

بررسی واحد شیرین‌سازی گاز ترش و روش‌های جدید بیولوژیکی حذف H_2S

رضا فرضی¹، وحیدرضا بحرپیما^{2*}

¹دانشکده‌ی مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس بوشهر، بوشهر، ایران

²شرکت مدیریت و بهره‌برداری پتروپارس، عسلویه، ایران

دریافت: 94/3/27 پذیرش: 94/9/10

چکیده

فرایند حذف گازهای اسیدی از جریان گاز طبیعی که شیرین‌سازی گاز نامیده می‌شود در حال حاضر با استفاده از محلول‌های آمین انجام می‌گیرد که این فرایند برای رسیدن به بازدهی مطلوب دارای هزینه، انرژی مورد نیاز و میزان آلودگی بالایی است. بخش هزینه و انرژی در این فرآیند مربوط به تولید حرارت لازم در جوش‌آور و همچنین تأمین انرژی کندانسور برج احیای آمین و همچنین هزینه‌های ثابت می‌شود. جدیداً روش‌های جدید بیولوژیکی برای حذف گازهای اسیدی از جریان گاز طبیعی پیشنهاد شده که نسبت به فرایند رایج آمین دارای هزینه، انرژی مورد نیاز و آلودگی پایینی است. در این مقاله ابتدا به بررسی فرایند رایج آمین پرداخته شده، سپس فرایندهای جدید بیولوژیکی و پژوهش‌های انجام‌شده در این رابطه معرفی می‌گردد.

کلمات کلیدی: شیرین‌سازی، بیولوژیک، سولفید هیدروژن

مقدمه

با توجه به مضرات ناخالصی‌های سولفور، فرایند شیرین‌سازی گاز، یکی از مهم‌ترین فرایندهای تصفیه‌ی آن در صنعت می‌باشد. امروزه مقادیر مجاز سولفور موجود در گاز مایع به شدت کاهش یافته است. برای مثال مقدار سولفور مجاز در پروپان و بوتان مورد استفاده در تولید پلی‌پروپیلن و پلی‌بوتیلن کمتر از 5 ppm است. این امر موجب شده تا در صنایع تولیدی بالادستی و نیز صنایع تصفیه‌ی پایین‌دستی مقادیر سولفور مجاز کمتری در طراحی فرایندها مدنظر قرار گیرد.[1]

*vahidrezabahrpeyma@gmail.com



گوگرد یا سولفور که با نماد S شناخته می‌شود، هفدهمین عنصر فراوان در کره‌ی زمین است. در حالت عادی این عنصر به رنگ زرد و ماده‌ای نرم بوده و جز دسته‌ای از عناصر که غیرفلز نام دارند می‌باشد. سولفور در آب حل نمی‌شود درحالی‌که در حلال‌های آلی خاصی قابل حل است. [2] استفاده‌ی اصلی از سولفور برای تولید سولفوریک اسید است و برای مواردی دیگر از جمله از بین بردن قارچ و صنایع داروسازی کاربرد دارد. به‌تازگی کاربردهای جدیدی برای این ماده یافت شده است از جمله تولید بتن مبتنی بر گوگرد، سیمان و پوشش‌های دیوار که در آن‌ها مقاومت در برابر حمله‌ی شیمیایی مهم است. [3]

با وجود این کاربردهای گوگرد، گاهی این ماده و ترکیبات آن مزاحمت‌هایی را ایجاد می‌کنند. زغال‌سنگ، ترکیبات نفتی و گاز طبیعی دارای ترکیبات گوگردی هستند. حضور ترکیبات گوگردی در گاز طبیعی نامطلوب است و مقدار زیاد این ترکیبات بوی ناخوشایندی خواهد داشت. این ترکیبات برای کاتالیست‌های صنعتی ناپایدار، فرسایش‌گر و سمی هستند. در آنالیز گازهای گوگردی در گاز طبیعی چندین مشکل وجود خواهد داشت که عبارت‌اند از:

1- جداسازی کروماتوگرافی این گازها از هیدروکربن‌های گاز طبیعی

2- مزاحمت هیدروکربن‌ها در پاسخ گوگرد

3- امکان جذب سطحی ترکیبات در سیستم آنالیتیکی [4]

در جدول 1 مشخصات، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سولفور ارائه شده است. [5]

جدول 1. مشخصات، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سولفور

نام شیمیایی	عنصر گوگرد
شماره CAS	9-34-7704
شماره EINECS	2-195-231
وزن مولکولی	32/257
حالت فیزیکی	در دمای بالای 232 سانتی‌گراد مایع و در زیر این دما جامد
شکل فیزیکی	مایع، کلوخه، پودر، گرانول
رنگ	زرد رنگ
بو	بوی خفیف تخم‌مرغ گندیده
PH	خنثی
حلالیت در آب	غیرقابل حل
حلالیت در حلال‌های آلی	نوعی از آن در دی سولفید کربن حل می‌شود
وزن مخصوص نسبت به آب	2/07 در 20 درجه‌ی سانتی‌گراد
دمای خود اشتعالی	232 درجه‌ی سانتی‌گراد
نقطه‌ی اشتعال	207 درجه‌ی سانتی‌گراد
نقطه‌ی ذوب	115 درجه‌ی سانتی‌گراد
نقطه‌ی جوش	445 درجه‌ی سانتی‌گراد
فشار بخار	10 میلی‌متر جیوه در 246 درجه‌ی سانتی‌گراد

مخازن گاز ترش، دارای ترکیبات گوگردی متفاوتی هستند که نوع این ترکیبات بستگی به تحولات اولیه‌ی زمین‌شناسی و نحوه‌ی چگونگی تشکیل سازند و فعل و انفعالات بعدی آن دارد. عمق مخزن، درجه‌ی حرارت، فشار و ترکیبات گوگردی و سیالات سازند در میزان گوگرد عنصری مؤثر است. تجربه‌ها نشان می‌دهد که گوگرد عنصری در مخازن عمیق گاز ترش و در فشارهای بالا و گازهایی که دارای درصد بالایی از گاز H_2S هستند، به‌صورت فوق اشباع، اشباع و نیمه اشباع وجود دارد. در مخازن گاز ترش اتم گوگرد می‌تواند در ترکیبات گوگردی زیر پدیدار شود: [6]

سولفور هیدروژن H_2S ، پلی سولفور هیدروژن H_2S_x ، مرکاپتان $R-S-H$ ، تیو اتر $R-S-R$ ، دی سولفید $R-S-S-R$ ، سولفات SO_4^{2-} ، گوگرد عنصری S_n ، کربنیل سولفید COS ، دی سولفید کربن CS_2 در جدول 2 مقدار درصد وزنی H_2S موجود در چند مخزن شناخته‌شده ارائه شده است. [7]

جدول 2. مقدار درصد وزنی H_2S موجود در چند مخزن

مخزن	عمق مخزن	درصد وزنی H_2S موجود
Lecq	3100 تا 4500	15
Pont d'As-Meillon	4300 تا 5000	6
Wester-Ems	3500	10
Asman-Bandar Shipur	3600 تا 4800	26
Urals-Volga	1500 تا 2000	6
Irkutsk	2540	42
Alberta	3506	13
South Texas	3354	8
East Texas	3683 تا 3757	14
Mississippi	5793 تا 6098	78
Wyoming	3049	42

علاوه بر جداسازی آب، نفت و دیگر مایعات سنگین، جداسازی دی‌اکسید کربن و سولفور یکی از مهم‌ترین قسمت‌های پردازش گاز است. گاز طبیعی بعضی چاه‌ها حاوی مقادیر مهمی از سولفور و دی‌اکسید کربن است. این گاز طبیعی به علت بوی زننده‌ی سولفور، بیشتر گاز ترش نامیده می‌شود. گاز ترش به علت وجود ترکیبات سولفوری غیر مطلوب است و می‌تواند بسیار مضر و حتی باعث مرگ شود. [8]

محلول حلال از طریق واکنش شیمیایی هر دو ماده‌ی H_2S و CO_2 را از جریان گاز حذف می‌کند. واکنش‌ها می‌توانند برگشت‌پذیر و یا برگشت‌ناپذیر باشند. در واکنش‌های برگشت‌پذیر، گازهای اسیدی در برج جذب در فشار جزئی بالا و دمای پایین حذف می‌شوند. واکنش انجام‌شده در برج دفع در فشار پایین و دمای بالا برگشت می‌یابد. در فرایندهای برگشت‌ناپذیر، حذف H_2S و CO_2 نیازمند جریان دائمی جبرانی از مواد واکنش‌دهنده است. [9]

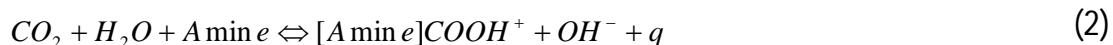


آمین‌های صنعتی مهم برای فرایند حذف گازهای اسیدی عبارت‌اند از منواتانول آمین (MEA)، دی‌اتانول آمین (DEA)، دی‌ایزوپروپانول آمین (DIPA) و متیل‌دی‌اتانول آمین (MDEA). [10] در جدول 3 خواص فیزیکی آمین‌های جاذب H₂S ارائه شده است. [11]

جدول 3. خواص فیزیکی آمین‌های جاذب H₂S

دی‌ایزوپروپانول آمین DIPA	دی‌گلایکول آمین DGA	تری‌اتانول آمین TEA	دی‌اتانول آمین DEA	منو اتانول آمین MEA	
133/19	105/14	148/19	105/14	61/08	وزن مولکولی
248/7	221	360	269	170/5	دمای جوش نرمال (°C)
42	-12/5	22/4	28	10/5	دمای انجماد (°C)
3770	3772	2448	3273	5985	فشار بحرانی (kPa)
399/2	402/6	514/3	442/1	350	دمای بحرانی (°C)
0/999	1/058	1/124	1/095	1/018	چگالی در ۲۰°C (gm/cc)
---	0/209	---	0/22	0/256	هدایت رسانشی (W/m. °C)
870 @ 30°C	40 @ 16°C	1013 @ 20°C	350 @ 20°C	24/1 @ 20°C	ویسکوزیته (mPa.s)
124	127	185	138	93	نقطه اشتعال خود به خودی (°C)
2/89 @ 30°C	2/39	2/93	2/51	2/55 @ 20°C	گرمای ویژه در ۱۵/۶°C (kJ/kg.°C)

محلول MDEA برای حذف انتخاب پذیر H₂S استفاده می‌شود. [12] فرایند جذب گازهای اسیدی توسط آمین، مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی به صورت زیر است.



از آنجایی که MDEA آمین نوع سوم و فاقد هیدروژن متصل به نیتروژن است، واکنش جذب CO₂ زمانی می‌تواند صورت گیرد که CO₂ به صورت یون بی‌کربنات در آب حل شود. واکنش‌های انجام‌شده مربوط به MDEA در حضور H₂S و CO₂ به صورت زیر است. [10, 13, 14, 15, 16, 17]



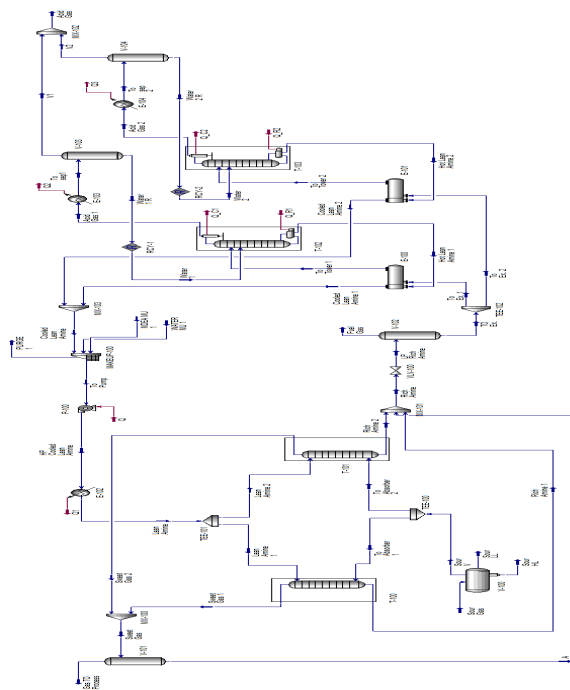


R نشان‌دهنده‌ی گروه متیل و R' نشان‌دهنده‌ی گروه اتانول است.

شرایط عملیاتی و شبیه‌سازی فرایند رایج

در عملیات شیرین‌سازی گاز از یک برج جذب به‌منظور حذف گازهای اسیدی و سپس از یک برج دفع برای بازیابی محلول حلال مصرفی استفاده می‌شود. شرایط برج جذب به‌صورت فشار بالا و دمای پایین بوده و در برج دفع از فشار پایین در حد فشار اتمسفری و دمای بالا استفاده می‌شود. استفاده از دمای بالا در برج دفع به این دلیل است که طبق اصل لوشاتلیه در واکنش‌های برگشت‌پذیر (1) و (2) با افزایش دما می‌توان تعادل را به سمت واکنش‌دهنده‌ها و در نتیجه بازیابی آمین مصرفی هدایت کرد. [18, 19]

گاز ورودی به پالایشگاه مجتمع گازی پارس جنوبی، پس‌گذر از فرآیندهای اولیه در دو فاز عملیاتی پارس جنوبی (فاز 2 و 3) وارد واحد شیرین‌سازی گاز می‌شود. هر فاز عملیاتی در این پالایشگاه مشتمل بر دو ترین گازی است. همچنین فرآیند حذف ترکیبات گوگردی در این پالایشگاه در حال حاضر به‌وسیله‌ی تماس گاز



شکل 1. نمای شبیه‌سازی شده فرایند شیرین‌سازی گاز



با محلول آمین انجام می‌شود. در این جا ما دو واحد شیرین‌سازی مربوط به ترین‌های گازی 1 و 2 را که به صورت موازی قرار گرفته‌اند، با استفاده از داده‌های صنعتی و به کمک نسخه‌ی 8/3 نرم‌افزار ASPEN-HYSYS شبیه‌سازی گردیده که در شکل 1 نشان داده شده است.

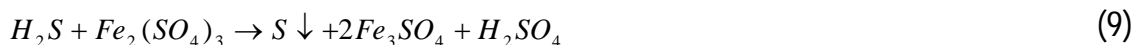
معرفی روش‌های بیولوژیکی

تاکنون روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای حذف و تبدیل گاز H_2S پیشنهاد شده که اکثر آن‌ها دارای هزینه‌ی سرمایه‌گذاری بالا، انرژی موردنیاز بالا و با تولید زباله‌های خطرناک ثانویه هستند [20]. روش رایج کنونی که در پالایشگاه‌های گازی مورد استفاده قرار می‌گیرد، استفاده از محلول آمین است که فرآیند آن را در شکل 1 مشاهده می‌نمایید. مشخص است که برای این فرآیند به تجهیزات زیاد و پرهزینه‌ای نیاز بوده و تجهیزاتی مانند بویلر و کندانسور از مصرف انرژی بالایی برخوردارند. همچنین بخش عظیمی از سرمایه و سود حاصل را باید به نگهداری تجهیزات و سرویس آن‌ها اختصاص داد. بنا بر دلایل گفته شده، استفاده از روش‌های جدید با کارایی بالا و هزینه کم ضروری به نظر می‌رسد.

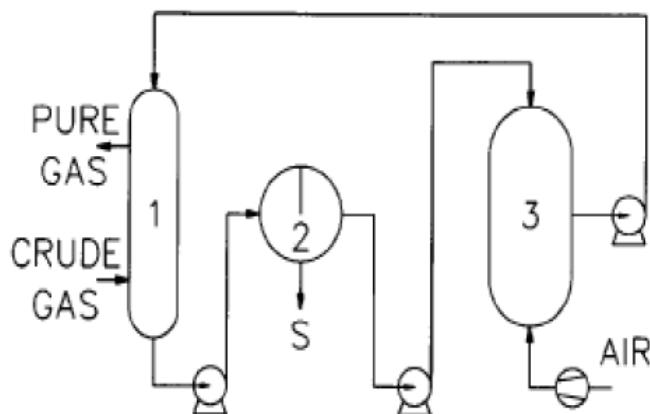
انواع مختلفی از باکتری‌ها هستند که توانایی بالقوه‌ای در اکسیداسیون و فراوری گوگرد دارند و به‌عنوان گزینه‌های کاربردی در حذف گازهای اسیدی معرفی می‌شوند. فرایندهای میکروبی با توانایی خود در حذف H_2S دارای هزینه‌ی سرمایه‌گذاری کم بوده، گازهای اسیدی را به‌طور مستقیم تبدیل کرده و دارای حداقل میزان تولید زباله هستند. [21] این روش‌ها به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم تقسیم‌بندی می‌شوند. در روش مستقیم باکتری مستقیماً گونه‌های گوگردی موجود را اکسید می‌کند اما در روش غیرمستقیم ابتدا گونه‌ی گوگردی توسط کاتالیست به عنصر گوگرد تبدیل می‌شود و سپس کاتالیست توسط باکتری‌ها و میکروارگانیسم‌هایی و با استفاده از هوا بازیافت می‌شود. [22]

با کارآمد مشخص شدن سیستم‌های بیولوژیکی، روش‌های مختلفی در این زمینه بر پایه‌ی گونه‌های مختلف باکتری از جمله *Thiobacillusferrooxidans*، *Thiobacillusdenitrificant* و *Chlorobiumthiosulfatophilum* به وجود آمده‌اند. [23]

فرایند Bio-SR فرایندی وابسته به واکنش گاز سولفید هیدروژن در محلول فریک سولفات است که نتیجه‌ی آن تولید گوگرد عنصری است. [24]



شکل 2 طرحی از این فرایند را نشان می‌دهد.



Flow scheme of the BIO-SR process. 1, Absorber; 2, solid-liquid separator; 3, bioreactor

شکل 2. نمای فرایند Bio-SR [24]

این واکنش غیرمستقیم بوده و کاتالیست توسط اکسیداسیون بیولوژیکی محلول سولفات آهن (II) در یک بیو راکتور هوادهی شده با استفاده از باکتری‌های Thiobacillusferrooxidans بازیافت می‌شود. روش Thiobacillusdenitrificans توسط سابلت¹ و سیلوستر² مورد مطالعه قرار گرفته است. [26، 27] مطالعه‌ی آن‌ها با استفاده از فرماتور و راکتور CSTR نشان داد که از این روش برای کاهش مقدار H₂S تا حد مجاز تعیین شده مناسب است.

در پژوهش (اپریم³ و همکاران) آزمون اکسیداسیون کمی و کیفی H₂S در محلول اسیدی با استفاده از Thiobacillusdenitrificans و Thiobacillusferrooxidans انجام گرفت. آزمایش با استفاده از محلول H₂SO₄ با pH برابر 2 حاوی H₂S در غلظت‌های 5 ppm تا 100 ppm در فلاکس لرزشی با 150 دور در دقیقه و در دمای 30 درجه‌ی سانتی‌گراد انجام گرفت. نتایج آزمایش برای هر دو روش نشان‌دهنده‌ی میزان حذف 99 درصدی از H₂S موجود بود و در استفاده از این دو روش تفاوتی مشاهده نشد. [28]

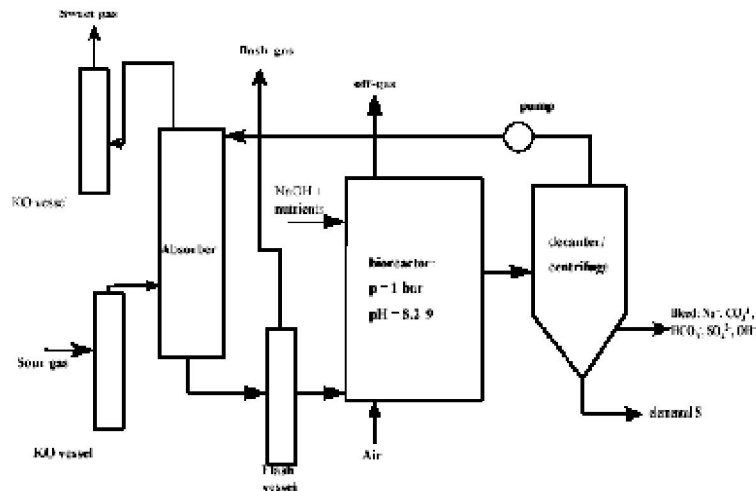
استفاده از روش Chlorobiumthiosulfatophilum توسط (کرک⁴ و همکاران) توسعه‌یافته و آن‌ها توانستند با استفاده از یک راکتور پیوسته‌ی CSTR به بازدهی 99/6 درصد حذف H₂S برسند. [29]

(امیر فخری و همکاران) با استفاده از یک راکتور بافل‌دار بی‌هوازی و با روشی بر مبنای فرایند Seboard، به مطالعه‌ی حذف سولفید پرداختند. در این مطالعه از لجن حاصل از واحد لجن فعال تصفیه‌ی فاضلاب شهری که به مدت یک سال به صورت بی‌هوازی مانده بود استفاده شده و حداکثر میزان حذف سولفید در 15 روز $mmol.S^{-2}L^{-1}h^{-1}$ گزارش شد. [30]

¹Sublette
²Sylvester
³Oprime
⁴Cork

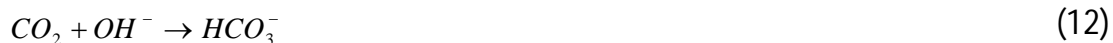
فرآیند Shell-Paques

در این فرآیند که جزو فرآیندهای غیر مستقیم می‌باشد، گاز اسیدی H_2S از طریق باکتری‌های نژاد تیوباسیلوس به عنصر گوگرد تبدیل می‌شود. [31] نمای این فرآیند در شکل 3 مشاهده می‌شود. [32]

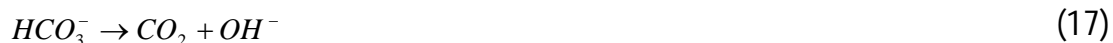
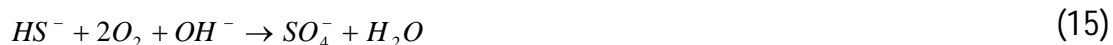


شکل 3. نمای فرآیند Shell-Paques

در این فرآیند محلول قلیایی بافری با pH بین 8 و 9 از بالا وارد برج می‌شود و با مخلوط گازی که از پایین برج وارد گردیده، مخلوط می‌شود. در طی این پروسه، محلول حاوی یون‌های سولفید از پایین برج خارج و برای بازیابی وارد یک بیوراکتور می‌شود. واکنش‌های انجام‌شده در قسمت تماس بین محلول بافر و گاز ترش به شرح زیر است:



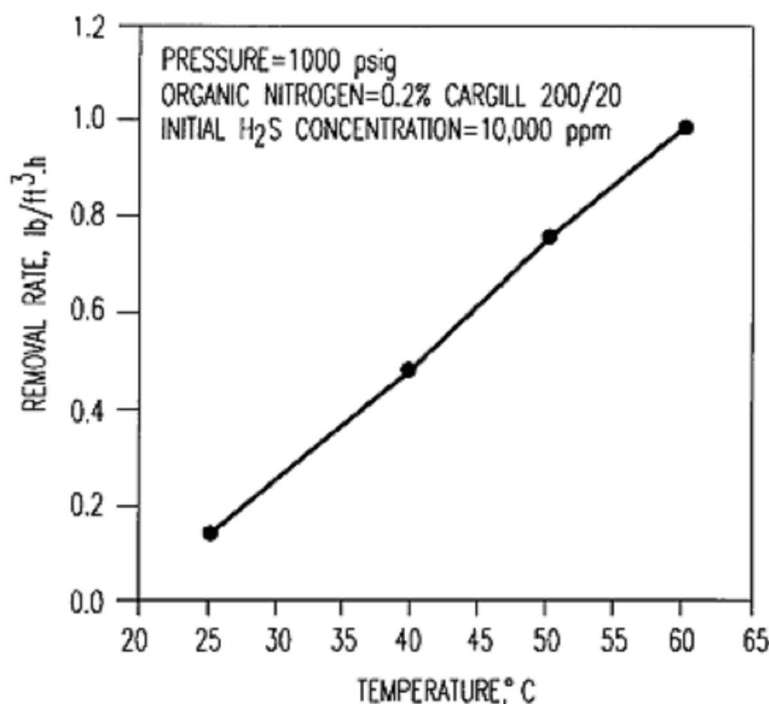
در بیوراکتور ذکر شده به منظور بازیابی محلول و تولید گوگرد عنصری، از باکتری تیوباسیلوس استفاده می‌گردد. واکنش‌های انجام‌شده درون بیوراکتور عبارت‌اند از:



بیوراكتور به صورت هوازی کار کرده و به منظور تامین اکسیژن مورد نیاز با توجه به حجم فرآیند از روش‌های مختلف تانک هوادهی شده حباب‌دار یا سیستم هواده بالا رو استفاده می‌گردد. در بین واکنش‌های بیان‌شده در بیو راکتور، مقدار کمی تولید سولفات اکسید خواهیم داشت. بوسیمان¹ و همکارانش طرحی را پیشنهاد دادند که جریان خروجی از بیو راکتور هوازی وارد یک بیو راکتور بی‌هوازی شود و در آنجا مقدار سولفات موجود به کمک باکتری‌های بی‌هوازی به سولفید تبدیل گردد. [33]

در زمینه‌ی فرآیندهای بیولوژیکی مستقیم، (کایلاش² و همکاران) با استفاده از کنسرسیون میکروبی SSII گازهای اسیدی و دیگر ترکیبات گوگرد دار مانند مرکاپتان‌ها را از گاز ترش حذف کردند. [33] در این فرایندهای مستقیم که به صورت بی‌هوازی صورت می‌گیرد، باکتری‌هایی از جنس تیوباسیلوس از گونه‌های سولفید به‌عنوان منبع انرژی استفاده می‌کنند. این فرآیند در شرایط بی‌هوازی صورت گرفته و میزان حذف گاز اسیدی تابع دما است. این تابعیت در شکل 4 نشان داده شده است.

جریان‌های گاز ترش با فشارهای پایین‌تر از اتمسفر تا فشارهای بالا در حدود 1000 psi و در محدوده دمایی 10 تا 60 درجه سانتی‌گراد توسط این فرآیند می‌توانند تصفیه شوند و به غلظت‌های پایین از گازهای اسیدی و در حد شرایط مورد نیاز خطوط لوله برسند. [34]



شکل 4. تابعیت حذف گاز اسیدی از دما در فرآیند کایلاش [34]

¹Busiman

²Kailash



نتیجه‌گیری

H₂S یک ترکیب آلاینده در جریان گاز ترش است که حذف آن از این گاز ضروری است. انواع مختلفی از باکتری‌ها وجود دارند که می‌توانند طی واکنش‌هایی سبب اکسید شدن این ترکیب شوند و در فرآیندهای شیرین‌سازی وارد شوند. روش‌های بیولوژیکی حذف گازهای اسیدی با توجه به مزایای خود شامل هزینه، انرژی موردنیاز و آلودگی پایین، می‌توانند در صورت توسعه، جایگزینی مناسب برای فرایند شیرین‌سازی رایج با استفاده از محلول آمین باشند. باکتری‌های از نژاد تیوباسیلوس بیشترین کاربرد را در این امر دارا می‌باشند به طوری که تاکنون نتایج قابل توجهی از این باکتری‌ها ارائه شده است.

منابع

1. N. Eckersley و J. A. Kane " ,Designing Customized Desulfurization Systems for the Treatment of NGL Streams " ,Processings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference ,Oklahoma, 2004 .
2. A. Stimola, Understanding the Elements of the Periodic Table; Sulfur, New York: Rosen Publishing Group, Inc, 2008 .
3. R. Beatty, THE ELEMENTS Sulfur, New York: Marshall Cavendish, 2001 .
4. " پایگاه اطلاع‌رسانی گوگرد " شرکت ملی گاز ایران، 1394 2 7 . Available: <http://sulfur.nigc.ir>
5. "Sulfur MSDS " ,HOVENSA, Island, 2006.
6. ف. اردشیریان، ع. افشار ابراهیمی و ش. فاطمیه، "گوگرد عنصری و مشکلات ناشی از تولید گاز ترش (از مخزن تا محل مصرف گاز)"، ماهنامه‌ی اکتشاف و تولید نفت و گاز، جلد 110، شماره 1، 1393، 18-26 .
7. A. Rojey و C. Jaffret, Natural gas, Paris: Editions Technip&Ophrys, 1994 .
8. م. ر. عادل زاده، اصول و محاسبات مهندسی پالایش، تهران: کتاب آوا، 1387.
9. Engineering databook, Tulsa: Gas Processors and Suppliers Association (GPSA), 2004 .
10. B. P. Mandal و S. S. Bandyopadhyay " ,Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine " ,Chemical Engineering Science ,60(22),pp. 6438-6451, 2005 .
11. A. Bahadori, Natural Gas Processing, Elsevier, 2014 .
12. B. P. Mandal, A. K. Biswas و S. S. Bandyopadhyay, " Selective absorption of H₂S from gas streams containing H₂S and CO₂ into aqueous solutions of N-

- methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol ", Separation and Purification Technology , 35(3),pp. 191-202, 2004 .
13. H. M. Douglas و A. D. Christina, Design&Operation of a Selective Sweetening Plant Using MDEA, Bryan Research&Engineering, Inc, 1987 .
 14. C. P. John و A. I. Gustavo, Using Mixed Amine Solutions for Gas Sweetening, Bryan Research&Engineering, Inc, 1992 .
 15. R. Maddox, Gas and Liquid Sweetening, Campbell, 1977 .
 16. "The Reaction of CO₂ with Ethanolamines ",Chemical Engineering Science ,34(4) , pp. 443-446, 1979 .
 17. D. W. Savage و E. W. Funk, Selective Absorption of H₂S and CO₂ into Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine, Houston: AIChE meeting, 1981 .
 18. C. E. Mortimer, Chemistry, Wadsworth Publishing Company, 1967 .
 19. J. M. Smith, H. C. Van Ness و M. M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, New York: McGraw-Hill's, 2005 .
 20. S. P. P. Ottengraf و A. H. C. van den Oever, Progress in Industrial Microbiology, Vol. 20, Amesterdam: Elsevier Science, 1984 .
 21. R. V. Gadre" ,Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas by Chemoautotrophic Fixed-Film Bioreactor ",Biotechnology and Bioengineering ,34(3), pp. 410-414, 1988 .
 22. Rai" Regeneration of liquid redox systems using Thiobacillus ferrooxidans "United State, (6287873).16April 1996.
 23. A. B. Jensen و C. Webb" ,Treatment of H₂S-containing gases: A review of microbiological alternatives ",Enzyme and Microbial Technology ,17(1),pp. 2-10, 1995 .
 24. K. L. Sublette و N. D. Sylvester" ,Oxidation of hydrogen sulfide by Thiobacillus denitrificans: Desulfurization of natural gas ",Biotechnology and Bioengineering , 29(2),pp. 249-257, 1987 .
 25. K. L. Sublette و N. D. Sylvester" ,You have free access to this content ", Biotechnology and Bioengineering, 29(6),pp. 753-758, 1987 .
 26. M. E. Oprime, O. G. Jr و A. A. Cardoso" ,Oxidation of H₂S in acid solution by



- Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans ",Process Biochemistry , 37(2), pp. 111-114, 2001 .
27. D. J. Cork, R. Garunas و A. Sajjad " ,Chlorobium limicola forma thiosulfatophilum: Biocatalyst in the Production of Sulfur and Organic Carbon from a Gas Stream Containing H₂S and CO₂ ",Appl. Environ. Microbiol ,45(3),pp. 913-918, 1983 .
28. ج. امیرفخری، م. وثوقی و م. سلطانیه "روش جدید برای شیرین سازی گاز طبیعی با ادغام روش بیولوژیکی و فرایند Seaboard" نشریه‌ی شیمی و مهندسی شیمی ایران، جلد 25، شماره 1، 1385،pp. 27-33
29. Van Lookern-Campagne, "Gas treatment process"United State. (4758417), 19 July 1988.
30. R. Abdulrahman و I. Sebastine , Acid Gas Removal Process Calculations for Raw Natural Gas with Moderate Acid Gas Content: A Case Study " , European Journal of Scientific Research ,85(1),pp. 145-152, 2012 .