

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 1, pp: 65-76

# Kinetic Modeling of the Sulfide Pollutant Removal in the Activated Sludge Bioreactor in the Presence of Silica Nanoparticles and Graphene Oxide

J. Abdi<sup>1</sup>, S. H. Esmaeili-Faraj<sup>2</sup>, E. Naghdbishi<sup>3</sup>

1. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran  
(Corresponding Author) Jafar.abdi@shahroodut.ac.ir
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
3. BSc., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

(Received Aug. 29, 2021 Accepted Nov. 7, 2021)

#### To cite this article:

Abdi, J., Esmaeili-Faraj, S. H., Naghdbishi, E. 2022. "Kinetic modeling of the sulfide pollutant removal in the activated sludge bioreactor in the presence of silica nanoparticles and graphene oxide"  
Journal of Water and Wastewater, 33(1), 65-76. Doi: 10.22093/wwj.2021.302062.3173. (In Persian)

## Abstract

Nowadays, the presence of sulfurous compounds in aqueous media has become one of the most serious risks due to their high toxicity. Therefore, selecting and assessing a suitable and efficient method for decreasing or eliminating these pollutants is a vital issue. In this study, a comprehensive comparative analysis among various specific growth kinetic models of biomass were carried out to investigate the biological removal of sulfide pollutant in different bioreactors. For this aim, three types of bioreactor systems, including activated sludge without nanoparticles, in the presence of silica nanoparticles, and graphene oxide nanosheets were employed. Batch process experiments were performed to investigate the effect of different concentration of sulfide pollutant on the specific growth rates of biomass and also to study the growth of biomass during 14 days for all three bioreactor systems. Moreover, different biokinetic models, such as Monod, Haldane, Andrews and Noack, Yano and Koga and Webb were compared using obtained experimental data in a batch activated sludge process. According to the results, the maximum specific growth rates of EM, SS and GO bioreactor systems were  $\mu_{\max} = 0.1871, 0.667,$  and  $0.1277/\text{day}^{-1}$ , respectively. The Yano and Koga kinetic model had better fit with the experimental specific growth rate data than the other models thorough sulfide concentrations ranges with the correlation coefficients ( $R^2$ ) of 0.954 0.965 and 0.941 for EM, SS and GO bioreactor systems, respectively. In addition, the analysis of different error functions including, SSE, ARE, HYBRID and MPSD, showed that the bioreactor containing  $\text{SiO}_2$  nanoparticles has the best performance towards the other systems. Development and using these kinetic models and predictive methods can be considerably useful and efficient due to their analyzability and investigation of different operational parameters in the biological process of pollutants removal.

**Keywords:** Activated Sludge System, Bio-Kinetic Modelling, Sulfide Removal, Silica Nanoparticle, Graphene Oxide.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۱، صفحه: ۶۵-۷۶

## مدل سازی سینتیکی حذف آلاینده سولفید در بیوراکتور لجن فعال با حضور نانوذرات سیلیکا و گرافن اکساید

جعفر عبدی<sup>۱</sup>، سید حمید اسماعیلی فرج<sup>۲</sup>، احسان نقدیشی<sup>۳</sup>

- ۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد،  
دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران  
(نویسنده مسئول) Jafar.abdi@shahroodut.ac.ir
- ۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد،  
دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران
- ۳- کارشناس، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد،  
دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۷/۷) پذیرش ۱۴۰۰/۸/۱۶

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

عبدی، ج.، اسماعیلی فرج، س.ح.، نقدیشی، ا.، ۱۴۰۱، "مدل سازی سینتیکی حذف آلاینده سولفید در بیوراکتور لجن فعال با حضور نانوذرات سیلیکا و گرافن اکساید" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۱)، ۶۵-۷۶. Doi: 10.22093/wwj.2021.302062.3173

### چکیده

امروزه حضور ترکیبات گوگردی در محیط آبی به دلیل سمیت زیاد آنها به یکی از مخاطرات جدی محیط زیستی تبدیل شده است. از این رو انتخاب و ارزیابی یک روش مناسب و کارآمد به منظور کاهش یا حذف این آلاینده‌ها امری ضروری است. در این پژوهش، به منظور بررسی و پیش بینی حذف بیولوژیکی آلاینده سولفید، یک مقایسه جامع بین مدل‌های سینتیک رشد مخصوص زیست توده در بیوراکتورهای مختلف انجام شد. برای این کار سه نوع سیستم بیوراکتور شامل لجن فعال بدون حضور نانوذره، در حضور نانوذرات سیلیکا و نانوصفحات گرافن اکساید استفاده شد. آزمایش‌های فرایند ناپیوسته برای بررسی اثر غلظت‌های مختلف آلاینده سولفید بر روی سرعت رشد مخصوص زیست توده و همچنین بررسی رشد زیست توده در طی ۱۴ روز برای هر سه نوع سیستم بیوراکتور انجام شد. علاوه بر آن، مدل‌های سینتیکی مختلفی از جمله معادلات مونود، هالدان، اندرو و نوک، یانو و کوگا و وب توسط داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در فرایند ناپیوسته رشد لجن فعال مقایسه شدند. مطابق نتایج به دست آمده بیشینه سرعت رشد مخصوص برای سیستم‌های بیوراکتور SS، EM، GO به ترتیب برابر با ۰/۱۸۱۷، ۰/۱۶۶۷ و ۰/۱۲۷۷<sup>-۱</sup> روز بود. مدل سینتیک غیرخطی یانو و کوگا با ضرایب تعیین ۰/۹۵۴، ۰/۹۶۵ و ۰/۹۴۱ به ترتیب برای بیوراکتور SS، EM و GO، نسبت به سایر مدل‌ها برازش بهتری از داده‌های سرعت رشد مخصوص در سراسر محدوده غلظت سولفید را ارائه داد. همچنین تحلیل توابع خطاهای مختلف SSE، ARE، HYBRID و MPSD نشان داد که بیوراکتور لجن فعال حاوی نانوذرات SiO<sub>2</sub> نسبت به سایر سیستم‌ها بهترین عملکرد را دارد. توسعه و استفاده از این مدل‌های سینتیکی و روش‌های پیش‌بینی کننده به دلیل تحلیل پذیری و بررسی پارامترهای عملیاتی مؤثر در فرایند حذف بیولوژیکی آلاینده‌ها می‌تواند بسیار مفید و کارآمد باشد.

**واژه‌های کلیدی:** حذف سولفید، مدل سازی بیوسینتیکی، سیستم لجن فعال، نانوذرات سیلیس، گرافن اکساید



## ۱- مقدمه

گوگرد موجود در نفت خام به دلیل بوی نامطبوع، فاسد کردن محصولات، خوردگی و غیرفعال کردن کاتالیست‌ها باید حذف شود (Altaş and Büyükgüngör, 2008). از طرفی ترکیبات گوگردی بخش مهمی از آلاینده‌های موجود در پساب حاصل از پالایشگاه‌ها و پتروشیمی‌ها هستند. پساب تولیدی به وسیله پالایش برش‌های مختلف نفتی و فرایند کاتالیستی هیدروکریکنگ، علاوه بر هیدروکربن‌های مختلف حاوی مقدار زیادی گوگرد به شکل آمونیاک و سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) است. (Vaipoulou et al., 2005)

معمولاً پساب پالایشگاهی حاوی ۱ تا ۲ میلی‌گرم در لیتر سولفید است؛ اما برخی از واحدها مانند تفکیک آب شور حاوی غلظت‌های زیادی از سولفید (۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) هستند. هیدروژن سولفید مهم‌ترین شکل ترکیبات گوگردی است که در محیط پساب به دو حالت بی‌سولفید ( $HS^-$ ) و یون سولفید ( $S^{2-}$ ) حضور دارد و می‌تواند به صورت ترکیب آلی فرار  $H_2S$  تبخیر شود (Lyn and Taylor, 1992). یون سولفید به عنوان بیشترین شکل از ترکیبات گوگردی در محیط آب، مقدار مصرف اکسیژن زیادی در حدود دو مول  $O_2$  به ازای هر یک مول  $S^{2-}$  دارد و موجب کاهش اکسیژن محلول در آب می‌شود. ترکیبات گوگردی بسیار سمی بوده و حتی در غلظت‌های کم برای موجودات آبی مضر هستند؛ به طوری که یکی از دلایل مرگ و میر ماهی‌ها در سیستم‌های آبی پروری همین ترکیبات سولفیدی هستند.

امروزه روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب‌های حاوی آلاینده‌های مختلف مانند رنگ‌ها، فلزات سنگین، حشره‌کش‌ها، داروها و ترکیبات مضر صنعتی به کار می‌روند (Padervand, 2021, Padervand et al., 2021a, Padervand et al., 2021b, Padervand et al., 2020b, Padervand et al., 2020a). مرسوم‌ترین روش‌ها که برای حذف سولفید به کار می‌روند شامل فرایندهای مختلف فیزیکی-شیمیایی هستند (Altaş and Büyükgüngör, 2008, Chen et al., 2009, Dutta et al., 2008) با این حال، روش‌های بیولوژیکی با توجه به کارآمدتر بودن و هزینه کمتر نسبت به سایر روش‌ها، برای حذف سولفید و  $H_2S$  مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند (Van Der Zee et al., 2007, Esmaeili-Faraj et al., 2012)

بر اساس بررسی منابع مختلف، حذف آلاینده سولفید از پساب با استفاده از سیستم‌های بیولوژیکی در حضور نانوذرات مختلف بسیار اندک انجام شده است. رولمبرگ و همکاران به مقایسه پارامترهای بیوسینتیکی بین فلاک‌های لجن فعال<sup>۱</sup> و گرانول‌های لجن هوازی<sup>۲</sup> پرداختند. آنها حذف ترکیبات آلی طی واکنش‌های نیتروفیکاسیون، دی نیتروفیکاسیون و دی فسفاتاسیون را بررسی کردند. ضریب بازدهی (Y) برای دو نمونه ASF و AGS به ترتیب  $0.55/0.36$  و  $0.55/0.36$  به دست آمد. همچنین سیستم AGS در مقایسه با ASF، مقدار لجن تولیدی کمتر و سرعت مصرف درونزای<sup>۳</sup> بیشتری داشت (Rollemberg et al., 2019).

اخیراً آکدمیر اثر نانولوله‌های کربنی بر حذف فلزات سنگین و COD در فرایند لجن فعال با جریان مداوم را بررسی کرد (Akdemir, 2020b). به منظور تصفیه فاضلاب خانگی و صنعتی در واحد تصفیه بیولوژیکی، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نانولوله‌های کربنی به راکتورهای مقیاس آزمایشگاهی اضافه شد که یکی از آنها راکتور کنترل بود. نتایج این بررسی نشان داد که افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی منجر به افزایش مقدار حذف COD می‌شود. حذف COD برای راکتور کنترل و راکتورهای حاوی ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نانولوله‌های کربنی به ترتیب  $49/24$ ،  $64/95$  و  $76/46$  درصد بود. در اوایل آزمایش، مقدار حذف Ni II در راکتور کنترل  $65/33$  درصد به دست آمد؛ اما هنگامی که ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نانولوله‌های کربنی به راکتورها اضافه شد، حذف نیکل به ترتیب  $71/14$  و  $79/99$  درصد بود. کارایی حذف حدود ۹۹ درصد نیز برای Cu II و Cr VI به دست آمد. بنابراین، مشخص شد که حضور نانولوله‌های کربنی تأثیر مثبتی بر بازده تصفیه لجن فعال دارد.

همچنین آکدمیر در کار پژوهشی دیگری اثر نانولوله‌های کربنی بر عملکرد لجن فعال در یک مخزن همزن دار پیوسته را بررسی کرد (Akdemir, 2020a). افزودن ۱۰ تا ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نانولوله کربنی منجر به حذف بین ۶۵ تا ۷۵ درصد نیتروژن و کاهش غلظت آمونیاک به مقدار حدود ۷۰ درصد شد. این در حالی است که افزودن نانولوله‌های کربنی باعث کاهش حذف COD (حدود ۳۵

<sup>1</sup> Activated Sludge Floes (ASF)

<sup>2</sup> Aerobic Granular Sludge (AGS)

<sup>3</sup> Endogenous Consumption Rate (ECR)



سینتیک واکنش انجام نشده است (Esmaeili-Faraj and Nasr 2019, Esmaeili-Faraj et al., 2017, Esfahany, 2017) از این رو بررسی و پیش‌بینی حذف بیولوژیکی آلاینده سولفید از طریق مقایسه جامع بین مدل‌های سینتیک رشد مخصوص زیست‌توده در بیوراکتورهای مختلف می‌تواند به منظور ارزیابی و بهبود عملکرد آنها بسیار مؤثر باشد.

به همین دلیل هدف از این پژوهش، ارزیابی سرعت رشد زیست‌توده در غلظت‌های مختلف از آلاینده سولفید در حضور SS و GO بود. فرایند ناپیوسته برای بررسی اثر غلظت‌های مختلف آلاینده سولفید بر روی سرعت رشد مخصوص زیست‌توده و همچنین بررسی رشد زیست‌توده در طی مدت زمان طولانی برای سه نوع سیستم بیوراکتور لجن فعال بدون نانوذره<sup>۴</sup>، SS و GO انجام شد. علاوه بر آن، مدل‌های سینتیک مختلفی از جمله معادلات مونود<sup>۵</sup>، هالدان<sup>۶</sup>، اندرو و نوآک<sup>۷</sup>، یانو و کوگا<sup>۸</sup> و وب<sup>۹</sup> توسط داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در فرایند ناپیوسته رشد لجن فعال مقایسه شدند. در نهایت بهترین سیستم از لحاظ عملکردی با استفاده از تحلیل توابع خطاهای مختلف ARE، SSE، HYBRID و MPSD مشخص شد.

## ۲- مدل‌های سینتیک

پژوهش‌های زیادی برای ارزیابی رفتار میکروارگانیسم‌ها در غلظت‌های مختلف و تحت شرایط متغیر محیط‌زیستی انجام شده است؛ به طوری که نتایج آن در طراحی و بهینه‌سازی راکتورهای بیولوژیکی به منظور حذف آلاینده‌ها مفید خواهد بود. شناخت سرعت و مقدار تخریب آلاینده‌ها برای درک این رفتار ضروری است. اصولاً برای فرایندهای زیستی مدل‌های مختلفی ارائه می‌شود که بسته به نوع فرایند و متغیری که باید توسط مدل پیش‌بینی شود، نوع و شکل مدل‌ها نیز می‌توانند ساده و یا پیچیده باشند. در منابع، دو روش برای ارائه و بررسی سینتیک رشد باکتریایی برای یک سوبسترا بیان شده است. در روش اول، سوبسترا یک ترکیب

تا ۵۰ درصد) شده است. در بخش دیگری از این پژوهش که از معادله مونود برای بیان سینتیک فرایند بیولوژیکی استفاده شده نتیجه‌گیری شده است که افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی منجر به افزایش ثابت اشباع  $K_s$  از ۱۴۰۶ تا ۲۳۵۵ میلی‌گرم در لیتر شده است در حالی که مقدار  $Y$  تغییر چندانی نداشته است.

در پژوهش انجام شده توسط علیزاد اقیانوس و همکاران چهار نوع بیوراکتور غشایی غوطه‌ور<sup>۱</sup> در مقیاس آزمایشگاهی به مدت بیش از ۸ ماه برای تعیین ضرایب بیوسینتیک و بهینه‌سازی عملکرد آنها با زمان‌های ماند لجن مختلف (۵ تا ۲۵ روز) و سرعت بارگذاری ترکیب آلی  $gCOD/L.day$  ۰/۰۳ تا ۰/۳۲ استفاده شدند (Alizad Oghyanous et al., 2020). نتایج نشان داد که در بیوراکتورهای بررسی شده، بازده ( $Y$ ) در محدوده ۰/۰۷۳ تا ۰/۳۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌گرم، ضریب مصرف درون‌زا ( $K_d$ ) در حدود ۰/۹۸۵ تا ۳/۱۱۹ در روز، حداکثر سرعت رشد ویژه ( $\mu_{max}$ ) در محدوده ۱/۲۴۹ تا ۳/۶۷۲ بر روز و ثابت اشباع ( $K_s$ ) ۱ تا ۳/۱۵۶ میلی‌گرم بر لیتر است. علاوه بر این، مناسب‌ترین شرایط عملیاتی برای لجن فعال مربوط به زمان ماند لجن ۱۵ روز و بارگذاری آلی  $gCOD/L.day$  ۰/۱ بود. در این شرایط بهینه، کارایی حذف COD ۹۲/۸ درصد و  $\mu_{max}$  نیز مقدار ۳/۷۰۸ بر روز به دست آمد.

در پژوهشی که توسط پانیگراهی و همکاران انجام شد، سینتیک حذف بیولوژیکی فنول توسط باکتری *Pseudomonas citronellolis* NS1 در یک راکتور ناپیوسته بررسی شد (Panigrahy et al., 2020). مطالعات سینتیک برای غلظت‌های مختلف فنول انجام شده و پارامترهای بیوسینتیک به صورت زیر به دست آمدند:

$$\mu = 0.246 \text{ h}^{-1}, K_{si} = 890 \text{ mg/L and } K_s = 14.85 \text{ mg/L}$$

با توسعه روزافزون نانوذرات در فرایندهای مختلف، حضور آنها بر روی عملکرد میکروارگانیسم‌ها تأثیر قابل توجهی دارد. در پژوهش‌های انجام شده توسط اسماعیلی فرج و همکاران، تأثیر حضور نانوذرات سیلیکا<sup>۲</sup> و گرافن اکساید<sup>۳</sup> بر روی سیستم لجن فعال برای حذف آلاینده سولفید بررسی شد. اما پژوهش‌های

<sup>4</sup> Empty (EM)

<sup>5</sup> Monod

<sup>6</sup> Haldane

<sup>7</sup> Andrews and Noack

<sup>8</sup> Yano and Koga

<sup>9</sup> Webb

<sup>1</sup> Submerged Membrane Bioreactor (SMBR)

<sup>2</sup> Silica (SS)

<sup>3</sup> Graphene Oxide (GO)



مخصوص برابر با نصف سرعت رشد بیشینه در غیاب بازدارنده است. کونگ در پژوهشی نشان داد که غلظت زیاد سوبسترا ممکن است مانعی برای سرعت رشد مخصوص میکروارگانیسم در اثر حضور سوبسترای سمی باشد (Kong, 2017). با در نظر گرفتن ثابت بازدارندگی، این مدل می‌تواند برای هر دو حالت سوبسترای سمی و غیرسمی به کار رود. معادله هالدان با استفاده از معادله زیر بیان می‌شود

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_I}} \quad (3)$$

مزیت این مدل توانایی آن در توصیف تمام فازهای رشد میکروارگانیسم (تأخیر، نمایی، ثابت و مرگ) است. با توجه به توانایی توصیف سرعت رشد در غلظت‌های زیاد و کم سوبسترا، این مدل یکی از مدل‌های مشهور است که توسط بسیاری از پژوهشگران استفاده می‌شود.

### ۲-۳- اندرو و نواک

مدل اندرو و نواک در سال ۱۹۶۵ معرفی شد. از این مدل برای توصیف سینتیک رشد با اثر بازدارندگی سوبسترا در غلظت‌های زیاد استفاده می‌شود. معادله زیر مدل اندرو و نواک را بیان می‌کند (Gharibzahedi et al., 2013)

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{(K_S + S) \left(1 + \frac{S}{K_I}\right)} \quad (4)$$

که در آن

$K_I$  ثابت مثبتی است که بازدارندگی سوبسترا را توصیف می‌کند.

### ۲-۴- یانو و کوگا

مدل یانو و کوگا در سال ۱۹۶۹ معرفی شد (Yano and Koga, 1969). این مدل قادر به توصیف اثرات بازدارندگی سوبسترا در غلظت‌های زیاد آن در یک بیوراکتور تخمیری پیوسته است (Dutta et al., 2015). این مدل با معادله زیر تعریف می‌شود

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_1} + \frac{S^3}{K_2}} \quad (5)$$

که در آن

غیربازدارنده در نظر گرفته شده و توسط معادله سینتیکی مونود بیان می‌شود.

### ۲-۱- مونود

معادله مونود برای اولین بار در سال ۱۹۴۲ توسط جاکپوس مونود و به‌منظور توصیف ارتباط بین نرخ رشد مخصوص زیست‌توده (باکتری) و نرخ استفاده از سوبسترا در یک بیوراکتور معرفی شد (Monod, 1949). این مدل به دو صورت تعریف می‌شود: الف) فقط بر مبنای غلظت سوبسترا و ب) بر مبنای هر دو غلظت زیست‌توده و سوبسترا. این دو شکل معادله به صورت معادلات ۱ و ۲ بیان می‌شوند

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_S + S} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} X S}{K_S + S} \quad (2)$$

که در آنها

$\mu_{\max}$  بیشینه سرعت رشد مخصوص زیست‌توده،  $S$  غلظت سوبسترا،  $K_S$  ثابت نیمه اشباع،  $\mu$  سرعت رشد مخصوص باکتری و  $X$  غلظت زیست‌توده است.  $\mu_{\max}$  و  $K_S$  ثوابت معادله مونود هستند. در این مدل فرض می‌شود که سوبسترا تنها محدودکننده رشد در بیوراکتور است.

در روش دوم، سوبسترا یک ترکیب بازدارنده رشد زیست‌توده در نظر گرفته می‌شود. برای بیان سینتیک رشد ترکیبات بازدارنده، چندین مدل سینتیکی با داده‌های تجربی برازش داده می‌شوند تا بهترین مدل انتخاب شود. برخی از این مدل‌ها که در این پژوهش بررسی شدند عبارت‌اند از: هالدان، اندرو و نواک، یانو و کوگا و وب. در ادامه توضیح مختصری در مورد هر یک از مدل‌های فوق ارائه می‌شود.

### ۲-۲- هالدان

مدل هالدان در سال ۱۹۳۰ توسط هالدان ارائه شد (Muloiwa et al., 2020). این مدل به‌عنوان بسط معادله مونود بیان می‌شود و دارای سومین ثابت  $K_I$  است که مربوط به بازدارندگی سرعت رشد مخصوص در غلظت‌های کم و زیاد است.  $K_I$  ثابت بازدارندگی بوده و برابر با بیشترین غلظت سوبسترا است که در آن سرعت رشد



سینتیکی واکنش انجام نشده است (Esmaeili-Faraj and Nasr Esfahany, 2017).

مباحث مربوط به نحوه سنتز نانومواد، شرایط انجام آزمایش‌ها و روش‌های اندازه‌گیری غلظت آلاینده سولفید و مقدار رشد میکروارگانیسم در بیوراکتورها در بخش پیوست ارائه شده است. داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در سه نوع سیستم مختلف ناپیوسته شامل EM، SS، و GO نشان داد که عملکرد بیوراکتور در حذف آلاینده سولفید تحت تأثیر حضور نانوذرات قرار می‌گیرد. استفاده از مقدار بهینه ۰/۱ درصد وزنی SS، اثر منفی بر روی کارایی حذف زیستی سولفید نداشته و حتی حضور آنها موجب افزایش کارایی بیوراکتور می‌شود. در مقابل، استفاده از مقدار ۰/۰۲ درصد وزنی GO بر روی رشد میکروبی تأثیر داشته و موجب کاهش کارایی حذف سولفید می‌شود که این امر به دلیل خاصیت ضدباکتریایی این نانومواد است.

### ۳-۱- اثر غلظت سولفید (سوبسترا)

آزمایش‌های تجربی ناپیوسته در غلظت‌های مختلف از آلاینده سولفید در سه نوع سیستم EM، SS، و GO انجام شد و مقدار سرعت رشد مخصوص زیست توده ( $\mu$ ) برای هر کدام با استفاده از معادله زیر محاسبه شد

$$\mu = \frac{\ln \frac{X_2}{X_1}}{(t_2 - t_1)} \quad (7)$$

که در آن

$X_1$  و  $X_2$  غلظت‌های زیست توده و  $t_2 - t_1$  بازه زمانی استفاده شده برای اندازه‌گیری غلظت زیست توده است. به‌طور کلی دو روش برای تعیین غلظت زیست توده وجود دارد: الف) روش جرم وزن خشک سلول<sup>۴</sup> و ب) چگالی نوری<sup>۵</sup> (Muloiwa et al., 2020). در این پژوهش از روش اول استفاده شد.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، برای هر سه نوع سیستم به‌کار رفته، سرعت رشد مخصوص زیست توده با افزایش غلظت آلاینده سولفید (سوبسترا) افزایش می‌یابد و این روند تا

$K_1$  و  $K_2$  ثوابت مثبتی هستند که بازدارندگی سوبسترا را توصیف می‌کنند. بررسی منابع مختلف نشان می‌دهد که این مدل به خوبی عمل می‌کند و یک مدل سینتیک رشد توانمند برای بررسی سیستم‌های حاوی سوبسترای سمی و غیرسمی است.

### ۲-۵- وب

مدل وب در سال ۱۹۶۳ توسط ادوارد<sup>۱</sup> معرفی شد و یک مدل ساخت نیافته برای توصیف سینتیک رشد تنها بر اساس غلظت سوبسترا است (Webb, 1963). این مدل، حالت اصلاح شده مدل هالدان است. اگرچه هدف از این مدل توسعه مدل هالدان بود، اما دی و موخرجی<sup>۲</sup> گزارش کردند که مدل وب زیاد بهبود نیافته است (Dey and Mukherjee, 2010). این مدل با معادله زیر تعریف می‌شود

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S \left(1 + \frac{S}{K_i}\right)}{K_s + S + \left(\frac{S^2}{K_i}\right)} \quad (6)$$

که در آن

ترم  $\left(1 + \frac{S}{K_i}\right)$  در صورت کسر و در مدل یانو و کوگا در مخرج کسر است. مدل هالدان این ترم را ندارد.

در این پژوهش، شکل غیرخطی مدل‌های سینتیکی فوق با استفاده از نرم‌افزار متلب<sup>۳</sup> با داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده برازش داده شد و چهار نوع تابع خطا برای کمینه کردن خطای نسبی در تعیین پارامتر مدل‌های سینتیکی ارزیابی شد. توابع خطای به‌کار رفته در جدول ۱ ارائه شده است. زیرنویس‌های cal. و exp. به ترتیب مربوط به مقدار آزمایشگاهی و محاسبه شده سرعت رشد مخصوص زیست توده ( $\mu$ ) هستند.

### ۳- نتایج و بحث

در پژوهش قبلی ما، تأثیر حضور SS و GO بر روی سیستم لجن فعال برای حذف آلاینده سولفید بررسی شد اما مطالعات

<sup>1</sup> Edward  
<sup>2</sup> Dey and Mukherjee  
<sup>3</sup> MATLAB

<sup>4</sup> Cell Dry Weight Mass

<sup>5</sup> Optical Density



جدول ۱- معادلات استفاده شده برای آنالیز خطا

Table 1. Utilized equations for error analysis

Error model	Equation
Sum of the squares of the errors	$SSE = \sum_{i=1}^n (\mu_{cal.} - \mu_{exp.})_i^2$
Average relative error	$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \left  \frac{(\mu_{cal.} - \mu_{exp.})}{\mu_{exp.}} \right _i$
Hybrid fractional error function	$HYBRID = \frac{100}{N-p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\mu_{exp.} - \mu_{cal.})}{\mu_{exp.}} \right]_i$
Marquardt's standard deviation percentage	$MPSD = 100 \sqrt{\frac{100}{N-p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\mu_{exp.} - \mu_{cal.})}{\mu_{exp.}} \right]_i^2}$

مخصوص زیست توده نسبت به سایر غلظت‌ها مقدار کمتری است. برای این حالت دو دلیل عمده می‌توان بیان کرد. یکی به علت کمبود اکسیژن در این شرایط علمیهاتی که پس از فاز رشد نمایی رخ می‌دهد (Der Yang and Humphrey, 1975) و دیگری کاهش مقدار pH محلول است که در پژوهش این روند مشاهده شد (Esmaeili-Faraj and Nasr Esfahany, 2017).

نتایج مربوط به رشد زیست توده نیز نشان می‌دهد که روند یکسانی برای هر سه سیستم بیوراکتور EM، SS و GO حاکم است. مطابق شکل ۲، مقدار زیست توده در تمام نمونه‌ها به حدود ۴ گرم در لیتر در فاز تأخیر کاهش می‌یابد که به علت تغییر در نوع سوبسترا است.

در ادامه با گذر زمان در فاز رشد نمایی، بیشینه سرعت رشد زیست توده قابل دستیابی خواهد بود. در مرحله بعدی (فاز رشد ثابت) سرعت رشد زیست توده به علت محدودیت سوبسترا نسبت به مرحله قبلی کمتر است. در مرحله بعد، به علت کاهش نسبت سوبسترا به زیست توده و کمبود سوبسترای در دسترس برای میکروارگانیسم‌ها، سرعت رشد مخصوص رو به کاهش خواهد بود. در نتیجه مقدار زیست توده در مقدار ۹/۵، ۱۱ و ۹/۵ گرم در لیتر به ترتیب برای بیوراکتورهای EM، SS و GO ثابت خواهد ماند.

علت اصلی برای مقدار بیشتر زیست توده در بیوراکتور SS مربوط به خاصیت ضعیف ضدباکتریایی SS نسبت به GO و همچنین در دسترس بودن آلاینده سولفید برای میکروارگانیسم در این نوع بیوراکتور است.

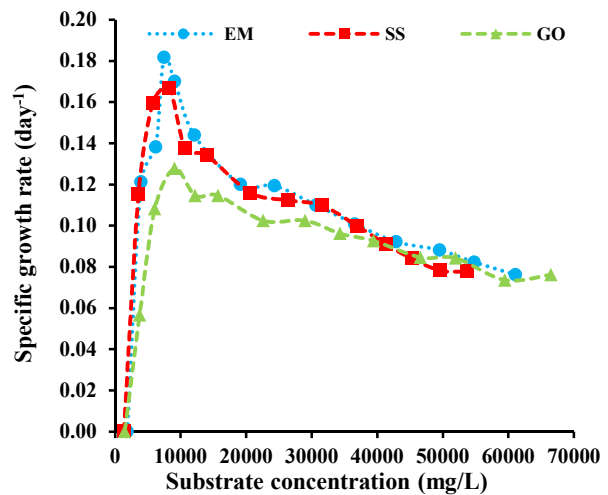


Fig. 1. The effect of sulfide pollutant concentration on the specific growth rate of biomass in different bioreactor systems

شکل ۱- اثر غلظت آلاینده سولفید بر روی سرعت رشد مخصوص زیست توده در سیستم‌های مختلف بیوراکتور

زمانی که به مقدار بیشینه خود می‌رسد، ادامه دارد. با این حال، پس از غلظت مشخصی، سرعت رشد مخصوص شروع به کاهش می‌کند که نشان‌دهنده اثر بازدارندگی سوبسترا است. مطابق نتایج به دست آمده بیشینه سرعت رشد مخصوص برای سیستم‌های EM، SS و GO به ترتیب برابر با ۰/۱۸۱۷، ۰/۱۶۶۷ و ۰/۱۲۷۷ میلی‌گرم در لیتر است. کمتر بودن مقدار سرعت رشد در سیستم لجن فعال با حضور GO نسبت به دو سیستم بیوراکتور دیگر به علت خاصیت ضدباکتریایی GO است. در غلظت‌های زیاد سولفید سرعت رشد



می‌دهند. بنابراین، در این پژوهش داده‌های تجربی در غلظت‌های کم با معادله مونود و در غلظت‌های زیاد با شکل خطی معادله هالدان برازش داده شد. شکل ۳ و جدول ۲ مقدار پارامترهای به‌دست آمده از این برازش را ارائه می‌دهند. همان‌طور که مشخص است، این مدل‌ها هر یک به تنهایی قادر به برازش تمام داده‌ها در سرتاسر محدوده غلظت‌های سولفید نیستند.

شکل ۴ نشان می‌دهد که مدل سینتیکی غیرخطی یانو و کوگا نسبت به سایر مدل‌ها برازش بهتری را از داده‌های سرعت رشد مخصوص برحسب غلظت‌های مختلف سولفید ارائه می‌دهد. این مورد با مقایسه مقدار ضرایب تعیین مدل‌ها نیز مشخص است. بنابراین، مدل یانو و کوگا نسبت به سایر مدل‌ها بهتر می‌تواند رفتار تجربی بیوراکتورهای EM، SS و GO را در مطالعات حذف آلاینده سولفید نشان دهد. مقدار پارامترهای مربوط به مدل‌های سینتیکی به همراه ضرایب تعیین ( $R^2$ ) در جدول ۳ لیست شده است.

### ۳-۳- تحلیل خطا

از آنجایی که هر یک از توابع خطا پارامترهای مختلفی را به‌دست می‌دهند، تعیین کلی ثوابت بهینه به‌صورت مستقیم مشکل است. بنابراین، هر یک از پارامترها نرمال‌سازی شدند تا مقایسه بهتری بین ثوابت به‌دست آمده برای مدل‌ها انجام شود. در فرایند نرمال‌سازی، هر یک از توابع خطا به نوبت انتخاب شده و سپس نتایج هر یک از ثوابت تعیین شدند. در مرحله بعد، خطاهای به‌دست آمده برای هر تابع خطا به بیشینه آنها تقسیم شدند تا مقدار نرمال شده به‌دست آیند و در نهایت خطاهای نرمال شده برای هر پارامتر جمع شدند. مقدار چهار نوع خطای به‌کار رفته در این پژوهش در جدول ۴ ارائه شده است. با مقایسه نتایج مربوط به مقدار توابع خطا، بهترین نتیجه برای داده‌های سیستم بیوراکتور لجن فعال حاوی SS به‌دست آمد.

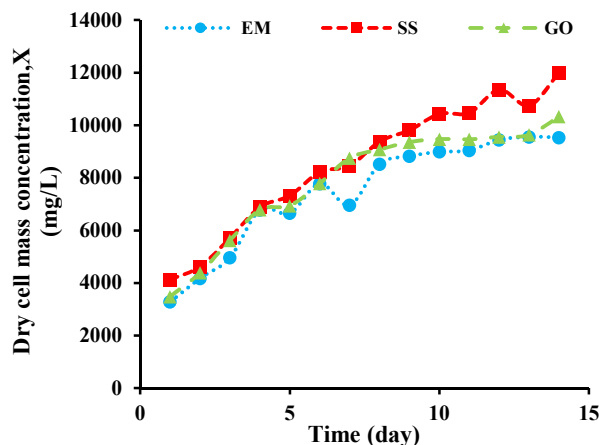


Fig. 2. The growth of biomass in different bioreactor systems

شکل ۲- رشد زیست‌توده در سیستم‌های مختلف بیوراکتور

### ۲-۳- تعیین مدل سینتیکی رشد

به‌منظور پیش‌بینی سینتیک رشد باکتریایی در شرایط متغیر غلظت آلاینده سولفید در بیوراکتورهای مختلف، داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های سینتیکی مختلف برازش داده شد تا بهترین مدل به‌دست آید. مدل‌های سینتیکی مونود، هالدان، اندرو و نوک، یانو و کوگا و وب بررسی شدند. داده‌های تجربی سرعت رشد مخصوص برحسب غلظت‌های مختلف سولفید رسم شده و با مدل‌های سینتیکی بیان شده مقایسه شدند. به‌طور کلی مدل هالدان برای بیان سینتیک رشد یک ترکیب بازدارنده به‌کار می‌رود. این مدل بر این اساس که پارامترهای کمتری دارد و به آسانی قابل استفاده است، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، تعیین هر سه پارامتر این مدل نیازمند به‌کارگیری روش برازش غیرخطی است. تخمین پارامترها در معادله مونود و شکل خطی معادله هالدان با دو پارامتر آسان‌تر است. اگرچه این مقدار ممکن است دقیق نباشند، اما تخمین اولیه مناسبی را برای حدس زدن پارامترهای مدل رشد هالدان به‌دست

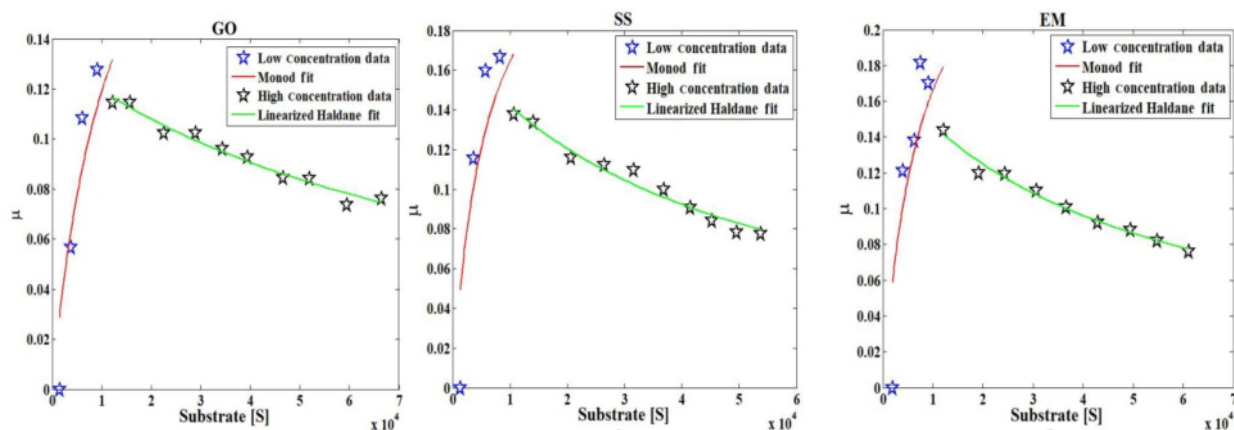
جدول ۲- پارامترهای سینتیکی مدل‌های مونود و شکل خطی هالدان برای حذف سولفید در بیوراکتورهای مختلف

Table 2. Kinetic parameters of Monod's and linearized form of Haldane models for sulfide removal in different bioreactors

Bioreactor system	Monod		Linearized Haldane	
	$\mu_{max}$ ( $day^{-1}$ )	$K_s$ (mg/L)	$\mu_{max}$ ( $day^{-1}$ )	$K_i$ (mg/L)
EM	0.1778	62.56	0.2586	57.40
SS	0.1701	71.18	0.2103	64.12
GO	0.1335	53.19	0.1660	24.14

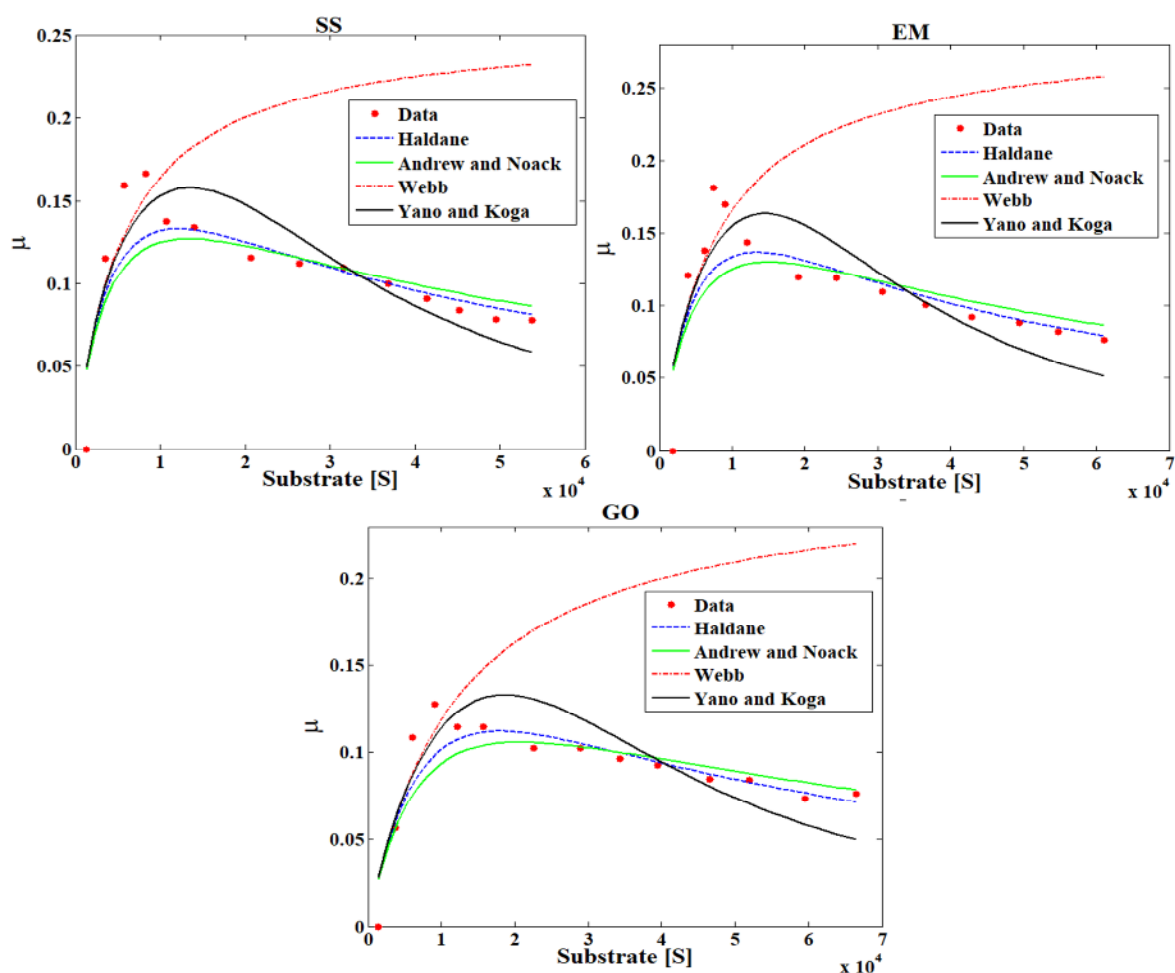






**Fig. 3.** Fitting of the experimental data with the Monod model (at low concentrations) and linearized Haldane model (at high concentrations)

شکل ۳- برازش داده‌های تجربی با معادله مونود (در غلظت‌های کم) و شکل خطی معادله هالدان (در غلظت‌های زیاد)



**Fig. 4.** Comparison between the experimental and predicted data of specific growth rate by different kinetic models

شکل ۴- مقایسه بین داده‌های تجربی و مقدار پیش‌بینی شده سرعت رشد مخصوص به وسیله مدل‌های مختلف سینتیکی



جدول ۳- مقدار پارامترهای سینتیکی برای حذف سولفید در بیوراکتورهای مختلف

Table 3. The values of kinetic parameters for sulfide removal in different bioreactors

Bioreactor system	Model	$K_1$ (mg/L)	$K_1$ (mg/L)	$K_2$ (mg/L)	$R^2$
EM	Haldane	340.15	-	-	0.803
	Andrews and Noack	468.9	-	-	0.711
	Yano and Koga	-	113.45	140.90	0.954
	Webb	388.12	-	-	0.681
SS	Haldane	380.62	-	-	0.736
	Andrews and Noack	511.32	-	-	0.798
	Yano and Koga	-	203.40	189.19	0.965
	Webb	450.90	-	-	0.677
GO	Haldane	198.65	-	-	0.715
	Andrews and Noack	194.54	-	-	0.844
	Yano and Koga	-	96.78	101.14	0.941
	Webb	328.76	-	-	0.701

جدول ۴- مقدار تحلیل خطاهای مختلف برای مدل‌های سینتیکی

Table 4. The values of different error analysis for kinetic models

Bioreactor system	Model	SSE	ARE	HYBRID	MPSD
EM	Haldane	0.00399	11.238	$-8.40 \times 10^{-8}$	18.86
	Andrews and Noack	0.00458	15.530	$-5.49 \times 10^{-8}$	17.83
	Yano and Koga	0.00178	10.297	$-2.67 \times 10^{-10}$	15.33
	Webb	0.00565	19.891	$-5.98 \times 10^{-7}$	21.13
SS	Haldane	0.00129	9.430	$-7.01 \times 10^{-10}$	15.16
	Andrews and Noack	0.00188	11.732	$-8.96 \times 10^{-7}$	7.87
	Yano and Koga	0.00122	2.977	$-1.26 \times 10^{-10}$	6.45
	Webb	0.00425	16.173	$-9.31 \times 10^{-8}$	17.63
GO	Haldane	0.00365	11.660	$-2.97 \times 10^{-7}$	28.23
	Andrews and Noack	0.00569	14.329	$-7.50 \times 10^{-7}$	28.45
	Yano and Koga	0.00205	17.389	$-2.49 \times 10^{-14}$	24.67
	Webb	0.00695	22.501	$-8.63 \times 10^{-5}$	33.19

## ۴- نتیجه‌گیری

سرعت رشد مخصوص زیست‌توده با افزایش غلظت آلاینده سولفید (سوبسترا) افزایش می‌یابد و این روند تا زمانی که به مقدار بیشینه خود می‌رسد، ادامه دارد. با این حال، پس از غلظت مشخصی،

در این پژوهش، سه نوع سیستم بیوراکتور شامل EM، در حضور SS و GO برای حذف آلاینده سولفید در غلظت‌های مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد که برای هر سه نوع سیستم به‌کار رفته،



همچنین تحلیل توابع خطاهای مختلف ARE, SSE, HYBRID و MPSD به ترتیب با مقدار  $۰/۰۰۱۲۲$ ,  $۰/۹۷۷$ ,  $۱۰^{-۱۰} \times ۱/۲۶$  - و  $۶/۴۵$  نشان داد که سیستم بیوراکتور لجن فعال حاوی نانوذرات  $\text{SiO}_2$  نسبت به دو سیستم دیگر بهترین عملکرد را دارد.

### ۵- قدردانی

نویسندگان از دانشگاه صنعتی شاهرود که همکاری لازم برای پیشبرد این پژوهش را داشته، قدردانی می‌کنند.

سرعت رشد مخصوص شروع به کاهش می‌کند که نشان‌دهنده اثر بازدارندگی سوبسترا است.

برازش داده‌های تجربی به دست آمده در فرایند ناپیوسته رشد لجن فعال با مدل‌های سینتیکی مختلفی از جمله معادلات مونود، هالدان، اندرو و نوک، یانو و کوگا و وب نشان داد که مدل یانو و کوگا با ضرایب تعیین  $۰/۹۵۴$ ,  $۰/۹۶۵$  و  $۰/۹۴۱$  به ترتیب برای بیوراکتورهای EM, SS و GO, نسبت به سایر مدل‌ها توصیف بهتری از رفتار تجربی سیستم‌ها در حذف آلاینده سولفید دارد.

### References

- Akdemir, Ü. Ö. 2020a. Determination of the effect of multi-walled carbon nanotube on the treatment efficiency and design parameters in the activated sludge systems. *Desalination and Water Treatment*, 192, 166-175.
- Akdemir, Ü. Ö. 2020b. Removal of heavy metals from mixed domestic and industrial wastewater by activated sludge process using MWCNT. *International Journal of Global Warming*, 22, 315-329.
- Alizad Oghyanous, F., Etemadi, H. & Yegani, R. 2020. Foaming control and determination of biokinetic coefficients in membrane bioreactor system under various organic loading rate and sludge retention time. *Biochemical Engineering Journal*, 157, 107491.
- Altaş, L. & Büyükgüngör, H. 2008. Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 462-469.
- Chen, C., Wang, A., Ren, N., Lee, D. J. & Lai, J. Y. 2009. High-rate denitrifying sulfide removal process in expanded granular sludge bed reactor. *Bioresource Technology*, 100, 2316-2319.
- Der Yang, R. & Humphrey, A. E. 1975. Dynamic and steady state studies of phenol biodegradation in pure and mixed cultures. *Biotechnology and Bioengineering*, 17, 1211-1235.
- Dey, S. & Mukherjee, S. 2010. Performance and kinetic evaluation of phenol biodegradation by mixed microbial culture in a batch reactor. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, 3, 40-49.
- Dutta, K., Venkata Dasu, V., Mahanty, B. & Anand Prabhu, A. 2015. Substrate inhibition growth kinetics for cutinase producing *Pseudomonas cepacia* using tomato-peel extracted cutin. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 29, 437-445.
- Dutta, P. K., Rabaey, K., Yuan, Z. & Keller, J. 2008. Spontaneous electrochemical removal of aqueous sulfide. *Water Research*, 42, 4965-4975.
- Esmaili-Faraj, S. H., Esfahany, M. N. & Darvanjooghi, M. H. K. 2019. Application of water based nanofluids in bioscrubber for improvement of biogas sweetening in a pilot scale. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 143, 107603.
- Esmaili-Faraj, S. H. & Nasr Esfahany, M. 2017. Influence of  $\text{SiO}_2$  and graphene oxide nanoparticles on efficiency of biological removal process. *Environmental Technology*, 38, 2763-2774.
- Esmaili Faraj, S., Esfahany, M. N., Kadivar, M. & Zilouei, H. 2012. Vinyl chloride removal from an air stream by biotrickling filter. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47, 2263-2269.



- Gharibzahedi, S. M. T., Razavi, S. H. & Mousavi, M. 2013. Kinetic analysis and mathematical modeling of cell growth and canthaxanthin biosynthesis by *Dietzia natronolimnaea* HS-1 on waste molasses hydrolysate. *RSC Advances*, 3, 23495-23502.
- Kong, J. D. 2017. Modeling microbial dynamics: effects on environmental and human health. Ph.D Thesis, Department of Mathematical and Statistical Sciences University of Alberta, Alberta, Canada.
- Lyn, T. L. & Taylor, J. S. 1992. Assessing sulfur turbidity formation following chlorination of hydrogen sulfide in groundwater. *Journal-American Water Works Association*, 84, 103-112.
- Monod, J. 1949. The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*, 3, 371-394.
- Muloiwa, M., Nyende-Byakika, S. & Dinka, M. 2020. Comparison of unstructured kinetic bacterial growth models. *South African Journal of Chemical Engineering*, 33, 141-150.
- Padervand, M. 2021. Reusable porous Na (SiAl) O6. xH<sub>2</sub>O/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structure for selective removal of heavy metals from waste waters. Google Patents.
- Padervand, M., Ghasemi, S., Hajiahmadi, S. & Wang, C. 2021a. K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>/Fe<sub>3</sub>N/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as an enhanced visible light-driven quaternary photocatalyst for acetamiprid photodegradation, CO<sub>2</sub> reduction, and cancer cells treatment. *Applied Surface Science*, 544, 148939.
- Padervand, M., Heidarpour, H. & Bargahi, A. 2020a. A mechanistic study and in-vivo toxicity bioassay on acetamiprid photodegradation over the zeolite supported cerium-based photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 395, 112526.
- Padervand, M., Heidarpour, H., Goshadehzein, M. & Hajiahmadi, S. 2021b. Photocatalytic degradation of 3-methyl-4-nitrophenol over Ag/AgCl-decorated/[MOYI]-coated/ZnO nanostructures: material characterization, photocatalytic performance and in-vivo toxicity assessment of the photoproducts. *Environmental Technology and Innovation*, 21, 101212.
- Padervand, M., Lichtfouse, E., Robert, D. & Wang, C. 2020b. Removal of microplastics from the environment, a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 807-828.
- Panigrahy, N., Barik, M. & Sahoo, N. K. 2020. Kinetics of phenol biodegradation by an indigenous pseudomonas citronellolis NS1 isolated from coke oven wastewater. *Journal of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste*, 24, 04020019.
- Rolleberg, S. L. D. S., Barros, A. N. D., Lira, V. N. S. A., Firmino, P. I. M. & Dos Santos, A. B. 2019. Comparison of the dynamics, biokinetics and microbial diversity between activated sludge flocs and aerobic granular sludge. *Bioresource Technology*, 294, 122106.
- Vaiopoulou, E., Melidis, P. & Aivasidis, A. 2005. Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification. *Water Research*, 39, 4101-4109.
- Van Der Zee, F., Villaverde, S., Garcia, P. & Polanco, F. F. 2007. Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. *Bioresource Technology*, 98, 518-524.
- Webb, J. L. 1963. Enzyme and metabolic inhibitors. Academic Press Inc., New York, USA.
- Yano, T. & Koga, S. 1969. Dynamic behavior of the chemostat subject to substrate inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*, 11, 139-153.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

