

## Biological Removal of Nitrate from Drinking Water in Anoxic Bioreactor–Membrane Bioreactor Hybrid System

Faezeh Yadegari<sup>1</sup>, Elham Abdollahzadeh Sharghi<sup>2\*</sup> and Mehrdad Adl<sup>3</sup>

1- MSc Graduate in Renewable Energies Engineering, Materials and Energy Research Center, Karadj, Iran.

2- Assistant Professor, Environment and Energy Group, Department of Energy, Materials and Energy Research Center, Karadj, Iran.

3- Assistant Professor, Conversion and Storage of Energy Group, Department of Energy, Materials and Energy Research Center, Karadj, Iran.

\* Corresponding Author, Email: e.abdollahzadeh@merc.ac.ir

Received: 5/6/2017

Revised: 18/10/2017

Accepted: 20/10/2017

### Abstract

The main aim of the present study was evaluating the performance of a biological hybrid system comprising anoxic bioreactor and aerobic membrane bioreactor (MBR) with immersed micro-filter membrane for the nitrate removal from drinking water during 34 days of operation. Operational conditions were constant hydraulic retention time equal to 17 h and 36 h for anoxic bioreactor and MBR, respectively, influent nitrate-N concentration of 33.9 mg NO<sub>3</sub>-N/L, and C/N ratio equal to 2. The results demonstrated that nitrate removal efficiency in anoxic bioreactor was in the range of 73-97%. The effluent nitrite-N concentration from the hybrid system was in the range of 0.01-0.02 mg NO<sub>2</sub>-N/L. Both nitrate and nitrite concentrations in the effluent of system were always below the World Health Organization (WHO) limit. The effluent chemical oxygen demand (COD) of the hybrid system was always less than 15 mg/L and COD removal efficiency of the system was 92.8±0.1%. The effluent turbidity was also less than 2 NTU that represented membrane efficacy in preventing microbial mixture washout. The results of this research show that hybrid biological system of anoxic bioreactor-MBR has a very good potential for removing nitrate from drinking water.

**Keywords:** Anoxic bioreactor, Biological denitrification, Drinking water, Nitrate, Nitrite, Membrane bioreactor.

## حذف بیولوژیکی نیترات از آب آشامیدنی در سیستم هیبریدی بیوراکتور انوکسیک-بیوراکتور غشایی

فایزه یادگاری<sup>۱</sup>، الهام عبدالله زاده شرقی<sup>۲\*</sup> و مهرداد عدل<sup>۳</sup>

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی انرژی‌های تجدیدپذیر، پژوهش‌گاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

۲- استادیار، گروه محیط زیست، پژوهشگاه انرژی، پژوهش‌گاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

۳- استادیار، گروه تبدیل و ذخیره انرژی، پژوهشگاه انرژی، پژوهش‌گاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

\* نویسنده مسئول، ایمیل: e.abdollahzadeh@merc.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۱۰

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۶/۱۰/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۹

### چکیده

هدف اصلی پژوهش حاضر بررسی عملکرد سیستم بیولوژیکی ترکیبی بیوراکتور انوکسیک-بیوراکتور غشایی (MBR) هوازی با غشای غوطه‌ور میکروفیلتر برای حذف نیترات از آب آشامیدنی در طول مدت ۳۴ روز عملیات بود. شرایط عملیاتی زمان ماند هیدرولیکی ثابت ۱۷ و ۳۶ ساعت به ترتیب، برای بیوراکتور انوکسیک و MBR و غلظت نیتروژن نیترات و نسبت کربن به نیتروژن ورودی به ترتیب ۳۳/۹ و ۲ بود. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که درصد حذف نیترات در بیوراکتور انوکسیک در محدوده ۷۳-۹۷٪ بود. غلظت نیتروژن نیتريت در خروجی سیستم ترکیبی نیز در محدوده ۰/۰۱-۰/۰۲ mg/L بود. غلظت نیترات و نیتريت در خروجی سیستم همواره کمتر از مقدار مجاز سازمان بهداشت جهانی بود. COD خروجی از سیستم ترکیبی همواره کمتر از ۱۵ mg/L و درصد حذف COD سیستم ۹۲/۸±۰/۱٪ به دست آمد. همچنین کدورت خروجی سیستم همواره کمتر از ۲ NTU بود که نشان دهنده نقش موثر غشا در جلوگیری از خروج مخلوط میکروبی از سیستم بود. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که سیستم بیولوژیکی هیبریدی بیوراکتور انوکسیک-MBR دارای پتانسیل بسیار خوبی در حذف نیترات از آب آشامیدنی است.

**کلمات کلیدی:** بیوراکتور غشایی، بیوراکتور انوکسیک، نیترات زدایی بیولوژیکی، آب آشامیدنی، نیترات، نیتريت.

نیترازدایی بیولوژیکی آب آشامیدنی در اروپا از سال ۱۸۰۴ رواج دارد و سیستم‌هایی از این دست اخیراً در مقیاس بزرگ در کشورهای همچون فرانسه، آلمان، استرالیا، لهستان، ایتالیا و بریتانیا احداث شده‌اند (Lenntech, 2009). تصفیه بیولوژیکی نیترات به دو صورت در محل و خارج از آن استفاده می‌شود. تصفیه بیولوژیکی در محل شامل تزریق سوبسترا به سفره‌های آب زیرزمینی و دنیتریفیکاسیون در آن است. یک مزیت مهم این روش دمای پایدار در عمق زمین است که در نواحی با اقلیم سرد بسیار مناسب است. سرعت پایین دنیتریفیکاسیون، احتمال گرفتگی و توزیع ناهمگون سوبسترا از جمله نقاط ضعف این روش است. در نتیجه دنیتریفیکاسیون در محل تنها در شرایط خاص زمین‌شناسی ممکن است. دنیتریفیکاسیون خارج از محل شامل استخراج آب و دنیتریفیکاسیون آن در بیوراکتورهای رشد چسبیده و یا رشد معلق است (Rezvani et al., 2017). سیستم‌های بکار رفته در تصفیه بیولوژیکی نیترات شامل راکتورهای بستر سیال، راکتورهای بستر ثابت و راکتور غشایی بیوفیلمی<sup>۶</sup> بوده است. در راکتورهای رشد چسبیده میکروارگانیسم‌ها به واسطه‌های بی‌اثر متصل می‌شوند و این واسطه‌ها به گونه‌ای طراحی می‌شوند که حداکثر سطح ممکن برای توسعه بیوفیلیم را در اختیار قرار دهند. از جمله معایب این راکتورها احتمال گرفتگی، کانال‌زنی، جدا شدن بیوفیلیم از آن در اثر شوک‌های احتمالی، و نیاز به تصفیه نهایی است. دنیتریفیکاسیون با رشد معلق شامل حذف بیولوژیکی نیترات در بیوراکتورهایی با توده میکروبی معلق است که دارای مزایایی چون سطح تماس و در نتیجه سرعت دنیتریفیکاسیون بالا و نبود مشکلات مربوط به کانال‌زنی و گرفتگی است (Rezvani et al., 2017). حذف بیولوژیکی نیترات از آب آشامیدنی توسط باکتری‌های نیترازداد با کاهش نیترات به گاز نیتروژن در غیاب اکسیژن (شرایط آنوکسیک) و در حضور سوبسترا و ماده مغذی صورت می‌گیرد. باکتری‌های اتوتروفیک از سولفور یا هیدروژن به عنوان عامل الکترون‌دهنده و از منبع کربن معدنی (معمولاً کربن‌دی‌اکسید) برای رشد بهره می‌برند، در حالی که باکتری‌های هتروتروفیک از منبع کربنی آلی نظیر الکل‌ها (مانند متانول و اتانول) و اسیدهای چرب فرار (مانند استیک اسید) به عنوان سوبسترا استفاده می‌کنند (Mohseni-Bandpi et al., 2013). Sahinkaya et al. (2015) با استفاده از یک بیوراکتور غشایی و با استفاده از میکروارگانیسم‌های اتوتروفیک و گوگرد

امروزه با رشد روز افزون جمعیت در شهرهای بزرگ آلودگی آب آشامیدنی رو به افزایش است و یکی از معضلات مهم منابع آب شرب، غلظت بیش از حد نیترات در آن‌ها است. دفع نادرست فاضلاب‌های شهری، استفاده از کودهای شیمیایی و حیوانی، استفاده از آفت‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها از جمله دلایل اصلی آلودگی آب آشامیدنی انسان‌ها هستند. نگرانی بزرگ در ارتباط با وجود نیترات در آب آشامیدنی خطر ابتلا به متهموگلوبین<sup>۱</sup> و یا سندرم کودکان آبی است (Ravnjak et al., 2013a; Nuhoglu et al., 2002). حداکثر غلظت مجاز نیتروژن نیترات در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) و اتحادیه اروپا (EU) برابر  $11/3 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$  (معادل  $44/2 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ ) و  $50 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$  (معادل  $10 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ ) به ترتیب گزارش شده است. همچنین حد مجاز نیتروژن نیتريت در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی و اتحادیه اروپا به ترتیب برابر  $1 \text{ mg NO}_2\text{-N/L}$  (معادل  $3/28 \text{ mg NO}_2\text{-N/L}$ ) و  $0/15 \text{ mg NO}_2\text{-N/L}$  (معادل  $0/5 \text{ mg NO}_2\text{-N/L}$ ) گزارش شده است (McAdam and Judd, 2006). از آنجایی که نیترات در آب به صورت محلول وجود دارد روش‌های معمول تصفیه آب قادر به حذف آن نیستند و مشکل تولید پیوسته نیترات و انتشار آن به آب‌های زیرزمینی را سبب می‌شود. بنابراین دست یافتن به روش مناسب، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای حذف نیترات از منابع آب از مهم‌ترین مسائلی است که باید به آن پرداخته شود. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۱</sup> تنها روش‌های تعویض یونی<sup>۲</sup>، اسمز معکوس<sup>۴</sup> و الکترودیالیز معکوس<sup>۵</sup> را به عنوان روش‌های پذیرفته شده برای تصفیه آب آشامیدنی از نیترات نام برده است. در این روش‌ها، نیترات به یک جریان ثانویه منتقل می‌شود و دفع این جریان ثانویه و یا مدیریت مناسب آن مشکل و هزینه‌بر است در نتیجه کاربرد پایدار این فناوری‌ها محدود است (McAdam and Judd, 2006; Jensen, 2012).

تجربیات اخیر نشان می‌دهد، نیترازدایی بیولوژیکی می‌تواند به‌طور مفید و موثری در حذف نیترات از آب شرب مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین ساختارهای متنوعی از آن برای نیترازدایی آب شرب مورد آزمایش قرار گرفته‌اند و روش‌های نوینی در این مهم به کار گرفته شده است.

عنصری به عنوان منبع انرژی، موفق به حذف تقریباً کامل  $\text{mg NO}_3\text{-N/L}$  ۲۵-۵۰ در زمان ماند هیدرولیکی<sup>۷</sup> بین ۵ تا ۲۰ ساعت شدند. با این وجود، باکتری‌های اتوتروفیک سرعت رشد پایینی دارند و در مقایسه با باکتری‌های هتروتروفیک به زمان ماند بالاتر و بیوراکتورهای بزرگتری نیاز دارند. بنابراین در عمل استفاده از میکروارگانیزم‌های هتروتروفیک برای حذف نیترات کاربرد گسترده‌تری دارد (Sharma et al., 2012). مسئله مهم در ارتباط با کاربرد حذف بیولوژیکی نیترات از آب آشامیدنی، نیاز به تصفیه نهایی برای حذف بیومس و باقیمانده کربن آلی می‌باشد و همچنین با توجه به حساسیت به شرایط محیطی ممکن است حذف نیترات به‌طور کامل صورت نگیرد (Kapoor and Viraraghavan, 1997).

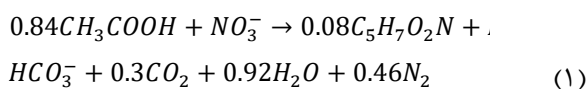
همراه شدن تکنولوژی غشایی با سیستم بیولوژیکی سنتی باعث کاهش و یا حذف تصفیه نهایی و جلوگیری از خروج میکروارگانیزم‌ها از سیستم بیولوژیکی می‌شود. بنابراین استفاده از یک سیستم بیولوژیکی دومرحله‌ای انوکسیک-هوازی همراه شده با غشاء در مرحله هوازی می‌تواند مشکلات مربوط به واحد ته‌نشینی سیستم‌های بیولوژیکی سنتی حذف نیترات را حل کند (Ravnjak et al., 2013b). Shen et al. (2009) و همکاران یک سیستم ترکیبی بیوراکتور انوکسیک-بیوراکتور غشایی<sup>۸</sup> هوازی را برای تصفیه نیترات از پساب‌هایی با غلظت بسیار بالای نیتروژن نیترات ( $\text{mg NO}_3\text{-N/L}$  ۳۶۰۰) به کار بردند. شرایط عملیاتی بهینه در بیوراکتور غشایی انوکسیک-هوازی شامل pH برابر با ۷/۵-۸/۵، نسبت کربن به نیتروژن (C/N) برابر با ۱/۵۶ برای منبع کربن سدیم‌استات و زمان ماند هیدرولیکی برابر با ۳۰ ساعت بود که با این شرایط میزان حذف نیترات بالای ۹۹/۹٪ و تجمع نیتريت هم صفر بود. Buttiglieri et al. (2005) امکان استفاده از یک بیوراکتور انوکسیک-بیوراکتور MBR هوازی با غشای غوطه‌ور اولترافیلتراسیون<sup>۹</sup> را برای تصفیه نیترات از آب‌های زیرزمینی بررسی کردند. زمان ماند هیدرولیکی در این بیوراکتور بین ۱۹-۳۷ ساعت متغیر بود. میزان غلظت اکسیژن‌خواهی شیمیایی<sup>۱۰</sup> در آب خروجی از غشا همواره کمتر از  $\text{mg/L}$  ۱۰ و در بیشتر مواقع کمتر از  $\text{mg/L}$  ۵ بود. مقدار بهینه C/N برای منبع کربن اتانول برابر با ۲/۲ و میزان نیتروژن نیترات در آب تصفیه شده خروجی کمتر از  $\text{mg NO}_3\text{-N/L}$  ۱۰ بود. Nuhoglu et al. (2002) عملکرد بیوراکتور انوکسیک با غشای خارجی الیاف توخالی را برای حذف نیترات

از آب بررسی کردند. نتایج نشان داد که میزان جامدات معلق میکروبی (MLSS) و نیتريت در جریان خروجی و تصفیه شده زیر مقادیر مجاز بود. میزان بهینه C/N برابر ۲/۲ برای منبع کربن اتانول به‌دست آمد و سیستم توانایی حذف نیترات تا ۹۸/۵٪ را داشت. (Zheng et al., 2014) با استفاده از شبیه‌سازی ناپیوسته یک بیوراکتور غشایی با دنیتريفیکاسیون اولیه به نرخ ویژه حذف نیتراتی برابر با  $\text{mg N/g VSS h}$  ۱۰/۵۲ رسیدند.

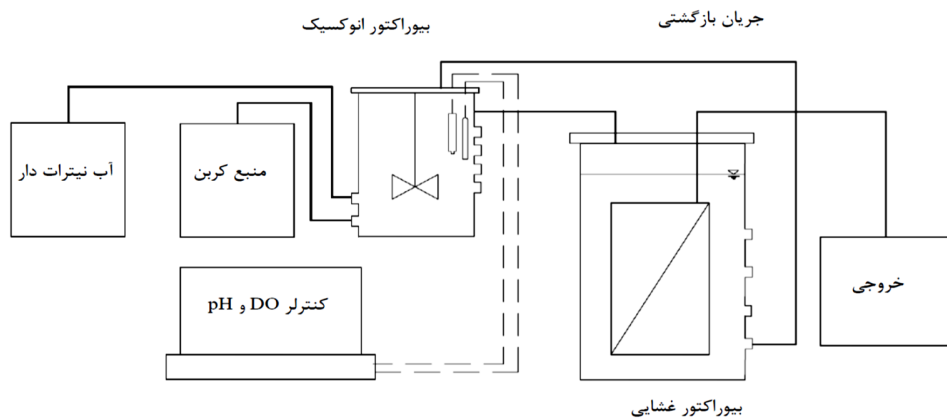
هدف از انجام این مطالعه بررسی حذف نیترات از آب چاه سنتزی نیترات‌دار با استفاده از روش بیولوژیکی به‌عنوان راه‌حلی پایدار است. در این مطالعه عملکرد بیوراکتور غشایی دومرحله‌ای با هدف حذف نیترات در مرحله انوکسیک و حذف باقی‌مانده منبع کربن و نیتريت احتمالی تشکیل شده از مرحله انوکسیک در مرحله هوازی بررسی می‌شود. همچنین حذف نیترات با استفاده از استیک اسید به‌عنوان منبع کربنی با راندمان و قدرت بافاری بالا مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در ادامه به نقش MBR در فرایند دنیتريفیکاسیون و اثر زمان ماند در بیوراکتور غشایی بر روی راندمان کل فرایند به تفصیل پرداخته خواهد شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

دی‌گرام شماتیک از سیستم آزمایشگاهی به کار برده شده در تحقیق حاضر در شکل ۱ آورده شده است. غشاء مورد استفاده محصول شرکت Kubota ژاپن و از نوع صفحه‌ای تخت، با سطح مقطع  $\text{m}^2$  ۰/۱ و اندازه حفره‌ها کمتر از  $\mu\text{m}$  ۰/۴ بود. آب سنتزی ورودی حاوی غلظت نیتروژن نیترات  $\text{mg NO}_3\text{-N/L}$  ۳۳/۹ بود. اسید استیک به‌عنوان منبع کربن با نسبت  $\text{C/N}=2$  به خوراک اضافه شد. به‌صورت تئوری و طبق رابطه (۱)  $\text{g}$  ۴/۱ گرم استیک اسید برای کاهش یک گرم  $\text{NO}_3\text{-N}$  مورد نیاز است که برابر با  $\text{C/N} = 1/5$  است (Mohseni-Bandpi et al., 2013).



برای جلوگیری از کمبود احتمالی منبع کربن و حذف ناقص نیترات و تولید و تجمع ترکیبات میانی نامطلوب مانند نیتريت، در این مطالعه C/N به کار برده شده بیشتر از مقدار استوکیومتری و برابر با ۲ در نظر گرفته شد.



شکل ۱- دیاگرام شماتیک سیستم به کار رفته در تحقیق حاضر

کدورت سنج Aqua Lytic مدل AL450T-IR ساخت آلمان استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

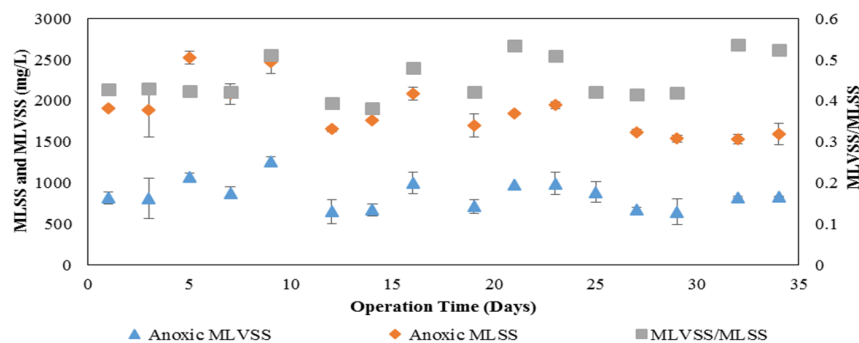
#### ۳-۱- بررسی تغییرات MLSS و MLVSS

شکل‌های ۲ و ۳ تغییرات MLSS، MLVSS و مقدار متوسط نسبت MLVSS/MLSS در طول ۳۴ روز عملیات سیستم MBR را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غلظت MLSS و MLVSS در ابتدا با گذشت زمان، کاهش یافته و سپس به حالت یکنواخت رسیده است. دلیل کاهش اولیه MLSS و MLVSS، کمتر بودن سرعت رشد میکروارگانیسم‌ها از سرعت خروج روزانه توده زیستی (برای ثابت نگه‌داشتن زمان ماند میکروبی<sup>۱۳</sup>) بوده است. نتایج این دو شکل نشان می‌دهد که برای بیوراکتور انوکسیک غلظت MLVSS بعد از ۲۵ روز پایدار شده است.

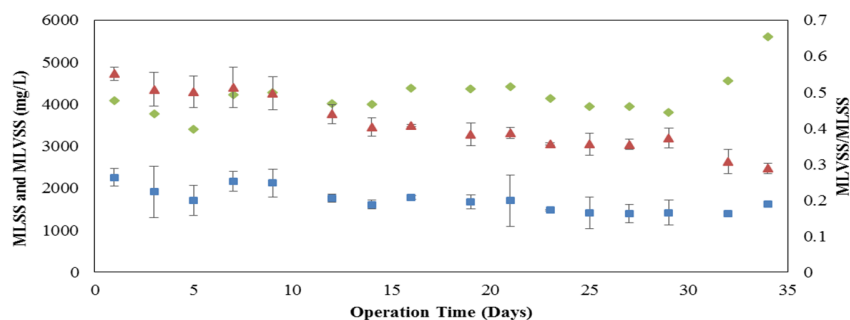
با توجه به شکل ۲ و در طول ۳۴ روز عملیات بیوراکتور انوکسیک، مقدار متوسط MLSS و MLVSS به ترتیب از  $31 \pm 600$  و  $76 \pm 818$  mg/L به  $37 \pm 1158$  و  $52 \pm 600$  mg/L رسیده است. با توجه به شکل ۳ MBR در طول عملیات بعد از ۲۳ روز، از لحاظ MLSS به شرایط پایدار رسیده است. در طول ۳۴ روز عملیات MBR مقدار متوسط MLSS و MLVSS به ترتیب از  $150 \pm 4730$  و  $206 \pm 2260$  mg/L در روز اول به  $127 \pm 2472$  و  $4 \pm 258/1481$  mg/L در روز ۳۴ رسید. مقادیر متوسط نسبت MLVSS/MLSS در طول عملیات بیوراکتور انوکسیک و MBR تقریباً ثابت بوده و مقدار متوسط آن به ترتیب  $0.06 \pm 0.045$  و  $0.05 \pm 0.048$  بوده است. با توجه

با توجه به منابع از  $KH_2PO_4$  به‌عنوان منبع فسفر و با نسبت  $P/N = 0.03$  استفاده شد (Buttiglieri et al., 2005). فسفر تنها برای تامین نیاز میکروارگانیسم‌ها افزوده شد. به‌منظور آماده کردن حجم و غلظت کافی مایه تلقیح برای آزمایشات، مخلوط میکروبی از واحد لجن فعال تصفیه‌خانه فاضلاب کارخانه روغن نباتی کوروش گرفته شد و پس از انتقال به آزمایشگاه، عملیات سازگاری به‌مدت یک ماه درون ظرف‌های پلی‌اتیلن ترفتالات ۱۰ لیتری انجام شد. از مخلوط میکروبی ته‌نشین شده در انتهای عملیات ناپیوسته به‌عنوان مایه تلقیح برای راه‌اندازی سیستم استفاده شد. pH و دمای داخل سیستم در طول زمان آزمایشات در حدود  $5/7$  و  $25$  درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شد. در زمان راه‌اندازی بیوراکتور مقدار MLSS بیوراکتور انوکسیک و غشایی به ترتیب حدود  $2000$  mg/L و  $4000$  mg/L بود. شرایط عملیاتی، زمان ماند میکروبی (SRT) ثابت ۱۱۰ روز برای بیوراکتور انوکسیک و ۲۲۰ روز برای MBR و HRT ثابت ۱۷ ساعت برای بیوراکتور انوکسیک و ۳۶ ساعت برای MBR بود.

غلظت جامدات معلق میکروبی<sup>۱۱</sup> (روش ۲۵۴۰ D)، جامدات معلق فرار<sup>۱۲</sup> (روش E 2540) و نیترات (روش 4500-NO<sub>3</sub>-B) براساس روش استاندارد APHA (2005) اندازه‌گیری شد. برای تعیین میزان نیتريت از تست کیت‌های شرکت مرک و براساس روش APHA 4500-NO<sub>2</sub>-B استفاده شد (APHA, 2005). برای سنجش COD از روش (2001) Freire et al. که روش اصلاح شده کالری‌متری رفلکس بسته براساس روش D220 استاندارد APHA است، استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها با سه‌بار تکرار انجام شد. برای سنجش کدورت از دستگاه



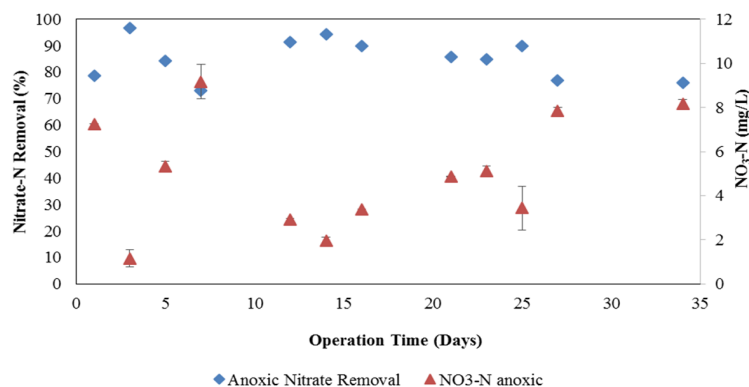
شکل ۲- تغییرات MLSS، MLVSS و نسبت آن‌ها در بیوراکتور انوکسیک طی ۳۴ روز عملیات



شکل ۳- تغییرات MLSS، MLVSS و نسبت آن‌ها در MBR طی ۳۴ روز عملیات

برمی‌گردد، در حالی که MLSS به محتوای آلی و غیرآلی مایع درون راکتور نسبت داده می‌شود (Abdollahzadeh Sharghi and Bonakdarpour, 2013). نسبت پایین MLVSS/MLSS به دلیل استفاده از مواد منعقدکننده در مرحله تصفیه مقدماتی در تصفیه خانه کارخانه روغن نباتی کوروش و در نتیجه غلظت بالای مواد معدنی در مخلوط میکروبی وارد شده به راکتور بوده است (Chipasa, 2001).

به ثابت بودن نسبت MLVSS/MLSS در طول عملیات در هر دو راکتور، هیچ‌گونه تجمع مواد غیر آلی درون راکتور انوکسیک و MBR رخ نداده است. مواد غیرآلی بخشی از فلاک‌های میکروبی هستند که تأثیری در حذف آلاینده‌های موجود در پساب ندارند و بخش فعال و موثر، بخش آلی فلاک‌های میکروبی است که با اندازه‌گیری MLVSS مشخص می‌شود. در مطالعات MBR غلظت MLVSS به ترکیبات آلی جذب شده بر روی فلوک‌های باکتریایی و همچنین غلظت توده زیستی



شکل ۴- تغییرات غلظت نیترات و درصد حذف نیترات در خروجی بیوراکتور انوکسیک با غلظت اولیه  $33/9 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$  در طول ۳۴ روز عملیات

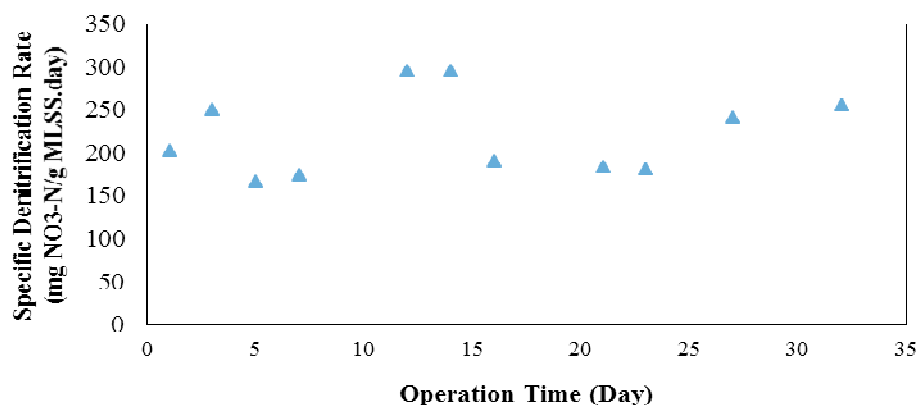
### ۲-۳- بررسی عملکرد سیستم ترکیبی انوکسیک - MBR در حذف نیترات

در شکل ۴ غلظت نیتروژن نیترات در خروجی بیوراکتور انوکسیک و درصد حذف نیتروژن نیترات در طول ۳۴ روز عملیات سیستم مشخص شده است. با توجه به نمودار درصد حذف نیتروژن نیترات در محدوده ۷۳ تا ۹۷ درصد بسته به پایدار بودن شرایط عملیاتی بیوراکتور انوکسیک متغیر بوده است. در طول ۳۴ روز عملیات سیستم، خروجی بیوراکتور انوکسیک همواره زیر حد مجاز اعلام شده توسط WHO بوده است. افت راندمان کمی که از شروع عملیات با گذر زمان مشاهده می‌شود به دلیل کاهش غلظت MLSS موجود و بروز مشکلات عملیاتی در بیوراکتور انوکسیک بود. McAdam and Judd (2006) با استفاده از یک بیوراکتور غشایی انوکسیک تک‌محفظه‌ای و استفاده از اتانول به عنوان منبع کربن غیرسمی و ارزان و HRT برابر ۵/۷۵ ساعت نشان دادند که این سیستم می‌تواند نیترات را در خروجی تا ۹۲٪ کاهش دهد. در مطالعه‌ای دیگر Nuhoglu et al. (2002) و همکاران گزارش کردند که ترکیب سیستم بیوراکتور انوکسیک و غشای خارجی قادر است نیترات موجود در آب با غلظت اولیه  $220 \text{ mg NO}_3 / \text{L}$  را در خروجی به کمتر از  $4 \text{ mg NO}_3 / \text{L}$  برساند و راندمان این سیستم تا ۹۸/۵٪ هم گزارش شده است. در مطالعه‌ای دیگر تاثیر افزایش نسبت COD/NH<sub>۳</sub> و افزایش MLSS در فرایند نیتریفیکاسیون-دینیتریفیکاسیون هم‌زمان<sup>۴</sup>، با استفاده از پساب سنتزی بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش نسبت COD/NH<sub>۳</sub> از ۲ به ۲۰ تقریباً ۹۰٪ نیتروژن ورودی حذف شد و میزان نیتروژن کل باقی‌مانده از تقریباً  $10 \text{ mg/L}$  به کمتر از  $8 \text{ mg/L}$  رسید. افزایش میزان MLSS از میزان  $1 \text{ g/L}$  به  $8 \text{ mg/L}$

۱۰، با تشکیل توده‌های درشت‌تر میکروبی، باعث افزایش میزان حذف نیتروژن کل شد و میزان نیتروژن کل باقی‌مانده از  $8 \text{ mg/L}$  به کمتر از  $8 \text{ mg/L}$  رسید (Rasoulikenari et al., 2009). شکل ۵ نرخ ویژه حذف نیترات را به ازای جمعیت میکروبی طبق فرمول برای بیوراکتور انوکسیک ارائه می‌دهد که در طول ۳۴ روز  $HRT = 0.7 \text{ day}$  میانگینی برابر با  $225 \pm 33 \text{ mg NO}_3\text{-N/g MLSS.day}$  داشته است. برای مشخص کردن میزان فعالیت میکروارگانیسم‌ها برای حذف نیترات و از بین بردن تاثیر غلظت توده میکروبی و زمان ماند و همچنین قابل مقایسه شدن نتایج با سایر مطالعات نرخ ویژه حذف نیترات به ازای جمعیت میکروبی محاسبه می‌شود. نتایج تحقیق حاضر همراستا با نتایج گزارش Nuhoglu et al. (2002) در سیستم بیوراکتور انوکسیک و غشای خارجی (نرخ ویژه حذف نیتروژن نیترات با شرایط عملیاتی ۲-۲۲/۱ day = HRT در محدوده  $239-41 \text{ mg NO}_3\text{-N/g MLSS.day}$ ) و همچنین نتایج Chang et al. (1993) در فرآیند بیولوژیکی غشایی (نرخ ویژه حذف نیتروژن نیترات با شرایط عملیاتی ۱ h = HRT در حدود  $268 \text{ mg NO}_3\text{-N/g MLSS.day}$ ) بوده است.

### ۳-۳- بررسی عملکرد سیستم ترکیبی انوکسیک - MBR در حذف نیتريت

نیتريت محصول جانبی، نامطلوب و سمی کاهش نیتريت است. تشکیل نیتريت نتیجه کمبود سوبسترا و کاهش ناقص نیتريت در مرحله انوکسیک است. این نیتريت اضافی با هوادهی و کلرزی مجدداً به نیتريت تبدیل

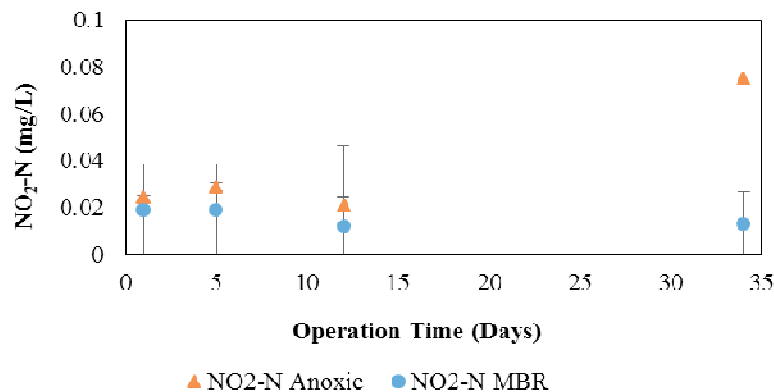


شکل ۵- تغییرات نرخ ویژه حذف نیتروژن نیترات در بیوراکتور انوکسیک به ازای جمعیت میکروبی در طول ۳۴ روز عملیات

تبدیل می‌شود. (Buttiglieri et al., 2005) مشاهده کردند که در یک سیستم ترکیبی انوکسیک و MBR هوازی با HRT بین ۱۹ تا ۳۷ ساعت و غلظت نیتروژن نیترات ورودی برابر با  $NO_3-N$  mg/L  $31/6$ ، نیترات و نیتريت خروجی همواره کمتر از مقدار استاندارد بوده است.

### ۳-۴- بررسی عملکرد سیستم ترکیبی انوکسیک - MBR در حذف COD

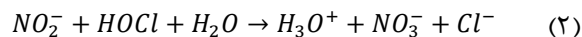
تغییرات غلظت COD و درصد حذف آن در خروجی بیوراکتور انوکسیک و MBR در طول عملیات سیستم در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود COD باقی‌مانده در خروجی بیوراکتور انوکسیک، در MBR حذف شده است. با توجه به شکل، COD خروجی از سیستم ترکیبی بیوراکتور انوکسیک-MBR همواره کمتر از  $15$  mg/L و درصد حذف COD سیستم  $92/8 \pm 0/1$  بود. در شرایط عملیاتی C/N کمتر به احتمال زیاد غلظت COD در خروجی زیر  $10$  mg/L خواهد بود. نکته قابل توجه این است که میزان COD پایین و SRT طولانی در MBR از دلایل افزایش نیترات در این بیوراکتور و متعاقباً در بیوراکتور انوکسیک است (Ma et al., 2015).



شکل ۶- تغییرات غلظت نیتريت در خروجی بیوراکتور انوکسیک - MBR در طول ۲۴ روز عملیات

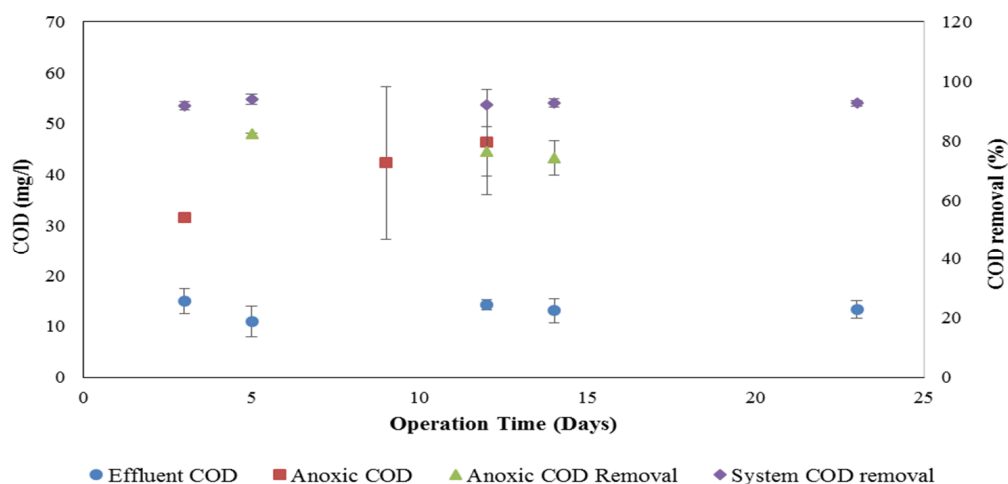
Ravnjak et al. (2013a) توسط سیستم ترکیبی انوکسیک و MBR بیوفیلمی و غلظت اولیه نیترات در محدوده  $NO_3-N$   $15/8-33/9$  mg/L و اتانول با نسبت  $C/N = 7/5-2/5$ ، توانستند COD باقی‌مانده در جریان خروجی از سیستم را تا سطح COD موجود در آب آشامیدنی کاهش دهند. Ergas and Rheinheimer (2004) با استفاده از سیستم MBR و غلظت

می‌شود (McAdam and Judd, 2006). در مرحله کلرزی، هیپوکلریت با نیتريت واکنش داده و طبق رابطه (۲) نیتريت تبدیل به نیترات می‌شود (Diyamandoglu et al., 1990):



در شکل ۶ اثر MBR بر کاهش نیتروژن نیتريت تولیدی در بیوراکتور انوکسیک نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار دیده می‌شود نیتروژن نیتريت خروجی از بیوراکتور انوکسیک همواره کمتر از حد استاندارد اعلام شده توسط WHO و EU است. اعداد نشان داده شده برای نیتريت در خروجی MBR در بیشتر روزها پایین‌تر از بیوراکتور انوکسیک بوده و یا اختلاف بسیار کمی با آن داشته است که این موضوع نقش MBR هوازی را در کاهش نیتريت نشان می‌دهد (Buttiglieri et al., 2005). کمبود منبع کربن آلی و وجود اکسیژن بالا در MBR، شرایط مساعد برای فعالیت میکروارگانیسم‌های اتوتروف است. در صورت وجود منبع کربن آلی، به دلیل بالاتر بودن سرعت رشد میکروارگانیسم‌های هتروتروف، اکسیژن موجود در محیط برای حذف منبع کربن توسط آن‌ها مصرف شده و جمعیت غالب شامل میکروارگانیسم‌های هتروتروف می‌شوند.

در صورت کمبود منبع کربن آلی، اکسیژن موجود توسط باکتری‌های اتوتروف مصرف شده و جمعیت غالب شامل میکروارگانیسم‌های اتوتروف می‌شوند. این میکروارگانیسم‌ها نیتريت تشکیل شده در مرحله انوکسیک را مجدداً به نیترات تبدیل می‌کنند و نیترات تولید شده توسط جریان بازگشتی به بیوراکتور انوکسیک منتقل شده و در آنجا به گاز نیتروژن



شکل ۷- تغییرات COD و درصد حذف COD در خروجی بیوراکتور انوکسیک و خروجی سیستم MBR در طول ۲۳ روز عملیات

استفاده از غشا صفحه تخت از جنس اتیلن کلرینه شده و سائز منافذ  $0.4 \mu\text{m}$  توانستند میزان میکروب خروجی از سیستم را به  $5500 \text{ CFU/mL}$  کاهش دهند. (Shen et al. (2009) در تصفیه پساب با استفاده از بیوراکتور غشایی و استفاده از غشای الیاف توخالی با اندازه منافذ  $0.2 \mu\text{m}$  میزان باکتری در جریان خروجی از سیستم را به  $19/5 \text{ CFU/mL}$  و کدورت خروجی از سیستم را به کمتر از  $1 \text{ NTU}$  رساندند. Buttiglieri et al. (2005) مشاهده کردند که در یک سیستم ترکیبی انوکسیک و MBR هوازی و غشا با اندازه منافذ  $0.2 \mu\text{m}$ ، درصد حذف E.Coli و کلیفرم کل،  $100\%$  درصد بوده است.

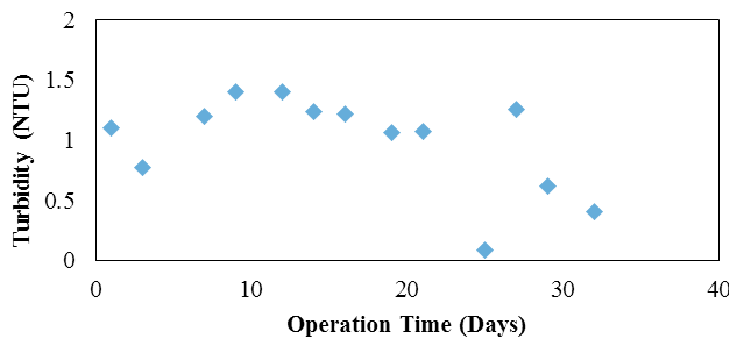
#### ۴- نتیجه گیری

نتایج آزمایش‌ها نشان داد که درصد حذف نیتروژن نیترات در

نیتروژن نیترات  $200 \text{ mg/L NO}_3\text{-N}$  و منبع کربن متانول با بارگذاری برابر با  $1/7 \text{ g.d}^{-1}$  حذف نیترات را بررسی کردند. با کاهش گام به گام متانول ورودی تا رسیدن به  $0.8\%$  میزان استوکیومتری ( $2 \text{ CH}_3\text{OH/NO}_3\text{-N}$ ) میزان نیترات خروجی به  $2/5 \text{ mg/L}$  رسید.

#### ۳-۵- بررسی عملکرد سیستم ترکیبی انوکسیک - MBR در حذف کدورت

در شکل ۸ عملکرد MBR در حذف کدورت خروجی و تغییرات آن قابل مشاهده است. کدورت خروجی همواره کمتر از  $2 \text{ NTU}$  بوده است. با توجه به غلظت متوسط  $3500 \text{ mg/L}$  توده میکروبی در مرحله هوازی و کدورت خروجی سیستم می‌توان به نقش موثر غشا در جلوگیری از خروج مخلوط میکروبی از سیستم پی برد. (Ravnjak et al., (2013b)



شکل ۸- تغییرات کدورت در جریان خروجی سیستم MBR در طول ۳۴ روز عملیات



halophilic bacterial mixed liquor characteristics in a membrane bioreactor treating hypersaline produced water at varying organic loading rates”, *Bioresource Technology*, 149, 486-495.

Buttiglieri, G., Malpei, F., Daverio, E., Melchiori, M., Nieman, H., and Lighthart, J., (2005), “Denitrification of drinking water sources by advanced biological treatment using a membrane bioreactor”, *Desalination*, 178(1), 211-218

Chang, J., Manem, J., and Beaubien, A., (1993), “Membrane bioprocesses for the denitrification of drinking water supplies”, *Journal of Membrane Science*, 80(1), 233-239.

Chipasa, K.B., (2001), “Limits of physicochemical treatment of wastewater in the vegetable oil refining industry”, *Polish Journal of Environmental Studies*, 10(3), 141-148.

Diyamandoglu, V., Marinas, B.J., and Selleck, R.E., (1990), “Stoichiometry and kinetics of the reaction of nitrite with free chlorine in aqueous solutions”, *Environmental Science & Technology*, 24(11), 1711-1716.

Ergas, S.J., and Rheinheimer, D.E., (2005), “Drinking water denitrification using a membrane bioreactor”, *Water Research*, 38, 3225-3232,

Freire, D.D.C., Commarota, M.C.C., and Santanna, G.L. Jr., (2001), “Biological treatment of oilfield produced water in a sequencing batch reactor”, *Environmental Technology*, 22, 1125-1135.

Jensen, V.B., Darby, J.L., Seidel, C., and Gorman, C., (2012), *Technical Report 6: Drinking water treatment for nitrate with a focus on Tulare Lake basin and Salinas Valley groundwater*, California Nitrate Project, Prepared for the California State Water Resources Control Board.

Kapoor, A., and Viraraghavan, T., (1997), “Nitrate removal from drinking water, Review”, *Journal of Environmental Engineering*, 123(4), 371-380.

Lenntech Water Treatment and Purification Holding B.V., (2009), “History of water treatment”, <http://www.lenntech.com/history-water-treatment.htm>.

Ma, Z., Lei, T., Ji, X.S., Gao, X.L., and Gao, C.J., (2015), “Submerged membrane bioreactor for vegetable oil wastewater treatment”, *Chemical Engineering Technology*, 38(1), 101-109.

McAdam, E.J., and Judd, S.J., (2006), “A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water”, *Desalination*, 196(1), 135-148.

Mohseni-Bandpi, A., Elliott, D.J., and Zazouli, M.A., (2013), Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review”, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11(1), 35.

محدوده ۹۷-۷۳٪ بسته به پایدار بودن شرایط عملیاتی بیوراکتور انوکسیک متغیر بود و غلظت آن در خروجی بیوراکتور انوکسیک همواره زیر حد مجاز اعلام شده توسط سازمان بهداشت جهانی بوده است. خروجی نیتروژن نیتريت سیستم نیز تقریباً ثابت و در محدوده ۰/۰۲ - ۰/۰۱ mg NO<sub>3</sub>-N/L و کمتر از حد مجاز اعلام شده توسط سازمان بهداشت جهانی بود. COD خروجی از سیستم ترکیبی بیوراکتور انوکسیک- MBR همواره کمتر از ۱۵ mg/L و درصد حذف COD سیستم ۹۲/۸±۰/۱ بود. در شرایط عملیاتی C/N کمتر به احتمال زیاد غلظت COD در خروجی زیر ۱۰ mg/L خواهد بود. همچنین کدورت خروجی سیستم همواره کمتر از ۲ NTU بود که نشان دهنده نقش موثر غشا در جلوگیری از خروج مخلوط میکروبی از سیستم بود.

## ۵- پی‌نوشت‌ها

- 1- Methemoglobinemia
- 2- United States Environmental Protection Agency (USEPA)
- 3- Ion-exchange (IX)
- 4- Reverse Osmosis (RO)
- 5- Electrodialysis Reversal (EDR)
- 6- Membrane Biofilm Reactor (MBfR)
- 7- Hydraulic Retention Time (HRT)
- 8- Membrane Bioreactor (MBR)
- 9- Ultrafiltration (UF)
- 10- Chemical Oxygen Demand (COD)
- 11- Mixed Liquor Suspended Solids (MLSS)
- 12- Mixed Liquor Volatile Suspended Solids (MLVSS)
- 13- Sludge Retention Time (SRT)
- 14- Simultaneous Nitrification-denitrification (SND)

## ۶- مراجع

رسولی‌کناری، ح.، صراف‌زاده، م.ح.، و مهرنیا، م.، (۱۳۸۸). «بهبودسازی فرایند نیتراژن‌زدایی و نیتريت‌زدایی هم‌زمان با بررسی برخی فاکتورهای مهم بر آن»، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۲۸ (۲)، ۹۷-۱۰۱.

APHA, A.W., (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, In: American Public Health Association, 18<sup>th</sup> Edition, Washington D.C.

Abdollahzadeh Sharghi, E., and Bonakdarpour, B., (2013), “The study of organic removal efficiency and

- Nuhoglu, A., Pekdemir, T., Yildiz, E., Keskinler, B., and Akay, G., (2002), "Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor", *Water Research*, 36 (5), 1155-1166.
- Ravnjak, M., Vrtovsek, J., and Pintar, A., (2013a), "Denitrification of drinking water in a two-stage biofilm membrane bioreactor", *Desalination and Water Treatment*, 51, 5402-5408.
- Ravnjak, M., Vrtovsek, J., and Pintar, A., (2013b), "Denitrification of drinking water in a two-stage membrane bioreactor by using immobilized biomass", *Bioresource Technology*, 128, 804-808.
- Rezvani, F., Sarrafzadeh, M.H., Ebrahimi, S., and Oh, H.M., (2017), "Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: A review", *Environmental Science and Pollution Research*, (in press).
- Sahinkaya, E., Yurtsever, A., Aktaş, Ö., Ucar, D., and Wang, Z., (2015), "Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor", *Chemical Engineering Journal*, 268, 180-186.
- Shen, J., He, R., Han, W., Sun, X., Li, J., and Wang, L., (2009), "Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic membrane bioreactor (A/O-MBR)", *Journal of Hazardous Materials*, 172, 595-600.
- Zheng, M., Liu, Y.C., and Wang, C.W., (2014), "Modeling of enhanced denitrification capacity with microbial storage product in MBR systems", *Separation and Purification Technology*, 126, 1-6.