

وزارت صنایع و معادن

سازمان صنایع کوچک و شهرکهای صنعتی ایران

## آشنایی با روشهای

# حذف نیتروژن و فسفر از فاضلاب

تهیه و تنظیم :

دفتر محیط زیست معاونت عمران و محیط زیست

تابستان ۱۳۸۶

## ۱- اهمیت نیتروژن در محیط زیست

وجود ترکیبات نیتروژن دار یا مواد زائد حاوی نیتروژن در پساب خروجی از تصفیه خانه های فاضلاب می تواند اثر نامطلوبی بر کیفیت آبهای پذیرنده داشته باشد. مهمترین ترکیبات نیتروژن دار که سبب آلودگی آبهای پذیرنده می شوند، ترکیباتی با بارهای مثبت و منفی شامل یونهای آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ )، نیتريت ( $\text{NO}_2^-$ ) و نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) می باشد. از مهمترین اثرات نامطلوب گزارش شده از حضور مواد زائد نیتروژن دار میتوان به کاهش اکسیژن محلول در آبهای پذیرنده، ایجاد خاصیت سمی برای زندگی آبزیان، وقوع پدیده یوتروفیکاسیون (رشد بیش از حد جلبک ها و گیاهان آبی) و بیماری متهموگلوبینی (سندرم کودکان آبی) اشاره نمود.

برای کاهش اثرات زیان آور مواد زائد نیتروژن دار بر آبهای پذیرنده، استفاده از فرآیندهای نیترات سازی (نیتروفیکاسیون) و نیترات زدایی (دی نیتروفیکاسیون) ضرورت دارد. لازمه انجام نیتروفیکاسیون، محدود نمودن تخلیه آمونیوم و لازمه انجام دی نیتروفیکاسیون، محدود کردن تخلیه کل نیتروژن یا کل نیتروژن کجدا (TKN) می باشد.

## ۲- میکروبیولوژی چرخه نیتروژن

میکروارگانیسمها نقش عمده ای را در چرخه نیتروژن در محیط زیست بازی می کنند. در چرخه نیتروژن ۵ مرحله وجود دارد که شامل مراحل ذیل می باشد:

۱- مرحله تثبیت نیتروژن یا تبدیل نیتروژن از شکل معدنی به شکل آلی

۲- مرحله جذب یا گرفتن ترکیبات نیتروژنه و تبدیل آن به نیتروژن آلی

۳- مرحله معدنی سازی (آمونیفیکاسیون) یا تبدیل نیتروژن آلی به وسیله بعضی از باکتری ها به آمونیاک و یون آمونیوم

۴- مرحله نیترات سازی (نیتروفیکاسیون) یا تبدیل یون آمونیوم به نیتريت و در نهایت نیترات

۵- مرحله نیترات زدایی (دی نیتروفیکاسیون) یا تبدیل نیترات به نیتريت و در نهایت گاز ازت

با توجه به اهمیت بیشتر مراحل معدنی سازی نیتروژن و نیترات سازی و نیترات زدایی در تصفیه فاضلاب، توضیح این مراحل در بخش های بعدی ارائه شده است.

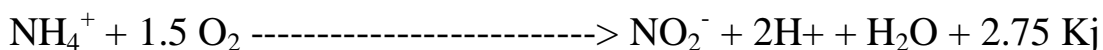
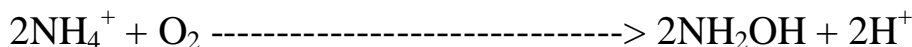
### ۳- معدنی سازی نیتروژن (آمونیفیکاسیون)

در این فرآیند نیتروژن آلی به وسیله بعضی از باکتری ها (که عمل تجزیه مواد آلی را انجام می دهند)، به آمونیاک یا آمونیوم تبدیل می شود. در این فرآیند بعد از تبدیل پروتئین به اسیدهای آمینه، فرآیند آمین زدایی انجام می شود و آمونیوم از ترکیب جدا می گردد. این فرآیند تابع pH می باشد و اگر pH پایین باشد، واکنش به سمت تشکیل آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ) حرکت می کند و اگر pH افزایش یابد، واکنش به سمت تشکیل آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ) پیش می رود. نکته قابل توجه آن است که نیتروژن موجود در آب یا فاضلاب به سرعت به اشکال دیگر نیتروژن تبدیل می گردد، بنابراین در استانداردهای زیست محیطی دفع پساب، نیتروژن آلی ذکر نمی شود.

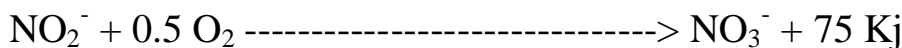
### ۴- نترات سازی (نیتریفیکاسیون)

تبدیل یون آمونیوم یا آمونیاک به نترات و در نهایت نترات، نترات سازی یا نیتریفیکاسیون گفته می شود. این فرآیند به وسیله دو دسته از میکروارگانیسمها بنام های نیتروزوموناس و نیتروباکترها انجام می گیرد.

نیتروزوموناس ها باکتری های اتوتروفیکی هستند که جزء باکتری های مطلقا هوازی بوده و آمونیوم را از طریق هیدروکسیل آمین ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) به نیتريت تبدیل می کنند. لازم به ذکر است باکتری های اتوتروف آندسته از باکتری ها هستند که منبع کربن آنها دی اکسیدکربن است.



نیتروباکترها باکترهای شیمیو اتوتروفیک هوازی هستند که نیتريت را به نترات تبدیل می کنند. این میکروارگانیسمها از نیتريت بعنوان منبع انرژی استفاده می نمایند. لازم به ذکر است باکترهای شیمیواتوتروفیک آندسته از باکتری ها هستند که منبع کربن آنها دی اکسید کربن بوده و منبع انرژی آنها از اکسیداسیون ترکیبات غیرآلی (مانند نیتريت) بدست می آید.



اکسیداسیون یون آمونیوم به نیتريت و سپس نترات، یک فرآیند مولد انرژی است. میکروارگانیسمها از این انرژی برای جذب دی اکسید کربن استفاده می کنند. کربن مورد نیاز برای نترات سازها بصورت دی اکسید کربن، بی کربنات یا کربنات می باشد.

نترات سازی با حضور اکسیژن و شرایط قلیایی بصورت مطلوبی انجام می گیرد. در شرایط قلیایی،

هیدروژن تولید شده در طی فرآیند خنثی می شود. اکسیژن مورد نیاز از نظر تئوری  $4/6$  میلی گرم به ازای هر میلی گرم آمونیوم اکسید شده بوده و مقدار واقعی اکسیژن مصرف شده  $4/2$  میلی گرم به ازای هر میلی گرم آمونیوم اکسید شده می باشد که بیانگر این حقیقت است که مقداری از یون آمونیوم اکسید شده و جذب مواد سلولی می گردد. pH بهینه برای رشد ثابت نیتروباکترها  $7/8-7/2$  می باشد. تولید اسید در طی نیترات سازی، ممکن است در فاضلابهای با قلیائیت کم مشکلاتی را ایجاد نماید.

فاکتورهای مهم در نیترات سازی شامل غلظت آمونیاک/نیتريت، غلظت اکسیژن، pH، دما، نسبت BOD5/TKN و حضور مواد شیمیایی سمی می باشد. نسبت BOD5/TKN در فرآیندهایی که حذف کربن و ازت در یک راکتور انجام می گیرد، میبایستی بیشتر از ۵ باشد. در صورتیکه حذف کربن و ازت هر یک در یک راکتور انجام شود، این نسبت میبایستی کمتر از ۳ باشد. دمای بهینه برای رشد باکتری های نیترات ساز بین ۱۵ تا ۳۵ درجه سانتیگراد می باشد. رشد باکتری های نیتروزوموناس با افزایش یک درجه سانتیگراد دما، ۱۰ درصد افزایش می یابد.

برای انجام نیتریفیکاسیون کامل و قابل توجه، غلظت اکسیژن محلول در مخازن هوادهی میبایستی همواره بیش از ۲ میلی گرم در لیتر نگه داشته شود. باکتری های ازته مسبب نیترات سازی در غیاب اکسیژن محلول (DO) به مدت کوتاهی زنده می مانند. در صورتی که عدم وجود اکسیژن محلول به مدت ۴ ساعت طول بکشد و مجدداً اکسیژن گیری انجام شود، اثرات نامطلوبی بر فعالیت باکتری های ازته به وجود نمی آید، ولی عدم وجود اکسیژن محلول به مدت ۲۴ ساعت باعث نابودی کامل این گروه از باکتری ها می شود.

رخداد نیتریفیکاسیون در فرآیند لجن فعال مطابق با تفکیک اکسیداسیون یا حذف cBOD (BOD کربنی) و nBOD (BOD ازته) طبقه بندی می شود. حذف cBOD و nBOD ممکن است در یک مخزن هوادهی یا در مخازن هوادهی مجزا انجام شود. اگر cBOD و nBOD در یک مخزن هوادهی حذف شوند، به این روش سیستم تصفیه تک مرحله ای گفته می شود. اگر cBOD و nBOD در مخازن هوادهی جداگانه انجام شود، روش تصفیه را سیستم دو مرحله ای یا سیستم با مراحل مجزا گویند. معمولترین فرآیندهای لجن فعال استفاده شده برای نیتریفیکاسیون شامل فرآیندهای ذیل بوده است:

لجن فعال هوادهی گسترده، نهر اکسیداسیون، SBR، MLE، ICEAS و لجن فعال با رشد چسبیده ثابت و معلق (IFAS، MBBR و AGAR)

## ۶- نیترات زدایی (دی نیتریفیکاسیون)

تبدیل نیترات به نیتريت و در نهایت گاز ازت، نیترات زدایی نامیده می شود. دو مکانیسم مهم در احیای بیولوژیکی نیترات به شرح ذیل است:

الف- کاهش نیترات از طریق جذب

با این مکانیسم، نیترات به نیتريت تبدیل می شود و در نهایت به یون آمونیوم تبدیل می گردد. این مکانیسم شامل آنزیم هایی است که نیترات را به آمونیاک تبدیل می کند.

ب- کاهش نیترات از طریق غیرجذب

در این مکانیسم، در تنفس غیرهوازی (یا آنوکسیک)، نیترات بعنوان گیرنده نهایی الکترون عمل می نماید و نیترات به نیتريت و در نهایت به گاز ازت احیاء می گردد. میکروارگانیسم های مسبب این عمل، هتروتروف بوده و به اکسیژن نیاز ندارند (آنوکسیک)، ولی بی هوازی مطلق نمی باشند، یعنی در حضور اکسیژن از بین نمی روند.



بیشتر باکتری هایی که در ارتباط با احیای نیترات شناخته شده اند، بی هوازی هستند و مقدار کمی از آنها اختیاری می باشند. این باکتری ها تحت شرایط آنوکسیک، نیترات را بعنوان گیرنده نهایی الکترون برای تنفس بی هوازی مصرف می نمایند. pH مناسب برای احیای نیترات، بین ۷ تا ۸/۵ می باشد. از نظر تئوری به ازای هر میلی گرم نیترات که احیاء می شود، ۳/۶ میلی گرم قلیائیت بر حسب  $\text{CaCO}_3$  تولید می گردد.

نیترات زدایی اتفاقی یک رخداد نامطلوب از دوره آنوکسیک می باشد که منجر به افزایش هزینه های بهره برداری، مشکلات بهره برداری و نقض حد مجاز تخلیه می گردد. نیترات زدایی اتفاقی بیشتر در زلال ساز ثانویه مشاهده و گزارش شده است.

نیترات زدایی ارادی معمولاً به وسیله ایجاد یک یا چند ناحیه آنوکسیک انجام می شود. ناحیه آنوکسیک اولین قسمت از فرآیند تصفیه دی نیتریفیکاسیون می باشد.

در یک فرآیند لجن فعال که دارای توانایی بهره برداری از جریان نهرگونه می باشد، معمولترین راه کنترل دی نیتریفیکاسیون در زلال ساز ثانویه، کاربرد اولین مخزن هوادهی بعنوان یک ناحیه آنوکسیک می باشد. در این روش، لجن برگشت داده شده و یونهای نیترات داخل زلال ساز ثانویه به سرعت از زلال

ساز حذف شده و به جریان ورودی اولین مخزن هوادهی تخلیه می گردد. محتویات این مخزن توسط یک میکسر مخلوط شده ولی هوادهی نمی شود. به اولین مخزن هوادهی، باکتری ها و همچنین یونهای نیترات برگشت داده می شود و cBOD محلول جریان ورودی، ایجاد یک شرایط آنوکسیک می کند. بسته به دبی عبوری از میان اولین مخزن هوادهی، زمان ماند ناحیه آنوکسیک ممکن است از ۱/۵ ساعت تا چندین ساعت متغیر باشد. این زمان ماند برای کنترل رشد نامطلوب میکروارگانیسمهای رشته ای (که مسبب بالکینگ می باشند)، هم مفید است.

برای احیای نیترات در فاضلاب گزینه های مختلفی وجود دارد که شامل موارد ذیل می باشد:

- احیای مقدماتی نیترات (Predenitrification)

- احیای نهایی نیترات (Post Denitrification)

- سیستم های مرکب (شامل هر دو روش فوق)

در احیای مقدماتی نیترات، فرآیند احیای نیترات بدون منبع خارجی کربن انجام می گیرد، بنابراین از نظر هزینه بسیار مناسب است. این فرآیند نیازمند برگشت مقداری از جریان تصفیه شده به راکتور آنوکسیک است تا با جریان ورودی ترکیب شود. بر خلاف این روش، در احیای نهایی نیترات، اضافه نمودن منبع خارجی کربن به فاضلاب مورد نیاز می باشد. لازم به ذکر است در این فرآیند برگشت جریان مورد نیاز نمی باشد. همچنین فرآیند احیای نیترات می تواند هم بصورت رشد پراکنده و هم بصورت رشد متصل انجام شود.

## ۷- چرخه فسفر در محیط زیست

فسفر به عنوان یک ماده غذایی برای همه سلولهای زنده لازم است. فسفر یک جزء مهم در آدنوزین تری فسفات (ATP)، اسیدهای نوکلئیک (DNA و RNA) و فسفولیپیدهای موجود در غشاء سلولی می باشد. در پروکاریوتها و یوکاریوتها، فسفر ممکن است بصورت پلی فسفات در گرانول های داخل سلولی ذخیره گردند. تبدیل و تغییر فسفر در محیط های آبی به شکل زیر است:

ترکیبات آلی فسفر آبی بصورت میکروارگانیسمهای مختلفی به ارتوفسفات تبدیل می شود. اغلب میکروارگانیسمها، توانایی جذب فسفر را داشته و وارد سلول خود می نمایند. بعضی از میکروارگانیسمها توانایی ذخیره سازی را بصورت پلی فسفات در گرانول های ویژه ای را دارند. لازم به ذکر است حلالیت

ارتوفسفاتها در محیط های آبی به وسیله pH و حضور کلسیم، منیزیم، آهن و آلومینیوم تحت تاثیر قرار گرفته و ترسیب می تواند اتفاق افتد.

#### ۸- حذف فسفر در واحدهای تصفیه فاضلاب

معمولترین اشکال فسفر در فاضلاب، ارتوفسفاتها ( $PO_4^{-3}$ )، پلی فسفاتها و فسفر موجود در ترکیبات آلی می باشد. تقریباً ۹۰ درصد از فسفر موجود در پساب تصفیه بیولوژیکی را ارتوفسفات تشکیل می دهد. فسفر موجود در فاضلاب باعث رشد بیش از حد جلبک ها و پدیده اوتریفیکاسیون می گردد. روشهای مختلف برای حذف فسفر در فاضلاب وجود دارد که عبارتند از:

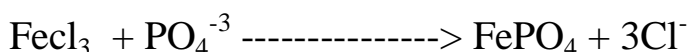
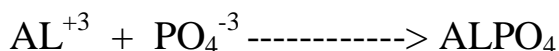
۱) ترسیب شیمیایی که به وسیله pH و کاتیون های مانند کلسیم، آهن و آمونیوم کنترل می شوند

۲) جذب فسفر به وسیله میکروارگانیسمهای فاضلاب

۳) تجمع پلی فسفات به وسیله میکروارگانیسمها

۴) ترسیب شیمیایی پیشرفته با کمک میکروارگانیسمها

تصفیه اولیه فاضلاب ۵ تا ۱۵ درصد از فسفر را بصورت جامدات آلی حذف می کند. تصفیه بیولوژیکی معمولی مانند لجن فعال تنها قادر به حذف ۵ تا ۱۰ درصد فسفر می باشد. حذف فسفر بیشتر با استفاده از نمک های آهن و آلومینیوم یا آهک متداول تر بوده است.



میکروارگانیسمهای مختلفی (برای نمونه سیانوباکترها، پسودوموناس و ...) که به باکتری های پلی P معروف هستند، قادر به تجمع فسفر بیش از نیاز سلولی خود هستند. مدل های بیوشیمیایی مختلفی برای تشریح حذف پیشرفته فسفر در لجن فعال پیشنهاد شده است. دو مورد از این مدل ها ذیلا ارائه می گردد.

#### - آزاد سازی فسفر تحت شرایط بی هوازی

تحت شرایط بی هوازی، باکتری ها از انرژی بدست آمده از هیدولیز پلی فسفاتها برای جذب سوبسترای کربنی استفاده می کنند که بصورت ذخیره کننده های پلی-بتا و هیدروکسی بوتیرات نگهداری می شوند

و گرادیان pH را در سراسر غشاء سیتوپلاسمی تنظیم می نمایند. این پدیده باعث آزاد سازی فسفر معدنی می شود.

#### - جذب پیشرفته فسفر تحت شرایط هوازی

تحت شرایط هوازی، انرژی بدست آمده از متابولیسم منبع کربن ذخیره شده یا منبع کربن خارجی در حضور اکسیژن یا نیترات، برای تجمع پلی فسفاتها در داخل سلول مورد استفاده قرار می گیرند. تحت این شرایط، فسفر معدنی توسط سلول ها جذب شده و بصورت پلی فسفات ذخیره می گردد.