

حذف زیستی هیدروژن سولفید در راکتور ایرلیفت بیوفیلمی سوسپانسیونی

گل محمد مجرد^{*}، اسماعیل فاتحی فر^{*}، سعید ساعدی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، پژوهشکده مهندسی محیط زیست - آب و توسعه پایدار، صندوق پستی ۱۹۹۶ - ۵۱۳۳۵

چکیده: در این پژوهش حذف زیستی هیدروژن سولفید به وسیله باکتری تیوباسیلوس تیوپاروس در راکتور ایرلیفت بیوفیلمی سوسپانسیونی انجام شد. از سدیم سولفید حل شده در خوراک مایع به عنوان سوبسترا استفاده شد. راه اندازی راکتور در دمای ثابت ۳۰°C و در pH حدود ۷ با ذره های حامل بازالیت انجام گرفت. در محیط کشت معدنی بیشترین نرخ اکسیداسیون سولفید به حدود $6.7 \text{ mol S}^{-2} / \text{m}^3 \cdot \text{h}$ در زمان ماند 3.3 h رسید. به خاطر این که در نرخ بارهای بالا، سولفید در داخل راکتور تجمع می یافت، شرایط حالت یکنواخت در نرخ بارهای بالای سولفید ایجاد نشد. بهترین دمای انجام در نرخ بار سولفید $4.8 \text{ mol S}^{-2} / \text{m}^3 \cdot \text{h}$ در شرایط ۱۰۰٪ تبدیل به دست آمد.

واژه های کلیدی: حذف زیستی، اکسیداسیون بیولوژیکی، تیوباسیلوس تیوپاروس، هیدروژن سولفید، راکتور ایرلیفت بیوفیلمی سوسپانسیونی.

KEY WORDS: Biological removal, Biological oxidation, Thiobacillus thioparus, Hydrogen sulfide, Biofilm Airlift Suspension (BAS) reactor.

مقدمه

پیشنهاد شده است [۲]. چرا که در کل ارزان قیمت و از نظر نوع کاربرد آسان بوده و هیچ آلودگی زیست محیطی نیز در پی نخواهد داشت. هزینه عملیاتی پایین، حضور نداشتن ترکیب های سمی به عنوان افزودنی، استفاده نکردن از کاتالیست های صنعتی و کاربرد در فشارها و دماهای معمولی از دیگر مزایای روش های زیستی هستند. میکروارگانیسم های زیادی برای حذف زیستی هیدروژن سولفید شناخته شده اند. تعداد زیادی از این میکروارگانیسم ها شیمیوتروف بوده و بر روی ترکیب های سولفیدی همچون هیدروژن سولفید رشد می کنند. این میکروارگانیسم ها برای رشد، انرژی را از اکسیداسیون ترکیب های گوگردی به دست می آورند. به طور عموم تعدادی از گونه هایی که برای حذف

در سال های اخیر پژوهش های زیادی برای حذف هیدروژن سولفید از پساب های صنعتی برای جلوگیری از ورود آن به محیط زیست به عنوان آلوده کننده محیط انجام شده است. هیدروژن سولفید گازی سمی، بی رنگ، قابل اشتعال و کمی سنگین تر از هوا است. گاز هیدروژن سولفید در مقادیر بالاتر از ۱۰ ppm در هوا، سلامتی انسان را به خطر انداخته و در مقادیر بالاتر از ۶۰۰ ppm می تواند منجر به مرگ شود [۱]. روش های فیزیکی و شیمیایی که امروزه برای حذف هیدروژن سولفید گازی به کار می رود، به انرژی یا مواد شیمیایی زیادی نیاز دارند و پرهزینه هستند. تصفیه زیستی به عنوان روش جایگزین برای حذف هیدروژن سولفید و تبدیل آن به ترکیب های گوگردی

*عده دار مکاتبات

نشان فعالی: کرخ، مجتمع تولیدی تحقیقاتی انیستیتو پاستور ایران

+E-mail: fatehifar@sut.ac.ir

بیشتر شامل بیوفیلترها، بیوترکیب، بیواسکرابر و راکتور CSTR است [۹، ۱۷-۲۱]. در سال‌های اخیر بیوراکتورهای سه فازی با بستر سیالی به دلیل عملکرد با غلظت زیاد بیومس، توانایی زیاد برای تحمل نرخ‌های بالای سوستر، تولید کمتر لجن و حجم کم راکتور به خاطر مستقل بودن نرخ رقیق‌سازی با نرخ رشد میکروارگانیسم مورد توجه واقع شده و در تصفیه پساب مورد استفاده قرار گرفته است. در این بیوراکتورها، میکروارگانیسم‌ها روی ذره‌های جامد چسبیده و با تشکیل بیوفیلم باعث تجزیه مواد آلی می‌شوند. ثابت شده که کارایی بیوراکتورهای سه فازی با بستر سیالی بیشتر از سایر بیوراکتورهای استفاده شده برای تصفیه پساب از قبیل لجن فعال و بیوراکتور بستر - آکنده (فیلترهای چکنده) می‌باشد [۲۲].

در این پژوهش، حذف هیدروژن سولفید با استفاده از باکتری *T. thioparus TK-1* در راکتور BAS بررسی شد. شایان گفتن است که تاکنون پژوهشی در زمینه حذف هیدروژن سولفید در راکتور BAS انجام نشده است.

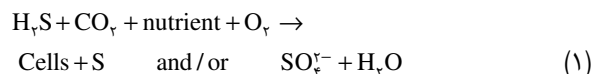
بخش تجربی

راکتور و شرایط عملکرد

در این پژوهش از راکتور ایرلیفت بیوفیلی سوسپانسیونی^(۱) در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. این راکتور شامل دو قسمت ایرلیفت راکتور و قسمت جداکننده سه فازی در بالای ایرلیفت می‌باشد. جنس راکتور از شیشه شات^(۲) است. قسمت ایرلیفت راکتور شامل دو لوله هم مرکز است. هوا از زیر لوله درونی بخش ایرلیفت توسط توزیع کننده وارد می‌شود. حجم کلی راکتور ۴/۲ لیتر است. دمای راکتور در طول آزمایش با ژاکت آبی در دمای 30 ± 1 °C ثابت نگه داشته شد. pH خوراک ورودی ۷ بود و pH در داخل راکتور با بافر دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات در 7 ± 0.35 ثابت نگه داشته شد. نرخ جریان هوا ۱/۷ L/min بود. برای توزیع هوا در داخل راکتور از توزیع کننده کروی استفاده شد. ذره‌های کوچک بازال با قطر متوسط ۰/۳ mm با دانسیته ۳ kg/L و سرعت ته‌نشینی ۵۰ m/h به‌عنوان حامل استفاده شد. غلظت اولیه حامل ۰/۶۵ g/L بود. شکل ۱ شمای کلی راکتور مورد استفاده را نشان می‌دهد.

سولفید به کار برده شده‌اند شامل *Thiospharea Thiobacillus Pseudomonas Beggiatoa Thermothrix Thiomicrospira Sulfolobus* [۸ - ۳].

از بین این باکتری‌ها گونه‌های تیوباسیلوس بیشتر از دیگر گونه‌ها برای حذف هیدروژن سولفید از گازها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به‌ویژه تیوباسیلوس تیوپاروس^(۱) و تیواکسیدانس^(۳) برای رشد از H_2S به‌عنوان منبع انرژی استفاده می‌کنند. ترکیب‌های گوگردی همچون تیوسولفات و هیدروژن سولفید به‌عنوان منبع انرژی برای گونه‌های تیوباسیلوس استفاده شده‌اند. این نوع باکتری‌ها برای رشد و تولید ترکیب‌های سلولی جدید از CO_2 معدنی به‌عنوان منبع کربن و از واکنش اکسیداسیون ترکیب‌های غیرآلی مانند H_2S (دهنده الکترون) به‌عنوان منبع انرژی و در شرایط هوازی از O_2 به‌عنوان گیرنده الکترون استفاده می‌کنند. واکنش اکسایش - کاهش برای حذف هیدروژن سولفید توسط این باکتری‌های شیمواتوتروف تحت شرایط هوازی طبق معادله (۱) می‌باشد [۹].



در حالتی که سیستم با محدودیت اکسیژن روبرو شود فراورده‌ی عمده گوگرد خواهد بود (اکسایش پایین‌تر) و در صورتی که مقدار H_2S محدودکننده باشد سولفات سهم بیشتری در فراورده خواهد داشت (اکسایش بیشتر). هیدروژن سولفید در فاز مایع، بسته به pH و دما به‌شکل H_2S ، HS^- ، S^{2-} یافت می‌شود. در pHهای کمتر از هفت قسمت عمده به‌شکل H_2S و در pHهای بالای هفت به شکل HS^- و در pHهای خیلی بالا، S^{2-} غالب است. برای حذف سولفید از پساب صنعتی، بیشتر از تیوباسیلوس تیوپاروس استفاده می‌شود. زیرا ارزان قیمت بوده و آلودگی تولید نمی‌کند. تیوباسیلوس تیوپاروس می‌تواند به‌طور انتخابی سولفید را به گوگرد عنصری تبدیل کند [۱۰]. نشان داده شده که گونه‌های CH11 [۱۲، ۱۱]، DW44 [۱۴، ۱۳]، TK-m [۱۵]. تیوباسیلوس تیوپاروس‌ها به‌خوبی قادر به حذف هیدروژن سولفید هستند. این باکتری‌ها همچنین قادر هستند متان تیول، دی‌متیل سولفید و دی‌متیل دی‌سولفید را حذف کرده و از کربن دی‌سولفید به‌عنوان منبع انرژی استفاده کنند [۱۶]. روش‌های زیستی که تاکنون برای حذف سولفید هیدروژن به کار رفته‌اند،

(۱) Thiobacillus thioparus

(۲) Thoxidns

(۳) Biofilm Airlift Suspension (ABS) reactor

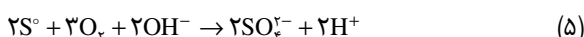
(۴) Shott glass

T. Thioparus در ارلن تکثیر یافته بود اضافه شد. راکتور یک روز به صورت ناپیوسته کار کرد. در طول دوره عملکرد راکتور، دما با استفاده از حمام آبی در 30°C ثابت نگه داشته شد. با استفاده از تمام دوره عملکرد راکتور با هیدروکلریک اسید 0.1 مولار در 7 ثابت نگه داشته شد. pH محلول داخل راکتور در محدوده 0.35 ± 0.7 بر حسب غلظت ورودی سولفید متغیر بود. راهاندازی راکتور با جریان پیوسته با نرخ سولفید 0.35 mmol/h و نرخ رقیق سازی 0.42 L/h شروع شد.

سدیم سولفید در آب به دو مولکول سدیم هیدروکسید و یک مولکول هیدروژن سولفید تبدیل می‌شود. هیدروژن سولفید نیز در آب با توجه به pH به صورت تعادلی به یون سولفید تبدیل می‌شود.



در داخل راکتور هیدروژن سولفید در طی واکنش‌های زیستی زیر توسط باکتری *T. Thioparus* ابتدا به گوگرد عنصری و سپس به سولفات تبدیل می‌کند.



روش آنالیز

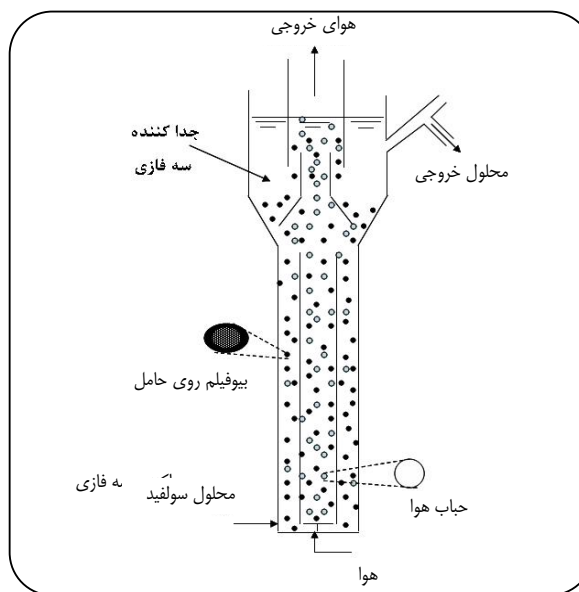
برای اندازه‌گیری سولفید از روش استاندارد 4500-S^{2-} G [۲۴] و از الکتروود سولفید/ نقره شرکت کول - پارمر^(۳) با شماره شناسایی ۲۷۵۰۲ - ۴۱ استفاده شد. این الکتروود یون‌های سولفید را در محلول‌های آبی اندازه می‌گیرد.

برای اندازه‌گیری یون سولفات از روش کدورت سنجی 4500-SO_4^{2-} E [۲۴] استفاده شد. در این روش یون سولفات در محیط هیدروکلریک اسید با باریم کلرید، رسوب همگن باریم سولفات تولید می‌کند. جذب سوسپانسیون باریم سولفات به روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری می‌شود.

برای اندازه‌گیری میزان مواد جامد معلق از روش استاندارد 2540B [۲۴] و برای اندازه‌گیری میزان جامدات فرار از روش استاندارد 2540E [۲۴] استفاده شد. برای بررسی میکروسکوپی بیوفیلم از میکروسکوپ Olympus PMG 3-AN ساخت کشور ژاپن استفاده شد.

(۱) Merck

(۲) Across



شکل ۱- شمای کلی راکتور ساخته شده.

میکروارگانسیم و محیط کشت

باکتری *Thiobacillus thioparus TK-1* از مرکز کلکسیون قارچ‌ها و باکتری‌های سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران به صورت کشت فعال تهیه شد. توانایی این باکتری برای تجزیه ترکیب‌های آلی گوگردار فرار همچون کربن دی‌سولفید، دی‌متیل سولفید، دی‌متیل دی‌سولفید قبلاً بررسی شده است (پژوهشکده بیوتکنولوژی پژوهشگاه فناوری‌های نوین تهران، شماره ۱۶۶۸ PTCC) [۲۳]. مواد لازم برای محیط کشت از مرک^(۱) و سدیم سولفید از اکروز^(۲) تهیه شد. محیط کشت معدنی مورد استفاده شامل 2 g/L دی پتاسیم هیدروژن فسفات، 0.4 g/L آمونیوم کلرید، 0.4 g/L سدیم بی‌کربنات، 0.2 g/L منیزیم کلرید حل شده در 1000 mL آب شهری بود (پژوهشکده بیوتکنولوژی پژوهشگاه فناوری‌های نوین تهران، شماره ۱۶۶۸ PTCC) [۲۳]، علاوه بر این در طول عملکرد راکتور از غلظت متغیر سدیم سولفید به‌عنوان منبع هیدروژن سولفید استفاده شد.

قبل از راه اندازی، راکتور با محیط کشت معدنی دارای 0.35 mmol/h سولفید و 65 g/L بازالت به‌عنوان ذرات حامل پر شد. سپس حدود 300 CC از بیومسی که قبلاً از باکتری

(۳) Cole-Parmer

wash out اتفاق می‌افتد. در نتیجه خارج شدن باکتری‌های معلق داخل راکتور بیشتر از رشد آنها می‌شود. با خارج شدن باکتری‌های معلق سوبسترای بیشتری در اختیار باکتری‌های چسبیده به حامل‌ها قرار می‌گیرد. در نتیجه رشد باکتری‌های بیوفیلمی بیشتر از کنده شدن آنها می‌شود و در کل رشد بیوفیلم اتفاق می‌افتد. از این رو زمان ماند به ۱۱/۸ ساعت کاهش داده شد.

بررسی‌های میکروسکوپی نشان داد که تا نرخ بار سولفید $0.48 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$ ضخامت بیوفیلم آنچنان که باید زیاد نبود. با افزایش نرخ بار سولفید به $0.95 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$ تجمع بیومس روی حامل افزایش یافت و در نرخ بار سولفید $1.90 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$ (غلظت سولفید ورودی 6.3 mmol/L با نرخ رقیق‌سازی 0.3 بر ساعت) کلونی‌های کوچکی روی سطح حامل‌ها دیده شد. در این هنگام ضخامت بیوفیلم حدود $(30 - 10 \mu\text{m})$ تخمین زده شد. البته این عددها با مقایسه اندازه حامل بدون پوشش و حامل در زمانی که بیوفیلم تشکیل یافته بود به دست آمد.

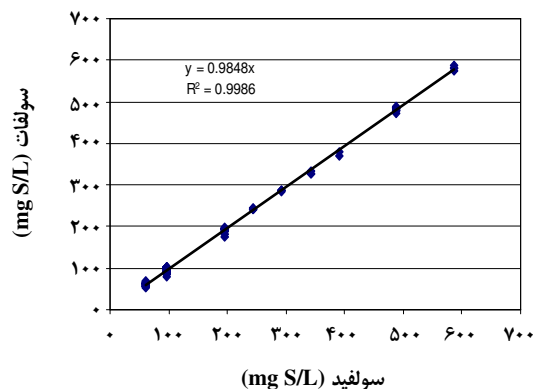
شایان گفتن است که در طی دوران آزمایش در بیشتر موارد بازده حذف سولفید صد در صد بود (شکل ۲). اما با افزایش یک‌باره نرخ بار سولفید از $2.9 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$ به $5.7 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$ در زمان ماند 2.2 h راکتور نتوانست شوک غلظت وارد شده را تحمل کند. سولفید در داخل راکتور تجمع یافت و پیرو آن سولفید در هوای خروجی و جریان خروجی پیدا شد. پس دو دلیل می‌توان برای این بیان کرد یا اینکه زمان ماند آن قدر کوتاه بود که زمان کافی برای واکنش وجود نداشت و یا غلظت باکتری در داخل راکتور کم بود و نمی‌توانست به طور کامل سولفید را حذف کند. در مورد دلیل اول مطالعه‌ها نشان می‌دهد که میکروارگانیسم، هیدروژن سولفید را در مدت ۱-۲ ثانیه متابولیز می‌کند [۱۱]. پس دلیل اول خود به خود حذف می‌شود. همان‌طوری که در قبل نیز گفته شد. در راکتورهای پیوسته زمانی که غلظت سوبسترا بیش از حد می‌شود، یا به عبارت دیگر غلظت سوبسترا نسبت به بیومس بیشتر باشد، سوبسترا خود به عنوان بازدارنده عمل می‌کند. با افزایش نرخ بار سوبسترا، غلظت سوبسترا در داخل راکتور نسبت به میکروارگانیسم‌ها زیاد می‌شود. و چون نرخ رقیق‌سازی بیش از نرخ رشد است، با افزایش ناگهانی بار سولفید، زیادی سولفید در داخل راکتور می‌ماند. و به مرور غلظت سولفید در داخل راکتور افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت سولفید در داخل راکتور سولفید خود به عنوان بازدارنده عمل کرده و رشد متوقف می‌شود. در نتیجه رشد بیوفیلم متوقف می‌شود.

جدول ۱- شرایط عملیاتی برای اکسیداسیون هیدروژن سولفید به وسیله *T.thioparus* در راکتور BAS.

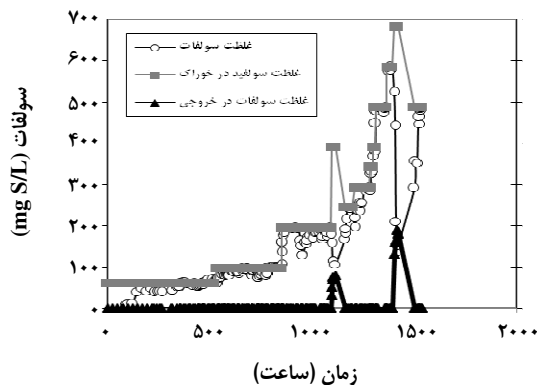
زمان (ساعت)	نرخ رقیق‌سازی (۱/h)	بار سولفید ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{h}$)	نرخ سدیم سولفید در خوراک (mmol/h)
۰-۳۴۸	۰/۰۴۲	۰/۰۸۳	۰/۳۵
۳۴۸-۴۶۲	۰/۰۸۴	۰/۱۷	۰/۷
۴۶۲-۴۸۷	۰/۱۲۶	۰/۲۵	۱
۴۸۷-۵۳۶	۰/۱۵	۰/۳	۱/۲۵
۵۳۶-۷۳۲	۰/۱۵	۰/۴۸	۲
۷۳۲-۸۴۹	۰/۳	۰/۹۵	۴
۸۴۹-۱۰۵۳	۰/۳	۱/۹	۸
۱۰۵۳-۱۰۹۱	۰/۴۵	۲/۹	۱۲
۱۰۹۱-۱۱۰۰	۰/۳	۵/۷	۲۴
۱۱۰۰-۱۱۹۶	۰/۳	۲/۴	۱۰
۱۱۹۶-۱۲۸۱	۰/۳	۲/۹	۱۲
۱۲۸۱-۱۲۹۳	۰/۳	۳/۸	۱۴
۱۲۹۳-۱۳۶۱	۰/۳	۴/۸	۲۰
۱۳۶۱-۱۴۰۰	۰/۳	۵/۷	۲۴
۱۴۰۰-۱۴۱۸	۰/۳	۶/۸	۲۸
۱۴۰۰-۱۵۳۴	۰/۳	۴/۸	۲۰

نتیجه‌ها و بحث

در جدول ۱ شرایط عملیاتی برای اکسیداسیون هیدروژن سولفید به وسیله *T.thioparus* در راکتور BAS نشان داده شده است. در روزهای اول مشاهده‌های میکروسکوپی از حامل‌ها نشان داد که باکتری‌ها بر روی تعدادی از حامل‌ها چسبیده ولی ضخامت بیوفیلم خیلی کم بود. علت آن هم این بود که چون بار سوبسترا کم بود بیشتر سوبسترا در اختیار باکتری‌های معلق داخل راکتور قرار می‌گرفت. از طرفی به خاطر کمبود سوبسترا برای باکتری‌های بیوفیلمی، کنده شدن باکتری از روی حامل بیشتر از رشد باکتری بیوفیلمی بود، بنابراین در حالت کلی رشد بیوفیلم خیلی کم بود. برای تشکیل بیوفیلم لازم بود که زمان ماند هیدرولیکی کاهش یابد یا به عبارت دیگر نرخ رقیق‌سازی نسبت به نرخ رشد بزرگتر باشد ($d > \mu$). زیرا با بزرگتر شدن نرخ رقیق‌سازی، پدیده



شکل ۳ - غلظت سولفات خروجی در مقابل سولفید ورودی.



شکل ۲ - تغییرهای غلظت سولفید در خوراک و خروجی و سولفات در خروجی با زمان.

تبدیل کند. یعنی در این راکتور در زمان ماند $0/3$ h بیشترین غلظتی که بیومس می‌توانست تحمل کند برابر 585 mg S/L است. همان طور که دیده می‌شود با کاهش غلظت سولفید دوباره باکتری‌ها فعال شده و سولفید را حذف می‌کند.

شکل ۳ تغییرهای غلظت سولفات خروجی در مقابل سولفید ورودی در حالت یکنواخت در زمان‌هایی که حذف سولفید صد در صد بود، نشان می‌دهد. با نگاه به معادله بالا می‌توان فهمید وقتی تمام سولفید به سولفات تبدیل می‌شود. به ازای هر مول سولفید یک مول سولفات به دست می‌آید. همچنین از شکل ۳ پیداست شیب خط نزدیک به ۱ است یعنی در زمان‌هایی که حذف سولفید صد در صد است سولفید به نسبت یک به یک به سولفات تبدیل می‌شود.

بررسی تأثیر نرخ بار سولفید بر تشکیل بیوفیلم در راکتور BAS

جدول ۲ تغییرهای غلظت بیومس معلق و بیومس بیوفیلم و نسبت آنها با تغییرهای نرخ بار سولفید و زمان ماند هیدرولیکی را نشان می‌دهد.

با افزایش نرخ بار سولفید می‌بایست سولفید بیشتری در اختیار بیومس قرار بگیرد. از طرف دیگر وقتی غلظت سولفید در داخل راکتور بیشتر شود، سولفید خود به عنوان بازدارنده عمل می‌کند. در زمان ماند هیدرولیکی $3/3$ h بیشترین غلظت بیومس بیوفیلمی مربوط به نرخ بار سولفید 225 mgNa₂S.L⁻¹.h⁻¹ و کمترین غلظت بیومس بیوفیلمی مربوط به نرخ بار سولفید 150 mgNa₂S.L⁻¹.h⁻¹ است. در زمان ماند هیدرولیکی $3/3$ h بیشترین غلظت بیومس معلق مربوط به نرخ بار سولفید 450 mgNa₂S.L⁻¹.h⁻¹ و کمترین غلظت بیومس معلق مربوط به نرخ بار سولفید 225 mgNa₂S.L⁻¹.h⁻¹ است.

بررسی تغییرهای غلظت سولفید، سولفات با زمان در طی تشکیل بیوفیلم

در شکل ۲ تغییرهای غلظت سولفید در خوراک و سولفات در خروجی راکتور با زمان نشان داده شده است. همان طوری که از شکل ۲ پیداست در طی دوره آزمایش در اکثر مواقع سولفید به سولفات تبدیل می‌شود. چانگ و همکاران (۱۹۹۶ میلادی) [۱۱] بیان داشتند که در غلظت‌های کم، سولفید بیشتر به سولفات تبدیل می‌شود و در غلظت‌های زیاد، سولفید بیشتر به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود. علاوه بر این در راکتور بیوفیلمی استفاده شده به علت غلظت بالای اکسیژن (اکسیژن بهتر از سولفید به داخل بیوفیلم نفوذ می‌کند) از طرفی در داخل بیوفیلم که سولفید به گوگرد عنصری تبدیل شده است. باکتری گوگرد عنصری را به سولفات تبدیل می‌کند. نتیجه‌های مشابه را در کار بویسمن و همکاران (۱۹۹۰ میلادی) و معادله اکسیداسیون شیمیایی H₂S می‌توان یافت [۲۵]. به عبارت دیگر باکتری درون بیوفیلم به صورت همزیستی برای تولید شرایط مورد پسند بیشتر برای رشد عمل می‌کنند. باکتری‌های نزدیک فاز مایع با اکسیژن و مواد مغذی (در اینجا سولفید) تأمین هستند. این باکتری‌ها از اکسیژن استفاده کرده و گوگرد تولید می‌کنند. باکتری‌های درون بیوفیلم که از بالک مایع دور هستند از فراورده‌های تولیدی دیگر باکتری‌ها (گوگرد عنصری) به‌عنوان مواد مغذی استفاده می‌کنند [۲۵]. از این رو در راکتور ایرلیفت بیشتر سولفید به سولفات تبدیل می‌شود. همچنین در زمان 1400 تا 1418 با افزایش غلظت به 680 mg S/L در نرخ رقیق سازی $0/3$ L/h نسبت سوبسترا به بیومس بیشتر شده و خود سوبسترا به‌عنوان بازدارنده عمل می‌نماید. بیومس نمی‌تواند سولفید را به سولفات

جدول ۲- نتیجه‌های به‌دست آمده از حالت یکنواخت در هر دوره تغییر بار سولفید یا تغییر زمان ماند.

نرخ بارگیری سولفید $\text{mgNa}_2\text{S.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$	زمان ماند هیدرولیکی [h]	غلظت بیومس بیوفیلیم [mgc.l^{-1}]	غلظت بیومس سوسپانسیون [mgc.l^{-1}]	بیومس بیوفیلیم/ کل بیومس تولیدی	بیومس سوسپانسیون/ بیومس بیوفیلیم
۷۵	۶٫۷	۲۳۱	۹۶	۷۰٫۶	۲٫۴
۱۵۰	۳٫۳	۳۵۵	۱۰۴٫۷	۷۷٫۲	۳٫۴
۲۲۵	۲٫۲	۴۱۰	۸۵	۸۲٫۸	۵٫۷
۲۲۵	۳٫۳	۷۵۸	۸۳	۹۰٫۱	۹٫۱
۳۰۰	۳٫۳	۶۷۲	۱۵۲	۸۱٫۶	۴٫۴
۳۷۰	۳٫۳	۷۱۰	۱۶۲	۸۱٫۴	۴٫۴
۴۵۰	۳٫۳	۶۹۰	۱۸۹٫۳	۷۸٫۴	۳٫۶

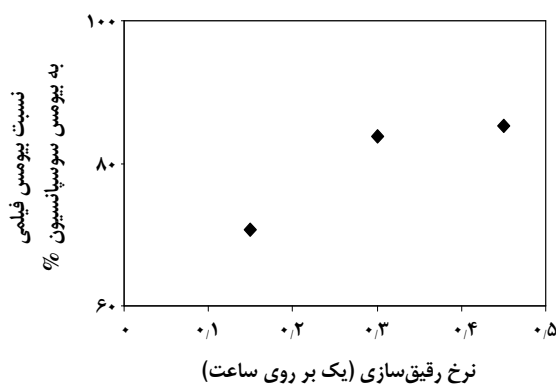
بعد از انجام آزمایش در هر دما، راکتور به مدت ۲۴ ساعت (به اندازه ۷ برابر زمان ماند هیدرولیکی) در دمای 30°C با نرخ بار سولفید $4/8 \text{ mol/m}^3.\text{h}$ و زمان ماند $3/3$ ساعت کار کرد، سپس در دمای مورد نظر آزمایش انجام شد. برای رسیدن به حالت یکنواخت راکتور در هر دما 48 ساعت (به اندازه 14 برابر زمان ماند) کار کرد. شکل‌های ۵ و ۶ نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طوری که از این شکل‌ها مشخص است، در دماهای بالاتر از 30°C بازده به تدریج پایین می‌آید، به‌طوری که در بالاترین دمای آزمایش (45°C) به علت مرگ میکروارگانیسم یا به علت کاهش فعالیت آنزیمی راندمان به کمترین میزان ممکن کاهش می‌یابد.

البته نتیجه‌های کارینگ - چینگ چانگ و همکاران روی گونه *Thiobacillus thioparus CH11* نشان می‌دهد که در 15°C فعالیت باکتری به‌شدت کاهش یافته و این به‌خاطر کاهش بیشتر فعالیت آنزیمی است آنها همچنین به این نتیجه رسیدند که در دمای 50°C بخش عمده باکتری از بین می‌رود [۱۱].

مشخصات بیوفیلیم

قطر ذره‌های حامل و بیوفیلیم با استفاده از آنالیز تصویر به‌دست آمد. متوسط قطر ذره‌های به‌کار برده شده به‌عنوان حامل حدود $290 \mu\text{m}$ بود. نتیجه‌های مشاهده‌های میکروسکوپی ذره‌های بازالیت و تشکیل بیوفیلیم روی ذره‌های بازالیت در شکل ۷ آورده شده است.

سنگ بازالیت مورد استفاده دارای خلل و فرج زیادی بود و بعد از آسیاب کردن مشاهده‌های میکروسکوپی نشان می‌داد که



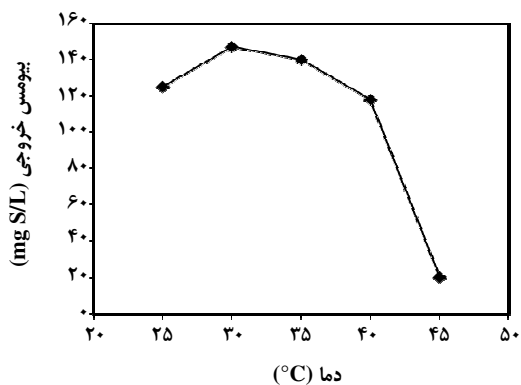
شکل ۴- رابطه نسبت بیومس فیلمی به سوسپانسیون با نرخ رقیق‌سازی در غلظت $6/4 \text{ mmol/L}$ سولفید در خوراک.

شکل ۴ رابطه نسبت بیومس روی بیوفیلیم را به بیومس معلق با نرخ رقیق‌سازی نشان می‌دهد. همان‌طوری که دیده می‌شود نسبت بیومس بیوفیلیمی به بیومس معلق با افزایش نرخ رقیق‌سازی افزایش می‌یابد.

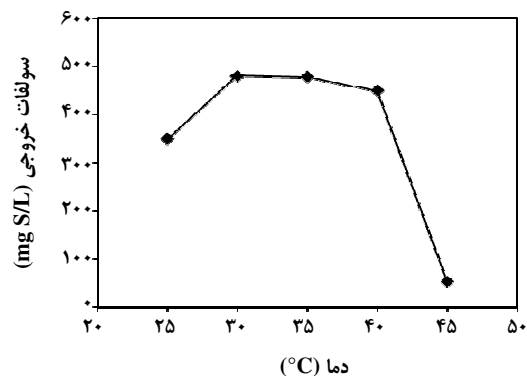
در نرخ رقیق‌سازی زیاد به علت پدیده wash out، بیشتر بیومس تولیدی در راکتور از راکتور خارج می‌شود. با خارج شدن بیومس معلق از داخل راکتور سوبسترای بیشتری در اختیار بیوفیلیم قرار می‌گیرد. در نتیجه با تولید بیومس بیشتر بر روی بیوفیلیم ضخامت بیوفیلیم افزایش می‌یابد.

اثر دما بر حذف سولفید در راکتور BAS

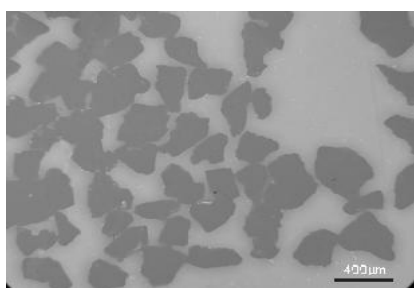
آزمایش در پنج دمای مختلف ($25-30-35-40-45^\circ\text{C}$) انجام شد. در طول آزمایش نرخ بار سولفید $4/8 \text{ mol/m}^3.\text{h}$ و زمان ماند هیدرولیکی $3/3$ ساعت بود.



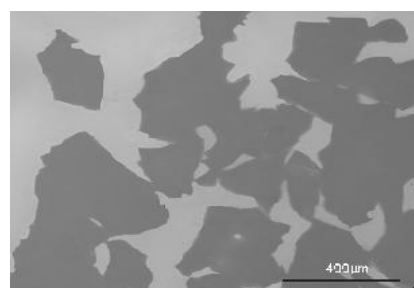
شکل ۶- رابطه غلظت بیومس در خروجی با دما.



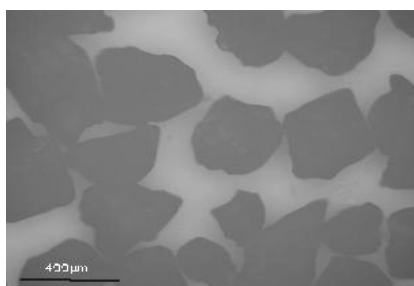
شکل ۵- رابطه سولفات خروجی با دما.



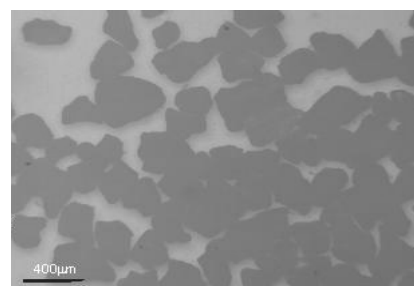
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۷- نمونه مشاهده‌های میکروسکوپی شکل بیوفیلم در حامل‌های مختلف: (الف) - حامل لخت، (ب) - پیشرفت بیوفیلم روی حامل، (پ) - حامل با پوشش بیوفیلم در نرخ بار سولفید $2.9 \text{ molS/m}^3 \cdot \text{h}$ (ت) - حامل با پوشش بیوفیلم در نرخ بار سولفید $5.7 \text{ molS/m}^3 \cdot \text{h}$.

سولفید $2.9 \text{ molS/m}^3 \cdot \text{h}$ در حدود $(60-80) \mu\text{m}$ بود. و تا آخر بدین شکل ماند. در نرخ بار سولفید زیاد علاوه بر بیوفیلم تشکیل شده روی ذره‌های حامل کلونی‌های کوچکی در داخل راکتور تشکیل یافته بود. در نرخ بار سولفید $6.7 \text{ molS/m}^3 \cdot \text{h}$ ضخامت بیوفیلم کاهش یافت.

سطح ذره‌ها ناصاف بوده و فرورفتگی در آنها زیاد است. همچنین شکل هندسی مشخص نداشتند. تشکیل اولیه بیوفیلم روی فرورفتگی‌ها اتفاق افتاد. با گذشت زمان بیوفیلم شکل صافی را به خود گرفت و در جاهایی که فرورفتگی داشت ضخامت بیوفیلم بیشتر از جاهای دیگر بود. ضخامت بیوفیلم در نرخ بار

نتیجه‌گیری

حذف زیستی هیدروژن سولفید در راکتور BAS امکان‌پذیر بوده و بیشتر فراورده‌ی تولیدی در شرایط ۱۰۰٪ حذف، سولفات است. زیرا در راکتور بیوفیلمی مورد استفاده به‌علت غلظت بالای اکسیژن، اکسیژن بهتر از سولفید به داخل بیوفیلیم نفوذ می‌کند و در داخل بیوفیلیم سولفید به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود، باکتری، گوگرد عنصری را به سولفات تبدیل می‌کند. در محیط کشت معدنی بیشترین نرخ اکسیداسیون سولفید به حدود $6.7 \text{ molS}^{-2}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ در زمان ماند ۳/۳ رسید. به خاطر اینکه در نرخ بارهای بالا سولفید در داخل راکتور تجمع می‌یافت، شرایط حالت یکنواخت در نرخ بارهای بالای سولفید به‌دست نیامد.

بهترین دمای انجام در نرخ بار سولفید $4.8 \text{ molS}^{-2}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ در شرایط ۱۰۰٪ تبدیل به‌دست آمد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی شرکت پالایش نفت تبریز انجام شده است. نویسندگان مقاله بدینوسیله از همکاری شرکت پالایش نفت تبریز به‌ویژه مسئولان و کارشناسان اداره پژوهش و توسعه و نیز واحد پساب کمال تشکر و قدردانی دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۴/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۲۵

مراجع

- [1] U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide", July (2006).
- [2] Leson G., Winer AM., Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology for VOC Emissions, *J Air Waste Manage Assoc*, **41**, p. 1045 (1991).
- [3] Brinkhoff T., Muyzer G., Wirsen O.C., Kueven J., Thiomicrospirakuenenii sp. Nov. and Thiomicrospirafria sp. Nov., Two Mesophilicobligatelychemolithoautotrophic Sulfur-Oxidizing Bacteria Isolated from an Intertidal Mud Flat, *International Journal of Systematic Bacteriology*, **49**, p. 385 (1999).
- [4] Sorokin Y.D., Tourova P.T., Kolganova V.T., Sjollem A.K., Kuenen G.J., Thioalkalipiramicroaerophila gen. Nov., sp. Nov., a Novel Lithoautotrophic, Sulfuroxidizing Bacterium from a Soda Lake, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **52**, p. 2175 (2002).
- [5] Takano B., Koshida M., Fujiwara Y., Sugimori K., Takayangi S., Influence of Sulfur-Oxidizing Bacteria on the Budget of Sulphate in Yugama Crater Lake, Kusatsu- Shirane volcano, *Japan. Biogeochemistry*, **38**, p. 227 (1997).
- [6] Cha J.M., Cha W.S., Lee J.H., Removal of Organosulphurodour Compounds by Thiobacillus Novellas SRM, Sulphur-Oxidizing Microorganisms, *Process Biochemistry*, **34**(6-7), p. 659 (1999).
- [7] Prescott M.L., Harley P.J., Klein A.D., "Microbiology", 5th Ed., New York, NY; McGraw-Hill, (2003).
- [8] Odintsova E.V., Jannasch H.W., Mamone J.A., Langworthy T.A., Thermothrixazorensis sp. Nov., an Obligatelychemolithoautotrophic, Sulfur-Oxidizing, Thermophilic Bacterium, *International Journal of Systematic Bacteriology*, **46**(2), p. 422 (1996).

- [9] Syed M., Soreanu G., Falletta P., Beland M., Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Biological Processes - A Review, *Canadian Biosystems Engineering*, **48**, p. 2.1 (2006).
- [10] Oyarzun P., Arancibia F., Canales C., Aroca E.G., Biofiltration of High Concentration of Hydrogen Sulphide Using Thiobacillusthioparus, *Process Biochemistry*, **39**, p. 165 (2003).
- [11] Chung Y.C., Huang C., Tseng C.P., Operation Optimization of Thiobacillusthioparus CH11 Biofilter for Hydrogen Sulfide Removal, *Journal of Biotechnology*, **52**, p. 31 (1996).
- [12] Chung Y., Huang C., Tseng C., Removal of Hydrogen Sulphide by Immobilized Thiobacillus sp. Strain CH11 in a Biofilter, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **69**, p. 58 (1997).
- [13] Cho K., Hirai M., Shoda M., Degradation Characteristics of Hydrogen Sulfide, Metanethiol, Dimethyl Sulfide by Thiobacillusthioparus DW44 Isolated from Peat Biofilter, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **71**, p. 384 (1991).
- [14] Kanagawa T., Mikami E., Removal of Methanethioldimethylsulfide and Hydrogen Sulfide from Contaminated Air by Thiobacillusthioparus TK-m, *Applied Environmental Microbiology*, **55**, p. 555 (1989).
- [15] Smith N., Kelly D., Oxidation of Carbon Disulphide as the Sole Source of Energy for the Autotrophic Growth of Thioacillusthioparus Strain Tk-m, *J. Gen Microbiol*, **134**, p. 3041 (1987).
- [16] Kim J.H., Rene E.R., Park H.S., Biological Oxidation of Hydrogen Sulfide Under Steady and Transient State Conditions in an Immobilized Cell Biofilter, *Bioresource Technology*, **99**, p. 583 (2008).
- [17] Basu R., Clausen E.C., Gaddy J.L., Biological Conversion of Hydrogen Sulfide into Elemental Sulfur, *Environmental Progress*, **15**(4), p. 234 (1996).
- [18] Ryu H.W., Yoo S.K., Cho J.M., Cho K.S., Cha D.K., Thermophilic biofiltration of H₂S and Isolation of a Thermophilic Andheterotrophic H₂S-Degrading Bacterium, Bacillus sp. TSO₃, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, p. 501 (2009).
- [19] Syed M., Soreanu G., Falletta P., Beland M., Removal of H₂S in Down-Flow GAC Biofiltration Using Sulfide Oxidizing Bacteria from Concentrated Latex Wastewater, *Canadian Biosystems Engineering*, **48**, p. 2.1 (2006).
- [20] Rattanapan C., Boonsawang P., Kantachote D., Removal of Hydrogen Sulfide from an Anaerobic Biogas Using a Bio-Scrubber, *Bioresource Technology*, **100**, p. 125 (2009).
- [21] Nishimura S., Yoda M., Hydrogen Sulfide Removal by a Nivel Fixed- Film Bioscrubber System, *Water Science and Technology*, **36**(6-7), p. 349 (1997).
- [22] Cheerawit R., Piyarat B., Duangporn K., Simulation of Biodegradation Process of Phenolic Wastewater at higher Concentrations in a Fluidized-Bed Bioreactor, *Bioresource Technology*, **100**, p. 125 (2009).
- [23] <http://www.irost.org/persian/ptcc/DBank-details.asp?id=353&code=0>.
- [24] Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Ed., American Public Health Association, Washington, (1999).
- [25] Brenda Little, Jason S. Lee, "Microbiologically Influenced Corrosion", John Wiley & Sons, Inc, (2007).