

Modeling bacterial removal of H₂S from sour water

Mojtaba Fasihi^{1,3}, Mohammad Hassan Fazaelipoor^{1,2*}

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran

Department of Polymer and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

South Pars Gas Complex, Asaluyeh, Iran

Abstract

Research Subject: Sulfide removal from sour water is essential, before reuse or release of sour water into the environment. Regarding the high costs of traditional methods, biological removal can be used as a reliable alternative.

Research Approach: Biological sulfide removal from sour water was investigated in a batch reactor using *Thiobacillus* sp. as a dominant species of a mixed culture. A conceptual model was developed to describe the process of H₂S removal from sour water in the batch reactor. The model considers H₂S and O₂ transfer between liquid and gas phases, biological oxidation of H₂S to sulfate and elemental sulfur, and chemical oxidation of H₂S to thiosulfate in the liquid phase. The governing equations were derived using the principles of mass conservation and biochemical reactions. Several batch runs were performed to obtain experimental data on the variation of sulfide, sulfate, thiosulfate, and oxygen concentrations in the system as a function of time, and an algorithm was devised to use the method of Particle Swarm Optimization together with the numerical solution of the model equations to estimate biokinetic parameters. Additional batch runs under different conditions were performed to verify the accuracy of the model. These results indicated reasonable accuracy of the model to predict the performance of a batch reactor for the removal of H₂S from sour water. The novelty of this model is considering different pathways for sulfide oxidation which includes product selectivity.

Main Results: The maxim specific oxygen uptake rate (SOUR=OUR/X) is one of the most important parameters in the evaluation of the biological activity of the microorganisms. The calculated value for this parameter was almost constant (16 mg DO g⁻¹ VSS min⁻¹) during all sulfide oxidation tests indicating that the maximum specific oxidation capacity of the biomass is independent of substrate and biomass concentration. Results exhibited bacteria prefer to partially oxidized sulfide to elemental sulfur, however this preference is a function of dissolved oxygen and substrate availability.

Keywords

Sour water
Hydrogen sulfide
Modeling
Biological removal
Particle Swarm Optimization

*To whom correspondence should be addressed:

fazaelipoor@yazd.ac.ir

پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

مدل‌سازی حذف سولفیدهیدروژن از آب ترش در راکتور ناپیوسته

مجتبی فضیحی^{۱,۲}، محمدحسن فضائلی پور^{۱,۳*}

۱- بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

۲- بخش پلیمر و مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه یزد

۳- مجتمع گاز پارس جنوبی، عسلویه، ایران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای

سال سوم، شماره ۱، نسخه ۱

بهار ۱۳۹۸، صفحه ۲۹-۴۶

چکیده

حذف سولفیدهیدروژن از آب ترش قبل از استفاده یارها سازی آن در محیط زیست ضروری است. با توجه به هزینه بالا روش‌های متداول برای حذف آن، روش‌هایی زیستی به عنوان یک جایگزین مناسب برای حذف سولفیدهیدروژن از آب ترش می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

حذف زیستی سولفیدهیدروژن از آب ترش در راکتور ناپیوسته و با استفاده از گونه تیوباسیلوس به عنوان گونه غالب در جامعه میکروبی، مورد بررسی قرار گرفت. مدلی مفهومی به منظور توصیف فرایند تجزیه زیستی سولفید توسعه داده شد. مدل، انتقال یین فازی اکسیژن و سولفیدهیدروژن، اکسایش زیستی سولفید به گوگرد عنصري و سولفات و همچنین اکسایش شیمیابی سولفید به تیوسولفات را در فاز مایع در نظر می‌گیرد. معادلات مورد استفاده در مدل با استفاده از مفاهیم بقای جرم و واکنش‌های زیستی استخراج شد. چندین آزمایش برای بدست آوردن مقادیر تجربی تغییرات غلاظت پیش‌ماده (سوپسترا) و محصولات، نسبت به زمان انجام و کالیبره کردن مدل با استفاده از این داده‌های تجربی صورت گرفت. برای کالیبره کردن مدل از کمینه کردن اختلاف داده‌های تجربی و پیش‌بینی‌های مدل به وسیله روش بهینه‌سازی، ازدحام ذرات و حل هم‌زمان معادلات دیفرانسیل حاکم بر سامانه استفاده شد. آزمایش اضافه برای اعتبارسنجی مدل (استفاده نشده در کالیبره کردن مدل) انجام و نتایج آن با پیش‌بینی‌های مدل، مقایسه شد که نشان‌دهنده دقت بالای مدل ارائه شده بود. یکی از نوآوری‌های مدل در نظر گرفتن مسیرهای متفاوت برای اکسایش سولفیدهیدروژن است که در حقیقت مفهوم انتخاب‌پذیری محصول را در خود گنجانده است.

واژه‌های کلیدی

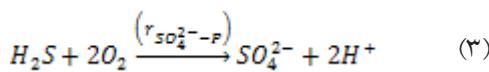
آب ترش
سولفیدهیدروژن
مدل‌سازی
حذف زیستی
بهینه‌سازی ازدحام ذرات

یکی از مهم‌ترین مولفه‌ها در تعیین میزان فعالیت باکتری‌ها، نرخ ویژه مصرف اکسیژن است. مقدار تخمین زده شده برای این مولفه در تمامی آزمایش‌های اکسایش سولفیدهیدروژن، تقریباً ثابت و برابر با ۱۶٪ (میلی‌گرم اکسیژن بر گرم زیست‌توده بر دقیقه) بود که نشان‌دهنده مستقل بودن این مولفه از غلاظت ماده اولیه و باکتری است. نتایج بدست آمده نشان داد که باکتری‌ها بیشتر تمایل به اکسایش ناقص سولفیدهیدروژن به گوگرد را دارند؛ اگرچه میزان تمایل برای انتخاب مسیر اکسایش به میزان در دسترس بودن پیش‌ماده و اکسیژن محلول بستگی دارد. علاوه بر این مشخص شد که باکتری‌ها قادر به اکسایش کل پیش‌ماده به گوگرد حتی در غلاظت‌های بالای پیش‌ماده نیستند و در هر شرایط، بخشی از پیش‌ماده به سولفات تبدیل خواهد شد.

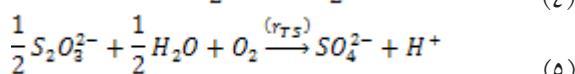
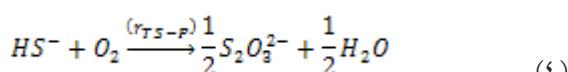
* مسئول مکاتبات:

fazaelipoor@yazd.ac.ir

۱ مقدمه

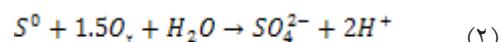
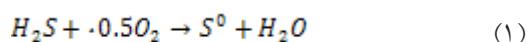


علاوه بر واکنش‌های فوق، امکان تجزیه شمیایی سولفیدهیدروژن به تیوسولفات نیز در فرایند تصفیه زیستی وجود دارد که تیوسولفات تشکیل شده از طریق ریزاندامواره‌ها به سولفات تبدیل می‌شود (واکنش‌های ۴ و ۵).



باکتری‌های چرخه گوگرد و کاربرد آن‌ها در مقاله مروری توسط تانگ و همکارانش [۵] مورد بررسی قرار گرفته‌اند. طیف وسیعی از باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد (SOB) بر اساس شرایط رشد، منبع کربن و الکترون و مسیر اکسایش سولفید، مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. با این وجود بیشتر مطالعات بر روی حذف سولفیدهیدروژن از جریان‌های گازی [۶-۱۰] و هوای آلوده [۱۱-۱۳] متمرکز بوده است. حذف زیستی سولفیدهیدروژن از آب ترش به عنوان جایگزینی برای روش‌های متداول، موضوعی است که نیاز به مطالعات بیشتری دارد. برای بررسی دقیق حذف سولفیدهیدروژن از آب ترش، علاوه بر انجام مطالعات آزمایشگاهی، نیاز به مدل‌سازی دقیق وجود دارد. مدلی که بتواند دربرگیرنده کلیه پدیده‌ها و واکنش‌های ممکن باشد. تاکنون مدل‌های گوناگونی برای توصیف فرایند اکسایش زیستی سولفیدهیدروژن ارائه شده‌اند [۱۱-۱۷] که جنبه‌های گوناگونی از این فرایند را مورد بررسی قرار داده‌اند. بعضی از آن‌ها از معادله ساده مونود (Monod) [۱۵] استفاده کرده‌اند درحالی که مدل‌های جامع‌تر، سازوکار تشکیل محصولات میانی، محدودیت اکسیژن محلول و تأثیر ذخیره درون سلولی زیست گوگرد (گوگرد تشکیل شده از فرایند زیستی) بر اکسایش سولفید را مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۷]. انتخاب پذیری محصول (product selectivity) بر اساس میزان در دسترس

در فرایندهای صنعتی، هر آب فرایندی یا پسابی که حاوی مواد بدبو از قبیل ترکیبات گوگردی و آمونیاک باشد؛ به عنوان آب ترش تعریف می‌شود [۱]. سولفیدهیدروژن (H_2S) مهم ترین آلاینده موجود در آب ترش است که باید قبل از دفع یا استفاده مجدد پساب‌های صنعتی از آن‌ها حذف شود. سولفید هیدروژن گازی است بی‌رنگ، اشتعال‌پذیر و خورنده که برای موجودات زنده بسیار سمی است. در حال حاضر در پالایشگاه‌های نفت و گاز برای حذف سولفیدهیدروژن از آب ترش، به‌طور معمول از روش عریان‌سازی به وسیله برج سینی دار یا پر شده دارای جوش آورنده استفاده می‌شود. در این روش که سولفیدهیدروژن با جوشاندن از آب ترش جدا شده به واحد بازیافت گوگرد فرستاده می‌شود یا از طریق شبکه فلر سوزانده و تبدیل به SO_2 و دیگر مشتقان گوگردی می‌شود که دارای پیامدهای جدی محیط‌زیستی است. علاوه بر این استفاده از چنین روش‌هایی به‌دلیل مصرف بالای انرژی و هزینه‌های عملیاتی، بسیار گران است [۲]. تصفیه زیستی با استفاده از باکتری‌های چرخه گوگرد می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های متداول به منظور حذف سولفیدهیدروژن از آب ترش باشد. تجزیه (اکسایش) زیستی سولفیدهیدروژن می‌تواند برای فائق آمدن بر مشکلات مربوط به روش‌های رایج حذف سولفیدهیدروژن مورد استفاده قرار گیرد [۳]. در تصفیه زیستی هوایی، ریزاندامواره‌ها (میکروارگانیسم‌ها) قادر به اکسایش سولفیدهیدروژن و دیگر ترکیبات گوگردی به گوگرد عنصری به عنوان محصول میانی (یا) سولفات به عنوان محصول نهایی وابسته به میزان در دسترس بودن اکسیژن و پیش‌ماده [۴] هستند. زیست‌اکسایش هوایی سولفیدهیدروژن را می‌توان از طریق واکنش‌های زیر تعریف کرد.



سولفیدهیدروژن خواهد شد. کاسته شدن از غلظت پیش‌ماده، ریزاندامواره‌ها را به سمت استفاده از منابع حاصل از اکسایش گوگرد سوق خواهد داد که در دسترس بودن کافی اکسیژن، سبب تسهیل این مسیر خواهد شد.

هدف از انجام این مطالعه، بررسی حذف سولفیدهیدروژن از آب ترش پالایشگاه گازی (پالایشگاه چهارم مجتمع گاز پارس جنوبی) به روش زیستی به عنوان جایگزینی برای روش‌های متداول (عربان‌سازی در برج‌های دفع) و همچنین ارزیابی توزیع محصولات حاصل از اکسایش سولفیدهیدروژن است. نحوه توزیع محصولات و مولفه‌های موثر بر آن، اهمیت بسیاری به ویژه در طراحی صافی‌های زیستی دارد؛ زیرا تولید ناخواسته گوگرد در این صافی‌ها به دلیل محدودیت در دسترس بودن اکسیژن محلول و همچنین نرخ بارگذاری بیش از اندازه سولفید می‌تواند باعث گرفتگی صافی، افزایش افت فشار و در نهایت کاهش بازده آن‌ها شود [۱۸, ۱۹]. علاوه بر مطالعات آزمایشگاهی، مدل ریاضی کاملی نیز توسعه داده شده و به عنوان نوآوری، انتخاب پذیری محصول با در نظر گرفتن اکسایش هم‌زمان سولفید به گوگرد و سولفات، مورد بررسی قرار گرفته است (واکنش‌های ۱ و ۳). معادلات مدل بر اساس موازنۀ جرم، استخراج و مولفه‌های سیستیکی با کمینه کردن اختلاف بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی‌های مدل با استفاده از روش بهینه‌سازی ازدحام ذرات (PSO) تعیین شده‌اند (پیوست ۱).

۲ مدل‌سازی فرایند و تخمین مولفه‌ها

برای بررسی عملکرد راکتور ناپوسه، مدل دو فازی (گاز-مایع) ارائه و برای به دست آوردن معادلات مدل از قوانین بقای جرم استفاده شد. مدل، در برگیرنده واکنش‌های زیستی، شیمیایی و همچنین رشد باکتری در درون راکتور است.

۱-۲ موازنۀ جرم سولفیدهیدروژن در فاز گاز

$$V_G \left(\frac{dC_{G,H_2S}}{dt} \right) = -K_L a_{H_2S} \cdot \left(\frac{C_{G,H_2S}}{H_{H_2S}} - C_{L,H_2S} \right) V_L \quad (6)$$

بودن اکسیژن محلول (DO) و پیش‌ماده نیز در بعضی مدل‌ها گنجانده شده است. سانچز و همکارانش [۱۸] انتخاب پذیری محصول را به صورت نسبت نرخ مصرف اکسیژن به نرخ مصرف سولفید (OUR/SUR) تعریف و آن را به غلظت سولفیدهیدروژن مربوط کردند. در عوض مورا و همکارانش [۱۷] از گونه Thiotrix برای تجزیه سولفید استفاده کردند و دریافتند که بین انتخاب پذیری محصول و نسبت DO/S ارتباطی وجود ندارد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که فارغ از میزان اکسیژن محلول در آب و همچنین غلظت پیش‌ماده، باکتری‌ها مسیری را برای اکسایش انتخاب می‌کنند که در آن ابتدا سولفیدهیدروژن به گوگرد عنصری تبدیل شده و درون سلول ذخیره و بعد از آن تبدیل به سولفات می‌شود (واکنش‌های ۱ و ۲) که تا حد زیادی متفاوت با یافته‌های دیگر محققان بود که انتخاب پذیری محصول را مطرح کرده بودند [۱۸]. در حقیقت می‌توان گفت انتخاب پذیری محصول، رقابت بر سر انتخاب مسیر اکسایش سولفیدهیدروژن توسط باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد است. مسیر اول، اکسایش ناقص سولفیدهیدروژن به گوگرد عنصری و سپس اکسایش گوگرد به سولفات (واکنش‌های ۱ و ۲) و مسیر دوم، اکسایش مستقیم سولفیدهیدروژن به سولفات (واکنش ۳) است. میزان توزیع هر یک از محصولات در فرایند هوازی به نوع ریزاندامواره‌ها، میزان در دسترس بودن پیش‌ماده و اکسیژن بستگی دارد. افزایش نسبت اکسیژن به پیش‌ماده سبب افزایش نسبت سولفات به گوگرد عنصری در محصول نهایی می‌شود و بر عکس. این مسئله به میزان دسترسی ریزاندامواره‌ها به منبع انرژی و الکترون برمی‌گردد. در صورتی که منابع انرژی و الکترون (پیش‌ماده) به وفور در اختیار میکروب‌ها باشد، آن‌ها تمایل کمتری به اکسایش کامل سولفیدهیدروژن دارند و نیاز خود به الکترون و انرژی را می‌توانند از مرحله اول اکسایش (واکنش ۱) تأمین کنند. از طرف دیگر در صورت محدود بودن اکسیژن محلول در آب این مسئله تشدید خواهد شد؛ زیرا مرحله اکسایش گوگرد به سولفات (واکنش ۲) به میزان ۳ برابر اکسیژن بیشتری نسبت به مرحله اول نیاز خواهد داشت و محدودیت اکسیژن سبب افزایش تمایل میکروب‌ها به اکسایش ناقص

که در آن R_{max1} و R_{max2} به ترتیب بیشترین نرخ ویژه اکسایش سولفیدهیدروژن به گوگرد عنصری و سولفات، $K2_{H_2S}$ و $K1_{H_2S}$ به ترتیب، ثابت وابستگی سولفیدهیدروژن برای اکسایش ناقص و کامل (گرم بر مترمکعب)، K_{O_2} ثابت وابستگی اکسیژن محلول (گرم بر مترمکعب)، K_i ثابت بازدارندگی سولفید هیدروژن، ρ ثابت سینتیکی برای تولید تیوسولفات (بر ساعت) و β مرتبه واکنش شیمیایی (بدون بعد) است.

۳-۲ موازنۀ جرم اکسیژن در فاز مایع:

(۱۳)

$$V_L \left(\frac{dC_{L,O_2}}{dt} \right) = K_L a_{O_2} \cdot \left(\frac{C_{G,O_2}}{H_{O_2}} - C_{L,O_2} \right) V_L - sr1 \cdot (r_{S-p}) \cdot V_L - sr2 \cdot (r_{SO_4^{2-}-p}) \cdot V_L - sr3 \cdot r_S \cdot V_L - sr4 \cdot r_{TS-p} \cdot V_L - sr5 \cdot r_{TS} \cdot V_L - OUR_{end} \cdot V_L$$

که در آن C_{G,O_2} ، C_{L,O_2} به ترتیب غلظت اکسیژن در فاز مایع و گاز، sr (sr2 تا sr1) بیان گر نسبت استوکیومتری O_2/S در هر کدام از واکنش‌ها است. نرخ مصرف اکسیژن (OU_{Rex}) را می‌توان از طریق معادله ۱۴ تعریف کرد و سپس معادله ۱۳ را به صورت معادله ۱۵ بازنویسی کرد.

(۱۴)

$$OUR_{ex} = sr1 \cdot r_{S-p} + sr2 \cdot r_{SO_4^{2-}-p} + sr3 \cdot r_S + sr4 \cdot r_{TS-p} + sr5 \cdot r_{TS}$$

(۱۵)

$$\left(\frac{dC_{L,O_2}}{dt} \right) = K_L a_{O_2} \cdot \left(\frac{C_{G,O_2}}{H_{O_2}} - C_{L,O_2} \right) - OUR$$

۴-۲ موازنۀ جرم برای سولفات در فاز مایع

سولفات در فاز مایع از طریق اکسایش زیستی سولفیدهیدروژن، گوگرد عنصری و تیوسولفات طبق رابطه زیر تشکیل می‌شود.

$$\left(\frac{dC_{L,SO_4^{2-}}}{dt} \right) = r_{SO_4^{2-}-p} + r_S + r_{TS} \quad (16)$$

شرط اولیه: $t = 0, C_{L,SO_4^{2-}} = 0$

که در آن r_S و r_{TS} به ترتیب نرخ اکسایش گوگرد و تیوسولفات به سولفات هستند که از طریق معادلات ۱۷

شرط اولیه: $t = 0, C_{G,H_2S} = C_{G0,H_2S}$

که در آن C_{G,H_2S} ، C_{L,H_2S} به ترتیب غلظت سولفیدهیدروژن در فاز مایع و گاز (گرم بر مترمکعب)، V_G و V_L حجم فازهای مایع و گاز (مترمکعب)، K_{L,H_2S} ثابت هنری (بدون بعد) برای سولفیدهیدروژن بر حسب ضریب انتقال جرم کلی برای سولفیدهیدروژن بر حسب فاز مایع است (بر ساعت). قابل توجه است که شرایط اولیه برای سولفیدهیدروژن و اکسیژن محلول برابر با شرایط تعادلی فازهای گاز و مایع قبل از اضافه کردن باکتری به راکتور است.

۲-۲ موازنۀ جرم سولفیدهیدروژن در فاز مایع:

(۱۷)

$$V_L \left(\frac{dC_{L,H_2S}}{dt} \right) = K_L a_{H_2S} \cdot \left(\frac{C_{G,H_2S}}{H_{H_2S}} - C_{L,H_2S} \right) V_L - (r_{S-p}) \cdot V_L - (r_{SO_4^{2-}-p}) \cdot V_L - r_{TS-p} \cdot V_L$$

نرخ مصرف سولفید را می‌توان از طریق معادله ۸ تعریف کرد و سپس معادله ۷ را به صورت معادله ۹ بازنویسی کرد.

$$SUR = r_{S-p} + r_{SO_4^{2-}-p} + r_{TS-p} \quad (18)$$

$$\left(\frac{dC_{L,H_2S}}{dt} \right) = K_L a_{H_2S} \cdot \left(\frac{C_{G,H_2S}}{H_{H_2S}} - C_{L,H_2S} \right) - SUR \quad (19)$$

که در آن $(r_{SO_4^{2-}-p})$ و (r_{TS-p}) به ترتیب بیان گر نرخ اکسایش سولفیدهیدروژن به گوگرد عنصری و سولفات است که از طریق معادلات ۱۰ و ۱۱ تعریف می‌شوند. نرخ تولید تیوسولفات هم از طریق معادله ۱۲ تعریف می‌شود.

$$r_{S-p} = R_{max1} \cdot \frac{C_{L,H_2S}}{K1_{H_2S} + (C_{L,H_2S}) + \frac{(C_{L,H_2S})^2}{Ki} \cdot \frac{C_{L,O_2}}{K_0 + C_{L,O_2}} \cdot X} \quad (10)$$

$$r_{SO_4^{2-}-p} = R_{max2} \cdot \frac{C_{L,H_2S}}{K2_{H_2S} + (C_{L,H_2S}) + \frac{(C_{L,H_2S})^2}{Ki} \cdot \frac{C_{L,O_2}}{K_0 + C_{L,O_2}} \cdot X} \quad (11)$$

$$r_{TS-p} = K_{TS-p} \cdot (C_{L,H_2S})^\beta \quad (12)$$

معادلات نیاز به تعیین مولفه‌های سیستمیکی است. برای تخمین مولفه‌های سیستمیکی می‌توان از مقایسه داده‌های تجربی و پیش‌بینی‌های مدل استفاده کرد. در این روش ابتدا مولفه‌های سیستمیکی حدس زده و بر اساس آن نتایج مدل با مقادیر تجربی مقایسه می‌شود و تابع هزینه که عموماً به صورت مجموع مربعات خطای وزن دهنده شده (SSWE) (تعاریف می‌شود، محاسبه شده، سپس با استفاده از روش جستجوی مبتنی بر روش حدس و خط، مولفه‌های تخمینی، اصلاح شده تا تابع هزینه به کمترین مقدار خود برسد. در این مطالعه از غلظت‌های اکسیژن محلول، سولفات، گوگرد و تیوسولفات در تابع هزینه استفاده شده است.

(۲۲)

$$SSWE = \sum_{i=1}^n [w_i (C_i^{obs} - C_i^{pred})]^2$$

که در آن w_i ضریب وزن دهنده مناسب برای متعادل کردن تأثیر هر اندازه گیری، C^{obs} غلظت مشاهده شده (تجربی) و C^{pred} غلظت تخمین زده شده توسط مدل است. در این مطالعه w_i معکوس انحراف استاندارد هر مقدار مشاهده شده در نظر گرفته شده است. $w_i = \frac{1}{(C^{obs} - C^{pred})^2}$ که $\frac{C^{obs}}{C^{pred}}$ بیان گر مقدار میانگین C_i^{obs} است. در این مطالعه برای کمینه کردن تابع هزینه از روش بهینه‌سازی ازدحام ذرات (پیوست ۱) استفاده و کلیه محاسبات و برنامه‌نویسی‌ها در نرم افزار MARLAB 7.7 انجام شده است.

۳ بخش تجربی

۱-۳ راکتور ناپیوسته

برای انجام آزمایشات حذف زیستی سولفیدهیدروژن از آب ترش از مجموعه آزمایشگاهی شامل راکتور ناپیوسته (شکل ۱) در مقیاس آزمایشگاهی به حجم ۱۲ لیتر استفاده شد. در درون راکتور، دمنده هوا و توزیع کننده هوا تعییه شده بود، علاوه بر این راکتور دارای اتصالاتی برای نمونه‌گیری فاز گاز و مایع بود. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است این مجموعه آزمایشگاهی علاوه

و ۱۸ تعريف می‌شوند و $C_{L,SO_4^{2-}}$ غلظت یون سولفات در فاز مایع است (گرم بر مترمکعب).

$$r_s = R_{max,s} \cdot \frac{C_{L,S}}{K_S + C_{L,S}} \cdot \frac{K_{switch}}{K_{switch} + C_{L,H_2S}} \cdot \frac{C_{L,O_2}}{K_O + C_{L,O_2}} \cdot X \quad (17)$$

$$r_{TS} = R_{max,TS} \cdot \frac{C_{L,TS}}{K_{TS} + C_{L,TS}} \cdot \frac{K_{switch}}{K_{switch} + C_{L,H_2S}} \cdot \frac{C_{L,O_2}}{K_O + C_{L,O_2}} \cdot X \quad (18)$$

که در آن $R_{max,s}$ و $R_{max,TS}$ به ترتیب بیشترین نرخ اکسایش ویژه گوگرد و تیوسولفات (گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر ساعت)، $C_{L,S}$ و $C_{L,TS}$ غلظت گوگرد و تیوسولفات در فاز مایع (گرم بر مترمکعب)، K_{switch} ثابت تعویض پیش ماده که کنترل کننده مصرف محصولات میانی بر اساس در دسترس بودن ماده اولیه است (گرم بر مترمکعب)، و X غلظت زیست توده (گرم بر مترمکعب) است.

۴-۵ موازنۀ جرم برای گوگرد عنصری و تیوسولفات در فاز مایع

گوگرد با اکسایش زیستی ناقص به عنوان محصول میانی تولید (r_{S-p}) و توسط واکنش زیستی (r_{S}) دیگری تبدیل به یون سولفات می‌شود (معادله ۱۹).

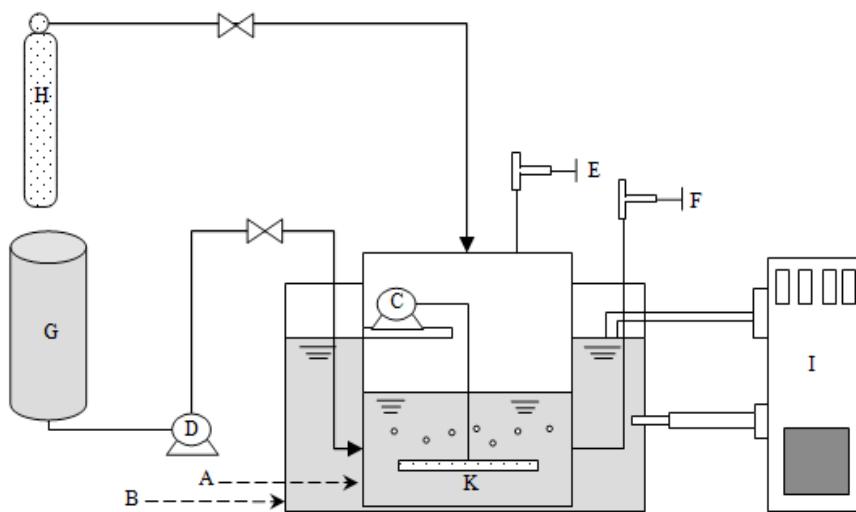
$$\left(\frac{dC_{L,S}}{dt} \right) = r_{S-p} - r_s \quad (19)$$

$$\left(\frac{dC_{L,TS}}{dt} \right) = r_{TS-p} - r_{TS} \quad (20)$$

۶-۲ موازنۀ جرم زیست توده در فاز مایع

$$\left(\frac{dX}{dt} \right) = Y_{X/S} \cdot r_s + Y_{1(X/S^2)} \cdot r_{S-p} + Y_{2(X/S^2)} \cdot r_{SO_4^{2-} - p} + Y_{X/TS} \cdot r_{TS} \quad (21)$$

برای به دست آوردن غلظت سولفیدهیدروژن، گوگرد، اکسیژن محلول، سولفات، تیوسولفات و باکتری نسبت به زمان، نیاز است که معادلات ۷، ۶، ۱۶، ۲۰، ۱۸، ۱۳ و ۲۱ به صورت همزمان حل شوند و برای حل



شکل ۱ طرح واره مجموعه آزمایشگاهی برای حذف سولفیدهیدروژن از آب ترش، A-راکتور ناپیوسته، B-حمام آب، C-دمنه هوا، D-پمپ آب، E- محل نمونه گیری گاز، F- محل نمونه گیری مایع، G- مخزن آب ترش، H- ابزار دقیق، I- کنترل- کننده دما و K- توزیع کننده هوا

Fig.1. Experimental set-up for kinetic analysis of H_2S oxidation in sour water. A, Batch reactor; B, water bath; C, air pump; D, water pump; E, gas sampling point; F, water sampling point; G, sour water vessel; H, instrument air; I, temperature controller; K, air sparger

میلی لیتر از نمونه گرفته شده به صد میلی لیتر محیط کشت تیوباسیلوس منتقل و به مدت ۲ هفته در انکوباتور در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد کشت داده شد. پس از ۱۴ روز، ۱۰ میلی لیتر از محیط کشت قبلی به ۱۰۰ میلی لیتر محیط کشت تازه اضافه و همانند شرایط قبلی برای دو هفته دیگر در انکوباتور کشت داده شد. بعد از این، نمونه‌ای از محیط کشت جدید به محیط کشت جامد اضافه و بار دیگر در انکوباتور در دمای ۳۵ درجه کشت داده و کلونی‌های تشکیل شده مورد ارزیابی فیزیولوژیکی و ساختاری قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است.

۳-۱ انجام آزمایشات غیرزیستی برای تعیین ضرب کلی انتقال جرم (KLa)

برای تعیین ضرایب کلی انتقال جرم سولفیدهیدروژن و اکسیژن، دو آزمایش مقدماتی غیرزیستی (بدون حضور باکتری) انجام شد. در آزمایش مربوط به سولفیدهیدروژن، ابتدا هوا راکتور ناپیوسته توسط نیتروژن تخلیه و سپس یک لیتر از آن با آب ترش پر غلظت اولیه ۷۵,۸ گرم بر مترمکعب) و نیتروژن توسط

بر راکتور ناپیوسته، مجهز به حمام آب برای کنترل دما، پمپ آب برای پرکردن راکتور، مخزن آب ترش، کنترل کننده دما و همچنین خط هوا ابزار دقیق برای تأمین هوا تازه بوده است.

۲-۳ ریزاندام واره و محیط کشت

باکتری‌های مورد استفاده در مطالعه، از لجن فعلی و جامعه میکروبی صافی چکنده واحد تصفیه پساب پالایشگاه چهارم پارس جنوبی، جداسازی و غنی‌سازی شده است. وظیفه صافی چکنده در این واحد تصفیه پساب، حذف سولفیدهیدروژن و گلیکول باقی‌مانده در آب ترش عریان شده است. جریان خروجی از واحد عریان‌سازی آب ترش، معمولاً دارای ۳ تا ۵ میلی گرم بر لیتر سولفیدهیدروژن و تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر گلیکول است که وارد صافی زیستی چکنده دوم رحله‌ای شده و سولفیدهیدروژن، گلیکول و دیگر ترکیبات آلی آن حذف می‌شود. برای جداسازی و غنی‌سازی باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد از محیط کشت تیوباسیلوس استفاده شد که ترکیبات آن در جدول ۱ نشان داده شده است. برای غنی‌سازی باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد، ۵

جدول ۱ اجزای سازنده محیط کشت و محلول عناصر جزئی
Table 1: Cultivation medium and trace elements solution

محلول عناصر جزئی (گرم)	محلول محیط کشت اصلی (گرم)
Na ₂ -EDTA	50
ZnSO ₄ .7H ₂ O	2.2
CaCl ₂ .2H ₂ O	7.34
MnCl ₂ .4H ₂ O	2.5
(NH ₄) ₆ MO ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0.5
FeSO ₄ .7H ₂ O	5
CuSO ₄ .5H ₂ O	0.2
NaOH	11
Distilled Water	1000 (ml)
Distilled Water	1000 (ml)

جدول ۲ ارزیابی فیزیولوژیکی و ساختاری کلونی ها

Table 2: Morphological and physiological evaluation of the colonies

نامنظم، خاکستری	کلونی
مبله ای کوتاه	ساختار
0.5×1.5-2	اندازه
منفی	رنگ آمیزی گرم

سولفیدهیدروژن انجام شد. در این آزمایش ابتدا راکتور با ۴ لیتر محیط کشت تیوباسیلوس حاوی ۱۹۰ میلیگرم بر لیتر باکتری، پر و هم زمان با هوادهی، تغییرات غلظت تیوسولفات با زمان اندازه گیری شد. برای تخمین مولفه های سیتیکی، از برازش داده های آزمایشگاهی آزمون R1 بر مدل ساده سازی شده (فقط شامل واکنش زیستی حذف تیوسولفات) استفاده شد.

۵-۳ تعیین ضرایب سینتیکی مربوط به تجزیه سولفیدهیدروژن

برای تعیین مولفه های سیتیکی مربوط به تجزیه

دمنه به درون آب ترش تزریق و هر ۴ دقیقه یک بار غلظت سولفیدهیدروژن در فازهای گاز و مایع اندازه گیری شد. دلیل استفاده از نیتروژن در این آزمایش جلوگیری از اکسایش شیمیایی سولفیدهیدروژن بود [۱۷]. در آزمایش مربوط به اکسیژن، راکتور با یک لیتر آب ترش (بدون اکسیژن) پر و هوا به فاز مایع دمیده و تغییرات غلظت اکسیژن محلول در آب، مورد پایش قرار گرفت. برای تخمین مقادیر مربوط به ضرایب کلی انتقال جرم، از مدل توسعه یافته برای راکتور ناپیوسته استفاده شد. برای انجام این کار، ابتدا مدل با حذف واکنش های شیمیایی و زیستی، ساده سازی و سپس با کالیبره کردن مدل توسط داده های تجربی، ضرایب انتقال جرم تخمین زده شد.

۴-۳ تعیین ضرایب سینتیکی مربوط به تجزیه تیوسولفات

تعیین مولفه های سیتیکی مربوط به تجزیه زیستی تیوسولفات از طریق اولین آزمون کالیبره کردن (R1)، با استفاده از محیط کشت تیوباسیلوس و بدون حضور

آزمایشگاهی بر پیش‌بینی‌های مدل برآذش شد.

۳-۶ اعتبارسنجی مدل

اعتبارسنجی مدل از طریق آزمایش مجزا (R4) با غلظت‌های متفاوت پیش‌ماده و باکتری انجام شد. از آنجایی که داده‌های این آزمایش در کالیبره کردن مدل مورد استفاده قرار نگرفته بود، مطابقت داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی مدل می‌توانست به معتر بودن مدل تفسیر شود. شرایط کلیه آزمایش‌های مورد استفاده برای کالیبره کردن مدل و اعتبارسنجی آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

۴ آزمون‌ها

برای اندازه‌گیری غلظت یون تیوسولفات از روش تیترکردن به وسیله ید (یدیمتری)، غلظت سولفید در فاز آبی از روش استاندارد UOP 827-81 SC-DMI141، غلظت سولفیدهیدروژن در فاز گاز از حسگر دراگر ساخت کارخانه Gastec Co کشور ژاپن با واحد اندازه‌گیری میلی گرم بر مترمکعب، غلظت ریزاندامواره DR-5000، روش طیف‌سنجی به وسیله طیف‌نگار نوری (Hach) با طول موج ۶۰۰ نانومتر و از طریق تهیه منحنی کالیبره کردن، استفاده شد. برای اندازه‌گیری یون سولفات از روش کدورت‌سنجی E-4500-SO42- استفاده

سولفیدهیدروژن از دو آزمایش کالیبره کردن مجزا (R2) و (R3) استفاده شد. برای انجام این آزمایشات از محیط کشت تیوباسیلوس در آب ترش (به جای آب مقطر) استفاده شد. در این محیط کشت، سولفیدهیدروژن، نقش تیوسولفات را به عنوان منبع انرژی و الکترون ایفا می‌کند. بعد از تنظیم دما و pH روی مقادیر مورد نظر (شرایط عملیاتی صافی زیستی که باکتری‌ها از آن جداسازی و غنی‌سازی شده‌اند، $pH = 6.5$ و $T = 35^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد) هوا به وسیله دمنده‌ای که درون راکتور تعییه شده است به درون فاز مایع تزریق و تغییرات سولفیدهیدروژن در فازهای مایع و گاز تا زمان برقراری تعادل، مورد پایش قرار گرفت. بعد از تعادل، مقداری از باکتری‌های غنی‌شده از طریق محل نمونه‌گیری گاز به درون راکتور، تزریق و عملکرد راکتور از طریق اندازه‌گیری تغییرات غلظت ترکیبات گوگردی و اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش کالیبره کردن دوم (R2)، با توجه به پایین بودن غلظت پیش‌ماده، مولفه‌های مربوط به بازدارندگی سولفید (K_S) و محدودیت غلظت اکسیژن (KO) از مدل حذف شد. در این آزمایش مقادیر گزارش شده توسط محققین دیگر [۲۱، ۱۹] برای محدودکردن فضای جستجو در مدل ازدحام ذرات مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایش کالیبره کردن سوم (R3) فضای جستجو با توجه به مولفه‌های تخمین‌زده شده در آزمایش کالیبره کردن دوم محدودتر و برای تخمین مولفه‌های سیتیکی، داده‌های

جدول ۳ آزمایش‌های انجام شده برای کالیبره کردن و اعتبارسنجی مدل

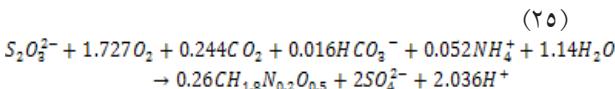
Table 3: Runs carried out to calibrate and validate the kinetic parameters of sulfide oxidation

آزمایش	کاربرد	غلظت پیش‌ماده مایع-گاز	غلظت باکتری
		(g S m ⁻³)	(g VSS m ⁻³)
R1	کالیبره کردن	0-40	190
R2	کالیبره کردن	7.47-2.25	60
R3	کالیبره کردن	44.89-15.35	190
R4	اعتبارسنجی	28.07-9.52	150

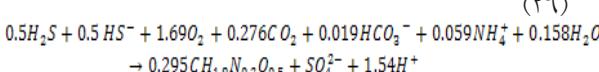
ضرائب انتقال جرم، مقدار ۰,۰۷۶ (میلی گرم اکسیژن بر گرم باکتری بر دقیقه) برای OUR_{end} با اندازه گیری شب DO بر حسب زمان محاسبه شد.

۲-۵ بازده رشد ریزاندامواره و استوکیومتری واکنش‌های زیستی

در کشت باکتری با استفاده از تیوسولفات (در انکوباتور)، بازده رشد ریزاندامواره ($Y_{X/TS}$) برابر با ۰,۱ (گرم زیست‌توده بر گرم گوگرد) تخمین زده شد. بازده رشد، نزدیک به مقادیر به دست آمده توسط گرابویچ و همکارانش [۲۴] (۰,۱۹) و همچنین او دینسوا و همکارانش [۲۵] (۰,۱۲) به ترتیب برای گونه‌های *Beggiatoa sp* و *Thiothrix sp* بود. با در نظر گرفتن ضریب بازده رشد، معادله استوکیومتری تجزیه زیستی تیوسولفات را از طریق موازنۀ جرم و بار الکتریکی [۱۷] و با در نظر گرفتن $CH_{1,8}N_{0,2}O_{0,5}$ به عنوان ترکیب سلولی باکتری می‌توان به دست آورد [۲۶].



نسبت استوکیومتری O_2/S برای واکنش زیستی محاسبه شد که کمتر از نسبت واکنش شیمیایی (معادله ۵) بود. این اختلاف نشان می‌دهد که ۱۳,۶ درصد از الکترون‌های تجزیه تیوسولفات، صرف کاهش کربن معدنی CO_2 برای سترز کردن سلول‌های باکتری می‌شود. شایان گفتن است که آب ترش مورد استفاده علاوه سولفیدهیدروژن حاوی CO_2 نیز است. در کشت باکتری با استفاده از سولفید (در انکوباتور)، بازده رشد ریزاندامواره ($Y_{X/TS}$) برابر با ۰,۲۷ (گرم زیست‌توده بر گرم گوگرد) تخمین زده شد. با توجه به بازده رشد ریزاندامواره، استوکیومتری واکنش اکسایش سولفید به سولفات به صورت زیر است.



نسبت استوکیومتری O_2/S برای این واکنش برابر با

شد. برای اندازه گیری اکسیژن محلول در آب از کیت اکسیژن سیار (Orbisphere 3650-BEV-A1100) استفاده شد. OUR_{end} از طریق اندازه گیری مصرف اکسیژن باکتری‌ها بدون حضور پیش‌ماده اندازه گیری شد. شش نمونه مشابه $DO = 7,6$ گرم بر مترمکعب و $X = 190$ بر مترمکعب) آماده و غلظت اکسیژن محلول هر نمونه ۱۵ دقیقه بعد از نمونه دیگر اندازه گیری شد. شب نمودار DO نسبت به زمان به عنوان OUR_{end} محاسبه شد. میزان گوگرد عصری تولید شده از طریق اختلاف بین میزان سولفید هیدروژن مصرف شده و یون‌های گوگردی ($S_2O_3^{2-}, S_2O_4^{2-}$) تولید شده در سامانه طبق رابطه ارائه شده توسط جانسن و همکارانش [۲۲] محاسبه شد (معادله ۲۳).

$$(23) \quad (S - S_i)_{produced} = [S - H_2S] - [(S - SO_4^{2-}) + (S - S_2O_3^{2-}) + (S - S^2)]$$

بازده رشد باکتری ($\dot{W}_{i,i}$) برای ترکیبات مختلف گوگردی از طریق آزمایش‌های کشت باکتری در انکوباتور و از طریق معادله ۲۴ محاسبه شد.

$$(24) \quad Y_{X/i} = (VSS)_{produced} / (S - i)$$

که در آن $(VSS)_{produced}$ میزان جرم باکتری تولید شده، i اشاره به S^0 , S^2 و $S_2O_3^{2-}$ و $(S-i)$ میزان مصرف شده ماده i است.

۵ نتایج و بحث

۱-۵ ضرایب انتقال جرم سولفیدهیدروژن و اکسیژن

ضرایب انتقال جرم سولفیدهیدروژن و اکسیژن از طریق برآراش داده‌های تجربی بر پیش‌بینی‌های مدل، تخمین زده شد. ضرایب انتقال جرم برای سولفیدهیدروژن و اکسیژن به ترتیب برابر با ۸,۵ و ۲۸ (بر ساعت) تخمین زده شد. این مقادیر در قیاس با مقادیر گزارش شده توسط سانچز و همکارانش [۱۸] (۱,۲ و ۶,۵) و همچنین مورا و همکارانش [۱۷] (۴,۵ و ۱۵,۴) بالاتر است که احتمالاً به دلیل بیشتر بودن نرخ هواده‌ی است. با این وجود نسبت ضریب انتقال جرم O_2/H_2S با نتایج به دست آمده در این مطالعات هم خوانی دارد. بعد از تخمین

کالیبره کردن مدل با استفاده از تیوسولفات به عنوان پیش‌ماده انجام شد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، بین غلظت تیوسولفات و زمان واکنش، رابطه خطی برقرار است که بیانگر این است که نسبت به غلظت تیوسولفات از مرتبه صفر است و معادله ۱۸ را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد.

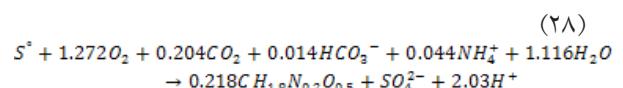
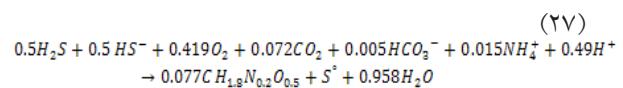
$$r_{ts} = \left(\frac{dC_{LTS}}{dt} \right) = R_{max,ts} \cdot X \quad (29)$$

مقدار $0,093\text{ g}\text{m}^{-3}$ گرم گوگرد بر گرم زیست‌توده بر ساعت برای $R_{max,ts}$ از طریق انتگرال‌گیری از معادله ۲۹ نسبت به زمان به دست آمد.

۲-۳-۵ تعیین مولفه‌های سینتیکی مربوط به تجزیه سولفیدهیدروژن

در کالیبره کردن مدل برای تخمین مولفه‌های سینتیکی تجزیه سولفیدهیدروژن، دو آزمایش مجزا (R3 و R2) متناظر با دو غلظت متفاوت برای پیش‌ماده و باکتری، مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایش دوم (R2) به دلیل پایین بودن غلظت پیش‌ماده، ثابت بازدارندگی سولفیدهیدروژن و عبارت مربوط به محدودیت غلظت اکسیژن $\left(\frac{c_{L,0_2}}{c_{L,0_2} + c_{L,CO_2}} \right)$ از معادلات مربوط به اکسایش سولفیدهیدروژن (معادلات ۱۰ و ۱۱) حذف شد و بقیه مولفه‌های سینتیکی از طریق برآشش مدل بر داده‌های

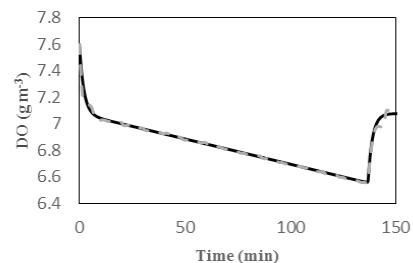
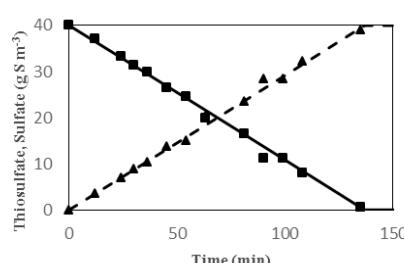
۱,۶۹ بود که نشان می‌داد ۱۵,۵ درصد الکترون‌های اکسایش سولفیدهیدروژن، صرف سنتز سلول‌های باکتری‌ها می‌شود. این مقدار با نتایج به دست آمده توسط مانز و همکارانش [۲۷] (۸ درصد) و همچنین مورا و همکارانش [۱۷] (۱۸ درصد) به ترتیب برای گونه‌های *Thiothrix sp.* و *Halothiobacillus sp.* رشد ریزاندام‌واره با استفاده از گوگرد $0,22\text{ g}\text{m}^{-3}$ تخمین زده شده برای واکنش اکسایش کامل سولفیدهیدروژن به سولفات بود. این مقدار بازده رشد معادل با $1,272\text{ g}\text{m}^{-3}$ استوکیومتری O_2/S برای اکسایش گوگرد به سولفات (معادله ۲۸) بر اساس موازنۀ جرم و بار الکتریکی است. استوکیومتری واکنش اکسایش سولفیدهیدروژن به گوگرد (معادله ۲۷) را نیز می‌توان از طریق تغیریق معادله ۲۸ از معادله ۲۶ به دست آورد.



۳-۵ کالیبره کردن مدل

۳-۵-۱ تعیین مولفه‌های سینتیکی مربوط به تجزیه تیوسولفات

همان‌طور که پیش از این اشاره شد اولین مرحله



شکل ۲ آزمایش کالیبره کردن تیوسولفات، ۱- مقادیر تجربی و پیش‌بینی‌های مدل برای غلظت تیوسولفات (به ترتیب ■ و خط مشکی)، مقادیر تجربی و پیش‌بینی‌های مدل برای غلظت سولفات (به ترتیب ▲ و خط چین مشکی)، ۲- مقادیر تجربی و پیش‌بینی‌های مدل برای غلظت اکسیژن محلول (به ترتیب خود مشکی و خط چین خاکستری)

Fig. 2. Thiosulfate calibration test (R1), (1) experimental and modeled thiosulfate concentration (■ and black solid line, respectively), experimental and modeled sulfate concentration (▲ and black dash line, respectively)- (2) experimental and modeled DO concentration (black solid line and dash dark gray line, respectively)

(میلی گرم اکسیژن بر گرم زیست‌توده بر دقیقه) بود که نشان دهنده مستقل بودن این مولفه از غلظت ماده اولیه و باکتری است. میزان مصرف اکسیژن، همچنین مقایسه از جریان الکترون در زنجیره رسپیرومتری به سمت پذیرنده نهایی الکترون است [۲۸] $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2H_2O$ که بر اساس این معادله بیشترین ظرفیت انتقال الکترون برای این جامعه میکروبی برابر با ۲,۱۳ (الکترون بر گرم باکتری بر دقیقه) است. در حقیقت می‌توان گفت ظرفیت ویژه اکسایش باکتری‌ها یا همان توانایی انتقال الکترون به پذیرنده نهایی، تابعی از خصوصیت آن باکتری، میزان وفق یافتن آن با شرایط محیطی و نوع ماده اولیه است و غلظت ماده اولیه و باکتری تأثیر چندانی بر این مولفه نخواهد داشت. نرخ ویژه مصرف اکسیژن به دست آمده در این مطالعه در مقایسه با مقدار گزارش شده توسط ویزر و همکارانش [۲۸] برای گونه تیوباسیلوس (۶۲,۴) کمتر ولی در قیاس با مقدار گزارش شده توسط سانچز و همکارانش [۱۸] برای جامعه

تجربی، تخمین زده شد. در سومین آزمایش کالیبره کردن، بر اساس نتایج بدست آمده از آزمایش دوم، فضای جستجو برای برای ثابت‌های وابستگی و نرخ اکسایش بیشینه به ترتیب در بازه‌های ۱ تا ۵ (گرم بر مترمکعب) و ۱ تا ۴ (گرم گوگرد بر گرم زیست‌توده بر ساعت) محدود شد. این محدودسازی فضای جستجو به ذرات کمک می‌کند که در فرایند یافتن مقدار کمینه برای تابع هزینه در دام مقادیر کمینه موضعی اسیر نشوند. علاوه بر تخمین دوباره مولفه‌های ذکر شده در آزمایش دوم، مولفه‌های دیگر از قبیل ثابت تعویض پیش‌ماده، ثابت وابستگی اکسیژن و بازدارندگی سولفید در این مرحله تخمین زده شدند که در جدول ۴ نشان داده شده است. یکی از مهم‌ترین مولفه‌ها در تعیین میزان فعالیت باکتری‌ها، نرخ ویژه مصرف اکسیژن (SOUR=OUR/X) است. مقدار تخمین زده شده برای این مولفه با استفاده از معادله ۱۵ در تمامی آزمایش‌های اکسایش سولفیدهیدروژن (R4-R2)، تقریباً ثابت و برابر با ۱۶

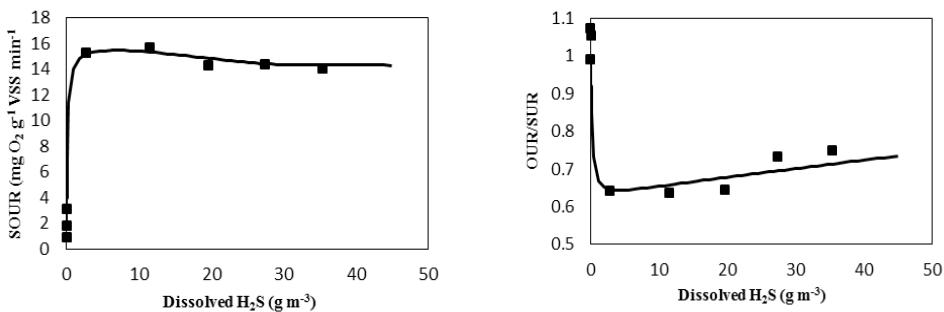
جدول ۴ مولفه‌های سیستیکی حذف سولفیدهیدروژن و تیوسولفات از آب ترش در راکتور ناپیوسته

Table4: Model parameters

مولفه	مقدار	واحد	آزمایش
R _{max1}	2.04	g S g ⁻¹ VSS h ⁻¹	R2-R3
R _{max2}	0.45	g S g ⁻¹ VSS h ⁻¹	R2-R3
R _{max,S}	0.12	g S g ⁻¹ VSS h ⁻¹	R2-R3
R _{max,TS}	0.093	g S g ⁻¹ VSS h ⁻¹	R1
K _{1H2S}	0.558	mg S l ⁻¹	R2-R3
K _{2H2S}	0.161	mg S l ⁻¹	R2-R3
K _i	28.5	mg S l ⁻¹	R3
K _O	0.341	mg O ₂ l ⁻¹	R3
K _S	0.28	mg S l ⁻¹	R2-R3
K _{switch}	0.482	mg S l ⁻¹	R2-R3
K _{LaH2S}	8.5	h ⁻¹	abiotic test
K _{LaO₂}	28	h ⁻¹	abiotic test
K _{TS-P}	6.42	mg S ^{0.47} l ^{-0.47} h ⁻¹	[17]
β	0.53	-	[17]
H _{H2S}	0.42	-	[31]
H _{O₂}	32.8	-	[31]
SOUR _{max}	16.2	mg S g ⁻¹ VSS min ⁻¹	R1-R3

اکسایش سولفید به گوگرد (۲,۰۴) بسیار کم‌تر بود که نشان‌دهنده این است که اگرچه باکتری‌ها قادرند با سرعت نسبتاً بالایی سولفیدهیدروژن را به گوگرد عنصری تجزیه کنند ولی تجزیه گوگرد به سولفات با سرعت بسیار پایین‌تری انجام می‌شود. در حقیقت با اتمام سولفید در راکتور و تبدیل گوگرد به عنوان پیش‌ماده‌ی اصلی، فعالیت اکسایش باکتری‌ها به شدت کم‌تر و SOUR از ۱۶ به ۲,۲ (میلی گرم اکسیژن بر گرم زیست‌توده بر دقیقه) کاهش پیدا می‌کند. مقدار تخمین زده شده برای ثابت بازدارندگی سولفیدهیدروژن ۲۸,۵ گرم گوگرد بر مترمکعب (نرخیک به مقدار گزارش شده توسط سانچز و همکارانش [۱۸] ۳۲,۴۸ گرم گوگرد بر مترمکعب) و کم‌تر از مقدار به دست آمده توسط مورا و همکارانش [۱۷] (۴۲,۴ گرم گوگرد بر مترمکعب) بود. طبق نتایج به دست آمده از آزمایش سوم (شکل ۱-۳)، SOUR در غلظت سولفید ۶ گرم بر مترمکعب به مقدار بیشینه خود می‌رسد که با نتایج به دست آمده توسط هیرایاما و همکارانش [۳۰] (۴,۷ گرم بر مترمکعب) برای گونه تیوباسیلوس هم خوانی دارد. افزایش غلظت سولفید از ۷ به ۴۵ گرم بر مترمکعب سبب کاهش ۱۰ درصدی SOUR می‌شود که نشان‌دهنده سازگاری مناسب جامعه میکروبی با شرایط ترش (حضور ترکیبات گوگردی) است. علاوه بر این، نرخ مصرف اکسیژن با کاهش غلظت سولفید تا ۲ گرم بر مترمکعب، تقریباً ثابت می‌ماند که نشان‌دهنده این است که راکتور جز در غلظت‌های بسیار پایین سولفید با محدودیت پیش‌ماده مواجه نمی‌شود. همان‌طور که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است نسبت SOUR/SUR از ۰,۶۴ تا ۱,۰۷ تغییر می‌کند. در غلظت‌های سولفید بین ۳ تا ۲۰ گرم بر متر مکعب نسبت SOUR کم‌ترین مقدار خود را دارد (۰,۶۴) که نشان می‌دهد وقتی که منابع انرژی و الکترون به وفور در دسترس باشند، باکتری‌ها ترجیح می‌دهند مسیر اکسایش ناقص سولفید را انتخاب کنند اگرچه قادر نیستند حتی در غلظت‌های بالا، کل سولفید را به گوگرد تبدیل کنند؛ زیرا این نسبت برای واکنش زیستی اکسایش ناقص برابر با ۰,۴۲ است. سانچز و همکارانش [۱۸] نیز به

میکروبی مخلوط (۴,۰۶) بیشتر است. این بدین معناست که اگرچه باکتری‌های مورد استفاده در این مطالعه، ظرفیت اکسایش نسبتاً بالایی دارند ولی فعالیت آن‌ها از طریق وفق یافتن بیشتر با شرایط ترش، قابل افزایش است. مقدار تخمین زده شده نرخ اکسایش بیشینه ویژه برای اکسایش ناقص (Rmax2) برابر با ۲,۰۴ گرم گوگرد بر گرم زیست‌توده بر ساعت (۳۴ میلی گرم گوگرد بر گرم زیست‌توده بر دقیقه) بود که با مقدار به دست آمده برای SOUR_{max} هم خوانی داشت. در نرخ ثابت مصرف اکسیژن، بیشترین نرخ تجزیه سولفید، زمانی اتفاق خواهد افتاد که باکتری‌ها قادر باشند طبق معادله ۲۷، کل سولفید را به گوگرد عنصری تبدیل کنند. نسبت استوکیومتری O₂/S برای این واکنش زیستی برابر با ۰,۴۲ است که مقداری کمتر از نسبت SOUR_{max}/R_{max1} (۰,۴۷) به دست آمده در کالیبره کردن این مدل است. مقدار Rmax1 تخمینی همچنین در توافق با مقدار به دست آمده توسط مورا و همکارانش [۱۷] (۱,۵۵ گرم گوگرد بر گرم زیست‌توده بر ساعت) و همچنین مقدار گزارش شده توسط تاکاشیما و همکارانش [۲۱] (۱,۷۴۴ گرم گوگرد بر گرم زیست‌توده بر ساعت) بود. نرخ اکسایش بیشینه ویژه برای اکسایش سولفید به سولفات هیرایاما و همکارانش [۳۰] (۴,۷ گرم بر مترمکعب) برای گونه تیوباسیلوس هم خوانی دارد. افزایش غلظت سولفید از ۷ به ۴۵ گرم بر مترمکعب سبب کاهش ۱۰ درصدی SOUR می‌شود که نشان‌دهنده سازگاری مناسب جامعه میکروبی با شرایط ترش (حضور ترکیبات گوگردی) است. علاوه بر این، نرخ مصرف اکسیژن با کاهش غلظت سولفید تا ۲ گرم بر مترمکعب، تقریباً ثابت می‌ماند که نشان‌دهنده این است که راکتور جز در غلظت‌های بسیار پایین سولفید با محدودیت پیش‌ماده مواجه نمی‌شود. همان‌طور که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است نسبت SOUR/SUR از ۰,۶۴ تا ۱,۰۷ تغییر می‌کند. در غلظت‌های سولفید بین ۳ تا ۲۰ گرم بر متر مکعب نسبت SOUR کم‌ترین مقدار خود را دارد (۰,۶۴) که نشان می‌دهد وقتی که منابع انرژی و الکترون به وفور در دسترس باشند، باکتری‌ها ترجیح می‌دهند مسیر اکسایش ناقص سولفید را انتخاب کنند اگرچه قادر نیستند حتی در غلظت‌های بالا، کل سولفید را به گوگرد تبدیل کنند؛ زیرا این نسبت برای واکنش زیستی اکسایش ناقص برابر با ۰,۴۲ است. سانچز و همکارانش [۱۸] نیز به



شکل ۳ مقادیر آزمایشگاهی (■) و پیش‌بینی‌های مدل (خط توپر) برای ۱) SOUR در غلظت‌های مختلف سولفید ۲) نسبت OUR/SUR

Fig. 3. (1) Experimental and modeled SOUR vs dissolved oxygen (■ and solid line, respectively), (2) Experimental and modeled OUR/SUR (■ and solid line, respectively),

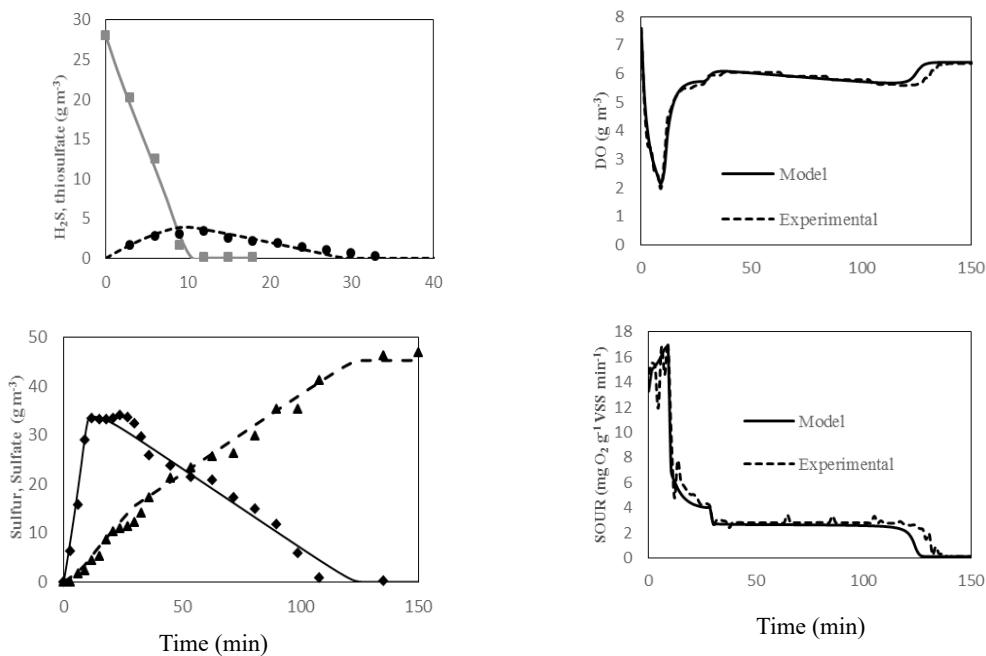
وابستگی مسیر اکسایش به گونه باکتری، همچنین توسط ویزر و همکارانش [۲۸] گزارش شده است. آن‌ها خواص تولید گوگرد دو گونه *Thiobacillus sp. strain W5* و *Thiobacillus neapolitanus* را با یکدیگر مقایسه کردند و یافتند که ظرفیت بیشینه اکسایش سولفید گونه اول، دو برابر گونه دوم است (۱۱۵,۲ در مقابل ۶۰,۸ میلی گرم گوگرد بر گرم زیست‌توده بر دقیقه) اگرچه بیشینه نرخ مصرف اکسیژن هر دو گونه یکسان بود. آن‌ها نتیجه گرفتند که گونه *Thiobacillus neapolitanus* می‌تواند تنها ۵۰ درصد سولفید دریافتی را به گوگرد تبدیل کند؛ در حالی که این قابلیت برای گونه *Thiobacillus sp. strain W5* ۱۰۰ درصد است و این تفاوت در توانایی تولید گوگرد، دلیل متفاوت بودن ظرفیت تجزیه سولفید است.

۴-۵ اعتبارسنجی مدل

داده‌های به دست آمده از آزمایش چهارم برای اعتبارسنجی مدل، مورد استفاده قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است پیش‌بینی‌های مدل به خوبی با نتایج آزمایشگاهی که در کالیبره کردن مورد استفاده قرار نگرفته هم خوانی دارد و می‌توان گفت مدل، فرایند ناپیوسته را به خوبی توصیف می‌کند. اکسایش زیستی سولفید‌هیدروژن در راکتور ناپیوسته را می‌توان به ۴ مرحله تقسیم کرد. در مرحله اول (از غلظت‌های سولفید ۲۸,۰۷ تا ۴,۱۱ گرم بر مترمکعب) اکسایش سولفید با اثرات بازدارندگی پیش‌ماده آغاز می‌شود و

نسبت مشابهی برای غلظت‌های بالای سولفید، رسیدند (۰,۶). اگرچه در غلظت‌های پایین، نتایج آن‌ها متفاوت بود. در مطالعه آن‌ها، در غلظت‌های پایین، نسبت OUR/SUR به مقدار ۱,۹ می‌رسد که نشان‌دهنده اکسایش کامل سولفید به سولفات است. در این مطالعه، در غلظت‌های پایین، نسبت OUR/SUR به مقدار ۱,۰۷ می‌رسد که نشان می‌دهد اگرچه در غلظت‌های پایین، میزان اکسایش کامل، افزایش می‌یابد؛ ولی همچنان گوگرد عنصری به عنوان محصول اصلی باقی می‌ماند (قریباً ۷۸ درصد). مورا و همکارانش [۱۷] همچنین در رابطه با مسیر اکسایش، نتایج متفاوتی برای گونه *Thiothrix sp* ارائه دادند که نشان می‌داد هیچ گونه ارتباطی بین نسبت S/O₂ و انتخاب پذیری محصول وجود ندارد. آن‌ها دریافتند که فارغ از نسبت S/O₂ باکتری‌ها، ترجیحاً سولفید را به گوگرد عنصری تجزیه می‌کنند و تشکیل سولفات‌پس از اتمام سولفید با تجزیه گوگرد عنصری ذخیره شده بین سلول‌های باکتری آغاز خواهد شد که با نتایج به دست آمده در این مطالعه متفاوت است (تشکیل سولفات از ابتدای آزمایش).

به طور کلی می‌توان گفت باکتری‌ها ترجیح می‌دهند حتی در غلظت‌های پایین پیش‌ماده، الکترون و انرژی مورد نیاز خود را از مسیر کوتاه‌تر (اکسایش ناقص) تأمین کنند ولی بعضی از باکتری‌ها قادر نیستند کل سولفید را به گوگرد تبدیل کنند و اکسایش کامل حتی می‌تواند در غلظت‌های بالای سولفید نیز رخ دهد.



شکل ۴ اعتبارسنجی مدل توسط داده‌های به دست آمده از آزمایش چهارم (۱) غلظت سولفید، مدل (خط خاکستری)، آزمایش (■)-غلظت تیوسولفات، مدل (خط چین مشکی)، آزمایش (●) (۲-۴) غلظت گوگرد، مدل (خط مشکی)، آزمایش (◆)-غلظت سولفات، مدل (خط مشکی مشکی)، آزمایش (▲) (۳-۴) مدل (خط توپر)، آزمایش (خط چین) (۴) مدل (خط توپر)، آزمایش (خط چین)

Fig. 4. Validation of the kinetic model with experimental data obtained from run R4. Fig. 4-1, experimental and modeled sulfide concentration (■ and gray gray line, respectively), experimental and modeled thiosulfate concentration(● and black dash line, respectively), Fig. 4-2, experimental and modeled sulfur concentration (◆ and black solid line, respectively), experimental and modeled sulfate concentration (▲and black dash line, respectively).

بهینه‌سازی (ازدحام ذرات) تخمین زده شد. انتخاب پذیری محصول به منظور توصیف اکسایش ناقص و کامل سولفید با موفقیت در مدل گنجانده شد. کالیبره کردن و اعتبارسنجی مدل با استفاده از داده‌های تجربی انجام شد که باعث شد مدل بتواند غلظت پیش‌ماده، محصولات میانی و محصولات نهایی را در طول آزمایش‌های ناپیوسته به خوبی تخمین بزند. با این وجود این نتایج برای آزمایش‌های ناپیوسته به دست آمدند و تعمیم دادن آن‌ها به فرایندهای پیوسته، نیازمند ارزیابی‌های بیشتر است.

تشکر و قدردانی

این مطالعه با حمایت مالی و فنی مجتمع گاز پارس جنوبی انجام شده است. نویسنده‌گان این مقاله بدین وسیله از همکاری این مجتمع صنعتی به ویژه همکاران واحد آزمایشگاه پالایشگاه چهارم به دلیل همکاری صمیمانه آن‌ها، کمال تشکر را دارند.

OUR با کاهش غلظت سولفید افزایش پیدا می‌کند. به دلیل نرخ بالای اکسایش و محدودیت انتقال جرم اکسیژن از فاز گاز به مایع، غلظت اکسیژن محلول در این مرحله کاهش می‌یابد. در مرحله دوم، اثر بازدارندگی پیش‌ماده از بین می‌رود و با کاهش غلظت سولفید تا اتمام آن میزان کاهش می‌یابد. در طول مرحله سوم، تیوسولفات مصرف شده و گوگرد، تنها ماده میانی باقی مانده می‌شود. کاهش غلظت تیوسولفات در این مرحله سبب کاهش OUR می‌شود. در طول مرحله چهارم، گوگرد با نرخ نسبتاً ثابت به سولفات، تجزیه می‌شود.

۶ نتیجه‌گیری

حذف زیستی سولفیدهیدروژن از آب ترش توسط جامعه میکروبی در راکتور ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل ریاضی برای توصیف این فرایند با استفاده از مفاهیم بقای جرم، توسعه و مولفه‌های سینتیکی با استفاده از روش

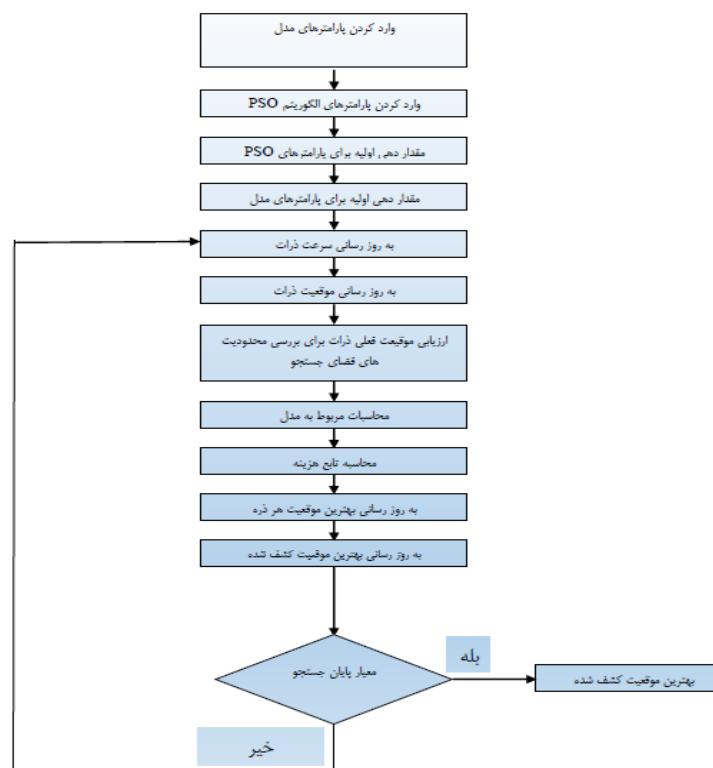
پیوست ۱

بهینه‌سازی ازدحام ذرات (PSO)

روش بهینه‌سازی ازدحام ذرات را می‌توان به عنوان جایگزینی برای روش‌های متداول بهینه‌سازی استفاده کرد. در این روش بهینه‌سازی از رفتار اجتماعی دسته‌ای از پرندگان در حال جستجو برای غذا الهام گرفته شده است. گروهی از پرندگان در فضایی که تنها یک تکه غذا در آن وجود دارد به صورت تصادفی در حال جستجوی غذا هستند و در راه یافتن غذا از دانش و تجربیات خود و دیگر پرندگان استفاده می‌کنند. هر پاسخ که به آن یک ذره گفته می‌شود، در روش بهینه‌سازی ازدحام ذرات، معادل یک پرندۀ در الگوریتم حرکت جمعی پرندگان است. هر ذره، کمیتی برداری است که دارای دو مؤلفه مکان و سرعت است و حرکت آن در فضای جستجو از سه کمیت برداری موقعیت فعلی، بهترین موقعیتی که تاکنون ذره در آن قرار داشته

شکل پ-۱- طرح واره کلی الگوریتم ازدحام ذرات برای کمینه کردن تابع هزینه (مجموع مربعات خطای وزن دهی شده) و به دست آوردن ضرایب سیستمیکی مدل

Fig. A1. Scheme of PSO algorithm, used to minimize the cost function (the sum of the squared weighted errors) and obtain kinetic parameters



مراجع

- [1] Chung Y.C., Ho K.L. and Tseng C.P., Treatment of High H₂S Concentrations by Chemical Absorption and Biological Oxidation Process, *Environ. Eng. Sci.*, 23: 942-953, 2006.
- [2] Kim S. and Deshusses M.A., Understanding the Limits of H₂S Degrading Biotrickling Filters Using a Differential Biotrickling Filter, *Chem. Eng. J.*, 113: 119–126, 2005.
- [3] Janssen A. and Sleyter R., Van der Kaa C., Jochemsen A., Bontsema J., Lettinga G., Biological Sulfide Oxidation in a Fed-batch Reactor, *Biotechnol. Bioeng.*, 47: 327-333, 1995.
- [4] Tang K., Baskaran V. and Nemati M., Bacteria of the Sulfur Cycle: An Overview of Microbiology, Biokinetics and their Role in Petroleum and Mining Industries, *Biochem. Eng.*, 44: 73–94, 2009.
- [5] López L.R., Dorado A.D., Mora M., Gamisans X., Lafuente J. and Gabriel D., Modeling an Aerobic Biotrickling Filter for Biogas Desulfurization Through a Multi-step Oxidation Mechanism, *Chem. Eng. J.*, 294: 447-457, 2016.
- [۶] عبادی، خدیجه؛ جوانمردی، جعفر؛ پرواسی، پیام؛ رosta، علی اکبر، بررسی تجربی حذف زیستی سولفید هیدروژن از گاز دفن گاه شیراز، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، آماده انتشار
- [7] Ramos I., Pérez R. and Fdz-Polanco M., The Head-space of Microaerobic Reactors: Sulfide-oxidizing Population and the Impact of Cleaning on the Efficiency of Biogas Desulfurization, *Bioresour. Technol.*, 158: 63-73, 2014.
- [8] Vikromvarasiri N., Champreda V., Boonyawanich S. and Pisutpaisal N., Hydrogen Sulfide Removal from Biogas by Biotrickling Filter Inoculated with Halothiobacillus Neapolitanus, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 42: 18425-18433, 2017.
- [9] J. Kanjanarong, Giri B.S. and Jaisi D.P., Removal of Hydrogen Sulfide Generated During Anaerobic Treatment of Sulfate-laden Wastewater Using Biochar: Evaluation of Efficiency and Mechanisms, *Bioresour. Technol.*, 234: 115-121, 2017.
- [10] Sheng M.S. and Liang Y., Biological Removal of H₂S from the Livestock Manure Using a Biofilter, *Biotechnol. Bioprocess. Eng.*, 18: 1008-1015, 2013.
- [11] Jaber M.B., Couvert A., Amrane A., Rouxel F., Cloirec P.L. and Dumont E., Biofiltration of High Concentration of H₂S in Waste air Under Extreme Acidic Conditions, *N Biotechnol.*, 33: 136–143, 2016.
- [12] Chen Y., Wang X., He S., Zhu S. and Shen S., The Performance of a Two-layer Biotrickling Filter Filled with New Mixed Packing Materials for the Removal of H₂S from Air, *J. Environ. Manage.*, 165: 11-16, 2016.
- [۱۳] مجرد، گل محمد؛ فاتحی فر، اسماعیل؛ ساعدی، سعید، حذف زیستی هیدروژن سولفید در راکتور ایرلیفت بیوفیلمی سوسپانسیونی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۰(۲): ۹ تا ۱۴۹۰.
- [14] Roosta A., Jahanmiri A., Mowla D. and Niazi A., Mathematical Modeling of Biological Sulfide Removal in a Fed Batch Bioreactor, *Biochem. Eng.*, 58: 50–56, 2011.
- [15] Shinabe K., Oketani S., Ochi T. and Matsumuraz M., Characteristics of Hydrogen Sulfide Removal by *Thiobacillus thiooxidans* KS1 Isolated from a Carrier-Packed Biological Deodorization System, *J. Ferment. Bioeng.*, 80: 592-598, 1995.
- [16] Mora M., Fernández M., Gomez J.M., Cantero D., Lafuente J., Gamisans X. and Gabriel D., Kinetic and Stoichiometric Characterization of Anoxic Sulfide Oxidation by SO-NR Mixed Cultures from Anoxic Biotrickling filters, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 99: 77-87, 2015.
- [17] Mora M., López L.R., Lafuente J., Pérez J., Kleerebezem R., Van Loosdrecht M., Gamisans X. and Gabriel D., Respirometric Characterization of Aerobic Sulfide, Thiosulfate and Elemental Sulfur Oxidation by S-oxidizing Biomass, *Water Res.*, 89: 282-292, 2016.
- [18] Gonzalez-Sanchez A., Tomas M., Dorado A.D., Gamisans X., Guisasola A., Lafuente J., Gabriel D. and Development of a Kinetic Model for Elemental Sulfur and Sulfate Formation from the Autotrophic Sulfide Oxidation Using Respirometric Techniques., *Water Sci. Technol.* 59: 1323–1329, 2009.
- [19] Andreasen R.R., Nicolai R.E. and Poulsen T.G., Pressure Drop in Biofilters as Related to Dust and Biomass Accumulation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 87: 806–816, 2012.
- [20] Dochain D. and Vanrolleghem P.A., Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes, IWA Publishing, United Kingdom, p, 300, 2001.

- [21] Takashima T., Nishiki T. and Konishi Y., Anaerobic Oxidation of Dissolved Hydrogen Sulfide in Continuous Culture of the Phototrophic Bacterium *Prosthecochloris aestuarii*, *J. Biosci. Bioeng.*, 89: 247-251, 1999.
- [22] Janssen A.J.H., Ma S.C., Lens P. and Lettinga G., Performance of a Sulfide-Oxidizing Expanded-bed Reactor Supplied with Dissolved Oxygen, *Biotechnol. Bioeng.*, 53: 32–40, 1997.
- [23] Li H., Crittenden J.C., Mihelcic J.R. and Hautakangas H., Optimization of Biofiltration for Odor Control: Model Development and Parameter Sensitivity, *Water. Environ. Res.*, 74: 5–16, 2014.
- [24] Grabovich M.Y., Patritskaya V.Y., Muntyan M.S. and Dubinina G.A., Lithoautotrophic Growth of the Freshwater Strain *Beggiatoa* D-402 and Energy Conservation in a Homogeneous Culture under Microoxic Conditions. *FEMS. Microbiol. Lett.*, 204: 341-345, 2001.
- [25] Odintsova E., Wood A. and Kelly D., Chemolithotrophic Growth of *Thiothrix ramosa*. *Arch. Microbiol.* 160: 152-157, 1993.
- [26] Heijnen J.J., Bioenergetics of Microbial Growth. Encyclopedia of Bioprocess Echnology: Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation. John Wiley & Sons, New York 1999.
- [27] Munz G., Gori R., Mori G. and Lubello C., Monitoring Biological Sulfide Oxidation Processes Using Combined Respirometric and Titrimetric Techniques, *Chemosphere*. 76: 644–650, 2009.
- [28] Visser J.M., Robertson L., van Verseveld H. and Kuenen J., Sulfur Production by Obligately Chemolithotrophic *Thiobacillus* Species. *Appl. Environ. Microbiol.*, 63: 2300-2305, 1997.
- [29] Lee E.Y., Lee N.Y., Cho K.S. and Ryu H.W., Removal of Hydrogen sulfide by Sulfate-resistant Acidithiobacillus *Thiooxidans* AZ11, *J. Biosci. Bioeng.*, 101: 309–314, 2006.
- [30] Hirayama A. and Vetter R.D., Kinetics of Sulfide and Thiosulfate Oxidation by the Hydrothermal Vent Bacterium *Thiomicrospira crunogena* and Comparison with *Thiobacillus Neapolitanus*, Abstr. I43, p. 224. In Abstracts of the 89th Annual Meeting of the American Society for Microbiology, 1989.
- [31] Sander R., Compilation of Henry's Law Constants, Version 3.99, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14: 29615–30521, 2014.