Limestone and operational conditions for pH control and improved Denitrification in the limestone-sulfur reactor

Nebras Hamdan
Homs University
Nebrashamdan78@gmail.com

Abstract:

This study aims to evaluate the role of limestone in pH regulation and enhancement of nitrate removal performance in a sulfur-limestone autotrophic denitrication reactor. The effects of limestone type, particle size, dosage, hydraulic retention time(HRT), and influent nitrate concentration were investigated. Results showed that CaCO3 outperformed other limestone types, with an optimal particle size of 0.6mm, providing abalance between efficiency and operational stability. The optimum dosage was determind to be 10g/l, ensuring stable pH within the favorable range for denitrification. When examining HRT at an influent nitrate concentration of 50mg/l, the time 8hr was found to be the most suitable, achieving high removal efficiency while reducing operation time.

Regarding influent nitrate concentration, the reactor maintained good performance up to 75mg/l, with agradual decline observed at higher loads. Overall, the findings highlight the importance of integrating CaCO3 properties with operational conditions to ensure stable pH and high nitrate removal efficiency, making the reactor a promising option for treating nitrate–rich wastewater.

Keywords: nitrates, Sulfur: limestone ,wastewater, Autotrophic Bacteria.

دور الكلس وظروف التشغيل في ضبط pH وتحسين أداء نزع النترجة في المفاعل الكلسي–الكبريتي ذاتي التغذية

م .نبراس احمد حمدان

جامعة حمص

nebrashamdan78@gmail.com

الملخص :

يهدف هذا البحث إلى تقييم دور الكلس في ضبط pH وتحسين أداء إزالة النترات في المفاعل الكلسي–الكبريتي ذاتي التغذية، وذلك من خلال دراسة تأثير كل من : نوع الكلس، حجم الحبيبات، جرعة الإضافة، زمن المكث الهيدروليكي(HRT)، وتركيز النترات الداخل. أظهرت النتائج أن $Caco_3$ كان الأكثر كفاءة مقارنة بالأنواع الأخرى من الكلس، وأن الحجم الأمثل لحبيبات $Caco_3$ هو 0.6 mm، حيث حقق توازناً بين الكفاءة وثبات التشغيل. كما تبين أن جرعة الإضافة المثلى بلغت 10 g/l، والتي ضمنت استقرار pH ضمن المجال المناسب للتفاعل. عند دراسة زمن المكث الهيدروليكي لعينات بتركيز نترات 50mg/l، وجد أن 8hr هو الأنسب لتحقيق كفاءة إزالة مرتفعة مع تقليل زمن التشغيل، أما بالنسبة لتأثير تركيز النترات الداخل، فقد حافظ المفاعل على أداء جيد حتى تركيز 75mg/l، بينما لوحظ انخفاض تدريجي في كفاءة الإزالة عند الأحمال الأعلى. بشكل عام، تبرز هذه النتائج أهمية الدمج بين اختيار نوع وخصائص الكلس وظروف التشغيل لتحقيق استقرار pH وكفاءة إزالة عالية للنترات، مما يجعل المفاعل الكلسي–الكبريتي خياراً واعداً لمعالجة المياه الغنية بالنترات.

كلمات مفتاحية: النترات، الحجر الكلسي الكبريتي، مياه صرف، بكتريا ذاتية التغذية

دور الكلس وظروف التشغيل في ضبط pH وتحسين أداء نزع النترجة في المفاعل الكلسي–الكبريتي ذاتي التغذية

1. المقدمة :

إن تلوث المياه بالنترات في الأوساط السورية هو مشكلة هامة ومن الضروري معالجتها، ومن أحد أسباب التلوث هو التزايد الطارئ في التصريف على أنظمة معالجة المحطة والذي حال دون معالجتها بشكل آمن ومن المعلوم أن وجود المغذيات في المنصرفات ومنها إلى المسيلات المائية يخلق الكثير من المشاكل كظاهرة الانفجار الطحلبي التي تعمل على خلل بالبيئة المائية وبالتالي تموّت الكائنات المائية نتيجة حجب أشعة الشّمس وهذا يؤدي لنمو كائنات على حساب كائنات أخرى وتفاقم مشكلة التلوث [1].

لذلك يعد نزع النترات من مياه الصرف المعالجة ثانوياً قضية بيئية ملّحة، وتعتبر الأنظمة ذاتية التغذية باستخدام الكبريت إحدى الحلول المستدامة لإزالة النترات، لكنها تواجه تحدياً كبيراً يتمثل في انخفاض pH نتيجة تشكل شوارد الهيدروجين أثناء أكسدة الكبريت، مما قد يؤدي إلى تثبيط النشاط البكتيري.

لتجاوز هذه المشكلة يتم إدخال الكلس كمادة قلوية تساهم في معادلة الحموضة، والحفاظ على ظروف pH المثالية لنشاط البكتريا ذاتية التغذية.

ويتم التخفيض للنترات وفق المعادلة البيولوجية التالية[2]:

$$1.06No_3^- + 1.11S + 0.3Co_2 + 0.78H_2o \rightarrow 0.5N_2 + 1.11So_4^{2-} + 1.16H^+ + 0.06C_5H_7O_2N \quad (1)$$

حيث يتحول النترات إلى غاز النتروجين وبذلك يتم تخفيض النترات بيولوجياً، ولكن بالمقابل نجد زيادة في تركيز شوارد H^+ أي تزداد حموضة الوسط وهذا بدوره يؤدي لإنخفاض pH الوسط تدريجياً، إذا لم يتم تعديل هذا الانخفاض سوف ينخفض أداء البكتريا وتقل كفاءة نزع النترات. لذلك يتم إضافة مادة الكلس بالإضافة لمادة الكبريت والهدف هو تعديل وسط التفاعل[3]، وحسب الدراسة[3] أن pH الأمثل لنزع النترتة يتراوح بين (6.5–7.5) والقلوية المناسبة تتراوح بين (200–150) mg/l حيث أن القلوية عندما تكون أقل من 150mg/l غير كافية لضبط الحموضة وهذا يسبب انخفاض pH وتثبيط للنشاط البكتيري، أما عندما القلوية تكون أكبر من 200mg/l ترفع pH وتؤدي إلى تكلس السطوح وبالتالي تقليل المساحة الفعالة للبكتريا.

2.هدف البحث:

يهدف هذا البحث لدراسة تأثير نوع الكلس على استقرار البيئة الكيميائية والبيولوجية في المفاعلات الكلسية الكبريتية، وتحديد الظروف التشغيلية لأداء المفاعل وهي: زمن المكثHRT , أحمال النترات المناسب

3. المواد وطرائق الدراسة:

أجريت هذه الدراسة باستخدام المفاعل الموضح بالشكل رقم 1 والذي يتألف من أسطوانة زجاجية، القطر الداخلي لها 15 cm وارتفاعها الكلي 70 cm، محاطة بحمام مائي لضبط الحرارة المناسبة 25C°، تم ملء المفاعل بطبقة دعم من البحص، أقطارها تتراوح بين (8–10)mm لتأمين توزيع منتظم للمياه الداخلة، ويعلو هذه الطبقة مزيج من الكبريت والكلس بنسبة (1:1) (وزنية) [4] وقد تم اعتماد وزن حبيبات الكبريت ثابتاً خلال التجارب دون دراسة تأثيره بشكل منفصل، بينما ركزت

الدراسة على حبيبات الكلس باعتباره العامل الأكثر تأثيراً في ضبط الـ pH وكفاءة المعالجة ولضمان دراسة الكلس فقط من جوانب مختلفة باعتباره موضوع البحث، هذا وقد تم الحصول على الحجر الكلسي الكبريتي من تجمعات خام الكبريت ومقالع الكلس في تدمر وكان الجريان للماء من الأسفل إلى الأعلى لتأمين عدم انسداد للمفاعل بالغشاء البيولوجي وبسرعة جريان لا تسبب تعليق لحبيبات المفاعل.

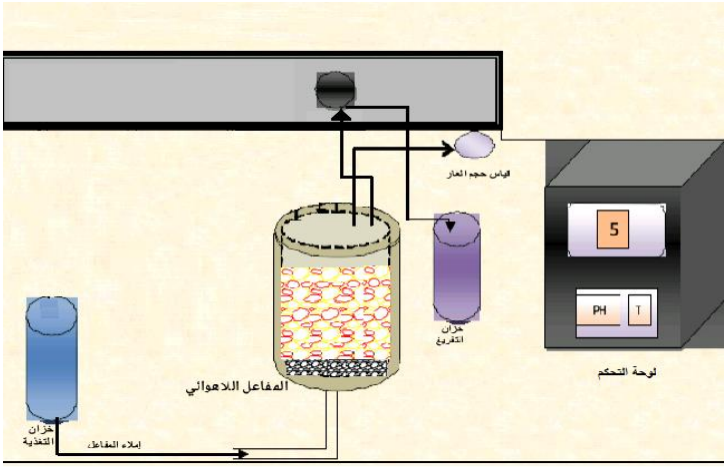
بدأ العمل في المفاعل بعد تأمين نمو الغشاء البيولوجي الذي تم زرعه بحوالي 2L من حمأة ثانوية وضعت في الوسط اللاهوائي وغذيت بوسط مغذي مكون من مياه حنفية تحوي التراكيز الواردة بالجدول رقم 1 [5]:

الجدول رقم 1 : يوضح تركيب المياه المستخدمة في الدراسة

اسم المركب	$Na_2S_2O_3.5H_2O$	KH_2PO_4	KNO_3	$NaHCO_3$	NH_4CL	$MgCL_2.6H_2O$
التركيز mg/l	500	4.4	86	100	3.92	0.03

وتم الإقلاع بدورة مغلقة بزمن مكث 6 ساعات ودرجة حرارة 25C° وتم أخذ عينات عدة للمياه المصرفة على مدار العمل، وأجري تحليل للنترات الخارجة وعند كفاءة إزالة مستقرة لثلاث قراءات متتالية ناجحة، وصلت البكتريا لمرحلة التأقلم . واستغرق هذا حوالي الشهر، بعدها تم استبعاد مياه الإقلاع، وتم تحضير المياه التركيبية من مياه الحنفية وفق التركيب السابق بدون سولفات الصوديوم $Na_2S_2O_3.5H_2O$ وهذا التركيب يحاكي تركيب مياه الصرف الصحي المعالجة ثانوياً[5].

تمت الدراسة مبدأياً بتركيز بدائي للنترات 50mg/l وضبطت قيمةpH للمياه الداخلة لجميع العينات على(6.5) والقلوية الداخلة120 mg/l as $Caco_3$ وزمن المكث يؤخذ 12 ساعة باعتباره زمن كافي وفائض لضمان اكتمال التفاعل الحيوي[6],[7] .



الشكل رقم 1 : مفاعل الحجر الكلسي الكبريتي

4. النتائج والمناقشة:

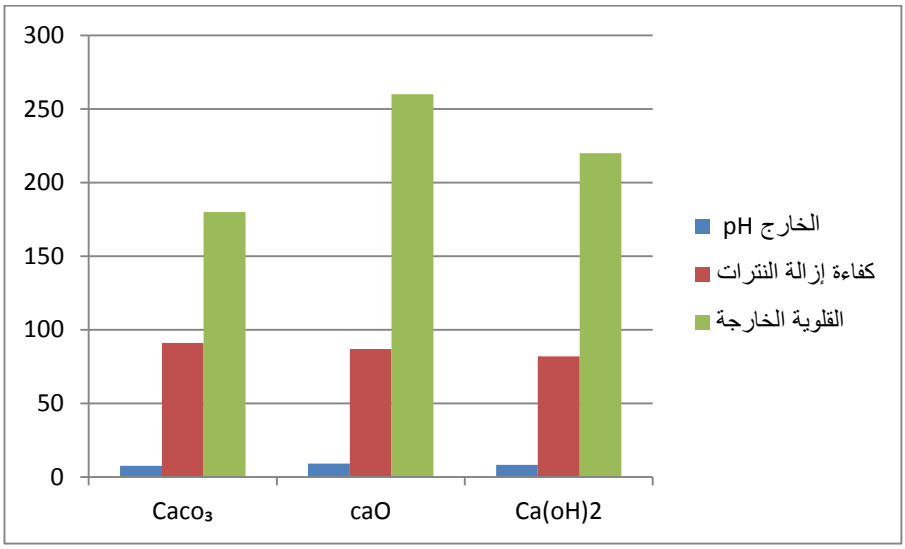
4.1 تأثير أنواع الكلس على أداء المفاعل:

يلعب الكلس المستخدم دوراً حاسماً في استقرار النظام الحيوي للمفاعل فكانت المقارنات التالية بين $Caco_3$, Cao, $Ca(oH)_2$:

الجدول رقم 2: تأثير الكلس على أداء المفاعل

نوع الكلس	pH الخارج	نترات خارج mg/l	كفاءة الإزالة%	قلوية خارجة
$Caco_3$	7.4	4.5	91	180
Cao	9.1	6.5	87	260
$Ca(oH)_2$	8.3	9	82	220

لغايات المقارنة العادلة تم استخدام كمية كلس ثابتة بالنسبة لحجم المفاعل 10 g/l لكل نوع من الكلس حسب المرجع [5] وسوف يتم تحديد الجرعة المثالية لاحقاً.



الشكل2: التمثيل البياني لتأثير الكلس على أداء المفاعل

مما سبق نجد أن:

$Caco_3$: كان pH معتدل وكانت القلوية ضمن المجال الأمثل وهذه البيئة المثلى للبكتريا ذاتية التغذية.

Cao: تم رفع pH بسرعة جداً وتولدت حرارة وهذا يؤثر على الاستقرار الميكروبي و يثبطه كما أن القلوية الخارجة ارتفعت بشكل كبير جداً وهذا يثبط البكتريا.

$Ca(oH)_2$: رفع pH بسرعة وزيادة سريعة بالقلوية أيضاً يثبط البكتريا.

نستنتج أن:

نجد أن نوع الكلس الأفضل هو $Caco_3$ في المفاعل الكلسي الكبريتي لذلك سيتم دراسة تأثير $Caco_3$ على أداء المفاعل.

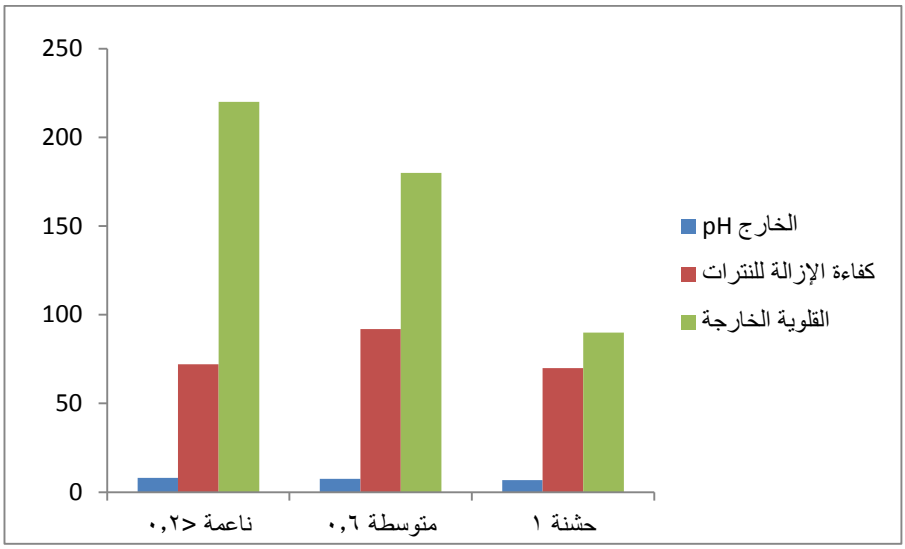
4.2 تأثير حجم الحبيبات من $Caco_3$ على أداء المفاعل:

تم دراسة تأثير حجم الحبيبات (ناعمة– متوسطة– خشنة) من $Caco_3$ على أداء المفاعل بكمية 10g/l.

القلوية الخارجة	كفاءة الإزالة%	نترات خارج mg/l	pH الخارج	حجم الحبيبات mm
220	72	14	8.1	ناعمة< 0.2

180	92	4	7.5	متوسطة 0.6
90	70	15	6.8	خشنة 1

الجدول3: تأثير حجم الحبيبات من $Caco_3$ على أداء المفاعل



الشكل3 :التمثيل البياني لتأثير حجم الحبيبات من $Caco_3$ على أداء المفاعل

مما سبق نجد إن الحبيبات المتوسطة (0.6mm)هي الأفضل لأن pH و القلوية ضمن المجال المطلوب فكانت البيئة الحيوية أكثر استقراراً وأعطت أكثر معدل إزالة للنترات.

الحبيبات الناعمة: رفعت pH بسرعة بسبب سرعة الذوبان ولأن سطح التفاعل هنا كبير، ولكن هذا يسبب خطر ترسبات كلسية وتراكم في Ca++ وقلوية عالية جداً

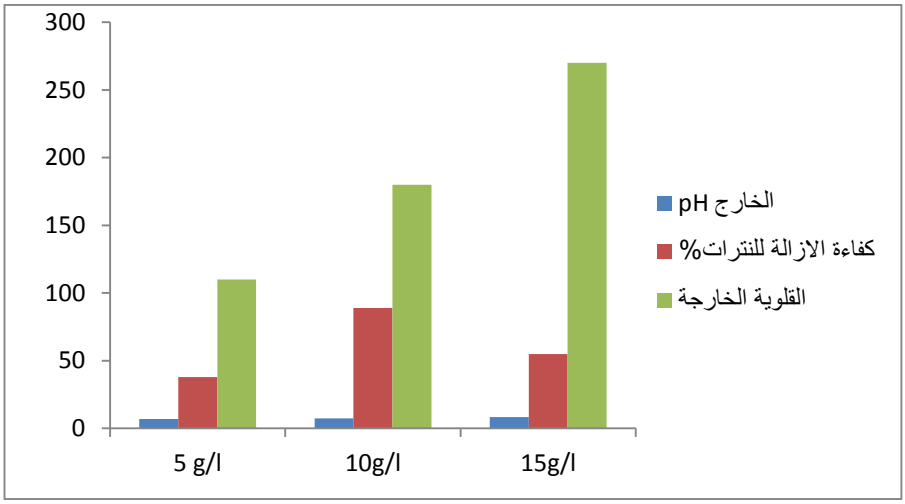
الحبيبات الخشنة: لم ترفع pH كثيراً وكان التفاعل بطيئ وأقل ذوبان كما أن القلوية منخفضة وغير مناسبة لزرع بكتريا نزع النتروجين.

4.3 تأثير نسبة الإضافة على أداء المفاعل:

المقصود بنسبة الإضافة هو وزن الكلس المضاف منسوبا لحجم المفاعل، وباعتبار أن حجم حبيبات الكلس الأفضل هي 0.6 mm سوف يتم اعتماد هذه الأبعاد في هذه المرحلة بنسب مضافة g/l(5-10-15) .

الجدول 4: تأثير نسبة الإضافة على أداء المفاعل

نسبة الإضافة g/l	pH الخارج	النترات الخارج mg/l	كفاءة الإزالة%	القلوية الخارجة
5	6.5	31	38	110
10	7.5	5.5	89	180
15	8.3	22.5	55	270



الشكل4: التمثيل البياني لتأثير نسبة الإضافة على أداء المفاعل

الكمية المثلى للإضافة 10g/l لأنها أعطت توازن جيد ومقبول حيث pH =7.5 ولم يحدث فائض قاعدي ولا تراكم في الكالسيوم بالإضافة لأنها نسبة ممتازة.

أما النسبة 5mg/l فشلت في ضبط pH حيث بقي 6.5 وكان أداء النزع ضعيفاً حيث نسبة الإزالة 38%.

أما النسبة 15mg/l أعطت قلوية فائضة وارتفاع عالي في pH بسبب ترسب الكلس

4.4 الظروف التشغيلية المناسبة للمفاعل بالمواصفات التالية:

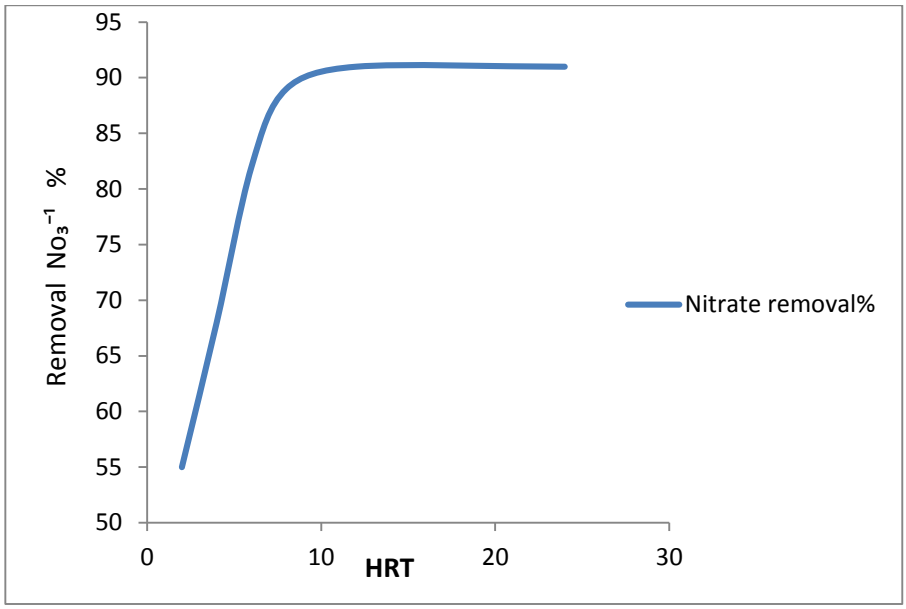
الكلس:$Caco_3$، أبعاد الحبيبات :0.6 mm، نسبة الإضافة:10g/l.

4.4.1 تأثير زمن المكث الهيدروليكي HRT على أداء المفاعل

سيتم الاختبار على عينة تركيز النترات الداخل No_3 –N= 50 mg/l

جدول5: تأثير زمن المكث HRT على أداء المفاعل

HRT hr	pH الخارج	النترات الخارج mg/l	نسبة الإزالة%	القلوية الخارجةmg/l
2	7.3	22.5	55	104
4	7.3	16	68	100
6	7.2	9	82	95
8	7.2	5.5	89	95
12	7.1	4.5	91	92
24	7.1	4.5	91	92



الشكل رقم 5 : يظهر كفاءة الإزالة للنترات لأزمنة مكث مختلفة

على الرغم من أن HRT عندما تراوح بين (12–24) ساعة أعطى كفاءة إزالة أعلى للنترات، إلاّ أنّ زيادة زمن المكث عن 8 ساعات لم تحقق تحسناً كبيراً مقارنة بالزيادة الكبيرة في الوقت لذلك الزمن 8 ساعات هو الافضل لتركيز نترات داخل 50mg/l.

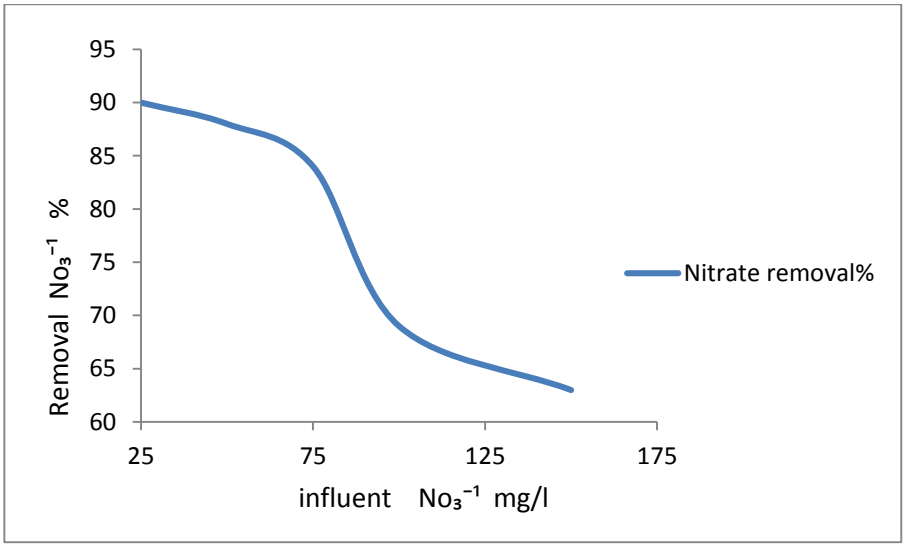
نلاحظ ان زيادة الزمن يزيد الكفاءة ولكن هناك زمن مكث أفضل ينصح به لكل تركيز داخل.

4.4.2 تأثير تركيز النترات الداخل على أداء المفاعل:

وسيتم تطبيق أحمال النترات No_3-N التالية: mg/l (25–50–75–100–150)

جدول6: تأثير تركيز النترات على أداء المفاعل

القلوية الخارجة	نسبة الإزالة %	النترات الخارجة mg/l	النترات الداخلة mg/l
95	90	5	25
95	88	6	50
91	84	8	75
87	69	15.5	100
82	63	18.5	150



الشكل رقم6 : يظهر كفاءة الإزالة للنترات لتدفقات داخلة تركيز النترات فيها

mg/l(150-100-75-50-25)

مع زيادة تركيز النترات الداخل تقل نسبة الإزالة بشكل واضح وعند تراكيز بين mg/l(25–75) يحافظ المفاعل على إزالة جيدة بينما عندما التراكيز بين mg/l (100–150) تنخفض الكفاءة السبب زيادة الحمل تتجاوز قدرة المفاعل على المعالجة.

4.4.3 تأثير نسبة الكلس إلى الكبريت على أداء المفاعل:

باعتبار نسبة الكبريت : الكلس من البارامترات المهمة تم تجريب نسبة أخرى 2:1 (وزنية) لزيادة سعة التعديل القاعدي وتم مقارنتها مع النسبة السابقة 1:1(وزنية) عند تركيز نترات داخل 50mg/l، HRT=8hr، حجم الحبيبات 0.6 mg/l

فكانت النتائج التالية:

كفاءة الإزالة%	النترات الخارج mg/l	القلوية الخارجة mg/l	pH الخارج	كلس:كبريت
89	5.5	95	7.2	1:1
92	4	105	7.4	1:2

من الجدول أعلاه أظهرت النتائج أن النسبة (1:1) حققت التوازن الأمثل بين ضبط pH والقلوية وكفاءة الإزالة، إذ بلغ pH الخارج 7.2 مع قلوية 95 mg/l وكفاءة إزالة 89% عند تركيز نترات داخلة 50 mg/l و HRT =8hr وبالمقابل رفعت النسبة (2:1) الـpH الخارج إلى 7.4 وزادت القلوية إلى 105mg/l مع كفاءة إزالة 92% إلا أن زيادة الكلس تحمل خطر بدء الترسيب الكلسي على المدى الطويل بناء عليه تعتبر النسبة1:1 هي الأنسب كنسبة تشغيلية مستدامة.

الاستنتاجات:

- نوع الكلس المستخدم يؤثر بشكل مباشر على قدرة النظام على ضبط pH.
- كربونات الكالسيوم $Caco_3$ هو الخيار الأمثل من حيث الاستقرار والفعالية البيولوجية
- أبعاد الجسيمات ونسب الإضافة يحددان نجاح عملية نزع النترجة، حيث أن الجسيمات بأبعاد 0.6mm ونسبة الإضافة 10g/l هي الأفضل.
- بالنسبة لتركيز نترات داخل 50mg/l تزداد كفاءة الإزالة مع الزمن ووجد أن الزمن الأنسب هو 8hr=HRT فبعد هذا الزمن تزداد الكفاءة بشكل ضئيل لايتناسب مع الزيادة في الزمن لذلك لكل تركيز زمن مكث ينصح به.
- عند تطبيق أحمال داخلة للنترات تتراوح بين mg/l(25–150) أظهر المفاعل قدرة على التعامل مع أحمال حتى 75mg/l دون إنهيار في الأداء.
- من خلال التجارب التي أقتصرت على نسبتي (1:1 و2:1) بين الكلس والكبريت تبين أن النسبة الوزنية (1:1) هي الأنسب للتشغيل، إذ حققت توازناً جيداً بين ضبط pH والقلوية وكفاءة إزالة النترات، بينما أظهرت النسبة (2:1) تحسناً طفيفاً في الكفاءة لكن رافقها بداية لترسب كلسي قد يؤثر على استقرار المفاعل على المدى الطويل لذلك يوصى بالنسبة (1:1) كنسبة تشغيلية عملية ومستدامة ضمن ظروف الدراسة الحالية.

التوصيات:

- توصي الدراسة بمراقبة مستمرة لـ pH لضبط عملية نزع النترجة للمحافظة على أداء جيد للمفاعل.
- دراسة تأثير درجة الحرارة وخاصة أقل من $20C^{\circ}$ لضمان جدوى التطبيق في طقس بارد.

المراجع:

1 Chislock, M. F., Doster, E., Zitomer,R. A., & Wilson, A. E.(2013).Eutrophication: causes, consequences, and controls in aquatic ecosystems. Science of the Total Environment, 440, 1-8.

2 Koenig A, Liu LH.(2001), Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors. Water Research.35(8):1969-1978

3 Koening, A., &Liu, L.H. (2002) Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous-flow experiments in pilot-scale packed bed reactors. Journal of Biotechnology, 99(3), 227-239

4 Wang, Y etal, (2023). Long-term operation of a Pilot-Scale Sulfur-Based autotrophic denitrification system for deep nitrogen removal. Water, 15(3), 428

5 Xiao-mei Lv, Ju-sheng Song, Ji Li and Fang-lei Wu.(2017).Tertiary Denitrification by Sulfur/Limestone packed Biofilter. Environmental Engineering science. 34(2):103-109

6 Guo,X., et al.(2017). Nitrogen removal and microbial community structure in a biofim reactor under different hydraulic retention times.Bioresource Technology, 245(Part A), 1031-1037.

7 Cydzik-KWiatkowska, et al.(2022). Effects of hydraulic retention time and influent nitrate concentration on

denitrification performance.Frontiers in Microbiology,13, 884459.