روش جدید برای شیرین سازی گاز طبیعی با ادغام روش بیولوژیکی و فرآیند Seaboard

جواد امیرفخری، منوچهر وثوقی*
۱. دانشگاه صنعتی شریف
۲. استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت دانشگاه صنعتی شریف
Amirfakhri @ mehr.shrif.edu
Vosoughi @ sharif.edu

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران
دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

اساس روش جدید ارائه شده برمبنای فرآیندSeaboard برای شیرین سازی گاز طبیعی استوار است بااین تفاوت که به جای مرحله هوادهی از یک راکتور بافلدار بی هوازی برای حذف سولفید استفاده می شود. برای تهیه میکروارگانیسم مناسب از لجن حاصل از واحد لجن فعال تصفیه فاضلاب شهری که به مدت یک سال به صورت بی هوازی باقیمانده بود استفاده شد. این لجن در داخل راکتور بافلدار بی هوازی که دارای ۵ بخش مساوی وحجم فعال ۱۰لیتر بود به مدت دو هفته بوسیله تیوسولفات و سپس به مدت ۱۵روز بوسیله سولفیدخوراک دهی شدکه در نتیجه حداکثر میزان حذف سولفید $3/03\ mmol\ l^{-1}$ مشاهده گردید. مطالعات میکروسکوپی نشان داد که جمعیت میکروبی غالب در بیوراکتورازگونه *Thiobacilli* می باشند. در ادامه با استفاده از روش تاگوچی ماده غذایی مورد نیاز میکروارگانیسم ها بهینه سازی شدواثر هرکدام برمیزان حذف سولفید و گوگرد تولیدی بررسی شد. از مهمترین مزایای این روش میتوان به حذف معایب فرآیند Seaboard ، زمان راه اندازی اولیه بسیار کوتاه، سرعت بالای حذف سولفید، عدم استفاده از سوش خالص(که درنتیجه باعث افزایش امکان صنعتی شدن فرآیند می شود)، عدم نیاز به هوادهی ومقاومت بسیار خوب سیستم در برابر ناگهانی سولفید اشاره کرد.

کلمات کلیدی: شیرین سازی گاز، راکتور بافلدار بی هوازی(ABR)، Thiobacilli، روش تاگوچی

مقدمه

H_2S یکی ازمهمترین ناخالصیهای موجود در گاز طبیعی میباشدکه قبل از انتقال گاز باید آن را جداسازی نمود. زیرا تماس باغلظت ppm ۵ از آن برروی چشم وششها اثر گذاشته وغلظتهای بیشترازآن باعث از بین رفتن توانایی بویایی ودرنهایت مرگ می شود[۱]. سوختن H_2S نیزتولید SO_2 می کند. این ماده علاوه بر اینکه یکی از آلاینده های هوا محسوب می گردد در نتیجه ترکیب با رطوبت اتمسفری تولید بارانهای اسیدی می کند. از دیگر مضرات H_2S میتوان به ایجاد خوردگی و تولید بوی بد اشاره نمود. سیستم های بیولوژیکی برای حذف H_2S به خاطر کاهش تولید آلاینده های ثانویه، عملکرد در فشار اتمسفری، کاهش انرژی مورد نیاز، هزینه های سرمایه گذاری وعملیاتی از اوایل دهه هشتاد میلادی مورد توجه قرار گرفتند وتا به امروز سوشهای مختلفی مانند Thiobacillus ferrooxidans، Thiobacillus denitrificans و Chlorobium thiosulfatophilum مورد آزمایش قرار گرفته اند[۲]. به جز دو طرح محدود صنعتی [۴و۳] به جرأت می توان گفت که فرآیند سولفورزدایی بیولوژیکی از گاز طبیعی باشکست مواجه شده است.فعالیت بهینه Thiobacillus ferrooxidanوThiobacillus thiooxidans در pH اسیدی (زیر۳) می باشد که درنتیجه مشکلات مربوط به خوردگی تشدید می شود. همچنین تهیه کلنی از باکتریThiobacillus ferrooxidan به چند دلیل مشکل می باشد. اولاً در کشتهای مایع ویا جامد حاوی آهن به عنوان منبع رشد، به علت پایین بودن انرژی حاصل از اکسیداسیون آهن فرو به فریک، باکتری با اکسید نمودن مقادیر زیاد Fe^{++} صرفاً قادر به تولید تعداد محدودی سلول خواهد بود. ثانیاً به علت اینکه Thiobacillus ferrooxidan اتوتروف اجباری میباشد، وجود مقادیر اندک مواد آلی در محیط کشت مانع رشد باکتری در کشت مایع وتشکیل کلنی در کشت آگاردار خواهد شد و به علت اینکه معمولاً همراه آگار ناخالصی آلی وجود دارد رشد باکتری با اشکال مواجه شده ویا ممانعت می گردد[۵]. باکتریهای فتواتوتروفی که قابلیت حذف سولفید رادارند در گروه Chromatiaceae و Chlorobiaceae قرارمیگیرند[۶]. مهمترین مشکل استفاده ازاین باکتریها نیاز به انرژی تابشی ودر نتیجه نیاز به سطوح بسیار شفاف و بزرگ می باشد که این موضوع باعث افزایش شدید هزینه ها می گردد[۷]. استفاده از Thiobacillus denitrificans نیز دارای دومشکل عمده پایین بودن سرعت حذف سولفید در شرایط بی هوازی[۸] وکم بودن زمان اقامت میکروبها درداخل بیوراکتور می باشد. برای حل مشکل دوم میتوان باکتری را بر روی سطوح خاصی تثبیت نمود[۹] که این امر برای تصفیه حجم زیادی از گاز توجیه پذیر نیست. باکتریهای گونه Thiobacilli نیز باوجودیکه دارای سرعت حذف سولفید بالایی می باشند اما به علت نوع فرآیند به کاربرده شده (تماس مستقیم بیوگاز با باکتری در داخل راکتور fixed-film) تنها موفق به حذف ٪۶۹/۵ از سولفید ورودی شده اند [۱۰]. علاوه بر موارد ذکر شده مساله اساسی در راه صنعتی شدن فرآیندهای بیولوژیکی شیرین سازی گاز طبیعی تولیدحجم زیادی از میکروارگانیسم خالص می باشد که اقتصادی نبوده وحتی در صورت تکثیر این میکروارگانیسمها وتلقیح آن به بستر احتمال آلودگی در حین کار بسیار بالاخواهد بود. به نظر می رسد که فرآیندهای غیر مستقیم ـ جذب H_2S بوسیله محلول جاذب وسپس تماس این محلول با باکتری در داخل بیوراکتورـ وبی هوازی گزینه بسیار مناسبتری برای حذف سولفید باشند زیرا در روش تماس مستقیم گاز با باکتری مقاومت اضافی انتقال جرم از فاز گازبه مایع نیز وجود دارد که باعث محدودیت در انتقال جرم می گردد. همچنین برای افزایش میزان جذب باید فشار را

زیاد ودما راکم کنیم که این امر برفعالیت بهینه باکتریها تاثیرمنفی دارد. مشکل دیگرفرآیندهای مستقیم تامین اکسیژن باکتریهای هوازی است زیرا علاوه بر مسایل اقتصادی مخلوط هوا وگاز طبیعی خاصیت انفجاری دارد. سیستم های بی هوازی که تا کنون برای حذف سولفید به کار رفته اند به ۳ دلیل عمده زیر موفقیت آمیز نبوده اند:

۱. پایین بودن سرعت حذف سولفید
۲. انتخاب نامناسب نوع فرآیند
۳. طبیعت فتواتوتروف بعضی از باکتریهای به کاربرده شده

درروش جدید ارائه شده با استفاده از باکتریهای شیمیواتوتروف تیوباسیلی ویک فرآیند غیرمستقیم بی هوازی به حذف H_2S پرداخته می شود که در نتیجه ضمن عدم نیاز به هوادهی هیچ کدام از معایب فوق نیز وجود نخواهند داشت.

مواد وروشها

روشهای اندازه گیری

کلیه روشهای به کاربرده شده برای آنالیز مواد قبلاً توضیح داده شده است[۱۱].

بیوراکتور

بیوراکتور مورد استفاده از نوع بافلدار بی هوازی (ABR) شامل۵ خا نه وحجم فعال ۱۰ لیتر بود. برای افزایش زمان اقامت میکروارگانیسم ها بیوراکتور با قطعات سنگ خارا (سنگ پا) به قطرcm ۲-۵/. پر شد که درنتیجه حجم فعال آن به ۹ لیتر کاهش پیدا کرد.راکتور بافلدار بی هوازی دارای مزایای فراوانی ازجمله طراحی ساده، مقاومت در برابر شوکهای بار آلی وهیدرولیکی، بالا بودن زمان ماند میکروارگانیسم ها درآن وپایین بودن هزینه های عملیاتی وسرمایه گذاری آن نسبت به سایر بیوراکتورهای بی هوازی می باشد[۱۲].

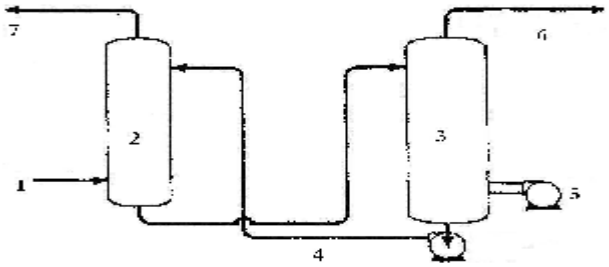
همچنان که قبلاً ذکر شد زمان اقامت کوتاه باکتریها در داخل بیوراکتور یکی از مشکلاتی بوده است که محققین با آن روبرو بوده اند. استفاده از راکتور بافلدار بی هوازی ـ که زمان اقامت سلولی درآن گاهی تا۱۰۰روز نیز می رسد ـ به همراه پرکنهای ذکر شده باعث از بین رفتن این مشکل می شود.

تهیه میکروارگانیسم مناسب

به این منظور از لجن حاصل از واحدلجن فعال تصفیه فاضلاب شهری که به مدت یک سال به صورت بی هوازی باقیمانده بود استفاده کردیم. از آنجا که فاضلاب شهری حاوی گونه های متعددی از میکروارگانیسم ها می باشدمیتوان انتظار حضور باکتریهای اکسیدکننده سولفید را نیز در آن داشت. پس از تلقیح ، بیوراکتورابتدا دو هفته با تیوسولفات وسپس به مدت۱۱ روزبا سولفید خوراک دهی شد[۱۱]. سپس برای شناسایی نوع میکروارگانیسم های موجود بوسیله مشاهده میکروسکوپی ،رنگ آمیزی گرم و عکس برداری اقدام گردید .

شرح فرآیند

فرآیند Seaboard نخستین فرآیند مایع قابل بازیافت برای جذب H_2S می باشد که در سال ۱۹۲۰ توسط کمپانی کوپرز ارائه گردید. دراین روش ابتدا H_2S بوسیله محلول رقیقی از کربنات سدیم جذب می شود آنگاه محلول حاصل بوسیله هوا بازیافت شده،H_2S به اتمسفر تخلیه میشود(شکل ۱).



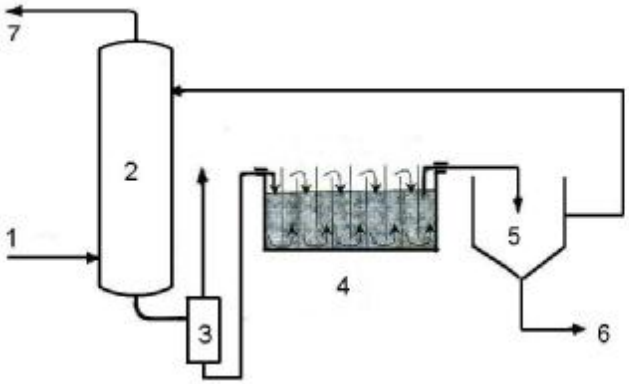
شکل۱- نمودار فرآیند Seaboard برای شیرین سازی گاز طبیعی: ۱.ورودی گاز ترش ۲.برج جذب ۳.برج دفع ۴.محلول عاری از سولفید ۵.دمنده هوا ۶.خروج هوا وH_2S ۷.خروج گاز شیرین

از مهمترین مزایای این روش می توان به سادگی و جنبه اقتصادی آن اشاره کرد. معایب این فرآیند نیز عبارتند از: ۱. تولید تیوسولفات در برج احیاء که باعث کاهش قدرت جذب H_2S بوسیله محلول در برج جذب می شود. ۲. عدم حذف H_2S ،زیرا در این فرآیند H_2S در نهایت به هوا وارد می شود[۱۴و۱۳].

اساس روش جدید ارائه شده بر مبنای فرآیند Seaboard استوار است با این تفاوت که به جای مرحله احیاء محلول بوسیله هوا از یک راکتور بافلدار بی هوازی استفاده می کنیم(شکل ۲). واکنشهای صورت گرفته شده دربرج جذب عبارتند از:

$$Na_2CO_3 + H_2S \Leftrightarrow NaHCO_3 + NaHS$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow 2NaHCO_3$$



شکل۲- نمودار فرآیند جدید ارائه شده برای سولفور زدایی بیولوژیکی از گاز طبیعی: ۱.گاز ترش ورودی ۲ .برج جذب ۳.گاززدا ۴.راکتور بافلدار بی هوازی ۵.تانک ته نشینی ۶.محلول خروجی برای بازیافت گوگرد ۷.گاز شیرین

برای سادگی کار باداشتن اطلاعات مربوط به برج جذب [۱۴و۱۳] محلولی محتوی $NaHCO_3$، ۱۰g l^{-1} و ۱۷۸ mgS^{-2} l^{-1} به عنوان ورودی به بیوراکتور در نظر گرفته شد.

بحث ونتیجه گیری

میزان حذف سولفید

در تمام مدت آزمایش که ۱۵روز طول کشید میزان حذف سولفید۱۰۰٪ بود وشوکهای بار سولفید ورودی نیز تغییری در میزان حذف ایجاد نکرد. محصولات تولیدی شامل گوگرد و سولفات بودند که با افزایش بار سولفید ورودی میزان تولید گوگردنیز افزایش می یافت به طوریکه در بار $mmolS^{-2}\ l^{-1}h^{-1}$ ۶۲/. بیشتراز۶۱٪ محصول تولیدی گوگرد بود. حداکثر میزان حذف سولفید نیز $mmolS^{-2}\ l^{-1}h^{-1}$ ۳/۰۳مشاهده شد[۱۱].

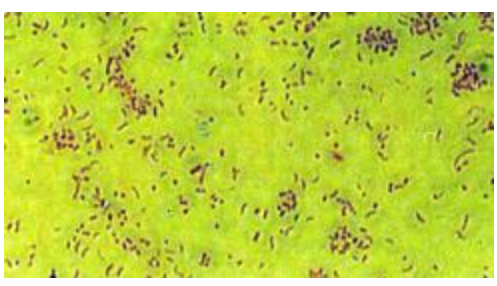
شناسایی میکروارگانیسم ها

برای شناسایی باکتریهای موجود نمونه هایی از سطح وکف راکتور تهیه شد. ابتدا نمونه ها به صورت زنده در زیر میکروسکوپ مورد مطالعه قرار گرفته، سپس برای تشخیص نوع گرم مورد رنگ آمیزی قرار گرفتند ودر نهایت از آنها عکسبرداری شد. شکل ۳ مربوط به باکتریهای کف راکتور می باشد که مشخصات آنها به قرار زیر بود:

۱. همگی گرم منفی بودند
۲. باسیلهای کوتاه متحرک وغیر متحرک
۳. وجود گرانولهای گوگرد در اطراف آنها
۴. نیمه شفاف بوده وتعدادی از آنها تشکیل زنجیره داده بودند

با توجه به قابلیت اکسید کنندگی سولفید و طبیعت اتوتروف آنها این باکتریها در گروه *Thiobacilli* قرار می گیرند[۱۵].

سطح راکتور شامل دوگروه عمده از باکتریها بود، علاوه بر باسیلهای توضیح داده شده که جمعیت اصلی باکتریها را تشکیل می دادند سلولهای کوکسی ودایره ای شکل نیزدیده شدند (شکل ۴) که دارای نقاط زرد رنگی در داخل خود بوده وبا تغییر تنظیم میکروسکوپ رنگ آنها به قرمز تغییر می کرد. این باکتریها گرم منفی بوده وبا توجه به توانایی مصرف سولفید توسط آنها جزء باکتریهای گوگردی بیرنگ که دارای گوگرد درون سلولی هستند طبقه بندی می شوند[۱۶].pH مناسب برای فعالیت باکتریهای گونه تیوباسیلی در محدوده ۹-۶/۵ بوده ودمای مناسب نیز۳۵-۲۵ درجه سانتیگراد می باشد.



شکل۳- باکتریهای کف راکتور **شکل۴- باکتریهای سطح راکتور**

مخلوط باکتریهایی مورد استفاده در این روش دارای هیچ کدام از معایب ذکر شده برای سایر میکروارگانیسم ها نمی باشد زیرا:

- با توجه به pH مناسب برای فعالیت آنها (۹-۶/۵) مشکلات مربوط به خوردگی از بین می رود.
- ضمن عدم نیاز به هوادهی به خاطر طبیعت بی هوازی آنها، شیمیو اتوتروف بوده ودر نتیجه برای رشد ونمو احتیاج به انرژی نورانی ندارند.
- سرعت حذف سولفید در آنها بالاست.
- تهیه آنها برای مقیاس صنعتی کاملا توجیه پذیر و اقتصادی است زیرا از واحد لجن فعال تصفیه فاضلاب شهری بدست آمده اند.

بررسی اثر غلظت $NaHCO_3$، KNO_3، $Na_2HPO_4.12H_2O$ و دکستروز بر میزان حذف سولفید و گوگرد تولیدی

محصولات تولیدی در فرآیند سولفورزدایی بیولوژیکی شامل گوگرد وسولفات می باشند اما تولید گوگرد به دلایل زیر مناسب تر می باشد:

۱. گوگرد در آب نامحلول بوده ودر نتیجه جداسازی آن به سادگی صورت می پذیرد.
۲. با بازیافت وخالص سازی گوگرد ازآن می توان به عنوان ماده اولیه در تهیه مواد دیگر استفاده کرد.
۳. از لحاظ تئوری تولید یک مول سولفات احتیاج به دو مول اکسیژن دارد در حالیکه برای تولید یک مول گوگرد نیاز به نیم مول اکسیژن می باشد.

بنابر این در بهینه سازی غلظت مواد فوق علاوه بر حذف سولفید، میزان گوگرد تولید شده نیز به عنوان یک هدف در نظرگرفته شد. برای رسیدن به این منظور از روش تاگوچی و آرایه L_9 استفاده شد[۱۷]. برای مواد ذکر شده سه غلظت انتخابی در نظر گرفته شد که در جدول شماره۲ ذکر شده اند .

جدول شماره ۲- غلظتهای انتخابی برای بهینه سازی مواد

ماده / حالت	$NaHCO_3$ ($g\ l^{-1}$)	KNO_3($g\ l^{-1}$)	$Na_2HPO_4.12H_2O$ ($g\ l^{-1}$)	دکستروز ($g\ l^{-1}$)
حالت ۱	۱	۲	۱	۳
حالت ۲	۱۰	۴	۶	۶
حالت۳	۲۰	۶	۱۲	۹

در حالت عادی با داشتن چهار متغیر و سه حالت باید 3^4=۸۱ آزمایش انجام داد تا بتوان بهینه مواد فوق را تعیین کرد ولی در روش تاگوچی با ۹ آزمایش می توان به این هدف رسید. به همین دلیل ۹ ارلن ۲۵۰ سی سی حاوی ترکیبات فوق بر اساس آرایهL_9 روش تاگوچی در نظر گرفته شد. ارلن ها به مدت ۶۸ ساعت با pH

اولیه ۸/۵ در دمای ۳۱ درجه سانتیگراد نگهداری شدند. برای حفظ شرایط بی هـوازی درب ارلـن هـا بوسـیله پنبه، پارافیلم و فویل بسته شد. پس از این مدت ارلن ها از لحاظ مقدار سولفید باقیمانده، سـولفات و گـوگرد تولید شده مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج آن در جدول شماره ۳ می آید.

جدول شماره۳- نتایج حاصل از آنالیز ارلن ها

پارامتر / شماره آزمایش	درصد حذف سولفید	درصد گوگرد در محصولات تولید شده	درصد سولفات در محصولات تولید شده
۱	۸۰/۴	۴۵/۵	۵۴/۵
۲	۱۰۰	۷۱/۵	۲۸/۵
۳	۱۳/۶	۰	۱۰۰
۴	۲۳	۷/۸	۹۲/۲
۵	۱۰۰	۸۲/۸	۱۷/۲
۶	۱۰۰	۷۷/۸	۲۲/۲
۷	۴۳/۳	۶۱/۲	۳۸/۸
۸	۲۷/۱	۲۵	۷۵
۹	۲۴	۰	۱۰۰

پس از انجام محاسبات لازم که در مرجع شماره ۱۷ به طور کامل شرح داده شده است مقادیر بهینه این مـواد به صورت زیر تعیین شدند.لازم به ذکر است که مقدار بهینه برای حذف سولفید و تولید گوگرد یکسان بودند .

جدول شماره۴- مقدار بهینه مواد مورد آزمایش بر اساس روش تاگوچی

ترکیب	$NaHCO_3$ ($g\ l^{-1}$)	KNO_3 ($g\ l^{-1}$)	$Na_2HPO_4.12H_2O$ ($g\ l^{-1}$)	دکستروز ($g\ l^{-1}$)
مقدار بهینه	۱۰	۴	۱	۶

افزایش غلظت دکستروز تا میـزان $6\ g\ l^{-1}$ باعـث افـزایش سـرعت حـذف سـولفید ومیـزان گـوگرد تولیـدی می شود. از آن جا که دکستروز منبع کربن آلی است این امر می تواند به خـاطر افـزایش فعالیـت باکتریهـای هتروتروف اختیاری ویا اجباری باشد. نیترات نیز علاوه بر اینکه نقش پذیرنده الکتـرون را در واکنـشها دارد از فعالیت باکتریهای احیاء کننده سولفات(SRB) کـه باعـث تولیـد سـولفید مـی گردنـد جلـوگیری مـی کنـد [۱۸]. $NaHCO_3$ نیز به عنوان منبع کربن باکتریهای اتوتروف عمل می کند.

برای بررسی عملی نتایج حاصل، آزمایش با یک ارلن وشرایط بهینه بدست آمده تکـرار گردیـد کـه در نتیجـه پس از گذشت ۵۵ ساعت میزان حذف سولفید ۱۰۰٪ شد در این حالت بیش از ۹۹/۵٪ از محصول تولید شده گوگرد بود .

نتیجه گیری

روش ذکر شده در این مقاله دارای پتانسیل فراوانی برای تبدیل شدن به یک طرح صنعتی جهت شیرین سازی گاز طبیعی به طریقه بیولوژیکی می باشد زیرا:

- از یک فرآیند دو مرحله ای برای حذف H_2S استفاده می کنیم (مرحله اول شامل جذب H_2S و مرحله دوم شامل تولید بیولوژیکی گوگرد). فرآیندهای یک مرحله ای یا تماس مستقیم گاز با باکتری دارای معایبی از جمله محدودیت انتقال جرم، مشکل تامین اکسیژن باکتریهای هوازی و کاهش عملکرد بهینه میکروارگانیسم ها دراثر افزایش فشارمی باشند.
- با استفاده از راکتور بافلدار بی هوازی مشکل شستشوی باکتریها از سیستم حل می شود.
- تهیه میکروارگانیسم مورد نظر به آسانی وبا هزینه کم صورت می گیرد.
- میزان سولفید حذف شده به ازای واحد زمان وحجم راکتور بالاست.
- زمان راه اندازی اولیه سیستم بسیار کوتاه است.
- معایب فرآیند Seaboard از بین می رود.
- عدم نیاز به هوادهی، انرژی تابشی و pH پایین باعث کاهش هزینه ها می شود.
- مقاومت این سیستم در برابر شوکهای وارده بسیار بالاست.
- گوگرد تولیدی در شرایط بهینه بیش از ۹۹/۵٪ از محصولات را تشکیل می داد که با بازیافت وفروش آن می توان قسمتی از هزینه ها را جبران کرد .

تشکروقدردانی

به این وسیله از امور پژوهش وتوسعه شرکت ملی گاز ایران که بخشی از هزینه های انجام این پروژه را به عهده گرفتند تشکر می شود. همچنین از کلیه پرسنل مرکز تحقیقات مهندسی بیوشیمی وکنترل محیط زیست دانشگاه صنعتی شریف به خصوص جناب آقای فرضی که مارا در انجام این طرح یاری نمودند قدردانی می گردد.

منابع و مراجع

1. Devai, I.. and R. Delunce, " Emission of reduced malodorous sulfur gases from wastewater treatment plants," Water Environment Research. 1999, vol.71, 203-208.
2. Jensen, A. B. and C. Webb," Treatment of H_2S-containing gases: A review of microbiological alternatives," Enzyme and Microbial Technology, 1995, vol. 17, 2-10.
3. Satoh, H., J. Yoshizawa, and S. Kametani," Bacteria help desulfurize gas." Hydrocarbon processing, May 1988, 76-D_ 76-F.
4. Hoksberg, A.," Biological process for H_2S removal from gas streams the Shell-Paques/THIOPAQ^{TM} gas desulfurisation process." LRGCC 2003 conference proceedings, laurance reid gas conditioning conference, February 2003, 1-17.
۵. نوحی، اشرف السادات و محمد ستاره، "تیوباسیلوس فرواکسیدا نس عامل بـالقوه خـوردگی بیولوژیـک در صنایع"، چهارمین کنگره ملی خوردگی - دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۴، ۱۴۵-۱۳۱.
6. N. Pfennig, in The Photosynthetic Bacteria, R. K. Clayton and W. R. Sistrom, Eds. Plenum, New York, 1978.
7. Janssen, A. J. H., R. Sleyster, C. Van der kaa, A. Jochemsen, J. Bontsema, and G. Lettinga, "Biological sulfide oxidation in a fed-batch reactor." Biotechnology and Bioengineering, 1995, Vol.47, 327-333.
8. Sublette, K. L.and N. D. Sylvester," Oxidation of hydrogen sulfide by Thiobacillus denitrificans: desulfurization of natural gas." Biotechnology and Bioengineering, 1987, 249-257.
9. Fidler, B. R., and K. L. Sublette, "A novel approach to hydrogen sulfide removal from natural gas." Society of petroleum engineers (SPE), 2003, 81203.
10. Gadre, R. V., "Removal of hydrogen sulfide from biogas by chemoautotrophic fixed-film bioreactor ". Biotechnology and Bioengineering, 1989, Vol. 34, 410-414.
11. Vossoughi, M. and J. Amirfakhri, "Assessment of desulfurization of natural gas by chemoautotrophic bacteria in an Anaerobic Baffled Reactor (ABR)." In press.
۱۲. امیرفخری، جواد و جلال ا لدین شایگان،" بررسی ویژگیهای راکتور بافلدار بی هوازی " چهارمین همایش دانشجویی مهندسی شیمی و دومین همایش دانشجویی مهندسـی نفـت، دانـشگاه صـنعتی شـریف ، ۱۳۸۲، ۵۴۸-۵۵۴.
13. Kohl, A. L, and F. C. Riesenfelo, Gas purification, Campbell petroleum series, U.S.A, 1985.
14. Maddox, R. N. and L. F. Sheerar, Gas conditioning and processing, Gulf publishing company, U.S.A, 1985, Vol. 4, Gas and liquid sweetening.
15. Harrison, A. P., Jr., "The acidophilic Thiobacilli and other acidophilic bacteria that share their habitat." Annual review of microbiology, 1984, Vol. 38, 265-292.
16. Staley, J. T., M. P. Bryant, N. Pfennig, J. G. Holt, BERGEY'S MANUAL OF Systematic Bacteriology, Williams and Wilkins, Eds, Vol. 3, 1984.
17. Ross, P. J., Taguchi Techniques for Quality Engineering, McGraw-Hill, Singapore, 1996.
18. McInerney M. J, Han S.O, Maudgalya S, Moutakki H, Folmsbee M, Knapp R, Nagle D, Jackson B.E, Staudt M, Frye W, "Development of more effective biosurfactant for enhanced oil recovery," University of Oklahoma, January 2003.