

حذف سولفید هیدروژن از فاضلاب صنعتی با استفاده از راکتور ایرلیفت بیوفیلمی سوسپانسیونی

گل محمد مجرد مغانلو^۱، اسماعیل فاتحی فر^{۲*} و سعید ساعدی^۳

^۱ کارشناس ارشد مهندسی شیمی - بیوتکنولوژی، مجتمع تولیدی تحقیقاتی انستیتو پاستور ایران

^۲ دانشیار مهندسی شیمی - محیط زیست، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

^۳ دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران

چکیده

در این تحقیق حذف سولفید هیدروژن از فاضلاب سنتزی و فاضلاب صنعتی با استفاده از باکتری تیوباسیلوس تیوپاروس در راکتور ایرلیفت بیوفیلمی سوسپانسیونی (BAS) بررسی گردید. برای تشکیل بیوفیلم از حامل نوع سنگ بازالت با قطر متوسط ۰/۳ میلی‌متر استفاده گردید. مطالعات نشان داد که حذف سولفید هیدروژن در راکتور BAS امکان‌پذیر بوده و بیشترین نرخ اکسیداسیون سولفید $12.2 \text{ molS}^2/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ در زمان ماند ۱/۳ h به دست آمد.

واژگان کلیدی: تیوباسیلوس تیوپاروس، سولفید هیدروژن، راکتور ایرلیفت، فاضلاب صنعتی.

۱- مقدمه

تصفیه بیولوژیکی به عنوان روشی جایگزین برای حذف سولفید هیدروژن پیشنهاد شده است [۳]. دلیل آن هم این است که روش بیولوژیکی در کل ارزان قیمت بوده، آلودگی زیستی ایجاد نمی‌کند و به راحتی نیز به کار برده می‌شوند. از دیگر مزایای روش‌های بیولوژیکی می‌توان به هزینه‌های عملیاتی پایین، استفاده نکردن از ترکیبات شیمیایی، کاتالیزورهای صنعتی و کار در شرایط دما و فشار اتمسفری اشاره کرد، همچنین برخلاف فرایندهای شیمیایی، گوگرد حاصل از فرایند بیولوژیکی آب دوست بوده و می‌تواند برای کاربردهای مبتنی بر آب مانند باروری خاک و یا فارچ کش استفاده شود [۴]. بیشتر میکروارگانیسم‌هایی که برای حذف سولفید هیدروژن به کار برده شده‌اند، عمدتاً شیمیوتروف بوده و در محیط کشت‌هایی حاوی ترکیبات سولفیدی همچون سولفید هیدروژن و تیوسولفات رشد می‌کنند. این میکروارگانیسم‌ها انرژی لازم برای رشد را از اکسیداسیون ترکیبات سولفیدی به دست می‌آورند. از جمله گونه‌هایی که می‌توانند سولفید هیدروژن را حذف کنند، می‌توان به *Thiobacillus*، *Thiosphaera*، *Thiomicrospira*، *Beggiatoa*، *Pseudomonas*، *Sulfolobus* و *Thermotrix* اشاره کرد [۵-۹].

از بین این باکتری‌ها گونه‌های تیوباسیلوس بیشتر از دیگر گونه‌ها برای حذف سولفید هیدروژن از گازها مورد استفاده قرار

یکی از دلایل اصلی نارضایتی همسایگان واحدهای تصفیه فاضلاب به خصوص تصفیه خانه‌های فاضلاب صنعتی انتشار بوی بد از این تصفیه خانه‌ها می‌باشد. انتشار بو از فرآیند تصفیه فاضلاب ناشی از ترکیباتی همچون سولفید هیدروژن است. به این دلیل در سال‌های اخیر به علت انتشار بوی بد سولفید هیدروژن در محیط زیست قوانین سختی وضع شده است [۱]. استنشاق بوی سولفید هیدروژن در غلظت‌های کم موجب سردرد، سرگیجه، تهوع، گرفتگی عضلات و خواب آلودگی شده و در مقادیر بالاتر از ۶۰۰ ppm می‌تواند منجر به مرگ شود [۲]. در موقعیت‌های واقعی همچون انتشارات صنعتی بوی قوی آن ممکن است تا کیلومترها دورتر منتشر شود. مقادیر قابل توجهی از آن در اثر هضم بی‌هوازی ترکیبات آلی تولید شده و از منابعی چون تأسیسات تصفیه فاضلاب، محل‌های دفن زباله‌های جامد، دورریزهای صنایع تولید کاغذ و دامداری‌ها انتشار می‌یابد. صنایعی نظیر پالایشگاه‌های نفت، صنایع غذایی، فرآیندهای گاز طبیعی، نیروگاه‌های برق و فرآیندهای حفاری مخازن نفت و گاز سولفید هیدروژن را به محیط منتشر می‌کنند [۳]. در حال حاضر، روش‌های فیزیکی و شیمیایی که برای حذف سولفید هیدروژن به کار می‌روند، به دلیل این که به انرژی و مواد شیمیایی زیادی نیاز دارند، هزینه زیادی می‌طلبند. بنابراین

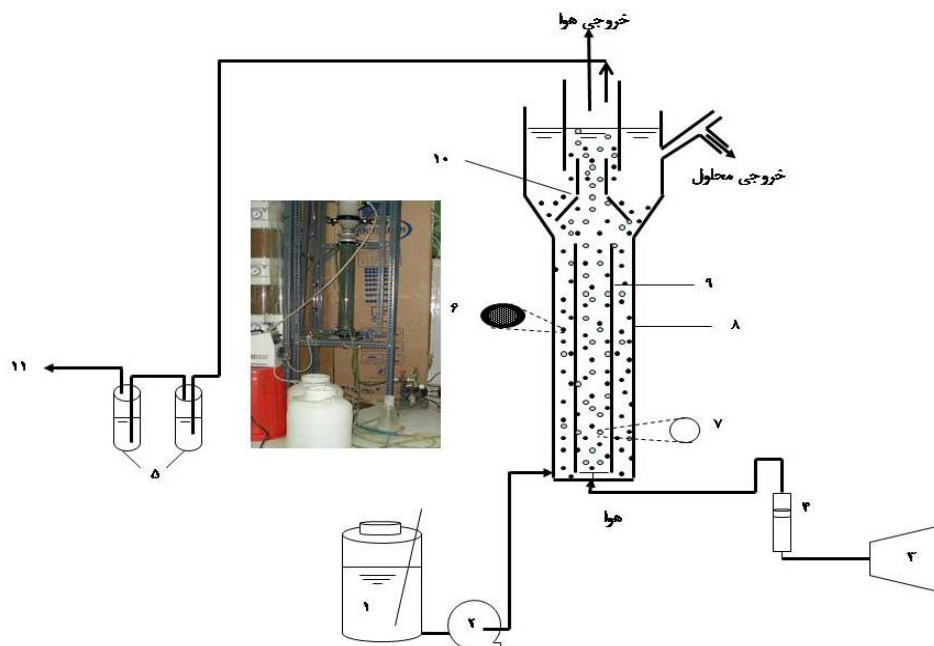
راکتور BAS از دو ستون هم مرکز بالا رونده و پایین رونده تشکیل شده است (شکل (۱)). وقتی هوا از زیر و از قسمت بالا رونده به داخل راکتور هدایت می‌شود، موجب ایجاد اختلاف فشار بین قسمت بالا رونده و پایین رونده شده و در نتیجه موجب گردش داخلی فاضلاب، حامل‌ها و حباب‌ها می‌گردد. جریان بالا رونده دارای فشار کمتر و جریان پایین رونده دارای فشار بیشتر است. جداکننده سه فازی در قسمت بالای راکتور قرار دارد و موجب جداسدن سه فاز آب، هوا و حامل‌ها می‌گردد. حامل‌ها با نیروی ثقل به داخل راکتور برگشته و فاضلاب تصفیه شده از خروجی بالای راکتور خارج می‌گردد. حامل‌ها معمولاً از مواد بی‌اثری همچون سنگ، کربن اکتیو یا مواد سرامیکی تشکیل شده‌اند. حامل‌ها در داخل راکتور سطح زیادی را برای تشکیل کلونی میکروارگانیسم‌ها فراهم می‌کند و غلظت باکتری در داخل راکتور افزایش می‌یابد. در نتیجه می‌توان در زمان ماند کوتاه به غلظت زیاد بیومس و بار حجمی زیاد دست یافت. در تحقیق قبلی حذف سولفید هیدروژن از محیط کشت معدنی با استفاده از راکتور BAS مورد بررسی قرار گرفت [۲۴]. در این تحقیق حذف سولفید هیدروژن از فاضلاب پالایشگاه در راکتور BAS مورد بررسی قرار گرفت.

گرفته‌اند. به ویژه *Thiobacillus thioeparus* و *thioxidans* برای رشد از H_2S به عنوان منبع انرژی استفاده می‌کنند [۱۰]. از مهم‌ترین دلایل استفاده از *Thiobacillus thioeparus* برای حذف سولفید از فاضلاب صنعتی ارزانی و عدم ایجاد آلودگی است. *T. thioeparus* می‌تواند به طور انتخابی سولفید را به سولفور عنصری تبدیل کند [۱۱].

تیوباسیلوس تیوپاروس علاوه بر حذف سولفید هیدروژن، می‌تواند متان تیول، دی متل سولفید و دی متل دی سولفید را حذف نماید. این باکتری‌ها از ترکیبات سولفیدی به عنوان منبع انرژی و از دی‌اکسید کربن به عنوان منبع کربن استفاده می‌نمایند [۱۲-۱۵].

از فرایندهایی که برای تصفیه بیولوژیکی سولفید هیدروژن به کار برده شده‌اند می‌توان بیوفیلتر، بیوترکینگ، بیواسکراپر و راکتور CSTR را نام برد [۱۶-۲۱]. با وجود مزایای قید شده برای فرایندهای فوق، این فرایندها اساساً دارای معایبی همچون مصرف انرژی زیاد، حجم بالا و همچنین دارای پتانسیل توده‌ای شدن لجن را دارند.

راکتور BAS نوع جدیدی از فرآیند تصفیه بیولوژیکی فاضلاب است که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است [۲۲ و ۲۳]. ثابت شده عملکرد این نوع بیوراکتور برای لجن فعال بهتر از انواع دیگر بیوراکتورها است.



شکل ۱- شمای کلی راکتور ساخته شده: (۱) مخزن سولفید هیدروژن، (۲) پمپ پرستالتیک، (۳) کمپرسور هوا، (۴) فلومتر هوا، (۵) محلول استات روی، (۶) بیوفیلتر روی حامل، (۷) حباب هوا، (۸) پایین رونده، (۹) بالا روده، (۱۰) جدا کننده سه فازی، (۱۱) به سمت پمپ مکش

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- راکتور و شرایط عملکرد

در این تحقیق از راکتور ایرلیفت در مقیاس آزمایشگاهی استفاده گردید. این راکتور شامل دو قسمت ایرلیفت راکتور و قسمت جداکننده سه فازی در بالای ایرلیفت می‌باشد. جنس راکتور از شیشه است. قسمت ایرلیفت راکتور از دو لوله هم محور تشکیل شده 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 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ثابت نگه داشته شد. pH خوراک ورودی ۷ بود نرخ جریان هوا 1.7 L/min بود. برای توزیع هوا در داخل راکتور از توزیع کننده کروی استفاده گردید. ذرات کوچک بازالت با قطر متوسط 0.3 kg/L و ظرفیت ته‌نشینی 50 m/h به عنوان حامل استفاده گردید. غلظت اولیه حامل 0.65 g/L بود. شکل (۱) شمای کلی راکتور مورد استفاده را نشان می‌دهد.

۲-۲- میکروارگانیزم و محیط کشت

باکتری *Thiobacillus thioparus* TK-1 از مرکز کلکسیون چارچ‌ها و باکتری‌های سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران به صورت کشت فعال تهیه گردید. توانایی این باکتری برای تجزیه ترکیبات آلی گوگردار فرار همچون کربن دی سولفید، دی متیل سولفید، دی متیل دی سولفید قبلاً بررسی شده است. محیط کشت معدنی مورد استفاده شامل 2 g/L دی پتاسیم هیدروژن فسفات، 2 g/L پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، 0.4 g/L کلرید آمونیوم، 0.4 g/L بی‌کربنات سدیم، 0.2 g/L کلرید منیزیم حل شده در 1000 ml آب شهری بود (پژوهشکده بیوتکنولوژی، شماره ۱۶۶۸ PTCC)، فاضلاب سنتزی مورد استفاده شده شامل $1/6$ گرم پپتون، $1/1$ گرم عصاره گوشت، 0.3 گرم اوره، 0.7 گرم نمک طعام، 0.4 گرم کلرید کلسیم بود که در یک لیتر آب حل می‌شد. فاضلاب صنعتی مورد استفاده نیز از فاضلاب صنعتی یکی از پالایشگاه‌های ایران تهیه گردید. برای تنظیم pH در محدوده $(6/8 - 7/5)$ از محلول HCl و NaOH با غلظت 0.1 نرمال استفاده گردید. علاوه بر این در طول عملکرد راکتور از غلظت متغییر سولفید سدیم به عنوان منبع سولفید هیدروژن استفاده گردید.

۲-۳- روش آنالیز

برای اندازه‌گیری سولفید از الکتروود سولفید/ نقره شرکت کول - پارمر با شماره شناسایی ۴۱ - ۲۷۵۰۲ استفاده گردید. این الکتروود یون‌های سولفید را در محلول‌های آبی اندازه می‌گیرد.

برای اندازه‌گیری یون سولفات از روش کدورت سنجی [۲۵] استفاده گردید. در این روش یون سولفات در محیط اسید کلریدریک با کلرید باریم تولید رسوب همگن سولفات باریم می‌کند. جذب سوسپانسیون سولفات باریم به روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری می‌شود.

برای بررسی میکروسکوپی بیوفیلم از میکروسکوپ Olympus PMG 3-AN ساخت کشور ژاپن استفاده گردید.

۲-۴- نتایج عملکرد راکتور با فاضلاب سنتزی

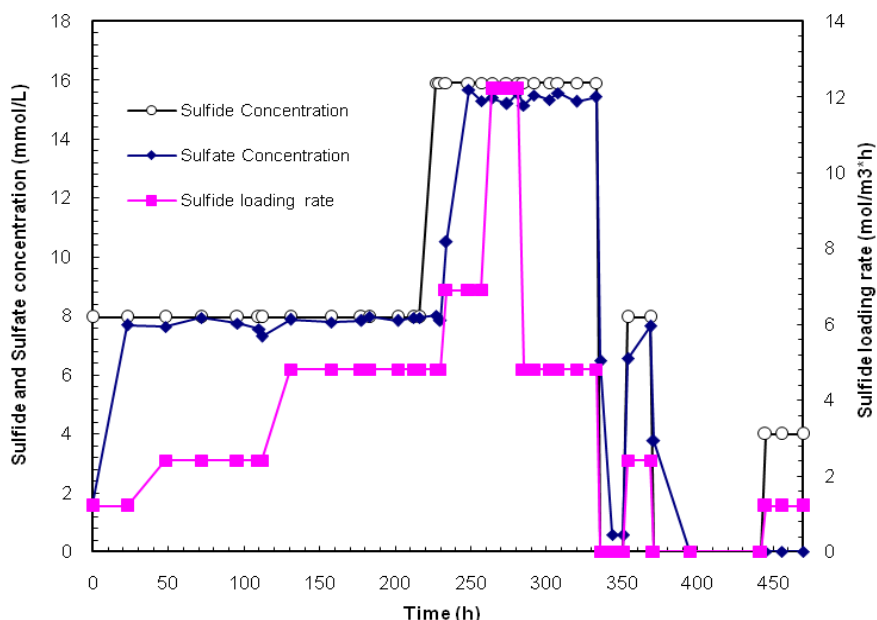
برای تشکیل اولیه بیوفیلم از محیط کشت معدنی حاوی سولفید استفاده گردید. بعد از آن که در محیط کشت معدنی حاوی سولفید بر روی حامل‌ها هسته اولیه بیوفیلم تشکیل شد، فاضلاب سنتزی حاوی $2/4 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$ سولفید به عنوان خوراک جایگزین محیط کشت معدنی قرار گرفت. بعد از نیم ساعت در داخل راکتور کف فراوانی ایجاد شد (این احتمالاً به خاطر افزایش کشش سطحی است). برای همین دبی هوای ورودی به $1/5 \text{ L/min}$ کاهش داده شد. حباب‌های هوا نسبت به محیط کشت معدنی به مراتب ریزتر بود و کل قسمت بالا رونده و پایین رونده را در بر گرفته بود با کاهش دبی هوای ورودی به مرور زمان وضعیت راکتور به حال عادی برگشت. با بررسی‌های میکروسکوپی قبل و بعد از تزریق فاضلاب سنتزی به راکتور، مشخص شد که قبل از تزریق فاضلاب سنتزی به داخل راکتور هیچ پروتزیایی در داخل راکتور وجود نداشت، اما بعد از تزریق فاضلاب سنتزی در داخل راکتور پروتزا وجود داشت. به نظر می‌رسد دلیل احتمالی این باشد که چون خوراک استریل نبود و راکتور در شرایط استریل کار نمی‌کرد، با حضور ترکیبات آلی و به علت کم بودن غلظت سولفید در داخل راکتور، شرایط برای رشد پروتزا مهیا شده بود. با افزایش بار سولفید به $4/8 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$ دیگر در داخل راکتور پروتزا دیده نشد. شرایط عملیاتی با فاضلاب سنتزی در جدول (۱) آورده شده است.

شده است. نرخ اولیه بار سولفید در خوراک $1/2 \text{ molS}^2/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ با زمان ماند ۶/۶ h بود. اندازه‌گیری سولفات و سولفید در خروجی نشان می‌داد که اکثر سولفید در خوراک به سولفات تبدیل می‌شد. با افزایش بار سولفید در هر بار تغییر افت نسبتاً کوچکی در نسبت تبدیل سولفید به سولفات ایجاد می‌شد که از این بعد در مدت کوتاهی به حالت عادی بر می‌گشت. در راکتورهای بیوفیلمی برای تشکیل بیوفیلم لازم است که نرخ رقیق‌سازی بیشتر از نرخ رشد میکروارگانیسم باشد. زیرا با افزایش نرخ رقیق‌سازی بیومس معلق از داخل راکتور خارج می‌شود. با کاهش بیومس معلق داخل راکتور سوبسترای بیشتری در اختیار باکتری‌های بیوفیلمی قرار می‌گیرد. در نتیجه رشد بیوفیلم افزایش می‌یابد. با رشد بیوفیلم غلظت کل بیومس داخل راکتور افزایش می‌یابد. از این رو نرخ بار حذف سولفید افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش نرخ حذف بار سولفید را نمی‌توان به وجود کربن آلی و استفاده باکتری از کربن آلی برای رشد باکتری نسبت داد زیرا باکتری *Thiobacillus thioparus* شیمیولیتوتروف اجباری است [۲۶-۲۸] و از کربن آلی به عنوان منبع کربن استفاده نمی‌کند. افزایش بار سولفید در هر تغییر ادامه یافت تا این که بیشترین نرخ بار سولفید $12/2 \text{ molS}^2/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ در زمان ماند ۱/۳ ساعت به دست آمد.

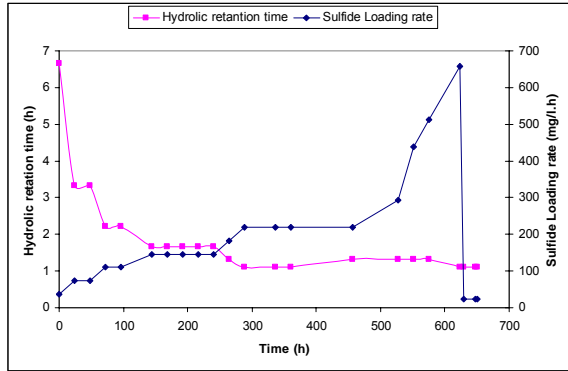
جدول ۱- شرایط عملیاتی برای اکسیداسیون هیدروژن سولفید در فاضلاب سنتزی به وسیله *T.Thioparus* در راکتور BAS

نرخ بار سولفید سدیم در خوراک ($\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)	زمان ماند هیدرولیکی (h)	زمان (ساعت)
۱/۲	۶/۶	۰-۴۰
۲/۴	۳/۳	۴۱-۱۲۰
۲/۴	۳/۳	۱۲۱-۲۲۷
۴/۸	۳/۳	۱۲۸-۲۳۲
۶/۹	۲/۲	۲۳۳-۲۵۷
۱۲/۲	۱/۳	۲۵۸-۲۸۱
۴/۸	۳/۳	۲۸۲-۲۹۲
۴/۸	۳/۳	۲۹۳-۳۰۸
۴/۸	۳/۳	۳۰۹-۳۳۳
۰	۳/۳	۳۳۴-۳۵۱
۲/۴	۳/۳	۳۵۲-۳۶۹
۰	۳/۳	۳۷۰-۴۴۲
۱/۲	۳/۳	۴۲۳-۴۵۰

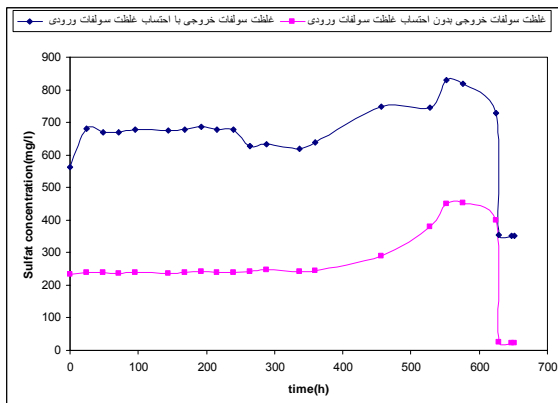
در شکل (۲) تغییرات بار سولفید و غلظت سولفید در ورودی و نیز غلظت سولفات در خروجی با زمان در طول فرآیند آورده



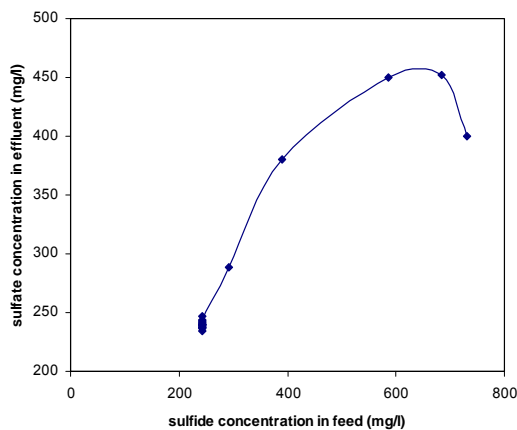
شکل ۲- تغییرات نرخ بار سولفید، غلظت سولفید در ورودی و غلظت سولفات در خروجی با زمان در آزمایش با فاضلاب سنتزی



شکل ۵- تغییرات زمان ماند هیدرولیکی و نرخ بار سولفید در خوراک با زمان در طی عملکرد راکتور با استفاده از فاضلاب صنعتی



شکل ۶- تغییرات غلظت سولفات در خروجی راکتور بدون احتساب سولفات موجود در فاضلاب پالایشگاه و نیز تغییرات غلظت سولفات خروجی با احتساب غلظت سولفات موجود در فاضلاب پالایشگاه در طی عملکرد راکتور با استفاده از فاضلاب پالایشگاه



شکل ۷- نسبت تغییرات غلظت سولفات در خروجی راکتور با غلظت سولفید در خوراک در غلظت‌های مختلف از سولفید

۲-۵- نتایج عملکرد راکتور با فاضلاب صنعتی

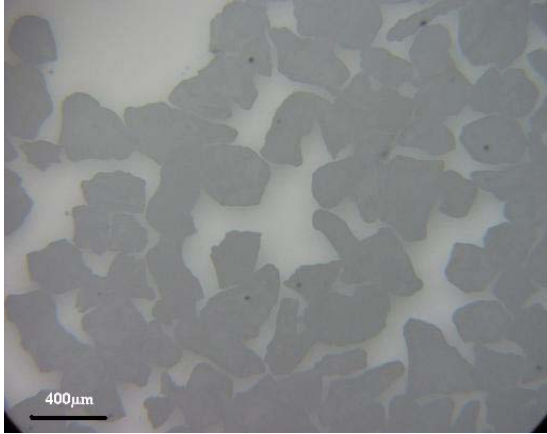
در این مرحله برای انجام آزمایشات از ورودی فاضلاب یکی از پالایشگاه‌های کشور به حوضچه بیولوژیکی همراه با غلظت‌های مختلف سولفید به عنوان خوراک استفاده گردید. مشخصات فاضلاب صنعتی استفاده شده در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲- متوسط مشخصات فاضلاب صنعتی استفاده شده

H ₂ S	pH	NH ₄ ⁺	COD
ناچیز	۸/۲	۲۰	۲۰۰

در ابتدا برای تشکیل هسته اولیه بیوفیلم از محیط کشت معدنی استفاده گردید. برای تنظیم pH در محدوده ۷/۵ - ۶/۸ از محلول HCl و NaOH با غلظت ۰/۱ نرمال استفاده گردید. در شکل (۵) تغییرات نرخ بار سولفید در ورودی و زمان ماند هیدرولیکی با زمان در طول فرآیند حذف سولفید هیدروژن از فاضلاب صنعتی پالایشگاه آمده است. در ابتدا زمان ماند ۶/۷ ساعت بود که به تدریج تا ۱/۱ ساعت کاهش داده شد. نرخ بار سولفید نیز در طی فرآیند از ۳۶ تا ۶۸۳ mg/L.h افزایش داده شد. همچنین در شکل (۶) تغییرات سولفات ورودی و خروجی با زمان نشان داده شده است.

شکل (۷) تغییرات غلظت سولفات خروجی در مقابل سولفید ورودی در حالت یکنواخت در زمان‌هایی که حذف سولفید صد در صد بود، را نشان می‌دهد. همان طوری که ملاحظه می‌شود در غلظت‌های بالای سولفید نسبت سولفات به سولفید ورودی کمتر است. یعنی در غلظت‌های بالای سولفید، سولفور نیز تولید می‌شود. همان طور که قبلاً نیز گفته شد، سولفید ابتدا به سولفور و سپس به سولفات تبدیل می‌شود. در راکتور BAS به علت این که اکسیژن در محیط داخل راکتور زیاد است، مقدار قابل توجهی از سولفید به سولفات تبدیل می‌شود. ولی در غلظت‌های بالای سولفید به علت بازدارندگی سولفید دیگر سولفور تولید شده به سولفات تبدیل نمی‌شود. از این رو نسبت سولفات به سولفید کاهش می‌یابد؛ یا به عبارت دیگر نسبتی از سولفید به سولفور تبدیل می‌شود. طبق بررسی‌های Pim و همکاران [۴] می‌توان با برگشت دادن هوای خروجی به داخل راکتور و کاهش نسبت اکسیژن به سولفید سولفور بیشتری تولید کرد. بر طبق همین بررسی آن‌ها توانستند، با کاهش نسبت اکسیژن به سولفید به حدود ۰/۶۵، حدود ۸۳/۳٪ سولفور نسبت به سولفات، تولید نمایند.



(ج)



(د)



(ه)

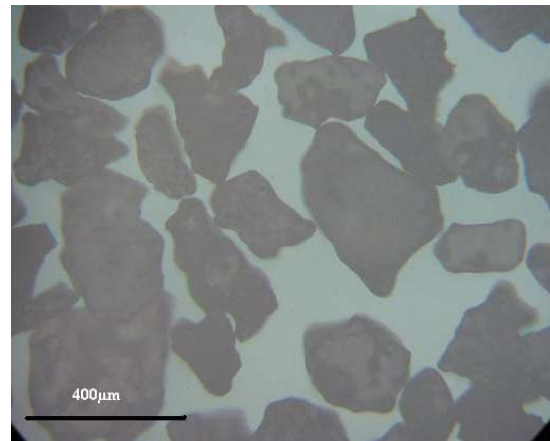
شکل ۸- نمونه مشاهدات میکروسکوپی شکل بیوفیلیم در حامل‌های مختلف: الف) حامل لخت، ب) تشکیل بیوفیلیم در انتهای استفاده از محیط کشت معدنی به عنوان خوراک، ج) حامل با پوشش نیمه از بیوفیلیم، د) حامل در ابتدای تشکیل ذرات گوگردی، ه) حامل در زمانی که ذرات گوگردی حامل را کامل پوشانده است.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

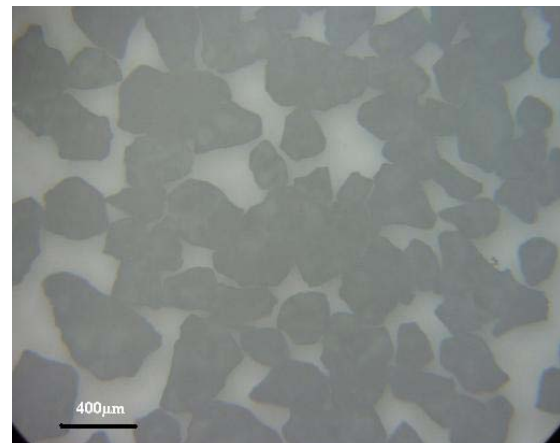
حذف سولفید هیدروژن از فاضلاب سنتزی در راکتور BAS در بارهای مختلف انجام گردید. نتایج نشان دادند که از راکتور

۲-۶- مشخصات بیوفیلیم

قطر ذرات حامل و بیوفیلیم با استفاده از آنالیز تصویر به دست آمد. متوسط قطر ذرات بکار برده شده به عنوان حامل حدود $290 \mu\text{m}$ بود. نتایج مشاهدات میکروسکوپی ذرات بازالت و تشکیل بیوفیلیم روی ذرات بازالت در شکل (۸) آورده شده است. سنگ بازالت مورد استفاده دارای خلل و فرج زیادی بود و بعد از آرد کردن مشاهدات میکروسکوپی نشان می‌داد که سطح ذرات ناصاف بوده و فرورفتگی در آن‌ها زیاد است. همچنین شکل هندسی مشخصی نداشتند. تشکیل اولیه بیوفیلیم بر روی فرورفتگی‌ها اتفاق افتاد (شکل (۸-الف)). با گذشت زمان بیوفیلیم شکل صافی را به خود گرفت و در جاهایی که فرورفتگی داشت ضخامت بیوفیلیم بیشتر از جاهای دیگر بود (شکل (۸-ج)). همان طوری که در شکل (۸-د) و (۸-ه) تشکیل سولفور بر روی حامل کاملاً مشهود است.

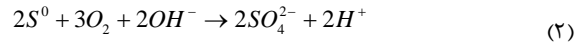


(الف)



(ب)

دارد سولفور محصول نهایی است. معادلات اکسیداسیون سولفید می‌تواند به صورت زیر باشند:



این در حالی است که در راکتور حاضر به علت غلظت بالای اکسیژن در داخل راکتور محصول نهایی بیشتر سولفات است.

۴- مراجع

- [1] Wani, A. H., Lau, A. K., Branion, R. M. R., "Biofiltration Control of Pulping Odors - Hydrogen Sulfide: Performance, Acrokinetics and Coexistence Effects of Organo-Sulfur species", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1999 (74), 9-16.
- [2] U.S. Department of Health and Human Services., "Toxicological profile for hydrogen sulfide", Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2006.
- [3] Oyarzu'n, P., Arancibia, F., Canales, C., Germa'n E. A., "Biofiltration of High Concentration of Hydrogen Sulphide Using Thiobacillus thioparus", Process Biochemistry, 2003 (39), 165-170.
- [4] Van den Bosch, PL., Van Beusekom OC., Busman CJ., Janssen AJ., "Sulfide Oxidation at Halo-Alkaline Conditions in a Fed-batch Bioreactor", Biotechnology and bioengineering, 2007, 97 (5), 1053-1063.
- [5] Brinkhoff, T., Muyzer, G., Wirsén, O. C., Kueven, J., "Thiomicrospira Kuenenii sp. nov. and Thiomicrospira Frisia sp. nov., Two Mesophilic Obligately Chemolithoautotrophic Sulfur-oxidizing Bacteria Isolated from an Intertidal Mud Flat", International Journal of Systematic Bacteriology, 1999 (49), 385-392.
- [6] 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", Biogeochemistry, 1997 (38), 227-253.
- [7] Cha, J. M., Cha, W. S., Lee, J. H., "Removal of Organosulphur Odour Compounds by Thiobacillus Novellas SRM, Sulphur-oxidizing Microorganisms", Process Biochemistry, 1999, 34 (6-7), 659-665.

BAS می‌توان برای حذف سولفید هیدروژن از فاضلاب در محیط‌های آبی استفاده کرد. در راکتور حاضر به علت بالا بودن نسبت سطح به حجم حامل‌ها می‌توان به غلظت بالای میکروارگانیسم در زمان ماند کم دست یافت. نتایج حاصل، در جدول (۳) آورده شده است.

جدول ۳- تغییرات غلظت سولفید در خوراک و تغییرات

سولفات با و بدون احتساب سولفات ورودی در خروجی

غلظت سولفید در خوراک (mg/l)	غلظت سولفات در خروجی بدون احتساب سولفات ورودی (mg/l)	غلظت سولفات در خروجی با احتساب سولفات ورودی (mg/l)
۲۴۴	۲۳۴	۵۶۲
۲۴۴	۲۴۰	۶۸۰
۲۴۴	۲۳۸	۶۶۹
۲۴۴	۲۳۶	۶۶۹
۲۴۴	۲۴۰	۶۷۸
۲۴۴	۲۳۷	۶۷۵
۲۴۴	۲۴۰	۶۷۸
۲۴۴	۲۴۳	۶۸۶
۲۴۴	۲۳۹	۶۷۸
۲۴۴	۲۴۰	۶۷۹
۲۴۴	۲۴۲	۶۲۸
۲۴۴	۲۴۷	۶۲۳
۲۴۴	۲۴۱	۶۲۰
۲۴۴	۲۴۴	۶۳۷
۲۹۲	۲۸۹	۷۴۷
۳۹۰	۳۸۰	۷۴۶
۵۸۶	۴۵۰	۸۳۰
۶۸۳	۴۵۲	۸۱۸
۷۳۲	۴۰۰	۸۲۹
۲۵	۲۵	۳۵۴
۲۵	۲۳	۳۵۲
۲۵	۲۳	۳۵۲

در این تحقیق بیشترین نرخ اکسیداسیون سولفید در زمان ماند ۱/۳ ساعت برابر $12/2 \text{ molS}^2/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ به دست آمد. در طول انجام آزمایش اکثر سولفید به سولفات تبدیل می‌شد. در شرایط اکسیداسیون هوازی سولفید هیدروژن به وسیله شیمیوتروفها O_2 به عنوان الکترون گیرنده است، در حالی که الکترون دهنده می‌تواند SO_4^{2-} ، H_2S ، یا $S_2O_3^{2-}$ باشد [۲۹ و ۳۰]. هر چند در شرایطی که اکسیژن محدودی در دسترس میکروارگانیسم قرار

- [19] 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*, 2008, 99 (3), 583-8.
- [20] Potivichaganon, S., Pokethitiyook, p., kruatrachue, M., "Hydrogen Sulfide Removal by a Nivel Fixed-film Bioscrubber System", *Process Biochemistry*, 2005, 41, 708-715.
- [21] Heijnen, J. J., Van Loosdrecht, M. C. M., "Large Scale Anaerobic-aerobic Treatment of Complex Industrial Wastewater Using Biofilm Reactor", *Water Science and Technology*, 1991, 23, 1427-1436.
- [22] Nicolella, C., Van Loosdrecht, M. C. M., Heijnen, J. J., "Wastewater Treatment with Particulate Biofilm Reactor", *Journal of Biotechnology*, 2000, 80, 1-33.
- [23] Mojarrad Moghanloo, G. M., Fatehifar, E., Saedy, S., Aghaeifar Z., Abbasnezhad, H., "Biological Oxidation of Hydrogen Sulfide in Mineral Media Using a Biofilm Airlift Suspension Reactor", *Bioresource Technology*, 2010, 101, 8330-8335.
- [24] American Public Health Association, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", Washington, DC, 1999.
- [25] Stark, A., Yankofsky, S., "Regulation of Amino Acid Transport in *Thiobacillus Thioparus*", *Journal of bacteriology*, 1981, 148 (3), 966-72.
- [26] De Zwart, J., Sluis, J., Kuenen, J. G., "Competition for Dimethyl Sulfide and Hydrogen Sulfide by *Methylophaga Sulfidovorans* and *Thiobacillus Thioparus T5* in Continuous Cultures", *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63 (8), 3318-3322.
- [27] Vlasceanu, L., Popa, R., Kinkle, B. K., "Characterization of *Thiobacillus Thioparus LV43* and its Distribution in a Chemoautotrophically Based Groundwater Ecosystem", *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63 (8), 3123-3127.
- [28] Buisman, C. J. N., Post, R., Ijspreet, P., Geraats, S., Lettingam, G., "Biotechnological Process for Sulphide Removal with Sulphur Reclamation", *Acta Biotechnology*, 1989, 9, 271-283.
- [29] Syed, M., Soreanu, G., Falletta, P., Be'land, M., "Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Biological Processes - A Review", *Canadian Biosystems Engineering*, 2006, 48, 2.1-2.14.
- [8] Prescott, M. L., Harley, P. J., Klein, A. D., "Microbiology", 5th edition, NY; McGraw-Hill, New York, Companies, 2003.
- [9] Odintsova, E. V., Jannasch, H. W., Mamone, J. A., Langworthy, T. A., "Thermothrix Azorensis sp. nov., an Obligately Chemolithoautotrophic, Sulfur-oxidizing, Thermophilic Bacterium", *International Journal of Systematic Bacteriology*, 1996, 46 (2), 422-428.
- [10] Cho, K. S., Ryu, H. W., Lee, N. Y., "Biological Deodorization of Hydrogen Sulfide Using Porous Lava as a Carrier of *Thiobacillus Thioxidans*", *Journal fo Bioscience and Bioengineering*, 2000, 1, 25-31.
- [11] Chung, Y., Huang, C., Tseng, C., "Removal of Hydrogen Sulphide by Immobilized *Thiobacillus* sp. Strain CH11 in a Biofilter", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 69, 58-62.
- [12] Cho, K., Hirai, M., Shoda, M., "Degradation Characteristics of Hydrogen Sulfide, Methanethiol, Dimethyl Sulfide by *Thiobacillus thioparus DW44* Isolated from Peat Biofilter", *Journal of Ferment Bioengineering*, 1991, 71, 384-389.
- [13] Kanagawa, T., Mikami E., "Removal of Methanethiol Dimethylsulfide and Hydrogen Sulfide from Contaminated Air by *Thiobacillus thioparus TK-m*", *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55, 555-558.
- [14] Smith, N., Kelly, D., "Oxidation of carbon Disulphide as the Sole Source of Energy for the Autothrophic Growth of *Thioacillus thioparus* strain Tk-m", *Journal of General Microbiology*, 1987, 134, 3041-3048.
- [15] Basu, R., Clausen, E. C., Gaddy, J. L., "Biological Conversion of Hydrogen Sulfide into Elemental Sulfur", *Environmental Progress*, 15 (4), 234-238.
- [16] Henshaw, P. F., Zhu, W., "Biological Conversion of Hydrogen Sulfide to Elemental Sulfur in a Fixed-film Continuous Flow Photo-reactor", *Water Research*, 2001, 35 (15), 3605-3610.
- [17] Buisman, C. J., Wit, B., Lttinga, G., "Biotechnological Sulphide Removal in Three Polyurethane Carrier Reactors", *Water Research*, 1990, 24 (2), 245-251.
- [18] Nishimura, S., Yoda, M., "Removal of Hydrogen Sulfide from an Anaerobic Biogas Using a Bio-scrubber", *Water Science and Technology*, 1997, 36 (6-7), 349-356.

EXTENDED ABSTRACT

H₂S Removal from Industrial Wastewater Using Biofilm Airlift Suspension reactor

Gol Mohammad Mojarrad Moghanloo ^a, Esmail Fatehifar ^{b,*}, Saeed Saedy ^c

^a Karaj Production and Research Center, Pasteur Institute of Iran, Tehran, Iran

^b Institute of Environmental Engineering and Sustainable Development, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

^c Engineering Faculty, University of Tehran, Tehran, Iran

Received: 14 April 2013; **Accepted:** 6 November 2013

Keywords:

Thiobacillus thioeparus, Hydrogen sulfide, BAS-reactor, industrial wastewater

1. Introduction

One of the main reasons for dissatisfaction of industrial wastewater neighbors is odor emissions caused by compounds such as hydrogen sulfide [1]. Physical and chemical methods are used for removing hydrogen sulfide. These systems are expensive because of their high energy demand and operating costs. Biological treatment processes are often used to overcome these problems [2]. Thiobacillus thioeparus was used for hydrogen sulfide treatment of industrial wastewater [3]. Different types of bioreactors have been used for H₂S removal by chemotrophic bacteria. These include gas-fed batch reactors, fixed-film upflow reactor, biorotor, continuous-flow reactors, bioscrubbers, biofilter, and biotrickling filter. Biofilm Airlift Suspension (BAS) reactor is a novel biological wastewater treatment process that has been evaluated extensively [4]. The aim of this work is to develop a biofilm airlift suspended reactor using basalt as solid support for T. thioeparus (PTCC 1668) for the first time to remove H₂S from synthesized and industrial wastewater.

2. Methodology

2.1. Reactor and operating conditions

A laboratory scale airlift reactor with a volume of 4.2 L made of Shott glass was used in this study. Fig. 1 shows a schematic representation of the experimental setup. The temperature was maintained at 30±1 °C using a thermostated water jacket. The pH of the influent was 7. T. thioeparus TK-1 was got from a Persian type culture collection (PTCC, 1668). Hydrogen sulfide was analyzed using silver/sulfide ion electrodes (Cole Parmer, Cat. No. 27502-41), and sulfate by a turbidimetric method with a spectrophotometer. Mixed liquor volatile suspended solids were determined according to the Standard Method 2540E. Biofilm development was determined by removing a sample from the reactor. The mean biofilm diameter and standard deviation were calculated from about 50 randomly selected particles observed with an Olympus PMG 3-AN microscope.

3. Results and discussion

3.1. Results of operating reactor with synthesized wastewater

Microscopic observations showed that, because feed was not sterile, protozoa was existent in the low sulfide loading rate (2.4 mol S²⁻ m⁻³ h⁻¹). But with rising sulfide loading rate to 4.8 mol S²⁻ m⁻³ h⁻¹, the protozoa was not behold in the reactor. Maximum sulfide oxidation rate was 12.2 mol S²⁻ m⁻³ h⁻¹ occurring in residence time of 1.3 h.

* Corresponding Author

E-mail addresses: golmm84@yahoo.com (Gol Mohammad Mojarrad Moghanloo), fatehifar@sut.ac.ir (Esmail Fatehifar), Sa.saedy@gmail.com (Saeed Saedy).

3.2. Results of operating reactor with industrial wastewater

During the experiments with industrial wastewater, sulfide loading rate was raised from $36 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ to $683 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, though the sulfide concentration in the reactor outlet was zero. In the BAS reactor, inside the reactor due to the high oxygen is a significant amount of sulfide converted to sulfate. However, in the high concentrations of sulfide due to inhibition of sulfide sulfur not converted to sulfate. This will reduce the ratio of sulfate to sulfide or in other words, ratio of sulfides converted to sulfur.

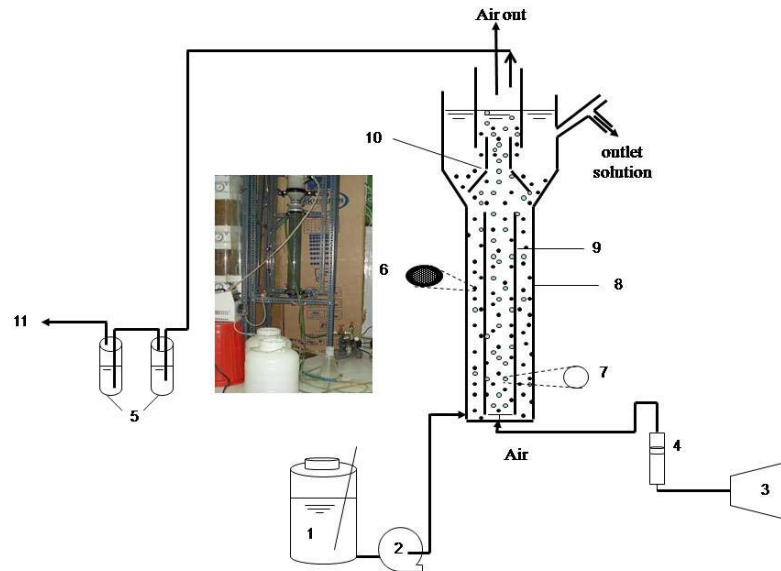


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup: (1) Sulfide stock tank; (2) peristaltic pump; (3) air compressor; (4) air flow meter; (5) zinc acetate solution; (6) biofilm on carrier; (7) air bubbles; (8) downcomer; (9) riser; (10) three-phase separator and (11) to vacuum pump.

3.3. characteristic of biofilm

Results of microscopic observations on Basalt carrier and biofilm formation showed in Fig. 2. Starting of biofilm formation was occurred on dip of basalt. With continuing, the biofilm com to flat in dip was full and biofilm diameter in dip was more than the other.

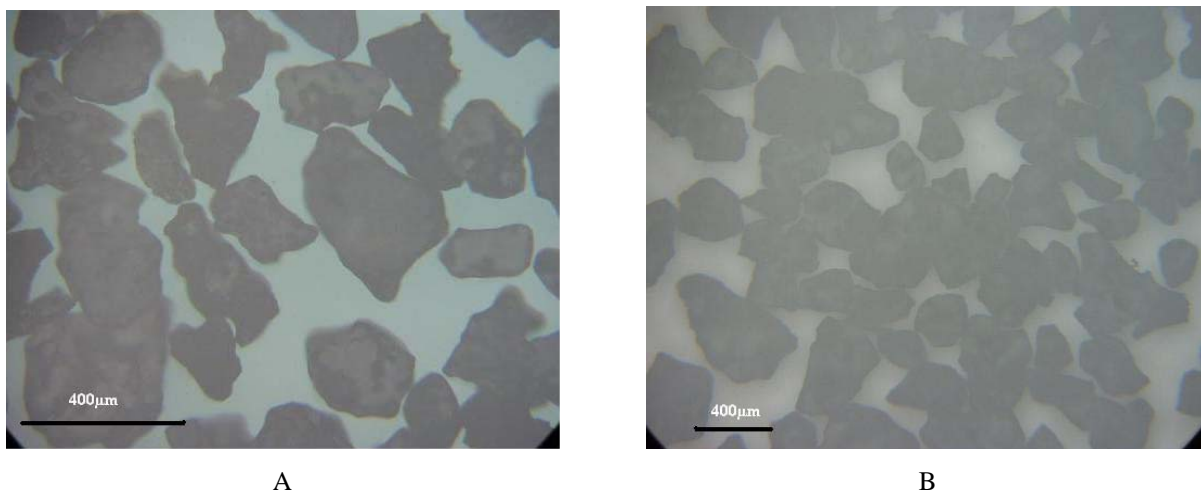


Fig. 2. Typical microscopic observations of the biofilm carrier: A - Carrier bare, B - at the end of biofilm formation using a mineral medium as feed, C - carrier cover with half of the biofilm, D - Carrier initially formed sulfur particles, E - carrier when the carrier particles completely coated with sulfur particles

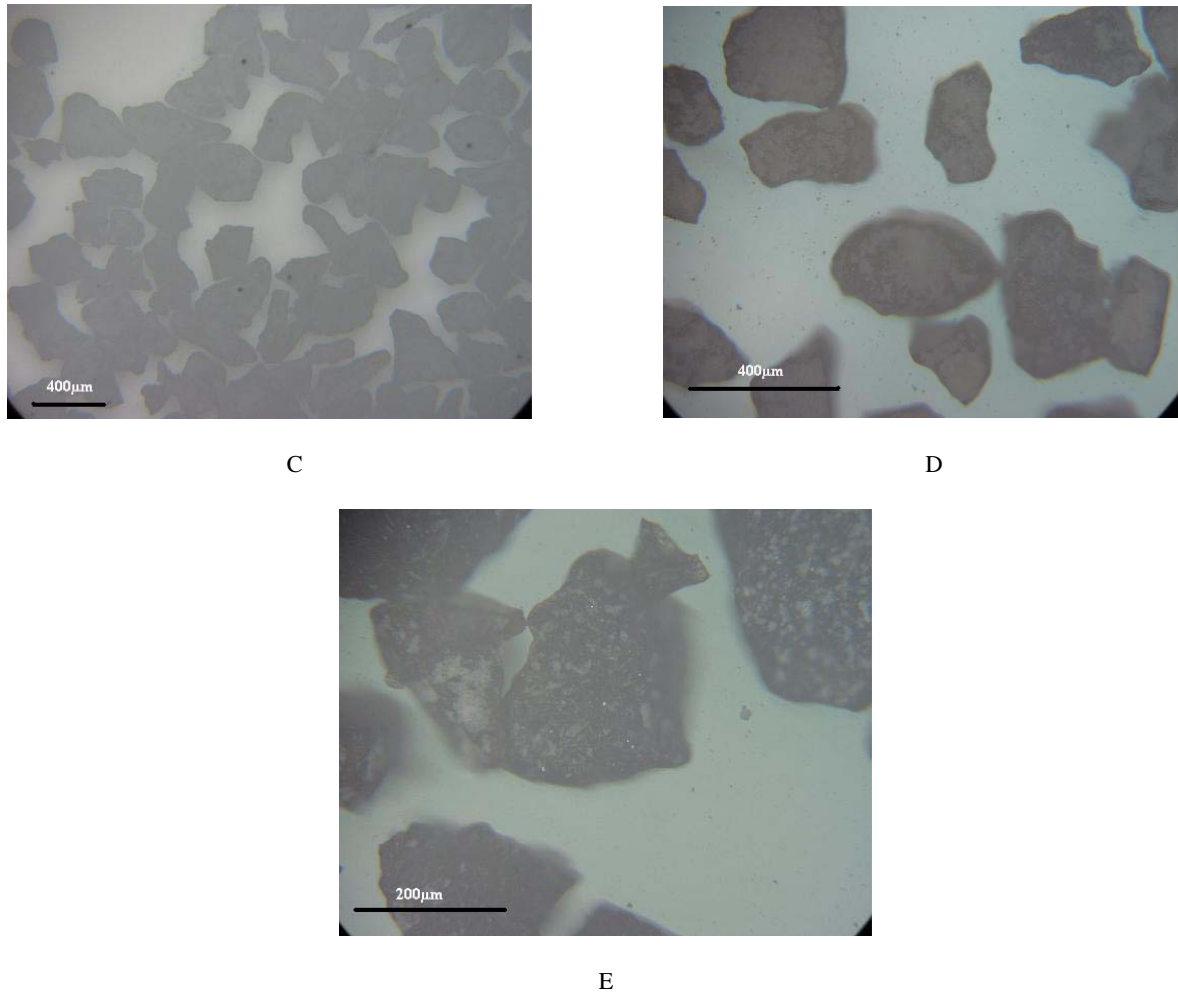


Fig. 2. (Continued)

4. Conclusions

In this study, the performance of BAS-reactor for H_2S oxidation from synthesized wastewater in different loading rate was examined. The maximum sulfide oxidation rate reached in synthesized wastewater was about $12.2 \text{ mol } S^2-\text{m}^{-3}\text{h}^{-1}$ at a hydraulic residence time of 3.3 h. During the experiment, most of the sulfide oxidized to sulfate.

5. References

- [1] Wani, A. H., Lau, A. K., Branion, R. M. R., "Biofiltration Control of Pulping Odors - Hydrogen Sulfide: Performance, Acrokinetics and Coexistence Effects of Organo-sulfur Species", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74, 9-16.
- [2] Oyarzu'n, P., Arancibia, F., Canales, C., Germán E. A., "Biofiltration of High Concentration of Hydrogen Sulphide Using *Thiobacillus Thioparus*", *Process Biochemistry*, 2003, 39, 165-170.
- [3] Heijnen, J. J., Van Loosdrecht, M. C. M., "Large Scale Anaerobic-aerobic Treatment of Complex Industrial Wastewater Using biofilm reactor", *Water Science and Technology*, 1991, 23, 1427-1436.