

Modeling bacterial removal of H_2S 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 H_2S removal from sour water in the batch reactor. The model considers H_2S and O_2 transfer between liquid and gas phases, biological oxidation of H_2S to sulfate and elemental sulfur, and chemical oxidation of H_2S 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 H_2S 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 ($16 \text{ mg DO g}^{-1} \text{ VSS min}^{-1}$) 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

مدل سازی حذف سولفید هیدروژن از آب ترش در راکتور ناپیوسته

مجتبی فصیحی^۱، محمدحسن فضائلی پور^۲

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

چکیده

حذف سولفید هیدروژن از آب ترش قبل از استفاده یا رها سازی آن در محیط زیست ضروری است. با توجه به هزینه بالا روشهای متداول برای حذف آن، روش های زیستی به عنوان یک جایگزین مناسب برای حذف سولفید هیدروژن از آب ترش می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

حذف زیستی سولفید هیدروژن 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 بین فازی اکسیژن و سولفید هیدروژن، اکسایش زیستی سولفید به گوگرد عنصری و سولفات و همچنین اکسایش شیمیایی سولفید به تیوسولفات را در فاز مایع در نظر می گیرد. معادلات مورد استفاده در مدل با استفاده از مفاهیم بقای جرم و واکنش های زیستی استخراج شد. چندین آزمایش برای به دست آوردن مقادیر تجربی تغییرات غلظت پیش ماده (سویسترا) و محصولات، نسبت به زمان انجام و کالیبره کردن مدل با استفاده از این داده های تجربی صورت گرفت. برای کالیبره کردن مدل از کمینه کردن اختلاف داده های تجربی و پیش بینی های مدل به وسیله روش بهینه سازی، ازدحام ذرات و حل هم زمان معادلات دیفرانسیل حاکم بر سامانه استفاده شد. آزمایش اضافه برای اعتبار سنجی مدل (استفاده نشده در کالیبره کردن مدل) انجام و نتایج آن با پیش بینی های مدل، مقایسه شد که نشان دهنده دقت بالای مدل ارائه شده بود. یکی از نوآوری های مدل در نظر گرفتن مسیرهای متفاوت برای اکسایش سولفید هیدروژن است که در حقیقت مفهوم انتخاب پذیری محصول را در خود گنجانده است.

یکی از مهم ترین مولفه ها در تعیین میزان فعالیت باکتری ها، نرخ ویژه مصرف اکسیژن است. مقدار تخمین زده شده برای این مولفه در تمامی آزمایش های اکسایش سولفید هیدروژن، تقریباً ثابت و برابر با ۱۶ (میلی گرم اکسیژن بر گرم زیست توده بر دقیقه) بود که نشان دهنده مستقل بودن این مولفه از غلظت ماده اولیه و باکتری است. نتایج به دست آمده نشان داد که باکتری ها بیشتر تمایل به اکسایش ناقص سولفید هیدروژن به گوگرد را دارند؛ اگرچه میزان تمایل برای انتخاب مسیر اکسایش به میزان در دسترس بودن پیش ماده و اکسیژن محلول بستگی دارد. علاوه بر این مشخص شد که باکتری ها قادر به اکسایش کل پیش ماده به گوگرد حتی در غلظت های بالای پیش ماده نیستند و در هر شرایط، بخشی از پیش ماده به سولفات تبدیل خواهد شد.

واژه های کلیدی

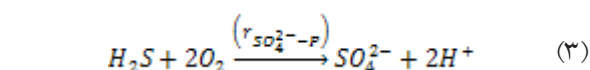
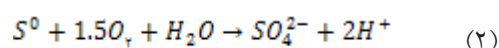
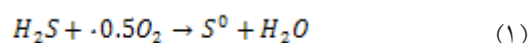
آب ترش
سولفید هیدروژن
مدل سازی
حذف زیستی
بهینه سازی ازدحام ذرات

* مسئول مکاتبات:

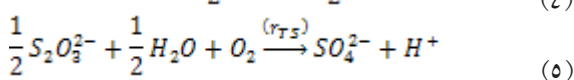
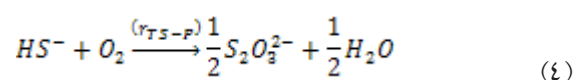
fazaelipoor@yazd.ac.ir

۱ مقدمه

در فرایندهای صنعتی، هر آب فرایندی یا پسابی که حاوی مواد بدبو از قبیل ترکیبات گوگردی و آمونیاک باشد؛ به عنوان آب ترش تعریف می شود [۱]. سولفید هیدروژن (H_2S) مهم ترین آلاینده موجود در آب ترش است که باید قبل از دفع یا استفاده مجدد پساب های صنعتی از آن ها حذف شود. سولفید هیدروژن گازی است بی رنگ، اشتعال پذیر و خورنده که برای موجودات زنده بسیار سمی است. در حال حاضر در پالایشگاه های نفت و گاز برای حذف سولفید هیدروژن از آب ترش، به طور معمول از روش عریان سازی به وسیله برج سینی دار یا پر شده دارای جوش آورنده استفاده می شود. در این روش که سولفید هیدروژن با جوشاندن از آب ترش جدا شده به واحد بازیافت گوگرد فرستاده می شود یا از طریق شبکه فلر سوزانده و تبدیل به SO_2 و دیگر مشتقات گوگردی می شود که دارای پیامدهای جدی محیط زیستی است. علاوه بر این استفاده از چنین روش هایی به دلیل مصرف بالای انرژی و هزینه های عملیاتی، بسیار گران است [۲]. تصفیه زیستی با استفاده از باکتری های چرخه گوگرد می تواند جایگزین مناسبی برای روش های متداول به منظور حذف سولفید هیدروژن از آب ترش باشد. تجزیه (اکسایش) زیستی سولفید هیدروژن می تواند برای فائق آمدن بر مشکلات مربوط به روش های رایج حذف سولفید هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد [۳]. در تصفیه زیستی هوازی، ریزاندام واره ها (میکروارگانسم ها) قادر به اکسایش سولفید هیدروژن و دیگر ترکیبات گوگردی به گوگرد عنصری به عنوان محصول میانی و (یا) سولفات به عنوان محصول نهایی وابسته به میزان در دسترس بودن اکسیژن و پیش ماده [۴] هستند. زیست اکسایش هوازی سولفید هیدروژن را می توان از طریق واکنش های زیر تعریف کرد.



علاوه بر واکنش های فوق، امکان تجزیه شیمیایی سولفید هیدروژن به تیوسولفات نیز در فرایند تصفیه زیستی وجود دارد که تیوسولفات تشکیل شده از طریق ریزاندام واره ها به سولفات تبدیل می شود (واکنش های ۴ و ۵).



باکتری های چرخه گوگرد و کاربرد آن ها در مقاله مروری توسط تانگ و همکارانش [۵] مورد بررسی قرار گرفته اند. طیف وسیعی از باکتری های اکسیدکننده گوگرد (SOB) بر اساس شرایط رشد، منبع کربن و الکترون و مسیر اکسایش سولفید، مورد ارزیابی قرار گرفته اند. با این وجود بیشتر مطالعات بر روی حذف سولفید هیدروژن از جریان های گازی [۶-۱۰] و هوای آلوده [۱۱-۱۳] متمرکز بوده است. حذف زیستی سولفید هیدروژن از آب ترش به عنوان جایگزینی برای روش های متداول، موضوعی است که نیاز به مطالعات بیشتری دارد. برای بررسی دقیق حذف سولفید هیدروژن از آب ترش، علاوه بر انجام مطالعات آزمایشگاهی، نیاز به مدل سازی دقیق وجود دارد. مدلی که بتواند دربرگیرنده کلیه پدیده ها و واکنش های ممکن باشد. تاکنون مدل های گوناگونی برای توصیف فرایند اکسایش زیستی سولفید هیدروژن ارائه شده اند [۶، ۱۴-۱۷] که جنبه های گوناگونی از این فرایند را مورد بررسی قرار داده اند. بعضی از آن ها از معادله ساده مونود (Monod) [۱۵] استفاده کرده اند درحالی که مدل های جامع تر، 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 داده اند [۱۷]. انتخاب پذیری محصول (product selectivity) بر اساس میزان در دسترس

سولفید هیدروژن خواهد شد. کاسته شدن از غلظت پیش ماده، 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 سولفید هیدروژن از آب ترش پالایشگاه گازی (پالایشگاه چهارم مجتمع گاز پارس جنوبی) به روش زیستی به عنوان جایگزینی برای روش‌های متداول (عریان سازی در برج‌های دفع) و همچنین ارزیابی توزیع محصولات حاصل از اکسایش سولفید هیدروژن 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 موازنه جرم، استخراج و مولفه‌های سینتیکی با کمینه کردن اختلاف بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی‌های مدل با استفاده از روش بهینه سازی ازدحام ذرات (PSO) تعیین شده‌اند (پیوست ۱).

۲ مدل سازی فرایند و تخمین مولفه‌ها

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

۲-۱ موازنه جرم سولفید هیدروژن در فاز گاز

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

بودن اکسیژن محلول (DO) و پیش ماده 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 سولفید هیدروژن 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 پیش ماده، باکتری‌ها مسیری را برای اکسایش انتخاب می‌کنند که در آن ابتدا سولفید هیدروژن 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 سولفید هیدروژن توسط باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد است. مسیر اول، اکسایش ناقص سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری و سپس اکسایش گوگرد به سولفات (واکنش‌های ۱ و ۲) و مسیر دوم، اکسایش مستقیم سولفید هیدروژن به سولفات (واکنش ۳) است. میزان توزیع هر یک از محصولات در فرایند هوازی به نوع ریزاندام‌واره‌ها، میزان در دسترس بودن پیش ماده و اکسیژن بستگی دارد. افزایش نسبت اکسیژن به پیش ماده سبب افزایش نسبت سولفات به گوگرد عنصری در محصول نهایی می‌شود و برعکس. این مسئله به میزان دسترسی ریزاندام‌واره‌ها به منبع انرژی و الکترون برمی‌گردد. در صورتی که منابع انرژی و الکترون (پیش ماده) به وفور در اختیار میکروب‌ها باشد، آن‌ها تمایل کمتری به اکسایش کامل سولفید هیدروژن دارند و نیاز خود به الکترون و انرژی را می‌توانند از مرحله اول اکایش (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 $R_{\max 1}$ و $R_{\max 2}$ به ترتیب بیشترین نرخ و ویژه اکسایش سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری و سولفات، $K1_{H_2S}$ و $K2_{H_2S}$ به ترتیب، ثابت وابستگی سولفید هیدروژن برای اکسایش ناقص و کامل (گرم بر مترمکعب)، K_{O_2} ثابت وابستگی اکسیژن محلول (گرم بر مترمکعب)، K_i ثابت بازدارندگی سولفید هیدروژن، K_{TS-P} ثابت سینتیکی برای تولید تیوسولفات (بر ساعت) و β مرتبه واکنش شیمیایی (بدون بعد) است.

۲-۳ موازنه جرم اکسیژن در فاز مایع:

$$V_L \left(\frac{dC_{L,O_2}}{dt} \right) = K_L a_{O_2} \left(\frac{C_{G,O_2}}{H_{O_2}} - C_{L,O_2} \right) V_L - sr1 \cdot (r_{S-P}) \cdot V_L - sr2 \cdot (r_{SO_4^{2-}-P}) \cdot V_L - sr3 \cdot r_{TS} \cdot V_L - sr4 \cdot r_{TS-P} \cdot V_L - sr5 \cdot r_{TS} \cdot V_L - OUR_{end} V_L \quad (13)$$

که در آن C_{G,O_2} ، C_{L,O_2} به ترتیب غلظت اکسیژن در فاز مایع و گاز، sr (تا $sr1$ تا $sr5$) بیانگر نسبت استوکیومتری O_2/S در هر کدام از واکنش ها است. نرخ مصرف اکسیژن (OUR_{Rex}) را می توان از طریق معادله ۱۴ تعریف کرد و سپس معادله ۱۳ را به صورت معادله ۱۵ بازنویسی کرد.

$$OUR_{Rex} = sr1 \cdot r_{S-P} + sr2 \cdot r_{SO_4^{2-}-P} + sr3 \cdot r_{TS} + sr4 \cdot r_{TS-P} + sr5 \cdot r_{TS} \quad (14)$$

$$\left(\frac{dC_{L,O_2}}{dt} \right) = K_L a_{O_2} \cdot \left(\frac{C_{G,O_2}}{H_{O_2}} - C_{L,O_2} \right) - OUR \quad (15)$$

۲-۴ موازنه جرم برای سولفات در فاز مایع

سولفات در فاز مایع از طریق اکسایش زیستی سولفید هیدروژن، گوگرد عنصری و تیوسولفات طبق رابطه زیر تشکیل می شود.

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

$$t = 0, C_{L,SO_4^{2-}} = 0 \quad \text{شرایط اولیه:}$$

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

$$t = 0, C_{G,H_2S} = C_{G0,H_2S} \quad \text{شرایط اولیه:}$$

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

۲-۲ موازنه جرم سولفید هیدروژن در فاز مایع:

$$V_L \left(\frac{dC_{L,H_2S}}{dt} \right) = K_L a_{H_2S} \cdot \left(\frac{C_{G,H_2S}}{H_{H_2S}} - C_{L,H_2S} \right) V_L - (r_{S-P}) \cdot V_L - (r_{SO_4^{2-}-P}) \cdot V_L - r_{TS-P} \cdot V_L \quad (7)$$

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

$$SUR = r_{S-P} + r_{SO_4^{2-}-P} + r_{TS-P} \quad (8)$$

$$\left(\frac{dC_{L,H_2S}}{dt} \right) = K_L a_{H_2S} \cdot \left(\frac{C_{G,H_2S}}{H_{H_2S}} - C_{L,H_2S} \right) - SUR \quad (9)$$

که در آن (r_{S-P}) و $(r_{SO_4^{2-}-P})$ به ترتیب بیانگر نرخ اکسایش سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری و سولفات است که از طریق معادلات ۱۰ و ۱۱ تعریف می شوند. نرخ تولید تیوسولفات هم از طریق معادله ۱۲ تعریف می شود.

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

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

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

معادلات نیاز به تعیین مولفه های سینتیکی است. برای تخمین مولفه های سینتیکی می توان از مقایسه داده های تجربی و پیش بینی های مدل استفاده کرد. در این روش ابتدا مولفه های سینتیکی حدس زده و بر اساس آن نتایج مدل با مقادیر تجربی مقایسه می شود و تابع هزینه که معمولاً به صورت مجموع مربعات خطای وزن دهی شده (SSWE) تعریف می شود، محاسبه شده، سپس با استفاده از روش جستجوی مبتنی بر روش حدس و خطا، مولفه های تخمینی، اصلاح شده تا تابع هزینه به کم ترین مقدار خود برسد. در این مطالعه از غلظت های اکسیژن محلول، سولفات، گوگرد و تیوسولفات در تابع هزینه استفاده شده است.

$$(22) \quad SSWE = \sum_{i=1}^n [w_i (C_i^{obs} - C_i^{pred})]^2$$

که در آن w_i ضریب وزن دهی 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. ($w_i = \frac{1}{(C_i^{obs} - C_i^{pred})}$) که C_i^{obs} بیان گر مقدار میانگین C_i^{obs} است.

در این مطالعه برای کمینه کردن تابع هزینه از روش بهینه سازی ازدحام ذرات (پوست ۱) استفاده و کلیه محاسبات و برنامه نویسی ها در نرم افزار MARLAB 7.7 انجام شده است.

۳ بخش تجربی

۳-۱ راکتور ناپیوسته

برای انجام آزمایشات حذف زیستی سولفید هیدروژن 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 تعبیه شده بود، علاوه بر این راکتور دارای اتصالاتی برای نمونه گیری فاز گاز و مایع بود. همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است این مجموعه آزمایشگاهی علاوه

و ۱۸ تعریف می شوند و $C_{LSO_4^{2-}}$ غلظت یون سولفات در فاز مایع است (گرم بر مترمکعب).

$$(17) \quad r_s = R_{max,s} \cdot \frac{C_{LS}}{K_s + C_{LS}} \cdot \frac{K_{Switch}}{K_{Switch} + C_{LH_2S}} \cdot \frac{C_{LO_2}}{K_o + C_{LO_2}} \cdot X$$

$$(18) \quad r_{TS} = R_{max,TS} \cdot \frac{C_{LTS}}{K_{TS} + C_{LTS}} \cdot \frac{K_{Switch}}{K_{Switch} + C_{LH_2S}} \cdot \frac{C_{LO_2}}{K_o + C_{LO_2}} \cdot X$$

که در آن $R_{max,TS}$ و $R_{max,s}$ به ترتیب بیشترین نرخ اکسایش ویژه گوگرد و تیوسولفات (گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر ساعت)، C_{LTS} و C_{LS} 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.

۲-۵ موازنه 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 می شود (معادله ۱۹).

$$(19) \quad \left(\frac{dC_{LS}}{dt}\right) = r_{s-p} - r_s$$

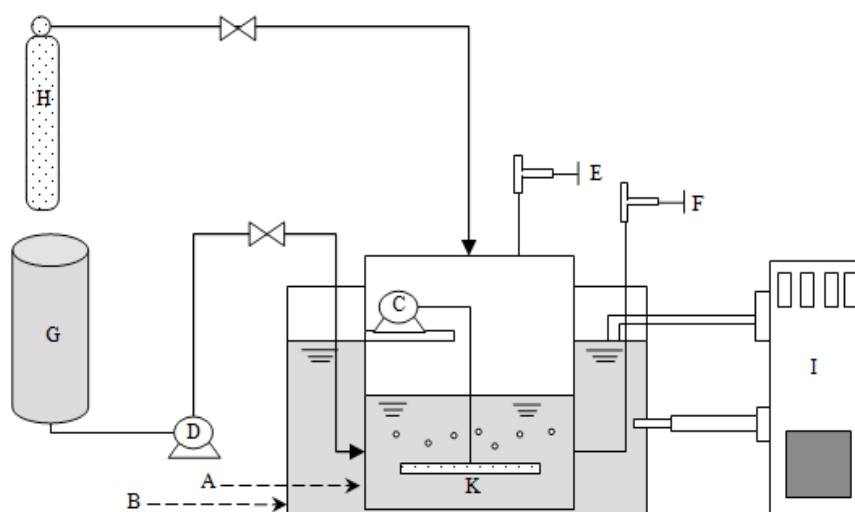
$$(20) \quad \left(\frac{dC_{LTS}}{dt}\right) = r_{TS-p} - r_{TS}$$

۲-۶ موازنه جرم زیست توده در فاز مایع

(21)

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

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



شکل ۱ طرح واره مجموعه آزمایشگاهی برای حذف سولفید هیدروژن از آب ترش، A-راکتور ناپیوسته، B-حمام آب، C-دمنده هوا، D-پمپ آب، E-محل نمونه گیری گاز، F-محل نمونه گیری مایع، G-مخزن آب ترش، H-هوای 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، نمونه ای از محیط کشت جدید به محیط کشت جامد اضافه و بار دیگر در انکوباتور در دمای ۳۵ درجه کشت داده و کلونی های تشکیل شده مورد ارزیابی فیزیولوژیکی و ساختاری قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است.

۳-۳ انجام آزمایشات غیر زیستی برای تعیین ضریب کلی انتقال جرم (KLa)

برای تعیین ضرایب کلی انتقال جرم سولفید هیدروژن و اکسیژن، دو آزمایش مقدماتی غیر زیستی (بدون حضور باکتری) انجام شد. در آزمایش مربوط به سولفید هیدروژن، ابتدا هوای 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 پر کردن راکتور، مخزن آب ترش، کنترل کننده دما و همچنین خط هوای ابزار دقیق برای تأمین هوای تازه بوده است.

۲-۳ ریزاندام واره و محیط کشت

باکتری های مورد استفاده در مطالعه، از لجن فعال و جامعه میکروبی صافی چکنده واحد تصفیه پساب پالایشگاه چهارم پارس جنوبی، جداسازی و غنی سازی شده است. وظیفه صافی چکنده در این واحد تصفیه پساب، حذف سولفید هیدروژن و گلیکول باقی مانده در آب ترش عریان شده است. جریان خروجی از واحد عریان سازی آب ترش، معمولاً دارای ۳ تا ۵ میلی گرم بر لیتر سولفید هیدروژن و تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر گلیکول است که وارد صافی زیستی چکنده دوحله ای شده و سولفید هیدروژن، گلیکول و دیگر ترکیبات آلی آن حذف می شود. برای جداسازی و غنی سازی باکتری های اکسیدکننده گوگرد از محیط کشت تیوباسیلوس استفاده شد که ترکیبات آن در جدول ۱ نشان داده شده است. برای غنی سازی باکتری های اکسیدکننده گوگرد، ۵

جدول ۱ اجزای سازنده محیط کشت و محلول عناصر جزئی

Table 1: Cultivation medium and trace elements solution

محلول محیط کشت اصلی (گرم)		محلول عناصر جزئی (گرم)	
KNO ₃	2	Na ₂ -EDTA	50
K ₂ HPO ₄	2	ZnSO ₄ .7H ₂ O	2.2
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.8	CaCl ₂ .2H ₂ O	7.34
NH ₄ CL	1	MnCl ₂ .4H ₂ O	2.5
NaHCO ₃	2	(NH ₄) ₆ MO ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0.5
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	5	FeSO ₄ .7H ₂ O	5
Trace metal solution	10 (ml)	CuSO ₄ .5H ₂ O	0.2
Distilled Water	1000 (ml)	NaOH	11
		Distilled Water	1000 (ml)

جدول ۲ ارزیابی فیزیولوژیکی و ساختاری کلونی ها

Table 2: Morphological and physiological evaluation of the colonies

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

سولفید هیدروژن 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 سینتیکی، از برازش داده های آزمایشگاهی آزمون R1 بر مدل ساده سازی شده (فقط شامل واکنش زیستی حذف تیوسولفات) استفاده شد.

۳-۵ تعیین ضرایب سینتیکی مربوط به تجزیه سولفید هیدروژن

برای تعیین مولفه های سینتیکی مربوط به تجزیه

دمنده به درون آب ترش تزریق و هر ۴ دقیقه یک بار غلظت سولفید هیدروژن در فازهای گاز و مایع اندازه گیری شد. دلیل استفاده از نیتروژن در این آزمایش جلوگیری از اکسایش شیمیایی سولفید هیدروژن 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 کالبره کردن مدل توسط داده های تجربی، ضرایب انتقال جرم تخمین زده شد.

۳-۴ تعیین ضرایب سینتیکی مربوط به تجزیه تیوسولفات

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

آزمایشگاهی بر پیش بینی های مدل برازش شد.

۳-۶ اعتبارسنجی مدل

اعتبارسنجی مدل از طریق آزمایش مجزا (R4) با غلظت های متفاوت پیش ماده و باکتری انجام شد. از آنجایی که داده های این آزمایش در کالیبره کردن مدل مورد استفاده قرار نگرفته بود، مطابقت داده های آزمایشگاهی و پیش بینی مدل می توانست به معتبر بودن مدل تفسیر شود. شرایط کلیه آزمایش های مورد استفاده برای کالیبره کردن مدل و اعتبارسنجی آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

۴ آزمون ها

برای اندازه گیری غلظت یون تیوسولفات از روش تیتراژ کردن به وسیله ید (یدیمتری)، غلظت سولفید در فاز آبی از روش استاندارد UOP 827-81 و استفاده از الکتروود نقره شرکت متلر به شماره شناسایی SC-DMI141، غلظت سولفید هیدروژن در فاز گاز از حسگر درآگر ساخت کارخانه Gastec Co کشور ژاپن با واحد اندازه گیری میلی گرم بر مترمکعب، غلظت ریزاندام واره، روش طیف سنجی به وسیله طیف نگار نوری (DR-5000، Hach) با طول موج ۶۰۰ نانومتر و از طریق تهیه منحنی کالیبره کردن، استفاده شد. برای اندازه گیری یون سولفات از روش کدورت سنجی 4500-SO42-E استفاده

سولفید هیدروژن 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، سولفید هیدروژن، نقش تیوسولفات را به عنوان منبع انرژی و الکترون ایفا می کند. بعد از تنظیم دما و pH روی مقادیر مورد نظر (شرایط عملیاتی صافی زیستی که باکتری ها از آن جداسازی و غنی سازی شده اند، pH=۶.۵ و T=۳۵ درجه سانتی گراد) هوا به وسیله دمنده ای که درون راکتور تعبیه شده است به درون فاز مایع تزریق و تغییرات سولفید هیدروژن در فازهای مایع و گاز تا زمان برقراری تعادل، مورد پایش قرار گرفت. بعد از تعادل، مقداری از باکتری های غنی شده از طریق محل نمونه گیری گاز به درون راکتور، تزریق و عملکرد راکتور از طریق اندازه گیری تغییرات غلظت ترکیبات گوگردی و اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش کالیبره کردن دوم (R2)، با توجه به پایین بودن غلظت پیش ماده، مولفه های مربوط به بازدارندگی سولفید (K_i) و محدودیت غلظت اکسیژن (KO) از مدل حذف شد. در این آزمایش مقادیر گزارش شده توسط محققین دیگر [۱۶-۱۹، ۲۱] برای محدود کردن فضای جستجو در مدل ازدحام ذرات مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایش کالیبره کردن سوم (R3) فضای جستجو با توجه به مولفه های تخمین زده شده در آزمایش کالیبره کردن دوم محدودتر و برای تخمین مولفه های سینتیکی، داده های

جدول ۳ آزمایش های انجام شده برای کالیبره کردن و اعتبارسنجی مدل

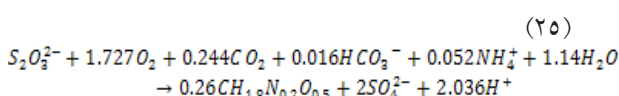
Table 3: Runs carried out to calibrate and validate the kinetic parameters of sulfide oxidation

آزمایش	کاربرد	غلظت پیش ماده مایع-گاز (g S m ⁻³)	غلظت باکتری (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

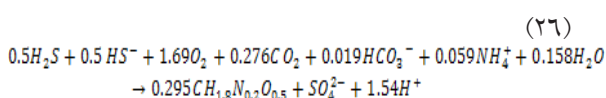
ضرائب انتقال جرم، مقدار ۰,۰۷۶ (میلی گرم اکسیژن بر گرم باکتری بر دقیقه) برای OUR_{end} با اندازه گیری شیب DO بر حسب زمان محاسبه شد.

۵-۲ بازده رشد ریزاندام واره و استوکیومتری واکنش های زیستی

در کشت باکتری با استفاده از تیوسولفات (در انکوباتور)، بازده رشد ریزاندام واره ($Y_{X/TS}$) برابر با ۰,۱ (گرم زیست توده بر گرم گوگرد) تخمین زده شد. بازده رشد، نزدیک به مقادیر به دست آمده توسط گرابویچ و همکارانش [۲۴] (۰,۱۹) و همچنین اودینسوا و همکارانش [۲۵] (۰,۱۲) به ترتیب برای گونه های *Beggiatoa sp.* و *Thiothrix sp.* بود. با در نظر گرفتن ضریب بازده رشد، معادله استوکیومتری تجزیه زیستی تیوسولفات را از طریق موازنه جرم و بار الکتریکی [۱۷] و با در نظر گرفتن $CH_{1.8}N_{0.2}O_{0.5}$ به عنوان ترکیب سلولی باکتری می توان به دست آورد [۲۶].



نسبت استوکیومتری O_2/S برابر با ۱,۷۲۷ برای واکنش زیستی محاسبه شد که کمتر از نسبت واکنش شیمیایی (معادله ۵) بود. این اختلاف نشان می دهد که ۱۳,۶ درصد از الکترون های تجزیه تیوسولفات، صرف کاهش کربن معدنی CO_2 برای سنتز کردن سلول های باکتری می شود. شایان گفتن است که آب ترش مورد استفاده علاوه سولفید هیدروژن حاوی CO_2 نیز است. در کشت باکتری با استفاده از سولفید (در انکوباتور)، بازده رشد ریزاندام واره (Y_{X/S_2}) برابر با ۰,۲۲۷ (گرم زیست توده بر گرم گوگرد) تخمین زده شد. با توجه به بازده رشد ریزاندام واره، 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 باکتری ها بدون حضور پیش ماده اندازه گیری شد. شش نمونه مشابه ($DO = 7.6$ گرم بر مترمکعب و $X = 190$ گرم بر مترمکعب) آماده و غلظت اکسیژن محلول هر نمونه ۱۵ دقیقه بعد از نمونه دیگر اندازه گیری شد. شیب نمودار DO نسبت به زمان به عنوان OUR_{end} محاسبه شد. میزان گوگرد عنصری تولید شده از طریق اختلاف بین میزان سولفید هیدروژن مصرف شده و یون های گوگردی ($S^{2-}, S_2O_3^{2-}, SO_4^{2-}$) تولید شده در سامانه طبق رابطه ارائه شده توسط جانسن و همکارانش [۲۲] محاسبه شد (معادله ۲۳).

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

بازده رشد باکتری ($Y_{X/i}$) برای ترکیبات مختلف گوگردی از طریق آزمایش های کشت باکتری در انکوباتور و از طریق معادله ۲۴ محاسبه شد.

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

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

۵ نتایج و بحث

۵-۱ ضرایب انتقال جرم سولفید هیدروژن و اکسیژن

ضرایب انتقال جرم سولفید هیدروژن و اکسیژن از طریق برازش داده های تجربی بر پیش بینی های مدل، تخمین زده شد. ضرایب انتقال جرم برای سولفید هیدروژن 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 پیش ماده انجام شد. همان طور 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 می توان به صورت زیر بازنویسی کرد.

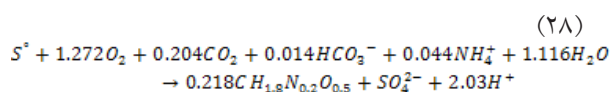
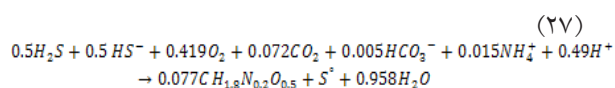
$$r_{TS} = \left(\frac{dC_{L,TS}}{dt} \right) = R_{max,TS} \cdot X \quad (29)$$

مقدار ۰,۰۹۳ گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر ساعت برای $R_{max,TS}$ از طریق انتگرال گیری از معادله ۲۹ نسبت به زمان به دست آمد.

۵-۳-۲ تعیین مولفه های سینتیکی مربوط به تجزیه سولفید هیدروژن

در کالیبره کردن مدل برای تخمین مولفه های سینتیکی تجزیه سولفید هیدروژن، دو آزمایش مجزا (R2 و R3) متناظر با دو غلظت متفاوت برای پیش ماده و باکتری، مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایش دوم (R2) به دلیل پایین بودن غلظت پیش ماده، ثابت بازدارندگی سولفید هیدروژن و عبارت مربوط به محدودیت غلظت اکسیژن $\left(\frac{C_{L,O_2}}{K_o + C_{L,O_2}} \right)$ از معادلات مربوط به اکسایش سولفید هیدروژن (معادلات ۱۰ و ۱۱) حذف شد و بقیه مولفه های سینتیکی از طریق برازش مدل بر داده های

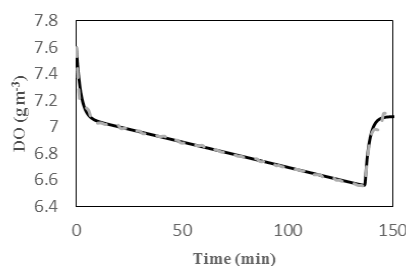
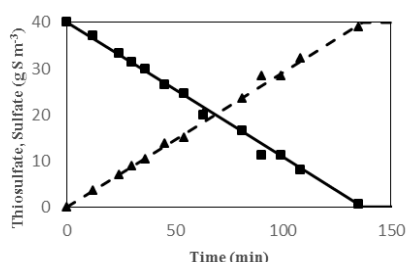
۱,۶۹ بود که نشان می داد ۱۵,۵ درصد الکترون های اکسایش سولفید هیدروژن، صرف سنتز سلول های باکتری ها می شود. این مقدار با نتایج به دست آمده توسط مانز و همکارانش [۲۷] (۸ درصد) و همچنین مورا و همکارانش [۱۷] (۱۸ درصد) به ترتیب برای گونه های *Halothiobacillus sp.* و *Thiothrix sp.* هم خوانی دارد. بازده رشد ریزاندام واره با استفاده از گوگرد ۰,۲۲ تخمین زده شد که ۷۴ درصد بازده تخمین زده شده برای واکنش اکسایش کامل سولفید هیدروژن به سولفات بود. این مقدار بازده رشد معادل با ۱,۲۷۲ نسبت استوکیومتری O_2/S برای اکسایش گوگرد به سولفات (معادله ۲۸) بر اساس موازنه جرم و بار الکتریکی است. استوکیومتری واکنش اکسایش سولفید هیدروژن به گوگرد (معادله ۲۷) را نیز می توان از طریق تفریق معادله ۲۸ از معادله ۲۶ به دست آورد.



۵-۳-۳ کالیبره کردن مدل

۵-۳-۱ تعیین مولفه های سینتیکی مربوط به تجزیه تیوسولفات

همان طور که پیش از این اشاره شد اولین مرحله



شکل ۲ آزمایش کالیبره کردن تیوسولفات، ۱- مقادیر تجربی و پیش بینی های مدل برای غلظت تیوسولفات (به ترتیب ■ و خط مشکی)، مقادیر تجربی و پیش بینی های مدل برای غلظت سولفات (به ترتیب ▲ و خط چین مشکی)، ۲- مقادیر تجربی و پیش بینی های مدل برای غلظت اکسیژن محلول (به ترتیب خط 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 زیست توده بر دقیقه) بود که نشان‌دهنده مستقل بودن این مولفه از غلظت ماده اولیه و باکتری است. میزان مصرف اکسیژن، همچنین مقیاسی از جریان الکترون در زنجیره رسیرومتری به سمت پذیرنده نهایی الکترون است [۲۸] $(O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O)$ 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 به دست 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 زیست توده 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 پیش ماده، 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 سولفید هیدروژن (R2-R4)، تقریباً ثابت و برابر با ۱۶

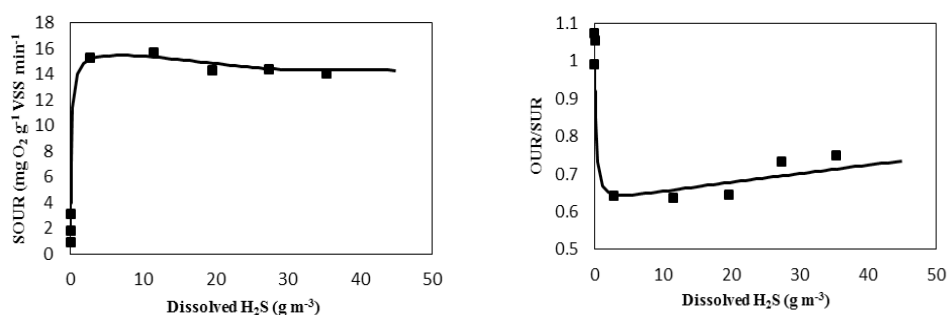
جدول ۴ مولفه‌های سینتیکی حذف سولفید هیدروژن و تیوسولفات از آب ترش در راکتور ناپیوسته

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_{1H_2S}	0.558	$mg S l^{-1}$	R2-R3
K_{2H_2S}	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_{LaH_2S}	8.5	h^{-1}	abiotic test
K_{LaO_2}	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_{H_2S}	0.42	-	[31]
H_{O_2}	32.8	-	[31]
$SOUR_{max}$	16.2	$mg S g^{-1} VSS min^{-1}$	R1-R3

اکسایش سولفید به گوگرد ($2,04$) بسیار کم تر بود که نشان دهنده این است که اگرچه باکتری ها قادرند با سرعت نسبتاً بالایی سولفید هیدروژن را به گوگرد عنصری تجزیه کنند ولی تجزیه گوگرد به سولفات با سرعت بسیار پایین تری انجام می شود. در حقیقت با اتمام سولفید در راکتور و تبدیل گوگرد به عنوان پیش ماده ی اصلی، فعالیت اکسایش باکتری ها به شدت کم تر و SOUR از 16 به $2,2$ (میلی گرم اکسیژن بر گرم زیست توده بر دقیقه) کاهش پیدا می کند. مقدار تخمین زده شده برای ثابت بازدارندگی سولفید هیدروژن ($28,5$) گرم گوگرد بر مترمکعب) نزدیک به مقدار گزارش شده توسط سانچز و همکارانش [۱۸] ($32,48$) گرم گوگرد بر مترمکعب) و کم تر از مقدار به دست آمده توسط مورا و همکارانش [۱۷] ($42,4$) گرم گوگرد بر مترمکعب) بود. طبق نتایج به دست آمده از آزمایش سوم (شکل ۳-۱)، SOUR در غلظت سولفید 6 گرم بر مترمکعب به مقدار بیشینه خود می رسد که با نتایج به دست آمده توسط هیرایاما و همکارانش [۳۰] ($4,7$) گرم بر مترمکعب) برای گونه تیوباسیلوس هم خوانی دارد. افزایش غلظت سولفید از 7 به 45 گرم بر مترمکعب سبب کاهش 10 درصدی SOUR می شود که نشان دهنده سازگاری مناسب جامعه میکروبی با شرایط ترش (حضور ترکیبات گوگردی) است. علاوه بر این، نرخ مصرف اکسیژن با کاهش غلظت سولفید تا 2 گرم بر مترمکعب، تقریباً ثابت می ماند که نشان دهنده این است که راکتور جز در غلظت های بسیار پایین سولفید با محدودیت پیش ماده مواجه نمی شود. همان طور که در شکل ۳-۲ نشان داده شده است نسبت OUR/SUR از $0,64$ تا $1,07$ تغییر می کند. در غلظت های سولفید بین 3 تا 20 گرم بر مترمکعب نسبت OUR/SUR کم ترین مقادیر خود را دارد ($0,64$) که نشان می دهد وقتی که منابع انرژی و الکترون به وفور در دسترس باشند، باکتری ها ترجیح می دهند مسیر اکسایش ناقص سولفید را انتخاب کنند اگرچه قادر نیستند حتی در غلظت های بالا، کل سولفید را به گوگرد تبدیل کنند؛ زیرا این نسبت برای واکنش زیستی اکسایش ناقص برابر با $0,42$ است. سانچز و همکارانش [۱۸] نیز به

میکروبی مخلوط ($4,06$) بیشتر است. این بدین معناست که اگرچه باکتری های مورد استفاده در این مطالعه، ظرفیت اکسایش نسبتاً بالایی دارند ولی فعالیت آن ها از طریق وفق یافتن بیشتر با شرایط ترش، قابل افزایش است. مقدار تخمین زده شده نرخ اکسایش بیشینه ویژه برای اکسایش ناقص (R_{max2}) برابر با $2,04$ گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر ساعت (34 میلی گرم گوگرد بر گرم زیست توده 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 باکتری ها قادر باشند طبق معادله ۲۷، کل سولفید را به گوگرد عنصری تبدیل کنند. نسبت استوکیومتری O_2/S برای این واکنش زیستی برابر با $0,42$ است که مقداری کمتر از نسبت $SOUR_{max}/R_{max1}$ ($0,47$) به دست آمده در کالیبره کردن این مدل است. مقدار R_{max1} تخمینی همچنین در توافق با مقدار به دست آمده توسط مورا و همکارانش [۱۷] ($1,55$) گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر ساعت) و همچنین مقدار گزارش شده توسط تاکاشیما و همکارانش [۲۱] ($1,744$) گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر ساعت) بود. نرخ اکسایش بیشینه ویژه برای اکسایش سولفید به سولفات (R_{max2}) برابر با $0,45$ گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر ساعت ($7,5$ میلی گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر دقیقه) و نسبت $SOUR_{max}/R_{max2}$ برابر با $2,13$ بود که نه تنها از نسبت استوکیومتری O_2/S برای واکنش زیستی ($1,65$) بلکه از همین نسبت برای واکنش شیمیایی (2) نیز بیشتر بود. این مسئله احتمالاً به خاطر تخمین پایین R_{max2} (کمتر از میزان حقیقی) در فرایند کالیبره کردن مدل باشد اگرچه کم ترین میزان مربعات خطا با همین مجموعه ثوابت به دست آمده است. مقدار تخمین زده شده نرخ اکسایش بیشینه ویژه برای اکسایش گوگرد برابر با $0,12$ گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر ساعت (2 میلی گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر دقیقه) بود که کمتر از مقدار گزارش شده توسط لی و همکارانش [۲۹] ($0,88$) گرم گوگرد بر گرم زیست توده بر ساعت) بود. این مقدار همچنین در مقایسه با نرخ بیشینه ویژه



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),

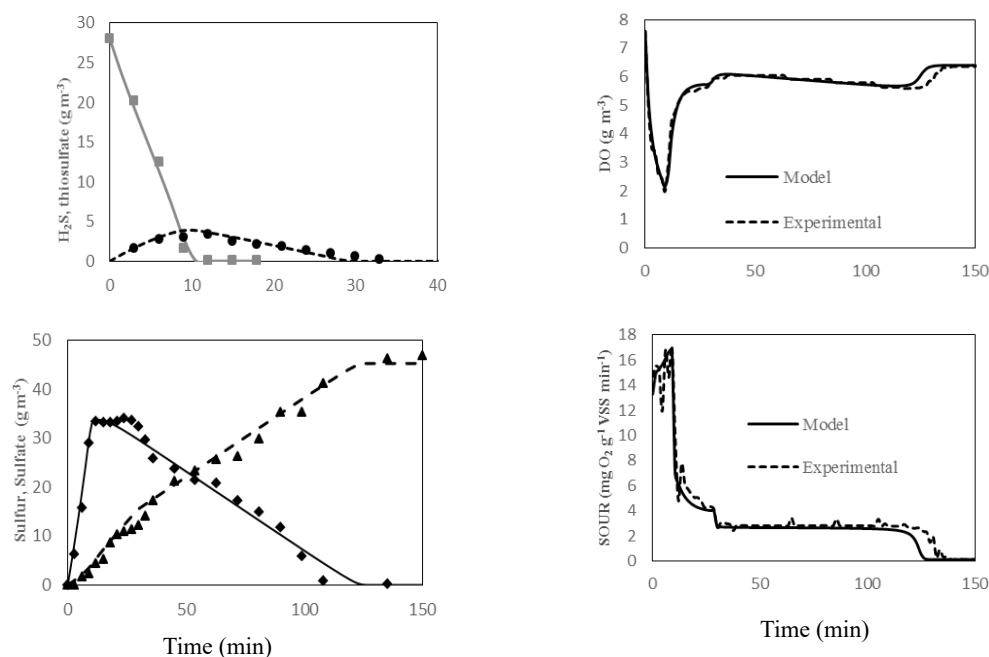
وابستگی مسیر اکسایش به گونه باکتری، همچنین توسط ویزر و همکارانش [۲۸] گزارش شده است. آن‌ها خواص تولید گوگرد دو گونه *Thiobacillus sp. strain W5* و *Thiobacillus neapolitanus* را با یکدیگر مقایسه کردند و یافتند که ظرفیت بیشینه اکسایش سولفید گونه اول، دو برابر گونه دوم است (۱۱۵،۲ در مقابل ۶۰،۸ میلی گرم گوگرد بر گرم زیست توده 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 هم‌خوانی دارد و می‌توان گفت مدل، فرایند ناپیوسته را به خوبی توصیف می‌کند. اکسایش زیستی سولفید هیدروژن 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 پیش ماده 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 (تقریباً 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 O_2/S و انتخاب‌پذیری محصول وجود ندارد. آن‌ها دریافتند که فارغ از نسبت O_2/S باکتری‌ها، ترجیحاً سولفید را به گوگرد عنصری تجزیه می‌کنند و تشکیل سولفات پس 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 پیش ماده، 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 (۱-۴) غلظت سولفید، مدل (خط خاکستری)، آزمایش (■) -غلظت تیوسولفات، مدل (خط چین مشکی)، آزمایش (●) -غلظت گوگرد، مدل (خط مشکی)، آزمایش (◆) -غلظت سولفات، مدل (خط مشکی مشکی)، آزمایش (▲) (۳-۴) مدل (خط توپر)، آزمایش (خط چین) (۴-۴) 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 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).

بهینه سازی (ازدحام ذرات) تخمین زده شد. انتخاب پذیری محصول به منظور توصیف اکسایش ناقص و کامل سولفید با موفقیت در مدل گنجانده شد. کالبره کردن و اعتبارسنجی مدل با استفاده از داده‌های تجربی انجام شد که باعث شد مدل بتواند غلظت پیش ماده، 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. نویسندگان 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 می کند. به دلیل نرخ بالای اکسایش و محدودیت انتقال جرم اکسیژن از فاز گاز به مایع، غلظت اکسیژن محلول در این مرحله کاهش می یابد. در مرحله دوم، اثر بازدارندگی پیش ماده از بین می رود و با کاهش غلظت سولفید تا اتمام آن میزان OUR کاهش می یابد. در طول مرحله سوم، تیوسولفات مصرف شده و گوگرد، تنها ماده میانی باقی مانده می شود. کاهش غلظت تیوسولفات در این مرحله سبب کاهش OUR می شود. در طول مرحله چهارم، گوگرد با نرخ نسبتاً ثابت به سولفات، تجزیه می شود.

۶ نتیجه گیری

حذف زیستی سولفید هیدروژن 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 مولفه های سینتیکی با استفاده از روش

پیوست ۱

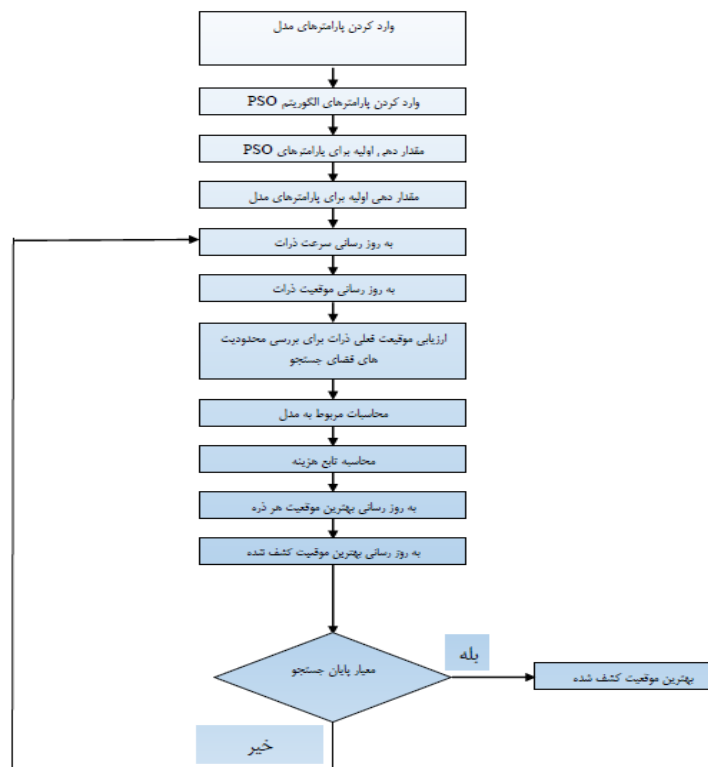
بهینه سازی ازدحام ذرات (PSO)

و بهترین موقعیتی که تاکنون توسط دیگر ذرات به دست آمده تأثیرپذیر است. بر اساس این سه کمیت برداری، سرعت و موقعیت هر ذره به روزرسانی شده و سپس ذرات به سمت موقعیت جدید خود حرکت می کنند. طرح واره کلی الگوریتم ازدحام ذرات در شکل پ-۱ نشان داده شده است. در ابتدا تعداد ذرات و مولفه های سینتیکی (ابعاد فضای جستجو) تعیین و سپس به ذرات به صورت تصادفی سرعت و موقعیت مکانی اولیه داده می شود. ارزیابی مربوط به شناسایی کم ترین میزان تابع هزینه و به روزرسانی سرعت و موقعیت مکانی ذرات، مرحله بعدی این الگوریتم است. تا وقتی که شرایط پایان جستجو برقرار نشود؛ این مرحله تکرار می شود. بعد از برقراری شرط پایان جستجو، موقعیت مکانی ذره ای که دارای بالاترین شایستگی، تعیین کننده مولفه های سینتیکی مدل است.

روش بهینه سازی ازدحام ذرات را می توان به عنوان جایگزینی برای روش های متداول بهینه سازی استفاده کرد. در این روش بهینه سازی از رفتار اجتماعی دسته ای از پرندگان در حال جست و جو 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 می کنند. هر پاسخ که به آن یک ذره گفته می شود، در روش بهینه سازی ازدحام ذرات، معادل یک پرنده 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 سینتیکی 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 Sleyster 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. J.*, 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؛ روستا، 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 *Halo-thiobacillus Neapolitans*, *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 بیوفیلیمی سوسپانسیونی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۰(۲): ۱ تا ۹ (۱۳۹۰).
- [14] Roosta A., Jahanmiri A., Mowla D. and Niazi A., Mathematical Modeling of Biological Sulfide Removal in a Fed Batch Bioreactor, *Biochem. Eng. J.*, 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., Respiriometric 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 Respiriometric 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., Patrinskaya 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 Chemolithoautotrophic *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 Crunogina* and Comparison with *Thiobacillus Neapolitans*, 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.