسیژن عامل بازدارنده گشته و نیتریفیکاسیون را کند یا متوقف می‌سازد.

در این روش، مراحل نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون در دو راکتور جداگانه انجام می‌گیرد. به علاوه، در این روش لجن قابل توجهی تولید می‌شود. یکی از مزایای این روش سرعت بالای اکسیداسیون آمونیاک در آن است که بدلیل فعالیت زیاد باکتری‌های اکسیدکننده آن صورت می‌گیرد.

مرحله دنیتریفیکاسیون عموماً با میکروارگانسیم‌های هتروتروفیک تحت شرایط غیرهوازی<sup>۱</sup> انجام می‌گیرد. در اینجا، نیتريت و نیترات بعنوان الکترون‌پذیرنده و مواد آلی بعنوان الکترون‌دهنده هستند. در هر دو مرحله، نیتريت ماده تولیدی میانی می‌باشد [۴]. شکل (۳) چگونگی انجام فرایندها را در دو مرحله نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون نشان می‌دهد.

بصورت کلی منطقه بی‌هوازی می‌تواند قبل، بعد یا همزمان با منطقه هوازی انجام گیرد. اگر مرحله دنیتریفیکاسیون بعد از مرحله نیتریفیکاسیون قرار گیرد (پس‌بی‌هوازی<sup>۲</sup>)، بدلیل نیاز به منبع کربنی در مرحله دنیتریفیکاسیون باید یک منبع کربنی نظیر متانول به آن اضافه گردد. اما در صورتی که مرحله دنیتریفیکاسیون قبل از مرحله نیتریفیکاسیون قرار گیرد (پیش‌بی‌هوازی<sup>۳</sup>)، نیازی به اضافه کردن منبع کربنی نیست و یا حداقل به مقدار کمتری نیاز است. در مرحله نیتریفیکاسیون قلیائیت مصرف شده و در مرحله دنیتریفیکاسیون، در حین تبدیل نیترات به گاز نیتروژن قلیائیت تولید می‌شود. به همین دلیل، تقدم و تأخر مرحله دنیتریفیکاسیون نسبت به مرحله نیتریفیکاسیون از نظر نیاز فرایند به افزودن مواد قلیایی نیز تعیین‌کننده خواهد بود.

در صورت انجام فرایند نیتریفیکاسیون- دنیتریفیکاسیون بصورت پس‌بی‌هوازی، نیاز به افزودن مواد قلیایی در مرحله اول فرایند خواهد بود. اما اگر فرایند بصورت پیش‌بی‌هوازی انجام شود، قلیائیت تولید شده

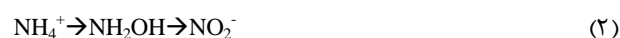


شکل ۳- واکنش‌های صورت گرفته در هر یک از مراحل نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون در فرایند متعارف حذف ازت [۴].

1. Anoxic  
2. Postanoxic  
3. Preanoxic

## فرایند نیتريتاسيون يا شارون

یک فرایند جدید زیستی در حذف ازت، فرایند شارون می‌باشد که یک سیستم تک راکتوری است. این فرایند بدون تولید لجن در یک راکتور هوادهی با دمای نسبتاً بالای ۳۵ درجه سلسیوس و  $pH$  در حدود هفت کار می‌کند [۸]. فرایند شامل انجام مرحله اول نیتریفیکاسیون از آمونیوم تا نیتريت می‌باشد و مرحله تبدیل نیتريت به نیترات صورت نخواهد گرفت. بنابراین، میزان هوادهی نسبت به فرایند متعارف کاهش می‌یابد. در این فرایند از راکتور پیوسته<sup>۱</sup> استفاده می‌کنند. معادلات ۲ و ۳ چگونگی انجام این فرایند را نشان می‌دهند.



رشد باکتری‌های اکسیدکننده نیتريت نسبت به باکتری‌های اکسیدکننده آمونیوم در میزان اکسیژن بالاتر، بیشتر است [۹]. بنابراین، میزان اکسیژن پایین برای رشد باکتری‌های اکسیدکننده نیتريت محدودکننده می‌باشد.

در میان فرایندهای گوناگون، این فرایند اساساً برای کاهش غلظت آمونیوم در فاضلاب‌هایی که نسبتاً دارای غلظت آمونیوم بالایی هستند، قابل اجرا است [۱۰]. همانطور که در معادلات ۲ و ۳ مشاهده می‌کنید، در این فرایند نیز  $N_2O$  تولید می‌شود. راندمان حذف نیتروزن در این فرایند معمولاً به ۹۰٪ می‌رسد [۱۱].

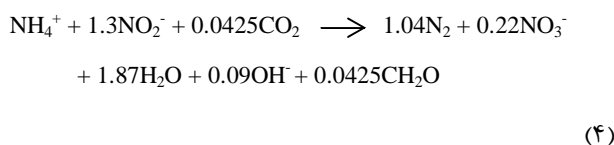
## فرایند اکسیداسیون غیرهوازی آمونیوم آنوماکس

فرایند دیگری که می‌خواهیم آن را معرفی کنیم فرایند جالب آنوماکس است. مولدر و همکارانش فرایند آنوماکس را اولین بار در یک بستر آکنده غیرهوازی در مقیاس آزمایشگاهی به کار بردند [۱۲].

استروس و همکارانش در سال ۱۹۹۷ [۱۳] در راکتور بستر آکنده دیگری که ورودی آن لجن هضم شده یک سیستم تصفیه فاضلاب مصنوعی بود، به کمک همین فرایند ۸۲٪ از آمونیوم و ۹۹٪ از نیتريت را حذف کردند.

فرایند آنوماکس نویددهنده مسیر جدیدی در حذف نیتروزن از فاضلاب است. این فرایند بر اساس اکسیداسیون غیرهوازی آمونیوم است که نیتريت بعنوان پذیرنده الکترون می‌باشد و از منبع کربنی خارجی اضافی استفاده نمی‌شود. هیدرازین و هیدروکسیلامین بعنوان واسطه‌ها در این فرایند شناخته شده‌اند. دی‌اکسید کربن، یک منبع کربنی برای رشد باکتری‌های آنوماکس است. فرایند آنوماکس یک فرایند تبدیل زیستی است که بواسطه گروهی از باکتری‌ها از دسته پلنکتومیست<sup>۲</sup> ها که اتوتروف هستند، انجام می‌گیرد [۱۴]. این باکتری‌ها دارای رفتار غیر معمولی هستند، بطوری که آنها از آمونیوم مصرف کرده و در شرایط غیرهوازی زندگی می‌کنند. بیوراکتورهایی که از فرایند آنوماکس به همراه کشت غنی از این دسته میکروب‌ها استفاده کرده است، دارای راندمان بسیار بالایی در حذف نیتروزن می‌باشد. اخیراً وجود این دسته از باکتری‌ها در اقیانوس‌ها و توزیع گسترده آنها در طبیعت و تنوع فراوان آنها توسط دانشمندان بررسی شده است [۱۵]. اما این دسته، در اقیانوس‌ها تولید گاز نیتروزن می‌کنند که می‌تواند برای آبریزان خطرناک باشد. از این دسته دو باکتری کونیا استوتگارتیانسیس<sup>۳</sup> و بروکادیا آنوماکسیدانس<sup>۴</sup> فرایند آنوماکس را انجام می‌دهند. در شکل (۴) باکتری بروکادیا آنوماکسیدانس نشان داده شده است.  $pH$  و دما برای عملکرد بهینه این دو ارگانسیم تقریباً یکسان است. فعالیت باکتری‌های کونیا استوتگارتیانسیس از فعالیت باکتری‌های بروکادیا آنوماکسیدانس بیشتر است. فعالیت باکتری‌های آنوماکس با تشعشع‌های گاما و افزایش درجه حرارت کاهش می‌یابد. استیلن، فسفات و اکسیژن زیاد فعالیت باکتری‌های آنوماکس را کاهش می‌دهد. رقابت بین باکتری‌های اتوتروف آنوماکس و باکتری‌های هتروتروف دنیتریفیکاسیون با توجه به نرخ رشد بالاتر دسته دوم می‌تواند مشکلاتی را در طول انجام فرایند ایجاد کند [۱۶].

استوکیومتری واکنش آنوماکس بر اساس موازنه جرم معادله ۴ می‌باشد [۱۷].



2. Planctomycete
3. Kuenenia stuttgartiensis
4. Brocadia Anammoxidans

1. CSTR

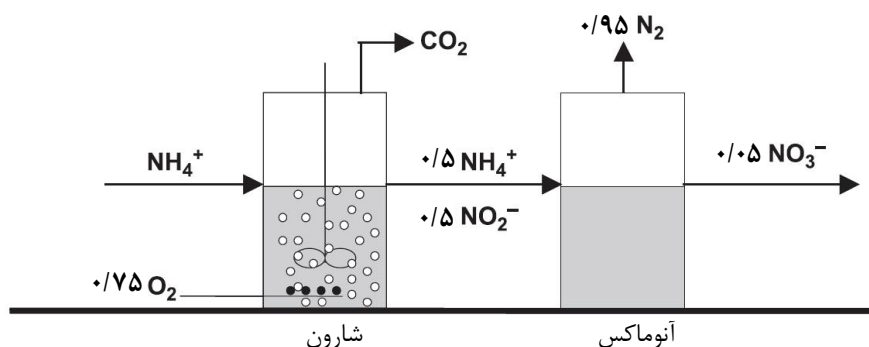
میکروارگانسیم‌هایی است که سریعاً رشد می‌کنند و کشت خالص در راکتور را آلوده می‌کنند. در مقایسه با فرایند متعارف، این فرایند، دی‌اکسید کربن را مصرف می‌کند و لذا دی‌اکسید کربن را خارج نمی‌سازد [۱۸].

فرایند آنوماکس هفت برابر کندتر از اکسیداسیون آمونیوم بصورت هوازی است. این فرایند به منبع کربنی نیاز ندارد. بنابراین، اگر فرایند آنوماکس با مرحله نیتریفیکاسیون قبلی خود ترکیب گردد، تنها لازم است قسمتی از آمونیوم به نیتريت تبدیل گردد. آمونیوم همراه با نیتريت تولیدی به گاز نیتروژن و مقدار کمی نیترات تبدیل می‌شود. پس میزان نیاز به منبع کربنی و اکسیژن کاهش می‌یابد. تولید نشدن گاز خطرناک  $N_2O$ ، تولید اندک لجن و نیاز نداشتن به کنترل  $pH$  از دیگر مزایای این روش می‌باشد [۱۹].

### سیستم‌های مرکب حذف نیتروژن

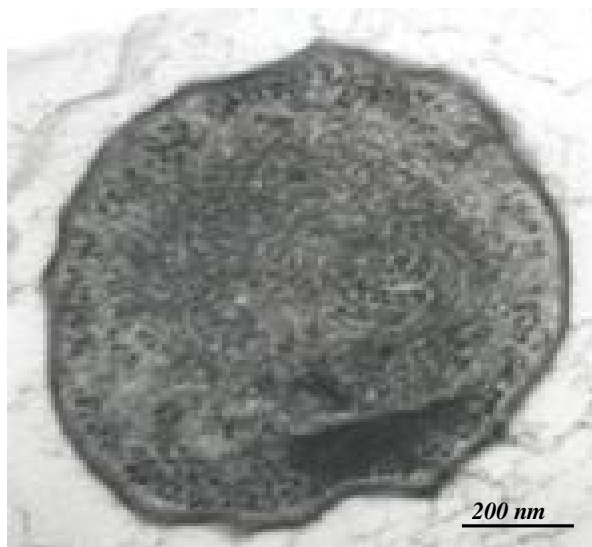
#### فرایند آنوماکس - شارون

ترکیبات نیتروژن از فاضلاب‌های غنی از آمونیوم با روش آنوماکس حذف می‌شوند. آمونیوم ابتدا باید بصورت جزئی به نیتريت اکسایش یابد (حدود ۵۵-۶۰٪ از آمونیوم)، بنابراین این فرایند نیاز دارد که با یک سری از فرایندهای نیتريتاسیون جزئی نظیر فرایند شارون متصل گردد. ایده ترکیب فرایند شارون با فرایند آنوماکس توسط آقای ژتن و همکارانش مورد بررسی قرار گرفته و نتایج موفقیت آمیزی بدست آمده است [۱۵]. اساس ترکیب این دو فرایند در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۵- نحوه ترکیب دو فرایند شارون و آنوماکس در فرایند حذف ازت [۹]

بیشتر راکتورهای مورد استفاده در فرایند آنوماکس، راکتور ناپیوسته متوالی<sup>۱</sup> می‌باشند. این راکتور برای کشت میکروارگانسیم‌های آنوماکس در چندین آزمایشگاه تست شد و در این زمینه، نتایج موفقیت‌آمیزی را به همراه داشته است. راکتور ناپیوسته متوالی یک سیستم تصفیه لجن فعال تغذیه و تخلیه است که شامل پنج مرحله مشترک با ترتیب زیر می‌باشد: تغذیه، واکنش، ته‌نشینی، تخلیه و سکون.

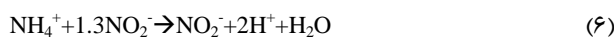


شکل ۴- تصویری از باکتری بروکادیا آنوماکسیدانس، یکی از

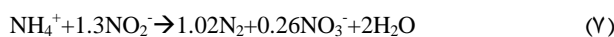
باکتری‌های فعال در فرایند آنوماکس [۱۴]

این فرایند نیاز به استفاده از کشت خالص باکتری اکسیدکننده آمونیاک دارد که این یکی از معایب آن است؛ زیرا فاضلاب شامل

هوای مانند نیتروسوموناس و میکروارگانیسم‌های غیرهوایی مانند پلانکتومایست‌ها) که فرایند کانون بر اساس تعامل بین این دو گروه از باکتری‌ها انجام می‌گیرد. تحت شرایط اکسیژن محدود، آمونیوم با نیتریفایرهای هوایی نظیر نیتروسوموناس به نیتريت اکسید می‌شود (معادله ۶).



در پی آن باکتری‌های آنوماکس نظیر بروکادیا آنوماکسیدانس بصورت غیر هوایی آمونیوم را با نیتريت تولید شده به گاز نیتروژن و مقداری نیترات تبدیل می‌کنند (معادله ۷).



ترکیب دو معادله بالا حذف نیتروژن را با معادله زیر نتیجه می‌دهد (معادله ۸) [۹].

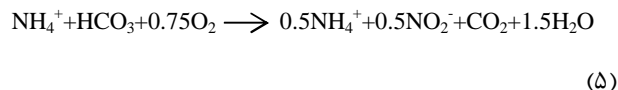


فرایند کانون به پارامترهای عملیاتی نظیر غلظت اکسیژن محلول، بار نیتروژن و دما بسیار حساس است. یکی از مزایای بسیار مهم آن، تولید نشدن گازهای  $\text{NO}$  و  $\text{N}_2\text{O}$  می‌باشد. تولید بسیار کم لجن، حساس نبودن به  $\text{pH}$  در طول پروسه، نگهداری بیومس و نیاز نداشتن به منبع کربنی اضافی از دلایل مهم در انتخاب این روش می‌باشد.

اسمیت و همکارانش [۲۲] بر اساس نتایج حاصله از آزمایش‌های انجام شده توسط ایشان پیشنهاد دادند که اضافه کردن نیتريت به یک جمعیت مخلوط از بروکادیا آنوماکسیدانس و نیتروسوموناس، میزان اکسیداسیون غیرهوایی آمونیوم را افزایش می‌دهد که در این میان سهم باکتری بروکادیا آنوماکسیدانس بیش از نیتروسوموناس خواهد بود. بر اساس نتایج آزمایشگاهی، یک مدل بر اساس رقابت و تعاون بین این دو باکتری معرفی شده است که شکل (۶) مبنای آنرا نشان می‌دهد.

این فرایند برای فاضلاب‌هایی که غنی از آمونیوم و عاری از کربن آلی هستند، بسیار مناسب است. فرایند کانون کاملاً اتوتروف است بنابراین، به منبع کربنی اضافی نیاز ندارد.

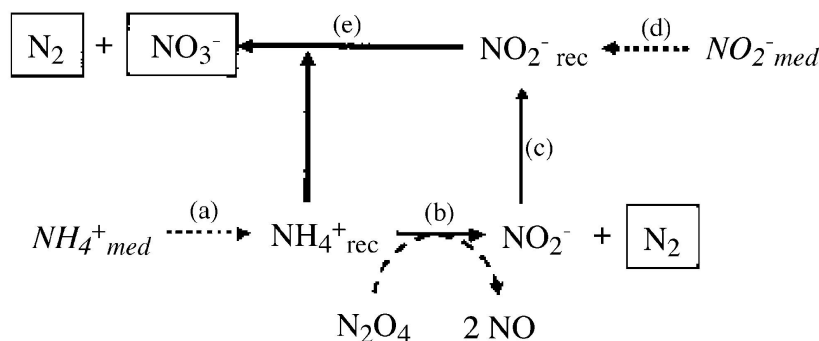
فاضلاب دارای آمونیوم وارد راکتور شارون شده و تنها ۵۰٪ از آمونیوم ورودی آن در این مرحله به نیتريت اکسید می‌شود. به معادله ۵ توجه کنید [۲۰].



خروجی از راکتور شارون شامل مخلوطی از آمونیوم و نیتريت است که ورودی فرایند آنوماکس می‌باشد و آمونیوم و نیتريت بصورت غیر هوایی به گاز نیتروژن و آب تبدیل می‌شوند. نسبت آمونیوم و نیتريت برای فرایند آنوماکس در حدود یک است. وقتی که فرایند شارون با آنوماکس متصل گردد، شرایط عملیاتی فرایند شارون تغییر پیدا خواهد کرد؛ یعنی دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک صورت نمی‌گیرد (یعنی تبدیل تنها ۶۰-۵۰٪ از آمونیوم به نیتريت) و شرایط خروجی وابسته به واکنش آنوماکس خواهد بود. برای جلوگیری از اکسیداسیون نیتريت به نیترات باید غلظت اکسیژن محلول در مقدار پایینی کنترل گردد. این فرایند، مرکب برای فاضلاب‌هایی که شامل مقدار زیادی آمونیوم و مقدار کمی از کربن آلی هستند، مناسب است. این فرایند برای حذف نیتروژن نیاز به مقدار کمی اکسیژن دارد و به افزودن منبع کربنی نیاز ندارد. تولید کم لجن و تولید نشدن گاز  $\text{N}_2\text{O}$  از دیگر مزایای این فرایند می‌باشد.

### فرایند کانون

ژکمن و استروس [۲۱] فرایند کانون را که یک فرایند زیستی برای حذف نیتروژن با استفاده از نیتريت بصورت اتوتروف است، را برای اولین بار پیشنهاد کردند. تحت شرایط مطلوب، باکتری‌های اتوتروف آنوماکس می‌توانند در بیوراکتورهایی تحت اکسیژن محدود نظیر راکتور کانون کشت شوند و کل نیتروژن را بدون تولید محصولات غیر مطلوب حذف کنند. این فرایند برای فاضلاب‌های غنی از آمونیوم که عاری از کربن آلی هستند، مناسب است. این پروسه به صورت دو واکنش متوالی در یک راکتور منفرد و هوادهی شده در شرایط اکسیژن محدود انجام می‌گیرد و بر پایه نیتریفیکاسیون جزئی و اکسیداسیون غیرهوایی آمونیوم می‌باشد. ضمناً دو گروه از باکتری‌ها در کل پروسه وجود دارند (میکروارگانیسم‌های



شکل ۶- رقابت و تعاون بین بروکادیا آنوماکسیدانس و نیتروسوموناس در فرایند کانون؛ (a) اضافه کردن آمونیاک تازه، (b) اکسیداسیون آمونیاک با نیتروسوموناس، (c) اضافه کردن نیتريت به راکتور، (d) اضافه کردن نیتريت تازه، (e) واکنش آنوماکس. محصولات نهائی در داخل باکس‌ها نشان داده شده‌اند. med مقدار متوسط، rec راکتور [۲۳].

• ظاهر نشدن اثرات سمی نیتريت برای میکروارگانیسم‌ها در راکتور.

## مقایسه عملیاتی و اقتصادی فرایندهای مختلف حذف

### نیتروژن

فرایندهای معرفی شده، هر کدام دارای مزایا و معایبی هستند که نیاز است آنها را از لحاظ موارد گوناگون به شرح زیر مقایسه کنیم:

### از نظر تولید گاز N<sub>2</sub>O

همانطور که گفته شد، N<sub>2</sub>O یک گاز گلخانه‌ای است که بسیار برای محیط زیست خطرناک می‌باشد. تأثیر ۱۰۰ ساله آن بر گرمایش جهانی تقریباً ۳۲۰ برابر بیشتر از تأثیر ناشی از گاز دی اکسید کربن است [۲۶]. نیمه عمر گاز N<sub>2</sub>O تقریباً ۱۲۰ سال است. فرایندهای تصفیه فاضلاب سه گاز گلخانه‌ای مهم CH<sub>4</sub>، N<sub>2</sub>O و CO<sub>2</sub> را تولید می‌کنند که موجب گرمای زمین می‌گردند. گاز N<sub>2</sub>O با از دست دادن اکسیژن تبدیل به گاز NO می‌شود که گاز NO نیز باعث تخریب لایه ازن می‌گردد [۲۷]. فرایندهای میکروبی نظیر نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون خود منبع مهمی از انتشار N<sub>2</sub>O می‌باشند. بنابراین، باید میزان انتشار این گاز را در محیط‌های طبیعی، منابع انتشار آن و مکانیسم تولید N<sub>2</sub>O را در طول حذف نیتروژن از فاضلاب و آب‌های طبیعی بررسی نمود تا با حذف یک سری از واکنش‌هایی که تولید

## فرایند نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بصورت

### همزمان

فرایند نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بصورت همزمان<sup>۱</sup> دارای مزایایی نسبت به فرایندهای نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون جدا از هم می‌باشد. در این روش، نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون با هم در یک ظرف واکنش مشابه تحت شرایط عملیاتی همانند اتفاق می‌افتند. اگر نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بصورت همزمان همراه با جلوگیری از مرحله دوم نیتریفیکاسیون (اکسیداسیون نیتريت به نترات) صورت پذیرد، بصورت تئوری بیش از ۴۰٪ نیاز به منبع کربنی آلی کاهش می‌یابد [۲۵، ۲۴]. بنابراین باید سعی نمود فعالیت باکتری‌های تبدیل‌کننده نیتريت به نترات همچون نیتروباکتر کاهش یابد. موفقیت در این امر، مزیت ویژه‌ای در استفاده از این روش در فاضلاب‌هایی با نسبت پایین منبع کربن به نیتروژن خواهد داشت.

به طور خلاصه، برای حذف نیتروژن با روش نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بصورت همزمان مشخصه‌های زیر گزارش شده است [۲۵]:

- ۴۰٪ کاهش نیاز به منبع کربنی در طول دنیتریفیکاسیون،
- ۶۳٪ افزایش سرعت در دنیتریفیکاسیون،
- کاهش شدید میزان لجن تولیدی در طول رشد بی‌هوازی،

1. SND

### از نظر نیاز به هوادهی

با توجه به اینکه در مرحله نیتریفیکاسیون نیاز به اکسیژن می‌باشد، بنابراین میزان نیاز به اکسیژن و هوادهی در فرایند متعارف بالا است. البته انجام فرایند متعارف بصورت پیش بی‌هوازی و یا پس بی‌هوازی نیز در میزان اکسیژن مورد نیاز تأثیرگذار است. اما فرایند شارون به مقدار اکسیژن کمتری نیاز دارد؛ زیرا اکسیداسیون در مرحله نیتريت متوقف می‌گردد و بنابراین انرژی کمتری جهت هوادهی مصرف می‌شود. در مقایسه با نیتریفیکاسیون متعارف، فرایند شارون ۲۵٪ به هوادهی کمتر نیاز دارد [۹]. در فرایند آنوماکس با توجه به واکنش صورت گرفته بشرطی که نیتريت موجود باشد، آمونیوم با نیتريت ترکیب می‌شود و نیازی به هوادهی ندارد. در صورتی که اگر آنوماکس به شارون متصل گردد، بعلاوه نیاز فرایند شارون به هوادهی، این فرایند مرکب نیز به هوادهی کمتری نسبت به فرایند متعارف نیاز خواهد داشت. فرایند کانون در شرایط اکسیژن محدود انجام می‌گیرد پس میزان نیاز به اکسیژن در این فرایند نیز کاهش می‌یابد. فرایند نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بصورت همزمان نیز به هوادهی کمتری نسبت به فرایند متعارف نیاز دارد.

### از نظر نیاز به منبع کربنی

با توجه به انجام مرحله دنیتریفیکاسیون توسط باکتری‌های هتروتروف، این مرحله در فرایند متعارف حذف نیتروژن به یک منبع کربنی نیاز دارد. این منبع کربنه می‌تواند در پساب ورودی موجود باشد و یا نیاز به تأمین بیرونی آن باشد، بطوری که قبلاً ذکر گردید پیش یا پس بی‌هوازی بودن فرایند در میزان این نیاز تعیین‌کننده خواهد بود. در صورتی که فرایندهای آنوماکس و کانون به‌هیچ‌وجه به منبع کربنی نیاز ندارند. فرایند شارون، ۴۰٪ به کربن اضافی کمتر نیاز دارد [۹]. در فرایند نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بصورت همزمان همانطور که در شرح این فرایند ذکر گردید در طول انجام مرحله دنیتریفیکاسیون ۴۰٪ به منبع کربنی کمتر نیاز است.

### از نظر تولید لجن

در عملیات تصفیه زیستی، فاضلاب هر چه میزان تولید و دفع روزانه لجن کمتر باشد، مشکلات عملیاتی واحد تصفیه و هزینه‌های دفع کاهش خواهد یافت. انواع فرایندهای حذف نیتروژن می‌تواند به

این گاز را به همراه دارند، بتوان هم نیتروژن را حذف کرد و هم از انتشار این گاز خطرناک جلوگیری کرد.

تحقیقات توسط هاینس و نولز نشان داد که انتشار  $N_2O$  تحت شرایط  $pH$  پایین و غلظت پایین اکسیژن، افزایش می‌یابد [۲۸]. گاز  $N_2O$  در طول دنیتریفیکاسیون تولید می‌شود که در نهایت به گاز نیتروژن کاهش می‌یابد. باکتری‌های تجزیه‌کننده  $N_2O$  به  $N_2$  در حضور اکسیژن، فعال‌تر می‌شوند بنابراین، انتشار گاز  $N_2O$  در فرایندهای غیرهوازی مانند دنیتریفیکاسیون بالاتر است.

از نظر تولید گاز  $N_2O$  در طول فرایند می‌توان روش‌های آنوماکس، کانون و آنوماکس-شارون را مناسب‌ترین روش‌ها دانست؛ زیرا که در طول انجام این فرایندها گازهای  $N_2O$  و  $NO$  تولید نمی‌شود.

### از نظر نیاز به قلیائیت مازاد و کنترل pH

آنچنان که در شرح فرایند متعارف آوردیم؛ اگر مرحله نیتریفیکاسیون قبل از دنیتریفیکاسیون انجام گیرد، باید قلیائیت مورد نیاز مرحله نیتریفیکاسیون با افزودن مواد قلیائی تامین گردد و همچنین کنترل  $pH$  صورت گیرد؛ زیرا در مرحله دنیتریفیکاسیون هنگام تبدیل نیترات به گاز نیتروژن مواد قلیائی بوجود می‌آید که باعث افزایش قلیائیت می‌گردد در حالی که در نیتریفیکاسیون قلیائیت به مصرف می‌رسد و اکسیداسیون آمونیوم یک فرایند اسیدی خواهد بود. اما اگر مرحله دنیتریفیکاسیون قبل از نیتریفیکاسیون صورت گیرد، میزان مصرف مواد تنظیم‌کننده  $pH$  و قلیائیت بشدت کاهش می‌یابد. فرایند نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بصورت همزمان عامل مؤثری در کنترل سطح  $pH$  بی‌اثر در راکتور بدون اضافه کردن منبع اسید / باز اضافی است. برای باکتری‌های نیتریفیکاسیون، محدوده بهینه  $pH$  بین ۷/۵-۸/۶ است که باید در این رنج تنظیم گردد. تنظیم  $pH=7$  در فرایند شارون بسیار مهم می‌باشد. باکتری‌های اکسیدکننده نیتريت در این فرایند به تغییر  $pH$  بسیار حساس هستند. علاوه بر آن، نسبت آمونیوم به نیتريت در خروجی از فرایند شارون نیز به تغییر  $pH$  وابسته است. در  $pH$  پایین رشد باکتری‌های اکسیدکننده آمونیوم کم می‌شود؛ ولی در عوض رشد باکتری‌های اکسیدکننده نیتريت افزایش می‌یابد و در  $pH$  بالا بر عکس این اتفاق روی خواهد داد [۹]. اما در فرایند آنوماکس و کانون به خاطر اینکه واکنش تبدیل نیترات به گاز نیتروژن حذف می‌گردد نیازی به کنترل  $pH$  نیست و این یکی دیگر از مزایای این فرایندها می‌باشد.



از نظر سرعت حذف نیتروژن، فرایند آنوماکس نسبت به فرایندهای کانون و آنوماکس-شارون سریع تر است.

### بحث و نتیجه گیری

از آنجایی که ذخیره کردن انرژی و منابع آن بسیار مهم می باشد، بنابراین انتخاب فرایندی که انرژی و منابع آن را بیشتر ذخیره می کند مطلوب تر است. فرایند شارون یک مرحله به هوادهی کمتر نیاز دارد در نتیجه باعث مصرف کمتر در انرژی شده و هزینه اقتصادی نسبت به فرایند متعارف کمتر می شود. همانطور که در شرح فرایند شارون آوردیم، این فرایند در مقایسه با فرایند متعارف ۲۵٪ به هوادهی کمتر و ۴۰٪ به کربن اضافی کمتر نیاز دارد. بنابراین، در این روش میزان هزینه ها کاهش می یابد. فرایند آنوماکس نیز بدلیل تولید نکردن لجن، نیاز نداشتن به اکسیژن و کنترل  $pH$  بسیار اقتصادی بوده و باعث کاهش هزینه های جاری می شود. فرایند آنوماکس-شارون نیز ۹۰٪ ارزانتر از فرایند متعارف است [۲۳]. فرایند کانون یک فرایند اقتصادی و کارآمد برای تصفیه فاضلاب می باشد. بعلاوه، در این فرایند، حذف کامل نیتروژن در یک راکتور هوادهی شده وجود دارد. بنابراین، نسبت به فرایند متعارف باعث صرف انرژی کمتر شده و نیز به فضای کمتری نیاز دارد. این فرایند نسبت به فرایند متعارف به ۶۳٪ اکسیژن کمتر نیاز دارد [۲۹]. فرایند نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بصورت همزمان نیز با توجه به توضیحاتی که در شرح فرایند آن ذکر شد یعنی کاهش نیاز به منبع کربنی، افزایش سرعت نیتریفیکاسیون، کاهش تولید بیومس و نیاز نداشتن به کنترل  $pH$  باعث کاهش هزینه ها و کاهش مصرف انرژی می شود.

فرایندهای جدید میکروبی برای حذف نیتروژن، مزایای بسیاری را در مقایسه با روش های قدیمی حذف نیتروژن دارند. در جدول (۲) یک مقایسه نهائی بین فرایندهای جدید و روش متعارف ارائه شده است. از مقایسه بین فرایندهای مختلف در حذف نیتروژن، پروسه آنوماکس دارای یک سیستم میکروبی منحصر بفرد برای حذف آمونیوم در میان فرایندهای اتوتروف است. این فرایند، وقتی که با فرایند شارون متصل می شود در حذف نیتروژن از فاضلاب های با غلظت بالای آمونیوم کارایی بیشتری دارد. فرایندهای مرکب مزایای گوناگونی نظیر نیاز کمتر به اکسیژن، نیاز نداشتن به کربن آلی، تولید کمتر نیتريت و نیترات، تولید نشدن محصولات غیر مطلوب نظیر گاز  $N_2O$  و تولید

سیستم های شامل یک لجن و شامل دو لجن طبقه بندی گردند. در سیستم های شامل یک لجن از یک کلاریفایر و در سیستم های شامل دو لجن از دو کلاریفایر استفاده می گردد. در سیستم های شامل یک لجن، تانک لجن فعال به مناطق متفاوتی مانند منطقه هایی که دارای شرایط هوازی یا بی هوازی هستند و مایع مخلوطی که از یک منطقه به منطقه دیگر پمپ می شود، تقسیم می گردد. در سیستم های شامل دو لجن، معمول ترین سیستم شامل یک فرایند هوازی برای نیتریفیکاسیون و در پی آن یک فرایند بی هوازی برای دنیتریفیکاسیون می باشد. هر کدام از این مراحل دارای کلاریفایر هستند، بنابراین دو لجن تولید می گردد.

در فرایند متعارف بدلیل استفاده از دو راکتور و حضور باکتری های هتروتروف با نرخ رشد بالا لجن قابل توجهی تولید می گردد. فرایندهای آنوماکس، شارون، کانون و فرایند مرکب آنوماکس-شارون لجن بسیار کمی تولید می کنند؛ زیرا در این فرایندها عموماً سرعت رشد سلولی پایین است.

### از نظر راندمان و سرعت حذف نیتروژن

روش های مختلف راندمان های مختلفی در حذف نیتروژن دارند. مقایسه های کاملی بین این فرایندها در مقیاس های آزمایشگاهی صورت گرفته که در جدول (۱) خلاصه شده اند. در این جدول، میزان سرعت حذف نیتروژن و درصد حذف آن بیان شده است.

جدول ۱- مقایسه بین فرایندهای جدید گوناگون در حذف ازت [۲۳].

فرایند	سرعت حذف نیتروژن ( $Kg N/m^3/day$ )	درصد حذف نیتروژن (%)
فرایند متعارف	۸ - ۲	۹۵٪
آنوماکس	۲۰ - ۱۰	۹۰٪
آنوماکس-شارون	۰.۶ - ۲.۴	۹۰
کانون	۳ - ۲	۹۰٪
شارون	۱.۵ - ۰.۵	۹۰٪

جدول ۲- مقایسه بین روش‌های مختلف سنتی و مدرن حذف نیتروژن [۳۰]

سیستم	فرایند متعارف	شارون	آنوماکس	کانون	آنوماکس-شارون
تعداد راکتور	۲	۱	۱	۱	۲
دی‌گرام جمع‌بندی	-				
مراحل مولدهی	هوای-بی هوایی	هوای-بی هوایی	بی هوایی	اکسیژن محدود	هوای-بی هوایی
میزان نیاز به اکسیژن	زیاد	کم	بی نیاز	کم	کم
نیاز به کنترل pH	دارد	دارد	ندارد	ندارد	ندارد
نیاز به منبع کربنی اضافی	دارد	ندارد	ندارد	ندارد	ندارد
میزان تولید لجن	زیاد	کم	کم	کم	کم
نوع باکتری	اتوتروف‌ها و هتروتروف‌ها	اکسیدکننده‌های هوایی آمونوم و هتروتروف‌ها	پلاکتوکوماست‌ها	اکسیدکننده‌های هوایی آمونوم و پلاکتوکوماست‌ها	اکسیدکننده‌های هوایی آمونوم و پلاکتوکوماست‌ها
مواد خروجی	$\text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{N}_2$	$\text{N}_2, \text{NO}_2$	$\text{NO}_2, \text{N}_2$	$\text{NO}_2, \text{N}_2$	$\text{NO}_2, \text{N}_2$
هزینه‌های عملیاتی	بالا	پایین	بسیار پایین	پایین	پایین

کم لجن را دارا هستند. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، در شرایطی که بخواهیم اقتصادی‌تر عمل کنیم فرایندهای جدیدتر

بهرتر عمل خواهند کرد. بنابراین، در کل، روش‌های جدید گامی است بهتر در کاهش آلودگی‌های ناشی از منابع نیتروژنی در محیط زیست.

- 400(44), 6–9, (1999).
- [15] Jetten, M. S. M., Strous, M., Van de Pas-Schoonen, K. T., Schalk, J., Van Dongen, L. G. J. M., Van de Graaf, A. A., Logemann, S., Muyzer, G., Van Loosdrecht, M. C. M., Kuenen, J. G., "The anaerobic oxidation of ammonium". *J. FEMS Microbiol Rev.* 22(4), 21–37, (1999).
- [16] Schmid, M., Twachtmann, U., Klein, M., Strous, M., Juretschko, S., Jetten, M. S. M., "Molecular evidence for genus level diversity of bacteria capable of catalyzing anaerobic ammonia oxidation". *J. Syst Appl Microbiol.* 23: 93–106, (2000).
- [17] Strous, M., Kuenen, J. G., Jetten, M. S. M., "Key physiology of anaerobic ammonia oxidation". *J. Appl Environ Microbiol.* 65(32), 48–50, (1999).
- [18] Van e Graaf, A. A., De Bruijn, P., Jetten, M. S. M., Kuenen, J. G., "Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor." *J. Mic.*, 142 (21), 87-96, (1996).
- [19] Jetten, M. S. M., Horn, S. J., van Loosdrecht, M. C. M., "Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system". *J. Water Sci Technol.* 35(1), 71–80, (1997).
- [20] Ahn, Y. H., Hwang, I. S., Min, K. S., "Anammox and partial denitrification in anaerobic nitrogen removal from piggy waste". *J. Wat Sci Technol.* 49(5), 145–53, (2004).
- [21] Dijkman, H., Strous, M., "Process for ammonia removal from wastewater". Patent; PCT/NL99/00446, (1999).
- [22] Schmidt, I., Hermelink, C., Van de Pas-Schoonen, K., Strous, M., Camp, H. J., Kuenen, J. G., "Anaerobic ammonia oxidation in the presence of nitrogen oxides (NOX) by two different lithotrophs". *J. Appl Environ Microbiol.* 68, 5351–7, (2002).
- [23] Ahn, Y. H., "Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review". *J. Process Biochemistry*, 41, 1709-1721, (2006).
- [24] Abeling, U., and Seyfreid, C. F., "Anaerobic- aerobic treatment of high- strength ammonia wastewater-nitrogen removal via nitrite.Wat" *J. Sci. Tech.*, 26(5-6), 1007-1015, (1992).
- [25] Turk, O., and Mavinic, D. S., "Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia". *J. Wat. Res.*, 12,605-609, (1989).
- [26] Tallec, G., Garnier, J., Billen, G., Gousailles, M., "Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: Effect of oxygenation level". *J. Water Research*, 82,1-9, (2006).
- [27] Davidson, E. A., and Swank, W. T., "Environmental parameters regulating nitrogen losses from two forested ecosystems via nitrification and denitrification". *J.*
- [1] Ddharb, M. F., Lee, Y. W., Bogardi, I., "A rule-based fuzzy- set approach to risk analysis of nitrate-contaminated groundwater". *J. Water Sci. Technol.* 300(7), 45- 52, (1994).
- [2] EPA "Nitrogen control". Washington (DC): US EPA, (1993).
- [3] Teske, A., Alm, E., Regan, J. M., Toze, S., Rittmann, B. E., Stahl, D. A., "Evolutionary relationship among ammonia- and nitrite-oxidizing bacteria". *J. Bacteriol.* 176(66), 23-30, (1994).
- [4] Ruiz, G., Jeison, D., Rubilar, O., Ciudad, G., Chamy, R., "Nitrification-Denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters ". *J. Bioresource Technology*, 97, 330-335, (2006).
- [5] Ramathan, V., Cicerone, R. J., Singh, H. B. ,and Kiehl, J. T., " Trace gas trends their potential role in climate change". *J. Geophys. Res.* 90, 5547-5566, (1985).
- [6] Khalil, M. A. K., and Rasmussen, R. A., "Nitrous oxide: trends and global mass balance over the last 3000 years". *J. Annals of Glaciology* 10, 73-79, (1988).
- [7] Jianlong, W., Ning, Y., "Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions". *J. Process Biochem.* 39, 1223–1229, (2004).
- [8] Brouwer, M., van Loosdrecht, M. C. M., Heijnen, J. J., "One reactor system for ammonium removal via nitrite", STOWA Report. 96-01. Utrecht (The Netherlands): STOWA (ISBN 90 74476 55 4), (1996).
- [9] Khin, T., Annachhatre, A. P., "Novel microbial nitrogen removal processes". *J. Biotechnology advances*, 519-532, (2004).
- [10] Mosquera-Corral, A., González, F., Campos, J. L., and Méndez, R., "*Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds*". *J. Pro. Bioch.*, 40, 3109-3118, (2005).
- [11] Van Kempen, R., Mulder, J. W., Uijterlnde, C. A., van Loosdrecht, M. C. M., "Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering". *J. Water Sci Technol.* 44 (1), 45-52, (2001).
- [12] Mulder, A., Van de Graaf, A. A., Robertson, L. A., "Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed Reactor", 177-184, (1995).
- [13] Strous, M., van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J. G., Jetten, M. S. M. "Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations". *J. Wat. Res.* 31 (8), 1955\_1962, (1997).
- [14] Strous, M, Fuerst, J. A., Kramer, E. H. M., Logemann, S., Muyzer, G., van de Pas-Schoonen, K. T., "Missing lithotroph identified as new Planctomycete". *J. Nature.*

- Appl. Environ. Microbiol. 52, 1287- 1292, (1986).
- [28] Hynes, R. K., and Knowles, R., "Production of nitrous oxide by nitrosomonas europaeai effects of acetylene, pH, and oxygen". J. Microbiol., 30,1397-1404, (1984).
- [29] Kuai, L., Verstraete, W., "Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification–denitrification system". J. Appl Environ Microbiol, 64, 1– 6, (1998).
- [30] Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid, M., Boch, E., Fuerst, J., Kuenen, J., Jetten, M. S. M., Strous, M., "New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater". J. Microbiol., 27,481-492, (2003).