مروری بر فرایندهای بیولوژیکی تصفیه گاز طبیعی و بازیافت گوگرد

فهیمه سلیمی[1]* , سهیلا یغمایی[1]

۱. دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

f_salimi@Mehr.sharif.edu

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

در حال حاضر فرایندهای متنوع و شناخته شده‌ای برای شیرین سازی گاز ترش، حاوی ترکیبات اسیدی H_2S و CO_2 وجود دارد. تحقیقات گسترده برای پیداکردن روش‌های اقتصادی‌تر به سمت روش‌های بیولوژیکی سوق یافته است. فرایندهای بیولوژیکی در دما و فشار محیط اتفاق می‌افتند و مصرف انرژی به حداقل می‌رسد. هزینه‌های نسبتاً بالای مواد شیمیایی، کاتالیست و دفع ضایعات، که در فرایندهای معمول فیزیکی - شیمیایی مسائل مهمی به شمار می‌روند، در فرایندهای بیولوژیکی برطرف شده‌اند. روش‌های بیولوژیکی گوناگونی برای شیرین‌سازی گاز ترش مطرح شده‌اند ولی تعداد کمی از این روش‌ها در مقیاس صنعتی به کار گرفته شده‌اند.

کلمات کلیدی: گاز ترش، گوگردزدایی بیولوژیکی

مقدمه

حذف H_2S از جریانهای گاز به منظور رعایت ایمنی، جلوگیری از خوردگی خطوط لوله و تجهیزات حین انتقال گاز و جلوگیری از تولید گاز آلایندهٔ SO_2 پس از سوختن گاز، لازم است. درجدول (۱) نمونه‌هایی از فرایندهای فیزیکی – شیمیایی برای شیرین‌سازی گاز طبیعی مشاهده می‌شود. انتخاب روش مناسب برای شیرین سازی گاز، فرایندی پیچیده است و متغیرهایی مثل ۱- گازهای اسیدی موجود و غلظت آنها ۲- فشار، دما و ترکیب گاز ترش ۳- نسبت CO_2 به H_2S در گاز ۴- حجم گاز پالایش شونده ۵- مشخصات گاز شیرین شده و ملاحظات اقتصادی، در این ارزیابی باید مورد توجه قرار گیرند[۱].

فرایندهای شیمیایی تصفیه گاز و بازیافت گوگرد

فرایند آلکانل آمین

استفاده از محلول آلکانل آمین یکی از معمول‌ترین روش‌ها برای حذف H_2S و CO_2 از جریانهای گازی مختلف است. مونواتانول امین (MEA) ، دی اتانول آمین (DEA) ، دی گلیکول آمین (DGA) و متیل دی اتانول آمین (MDEA)

جدول (۱) – نمونه‌هایی از فرایندهای فیزیکی – شیمیایی برای شیرین‌سازی گاز طبیعی[۱].

Category	Example	Reagent(s)	Products
Liquid phase chemical reaction	Alkanolamine	Amines	H_2S and CO_2
	Alkaline salt	Potassium carbonate	H_2S and CO_2
Liquid phase physical absorption	Sulfinol	Sulfolane and diisopropanolamine	H_2S and CO_2
	Selexol	Dimethyl ether of polyethylene glycol	H_2S and CO_2
Dry bed	Iron sponge	Iron oxide	Elemental sulfur
	Molecular sieve	Crystalline alkali-metal aluminosilicates	Elemental sulfur
Direct conversion	Stretford	Sodium carbonate, sodium vanadate, anthraquinone, disulfonic acid	Elemental sulfur
	Lo-Cat	Iron ion	Elemental sulfur

آمین‌های متداول مورد استفاده‌اند[۲]. MEA قوی‌ترین باز این گروه است و بیشترین واکنش را با گازهای اسیدی دارد. گاز ترش از پائین وارد برج جذب می‌شود و به سمت بالا حرکت می‌کند. در حین حرکت با آمین که از بالای برج جذب وارد شده است، تماس می‌یابد و گازهای اسیدی توسط آمین جذب می‌شود[۳]. سپس آمین وارد برج عاری‌سازی می‌شود. گرما از طریق جوش‌آور که در پائین برج قرار دارد، تامین می‌گردد و گازهای اسیدی از آمین جدا می‌شوند. فرایند آمین سالهاست که بدون تغییر مانده است ولی تقاضاهای اخیر برای حفظ کیفیت آب و هوا، کاهش مصرف انرژی و کاهش اتلاف آمین باعث توسعه روش‌هایی برای بهبود این فرایند شده است، که یکی از این روش ها استفاده از حلال‌هایی با فرمولاسیون مخصوص است[۴]. گاز اسیدی که برج عاری‌سازی را ترک می‌کند شامل H_2S و CO_2 است. به این گاز، گاز کلاوس (Claus gas) گفته می‌شود زیرا مستقیماً برای بازیافت گوگرد عنصری وارد فرایند کلاوس (Claus) می‌شود.

فرایندهای اکسایش – کاهش در فاز مایع (liquid Redox).

اگرچه فرایند آمین / کلاوس گوگردی با کیفیت بالا تولید می‌کند ولی این فرایند برای طرح‌هایی با ظرفیت‌های کم، بسیار پرهزینه است. یک فرایند جایگزین برای فرایند آمین / کلاوس، تکنولوژی اکسایش – کاهش در فاز مایع (liquid Redox) است که طی سه دهه گذشته همراه با سایر فرایندها برای حذف و کاهش هیدروژن سولفاید مورد استفاده قرار گرفته است. هرچند به دلیل هزینه‌های زیاد و سختی بازیابی کاتالیست به طور محدودی مورد استفاده قرار گرفته است[۵].این فرایندها هیدروژن سولفاید را از جریان گاز ترش جذب نموده و به گوگرد عنصری تبدیل می‌نمایند. فرایندهای اکسایش – کاهش مایع (liquid Redox) از وانادیم، آهن یا مخلوطی از آهن و کوئینون به عنوان کاتالیست‌های اولیهٔ واکنش‌دهنده با هیدروژن سولفاید استفاده می‌کنند. فرایندهای stretford و sulfolin از وانادیم به عنوان فلز فعال برای واکنش‌های اکسایش – کاهش استفاده می‌کنند و چون مقداری وانادیم در گوگرد بازیافت شده وجود دارد، محدودیت‌های زیست محیطی، دفع گوگرد حاوی وانادیم را به مشکلی تبدیل کرده است. فرایندهایی که بر پایه آهن هستند به دلیل عملکرد بهتر و ساده‌تر و تطابق بیشتر با مقررات زیست محیطی از موفقیت بیشتری برخوردار بوده‌اند[۶]. فرایند LOCAT شامل یک برج جذب پرشده از محلول آهن(III) است. جریان گاز ترش در قسمت پائینی برج جذب، وارد می‌شود. واکنش شیمیایی اصلی در برج جذب عبارتست از:

$$2Fe^{+3}(L) + H_2S \rightarrow 2Fe^{+2}(L) + S^0 + 2H^+ \qquad (۱)$$

در این معادله (L) به لیگاند آلی اشاره می‌کند که محلول بودن آهن و بقای آن در محلول را افزایش می‌دهد. مطابق واکنش H_2S به گوگرد عنصری اکسید شده و آهن(III) به آهن(II) کاهش می‌یابد. لیگاندهایی که معمولاً برای این منظور استفاده می‌شوند عبارتند از: NTA, HEDTA, EDTA. بخشی از محلول درون برج جذب، به طور پیوسته وارد تانک هوادهي می‌شود . درتانک هوادهي آهن(II) توسط هوا به آهن(III) اکسید می‌شود و دوباره به برج جذب برگردانده می‌شود. بازیابی آهن(III) از طریق اکسیداسیون با هوا طی واکنش (۲) انجام می‌شود:

$$2Fe^{+2}(L) + \tfrac{1}{2} O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{+3}(L) + H_2O \qquad (۲)$$

$$H_2S + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow S^0 + H_2O \qquad (۳)$$

بنابراین واکنش کلی فرایند، واکنش (۳) است

یونهای آهن مانند یک کاتالیست عمل می‌کنند زیرا از لحاظ تئوری در واکنش‌ها مصرف نمی‌شوند. در عمل لیگاندهای آهن در نتیجهٔ واکنش‌های جانبی که تولید نمک‌های آهن(II) و آهن(III) می‌کنند، قدری تخریب می‌شوند. این نمک‌ها می‌بایست از سیستم به طور پیوسته خارج شوند. در نتیجه مقداری اتلاف لیگاند آهن وجود دارد. در واحدهای صنعتی غلظت آهن محلول در محدوده ۵۰۰-۱۵۰۰ ppm است.

فرایندهای بیولوژیکی تصفیهٔ گاز و بازیافت گوگرد

تکنولوژی‌های حذف ترکیبات گوگرد از گاز ترش، در ظرفیت‌های حدود MMSCFD ۲-۵ از نظر اقتصادی به صرفه نیستند. (برای فرایند آمین حجم کمتر از MMSCFD ۱۰۰وفرایند اکسایش – کاهش کمتر از ۵MMSCFD) بنابراین صنعت پالایش گاز به دنبال تکنولوژی جدید، به صرفه، زیست سازگار و ساده‌ای است که برای حجم‌های کوچک گاز تولید شده به کار رود.فرایندهای بیولوژیکی متداول بر دو نوع هستند، الف)فرایندهای تصفیه بیولوژیکی غیرمستقیم. در این فرایندها واکنشگر شیمیایی، مثل کاتالیست LOCAT، هیدروژن سولفاید را به گوگرد عنصری تبدیل می‌کند. سپس کاتالیست مورد استفاده توسط میکروارگانیسم‌هایی مثل تیوباسیلوس فروکسیدان (Thiobacillus ferrooxidan) و با استفاده از هوا بازیافت می‌شوند. در این صورت فرایند ایمن‌تر است. نیاز به انرژی کاهش می‌یابد و در مجموع فرایند اقتصادی‌تر است[۷و۸] ب)فرایندهای تصفیه بیولوژیکی مستقیم. در این فرایندها باکتری گونه‌های گوگرد را اکسید می‌نماید. باکتری از این گونه‌های گوگردی به عنوان منبع انرژی استفاده می‌کند. واکنش بیوشیمیایی عمده در این فرایندها عبارتست از:

$$0.422H_2S + 0.422HS^- + NO_3^- + 0.342CO_2 + 0.0685HCO_3^- + 0.0865NH_4^+ \rightarrow 0.844SO_4^{-2} + 0.5N_2 + 0.288H^+ + 0.4025H_2O + 0.0865C_8H_7O_2N(Biomass) \quad (۴)$$

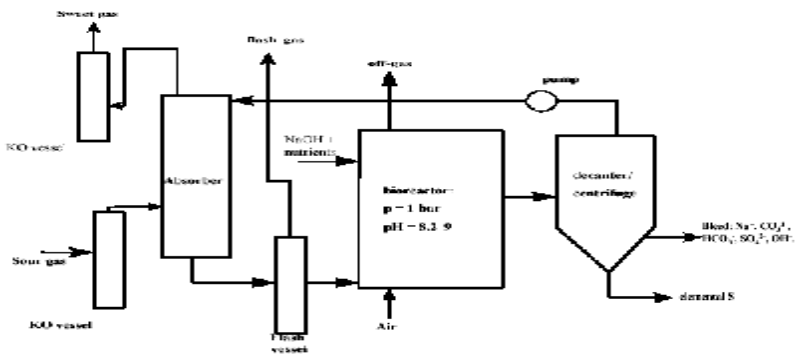
این واکنش در حضور ترکیبات زیر انجام می‌شود: ۱- گیرنده الکترون نهایی مثل NO_3^- ۲- منبع کربن، مثل دی‌اکسید کربن موجود در جریانهای گاز یا HCO_3^- موجود در محیط کشت ۳- NH_4^+ به عنوان منبع نیتروژن کاهش یافته.

در ادامه به طور مختصر به شرح این روش‌ها می‌پردازیم.

فرایندهای بیولوژیکی غیرمستقیم حذف سولفید

فرایند Shell-Paques

در این فرایند، H_2S از طریق بیولوژیکی و با استفاده از باکتریهایی از نژاد تیوباسیلوس، به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود. نمای کلی این فرایند در شکل(۱) مشاهده می‌شود [۹و۱۰].



شکل(۱) – نمای کلی فرایند Shell-Paques [۱۰].

محلول قلیایی بافری (NaOH، $NaHCO_3$ و H_2O) با pH بین 8 و 9 از بالا وارد برج جذب می‌شود. برج‌های سینی‌دار یا برج‌های پرشده با آکنه‌های منظم یا نامنظم برای این منظور مناسبند. محلول بافری در حین پائین آمدن با جریان گازی حاوی H_2S که از پائین وارد برج شده به طور کامل مخلوط می‌گردد. افت فشار باعث جریان گاز به سمت بالا می‌شود. محلول حاوی یونهای سولفید از پائین برج خارج شده و برای بازیابی وارد یک بیوراکتور می‌گردد. گاز طبیعی که استاندارد خطوط لوله ($H_2S < 4ppm$) را به دست آورده است، برج را ترک می‌کند. اگرچه مکانیزم جذب H_2S نیازی به فشرده‌سازی ندارد، در صورتی که گاز با فشار بالا (بیشتر از 55psig) وارد شود محلول اشباع خروجی از برج، ابتدا وارد یک تانک فلاش می‌شود تا هرگونه هیدروکربن جذب شده آزاد گردد. واکنش‌های اصلی که در برج جذب اتفاق می‌افتند عبارتند از:

H_2S جذب: $H_2S + OH^- \rightarrow HS^- + H_2O$ (۵)

H_2S جذب: $H_2S + CO_3^{-2} \rightarrow HS^- + HCO_3^-$ (۶)

CO_2 جذب: $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$ (۷)

تشکیل کربنات: $HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{-2} + H_2O$ (۸)

بازیابی محلول شستشو، بر پایهٔ اکسیداسیون بیولوژیکی سولفید حل شده به گوگرد عنصری با استفاده از باکتری تیوباسیلوس درون بیوراکتور است. این باکتریهای تولیدکننده گوگرد، انرژی مورد نیاز برای رشد و بقای خود را از تبدیل سولفید محلول به گوگرد عنصری به دست می‌آورند و در حضور اکسیژن، تبدیل سولفید به گوگرد عنصری را تسریع می‌کنند. واکنش‌های اصلی که درون بیوراکتور اتفاق می‌افتند عبارتند از:

تولید گوگرد: $HS^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{1}{8} S_8 + OH^-$ (۹)

تولید سولفات: $HS^- + 2\,O_2 + OH^- \rightarrow SO_4^{-2} + H_2O$ (۱۰)

تجزیه کربنات: $CO_3^{-2} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$ (۱۱)

تجزیه بی‌کربنات: $HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$ (۱۲)

تشکیل پلی هیدروسولفید: $2HS^- + S_8 \rightarrow 2HS_5^-$ (۱۳)

بسته به ظرفیت مورد نیاز، بیوراکتور از نوع تانک هوادهی شده حبابدار (bubble tank) یا سیستم هوا بالارو (gas – lift – loop) ممکن است به کار رود.همان‌طور که ملاحظه می‌شود، محلول مورد نیاز برای جذب H_2S، در حین تولید گوگرد عنصری بازیافت می‌شود. معمولا کمتر از 3.5% از کل سولفید به سولفات اکسید می‌شود. به منظور جلوگیری از تجمع سولفات در سیستم بخشی از محلول سیستم خارج می‌شود. مقدار این جریان خروجی می‌تواند با استفاده از فیلتراسیون غشایی و تغلیظ سولفات یا یک مرحله هیدروژناسیون بیولوژیکی کاهش یابد. برای حذف این جریان، بخشی از محتوای بیوراکتور، به طور پیوسته وارد یک مرحله کاهش سولفات می‌گردد و سولفات به هیدروژن سولفاید تبدیل می‌شود:

$SO_4^{-2} + 4H_2 \rightarrow HS^- + OH^- + 3H_2O$ (۱۴)

سولفید تولید شده به بیوراکتور برگردانده می‌شود.این فرایند در محدوده بازیافت گوگرد 100 kg/day تا 15 tones/day بیشترین قابلیت رقابت را دارد و می‌تواند در مقیاس‌های کوچک تا متوسط و تولید حداکثر 50 tons/day گوگرد به کار رود[۱۱].گوگرد تولید شده، گوگرد آبدوست است که چسبنده نیست و تمایلی به

گرفتگی ندارد. از آن جا که میکرب‌های تیوباسیلوس، ذرات گوگرد را پوشش پروتئینی می‌دهند، این پوشش خصوصیات گوگرد را تغییر داده و باعث ایجاد خاصیت آبدوستی می‌گردد.سه گزینه برای گوگرد تولید شده وجود دارد: الف) پایدارسازی و دفن ب) ذوب مجدد و تولید گوگرد با خلوص بالا ج) استفاده در مصارف کشاورزی به عنوان کود. طبق مطالعات انجام شده گوگرد تولید شده در این روش، در ردیف بهترین کودهای گوگردی قرار می‌گیرند[۱۲].از ویژگی‌های فنی و ایمنی فرایند می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:۱- هیدروژن سولفاید تغلیظ نمی‌شود ۲- H_2S به طور فیزیکی به حلال متصل می‌شود. ۳- تبدیل کامل H_2S به گوگرد (99.99%) ۴- سادگی عملیات و کنترل فرایند. ۵- تصفیه گاز و بازیافت گوگرد به طور همزمان در یک واحد فرایندی انجام می‌شود. ۶- این فرایند می‌تواند برای غلظت‌های H_2S از 10ppm تا 100% به کار برده شود. ۷- هزینه کمتر مواد شیمیایی ..

Busiman و همکارانش طرحی پیشنهاد کرده‌اندکه جریان خروجی از بیوراکتور هوازی پس از عبور از تانک ته نشینی و جدا شدن گوگرد، وارد یک بیوراکتور بی هوازی می‌شود[۱۳]. در این صورت سولفات خروجی از بیوراکتور هوازی توسط باکتری های کاهنده سولفات به سولفید کاهیده می‌شود.برخی از این باکتریها عبارتند ازدسولفوموناس، دسولفوباکتر و دسولفوکوکوس. جریان خروجی از بیوراکتور بی هوازی سپس به راکتور هوازی برگردانده می‌شود تا سولفید به گوگرد عنصری تبدیل شود.

همان طور که اشاره شد، همواره مقداری از سولفید طی واکنش (۱۰) به سولفات تبدیل می‌شود. به منظور هدایت اکسیداسیون از طریق واکنش (۹)، می‌توان غلظت اکسیژن را محدود کرد، زیرا با افزایش غلظت اکسیژن، سولفات بیشتری تولید می‌شود. هر چند در نرخ های پایین سولفید (کمتر از ۲۵۰ $\frac{mg}{lit.hr}$) تولید سولفات حتی در مقدارهای کم اکسیژن به اندازه ۰،۱ $\frac{mg}{lit}$ ، که در حدود اکسیژن قابل اندازه گیری است، به طور کامل انجام می‌شود. در صورت افزایش نرخ سولفید، نرخ مرکاپتانهای ورودی نیز افزایش می‌یابد که تجزیه بیولوژیکی آنها به سختی انجام می‌شود. Janssen و همکارانش طرحی ارائه کرده‌اند که در آن از طریق تنظیم پتانسیل اکسایش–کاهش در محیط اکسیداسیون در مقداری پایین تر از ۳۶۰- $_{mV}$ (نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl) هیدروژن سولفاید به طور کامل به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود[۱۴]. وقتی نرخ سولفید کمتر از 250 $\frac{mg}{lit.hr}$ باشد و اکسیژن به میزان استوکیومتری برای اکسید کردن تمام سولفید به گوگرد وجود داشته باشد، تیوباسیلوس و میکربهای مشابه ترجیح می‌دهند که به جای سولفور، سولفات تولید کنند، زیرا تشکیل سولفات انرژی بیشتری تولید می‌کند. از آن جا که محدوده اندازه گیری الکترودهای اکسیژن موجود حدود 1 $\frac{mg}{lit}$ است، این الکترودها به عنوان یک ابزار اندازه گیری مناسب نیستند و باید از پارامتر دیگری برای کنترل مقدار اکسیژن ورودی استفاده کرد. یک انتخاب مناسب، کنترل پتانسیل اکسایش – کاهش محصول (Redox) است. کاربرد موفقیت آمیز پتانسیل اکسایش – کاهش به عنوان پارامتر کنترل شونده در فرایندهای نیتریفیکاسیون / دیفترنیکاسیون در تصفیه پسابها وکاربرد آن در فرایندهای حذف بیولوژیکی فسفر، مشاهده شده است. Busiman و همکارانش موفق به جداسازی گونه هایی از باکتریهای اتوتروف

اکسیدکننده سولفید شده‌اندکه در محدوده pH ۹ تا ۱۱ فعالیت می‌کنند (LMD9563, LMD9655). در pH بالا مقدار محلول شستشوی مورد نیاز به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد[۱۵] بنابراین تجهیزات مورد نیاز کوچکتر و کم هزینه تر خواهند بود. اکسیداسیون بیولوژیکی هیدروژن سولفاید و کربونیل سولفاید با استفاده از این باکتری های اتوتروف قلیا دوست، منجر به تولید گوگرد عنصری و همچنین تیوسولفات به عنوان محصول جانبی می‌شود.

حضور یونهای پلی تیونات $(S_nO_6^{-2} 3 \le n)$، باعث بهبود فرایند جذب H_2S و COS و سایر ترکیبات گوگرددار، توسط محلول می‌شود و آلاینده ها باراندمان بالاتر و با صرف محلول کمتری جذب می‌شوند. به همین دلیل تیوسولفات تولید شده در فرایند، توسط باکتری‌های اکسیدکننده تیوسولفات، در یک مرحله جداگانه یا به طور هم زمان با اکسیداسیون هیدروژن سولفاید، به پلی تیونات تبدیل می‌گردد. باکتریهای اکسیدکننده تیوسولفات از گونه‌های تیوباسیلوس و تیومیکروسپیرا یا باکتریهای هتروتروف هستند. در مرحله بازیابی محلول شتشوی حاوی سولفید مقدار اکسیژن در محدوده ۰،۵-۰،۸ mol به ازای هر مول H_2S و COS یا HS^- است.برخی واکنش های موثر در حذف H_2S و COS عبارتند از:

$$H_2S + OH^- \rightarrow HS^- + H_2O \quad (۱۵)$$

$$S_4O_6^{-2} + HS^- + OH^- \rightarrow S^0 + 2S_2O_3^{-2} + H_2O \quad (۱۶)$$

$$S_4O_6^{-2} + COS + 2OH^- \rightarrow S^0 + 2S_2O_3^{-2} + H_2O + CO_2 \quad (۱۷)$$

$$2HS^- + 2O_2 \rightarrow H_2O + S_2O_3^{-2} \quad (۱۸)$$

$$2S_2O_3^{-2} + O_2 + 2H_2O \rightarrow S_nO_6^{-2} + 4OH^- + S_{4-n} \quad (۱۹)$$

$$2S_2O_3^{-2} + O_2 + 2H_2O \rightarrow S_nO_6^{-2} + 4OH^- + S_{4-n} \quad (۲۰)$$

در صورتی که غلظت ترکیبات گوگردی در گاز ورودی کم باشد یا مقدار تیوسولفات تولید شده در بیوراکتور کم باشد، می‌توان بیوراکتور تبدیل سولفید را با بیوراکتور تبدیل سولفات یکی کرد.

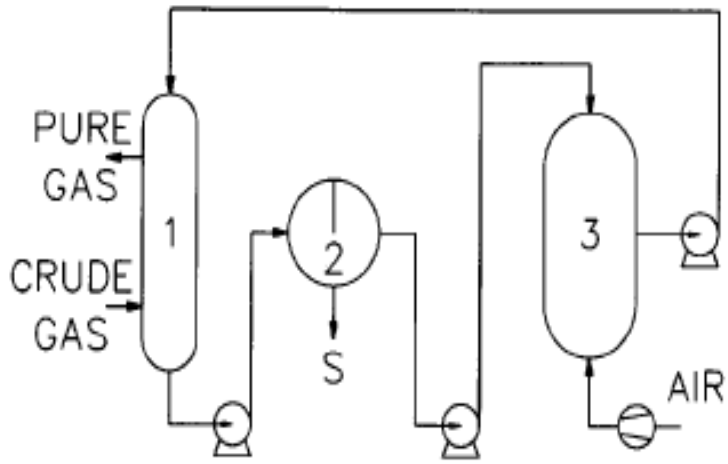
فرایندهای بیولوژیکی غیرمستقیم ؛ بازیابی کاتالیست بر پایه آهن

فرایند Bio- SR

طرحی از فرایند در شکل(۲) نشان داده شده است. فرایند اساسا وابسته به واکنش گاز H_2S تزریق شده در محلول فریک سولفات، در یک برج جذب است که منجر به تشکیل گوگرد عنصری می‌شود[۱۶و۱۷].

$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow S\downarrow + 2Fe_3SO_4 + H_2SO_4 \quad (۲۰)$$

بسته به دبی گاز و راندمان مورد نیاز، انواع مختلفی از برج های جذب مثل برجهای پر شده، Jet Scrubber و برج های bubble Cap وجود دارند. گوگرد عنصری از محلول کاهش یافته سولفات آهن (II)، در یک جداکننده،جدا می‌شود. جداکننده‌های گوگرد می‌تواند شامل ته نشین کننده‌ها، فیلترهای پرس و ذوب کننده‌های گوگرد بر حسب کیفیت گوگرد مورد نظر باشد.



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

شکل(۲) – نمای کلی فرایندBio- SR [۱۶].

واکنش دهنده، سولفات آهن (III) توسط اکسیداسیون بیولوژیکی محلول سولفات آهن (II) در یک بیوراکتور هوادهی شده، با استفاده از باکتریهای تیوباسیلوس فروکسیدان بازیافت می‌شود:

$$2Fe(SO_4) + H_2SO_4 + 1/2O_2 \xrightarrow{TF} Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \qquad (۲۱)$$

محلول اکسید شده سپس به برج جذب، برای تکرار چرخه، بازگشت داده می‌شود. حسن عمده این فرایند در این است که واکنش H_2S با سولفات آهن بسیار سریع است و هیچ خطری برای تولید گازهای سمی وجود ندارد. راندمان حذف بیشتر از ۹۹۰۹۹٪ در طرح صنعتی موجود به دست آمده است. واکنش کلی این فرایند،واکنش (۲۲) است.

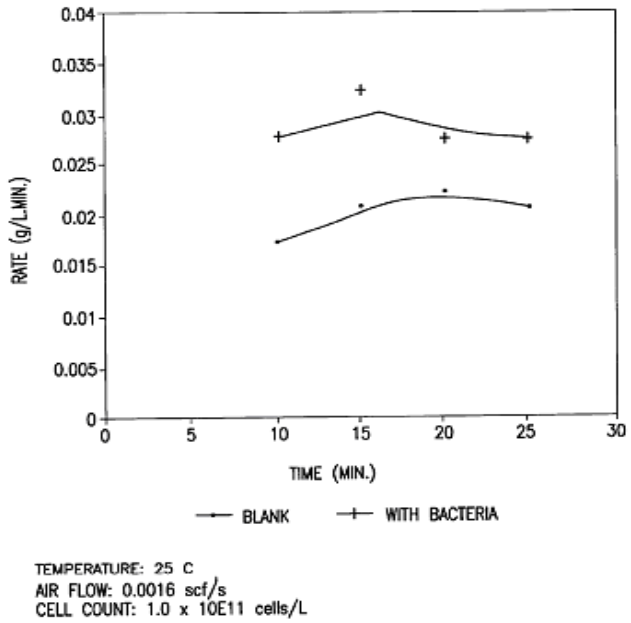
$$H_2S + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + S \qquad (۲۲)$$

گوگرد عنصری تشکیل شده می‌تواند بسیار آسان جدا شود چون گوگرد به راحتی آب خودرا از دست می‌دهد. گوگرد با خلوص بالا (بالاتر از ۹۹۰۹۸٪) می‌تواند از طریق ذوب کردن گوگرد (Sulfur melter) به دست بیاید. گوگرد عنصری می‌تواند به عنوان ماده اولیه برای تولید اسید سولفوریک به کار رود به غیر از گوگرد، در این فرایند تنها آب تولید می‌شود. از آن جایی که هیچ محلولی از بین نمی‌رود، نیازی به فرایندهای تصفیه فاضلاب وجود ندارد و سرمایه گذاری اولیه و هزینه های عملیاتی کاهش می‌یابد. به طور کلی هزینه عملیاتی فرایند BioSR، ۱/۳هزینه فرایندهای متداول نظیر فرایندهای اکسیداسیون مرطوب و شستشو با سود سوزآور است. هزینه های اولیه فقط اندکی کمتر است و هزینه کلی این فرایند ۵۰٪ هزینه فرایندهای اکسیداسیون مرطوب (wet oxidation) است. بیوراکتور به صورت بستر ثابت یا بستر شناور عمل می‌کند. Sonta و همکارانش به منظور کاهش حجم راکتور، از راکتور بستر ثابت با محفظه کم حجم استفاده کرده‌اند[۱۸].

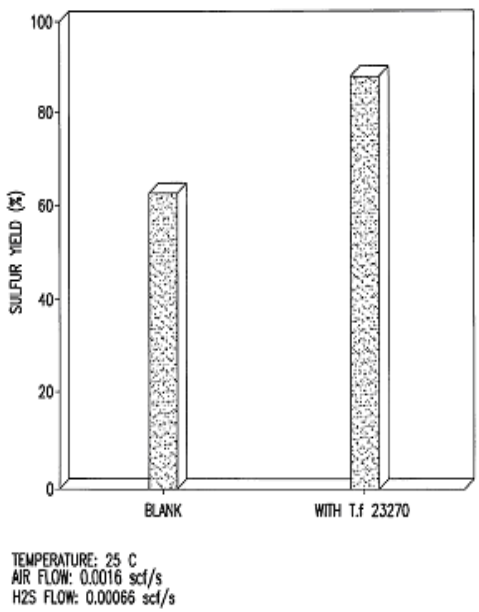
بهبود فرایند LOCAT با استفاده از فرایندهای میکربی

Raiوهمکارانش فرایندی بیولوژیکی به منظور بهبود بخشیدن به فرایندLOCAT ارائه کـرده‌انـد[۱۹و۲۰]. در فرایند LOCAT از کاتالیست حاوی یونهای آهن(III) برای اکسید کردن سولفید به گوگرد عنـصری اسـتفاده می‌شود. در این طرح با استفاده از باکتری تیوباسیلوس فروکـسیدان، بازیـابی یونهـای آهـن (III) بـا سـرعت بیشتری اتفاق می‌افتد. pHکاتالیست مایع در محدوده ۶-۱۰ و دما در محدوده ۲۰˚c-۴۵˚c است تـا فعالیـت باکتری را تضمین نماید. غلظت سلول، غلظت آهن، نسبت گاز به محلـول، میـزان اخـتلاط و سـایر پارامترهـا می‌بایست بهینه شوند. بازیابی یونهای آهن (III) در حضور باکتری تیوباسیلوس فروکسیدان در شرایط معتدل ۲۰˚c-۴۵˚c و فشار اتمسفریک، از بین رفتن لیگاندها را حداقل می‌کند و اقتصاد طرح را بهبود می‌بخشد. این فرایند علاوه بر حذف هیدروژن سولفاید از گاز طبیعی قادر به حذف دیگـر ترکیبـات گـوگرد ماننـد کربونیـل سولفاید، متیل مرکاپتان، اتیل مرکاپتان و دیگر آلکیل مرکاپتانها و آلکیل دی سولفیدها نیز هست.

گاز ترش با ترکیب H_2S: 71% ، N_2: 92%, CO_2: 5% مورد آزمایش قـرار گرفتـه اسـت. بازیافـت گـوگرد و سرعت بازیابی کاتالیست صنعتی ARI340 در شرایط بدون حضور و بـا حـضور بـاکتری در شـکل‌هـای(۳و۴) مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که سرعت بازیابی کاتالیست ۸۰٪ تا ۲۰۰٪ افزایش مـی‌یابـد و میـزان گوگرد بازیافت شده، ۸۵٪ تا ۹۹٪ مقدار تئوری، در مقایسه با ۴۰٪ تا ۵۵٪ بدون حضور باکتری است.



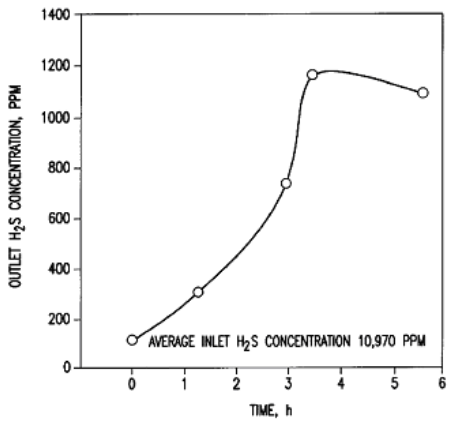
شکل(۳) - سرعت بازیابی کاتالیست صنعتی[ARI340[19



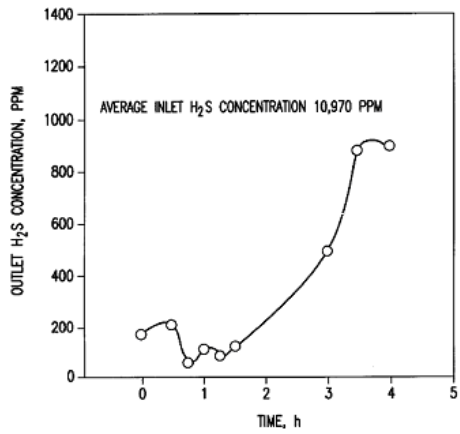
شکل (۴) - میزان بازیافت گوگرد [19]]

Srivastava و همکارانش طرحی را برای بازیابی بیولوژیکی کاتالیـست، بـا اسـتفاده از بـاکتری سـولفولوبوس اسیدکالواریوس، در شرایط بـی‌هـوازی و دمـای بـالا پیـشنهاد کـرده‌انـد[۲۱].سیـستم‌هـایی کـه از بـاکتری تیوباسیلوس فروکسیدان برای بازیافت حلال استفاده می‌کنند، هـوازی هـستند و معـایبی کـه سیـستم‌هـای هوادهی شده برای بازیابی کاتالیست دارند را دربر دارند. در فرایندهای هوازی بـرج جـذب از راکتـور بازیافـت

حلال جداست. بنابراین نیاز به سرمایه‌گذاری برای راکتور وجود دارد. علاوه بر این به دلیل ریسک انفجار در حین هوادهی، هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری اولیه برای کاهش ریسک افزایش می‌یابد. در طرح ارائه شده بازیابی حلال و حذف سولفید می‌توانند در یک راکتور انجام شوند که باعث کاهش قابل توجه هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری می‌شود.همچنین بازیابی کاتالیست در دماهای بالا از آن جا که گاز طبیعی در دماهای بالا وارد راکتور می‌شود و حذف سولفید در دمای بالا اتفاق می‌افتد، جذاب است. در طرح‌هایی که از فرایند LOCAT استفاده می‌کنند، حذف گوگرد در دماهای بالای ۸۰°c انجام می‌شود و در این محدودهٔ دمایی، امکان استفاده از تیوباسیلوس فروکسیدان برای بازیابی کاتالیست وجود ندارد. میکربهای مناسب برای این طرح، میکربهای بسیار گرمادوست (دمای رشد بهینه حداقل ۴۰°c) هستند که قادر به اکسید کردن کاتالیست‌های حاوی آهن (II) باشند. گونه باکتری مناسب شامل باکتریهای اسیدیانوس و سولفولوبوس می‌گردد. سولفولوبوس اسید کالواریوس (DESA 1) قادر به رشد در غیاب هوا و از طریق اکسید کردن گوگرد است. دمای بهینه رشد باکتری در حدود ۷۰°c-۷۵°c است. در مقایسه با فرایند LOCAT، فرایند شامل تانک تلقیح برای وارد کردن میکرب‌ها و مواد معدنی به راکتور است. در فرایند بی‌هوازی غلظت اکسیژن محلول در حدود 0.2ppm یا کمتر است. بازیابی کاتالیست در نتیجه فعالیت میکربی صورت می‌گیرد.راکتورهای پرشده از آکنه یا حامل بی اثر برای تثبیت میکروارگانیسم بر روی آنها یا تشکیل بیوفیلم، برای این طرح مناسبند. آکنه‌های مناسب و حامل‌ها شامل گلوله‌های شیشه‌ای، آلژنیات، کاریژنان و ماسه بسیار خالص است. مناسبترین حامل برای سولفولوبوس اسید کالداریوس، نایلون است. فشار جریان گاز ترش در محدوده فشار پایین‌تر از اتمسفر تا فشارهای بالا (1000psi) قرار می‌گیرد. غلظت توده سلولی ۵۰ تا ۱۰۰ گرم باکتری (وزن مرطوب) به ازای هر لیتر کاتالیست، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در شکل‌های (۵)و (۶) توانایی حذف سولفید برای کاتالیست LOCAT ARI که با استفاده از میکربهای تیوباسیلوس فروکسیدان و سولفولوبوس اسید کالداریوس بازیابی شده است، نشان داده شده است.



شکل(۵) - بازیابی با تیوباسیلوس فروکسیدان[۲۱]

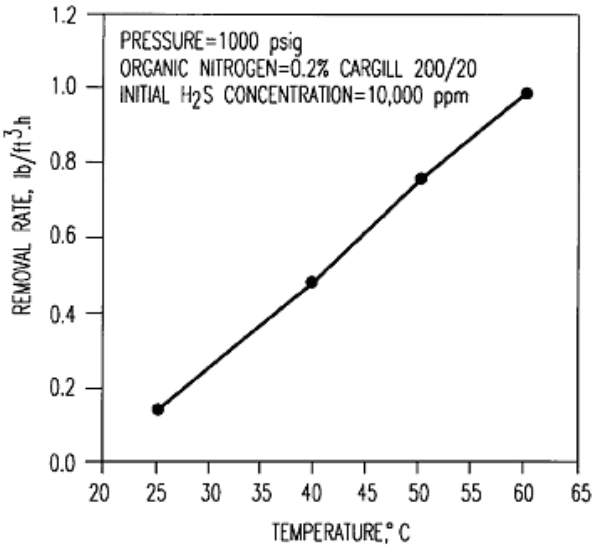


شکل(۶) -بازیابی با سولفولوبوس اسید کالداریوس[۲۱]

همان طور که مشاهده می‌شود کاتالیست بازیابی شده به وسیله هر یک از محیط‌های کشت می‌تواند برای شیرین‌سازی گاز ترش مورد استفاده قرار گیرد. ولی در دماهای بالا و محدوده pH، ۷ تا ۸ بازیابی توسط اسید کالداریوس DESA1 نسبت به تیوباسیلوس فروکسیدان برای فرایند LOCAT مناسب‌تر است.

فرایندهای بیولوژیکی مستقیم حذف سولفید

Kailash و همکارانش فرایندی را توسعه داده‌اند که با استفاده از کنسرسیوم میکربی SSII (ATCC 202177، H_2S و دیگر ترکیبات گوگرددار نظیر COS و مرکاپتانها را از گاز ترش حذف می‌نماید[۲۲و۲۳] . در این فرایند باکتریهایی از نژاد تیوباسیلوس، گونه‌های سولفید را به عنوان منبع انرژی مصرف می‌کنند.این فرایند تحت شرایط بی‌هوازی است و CO_2 موجود در گاز طبیعی و HCO_3^- موجود در محلول مغذی به عنوان منبع کربن عمل می‌کنند. NO_3^- همچنین در غیاب اکسیژن مولکولی به عنوان الکترون دهنده عمل می‌کند. جریانهای گاز ترش با فشار پایین‌تر از اتمسفر تا فشارهای بالا (1000psi) و محدوده دمایی 10˚c تا 60˚c و غلظت H_2S تا 10000ppm با استفاده از این فرایند می‌تواند تصفیه شود و به غلظت استاندارد خطوط لوله (کمتر از 4ppm) برسد و غلظت CO_2 تا ۱۰٪ نیز به ۲٪ کاهش می‌یابد[۲۴].جریان گاز ترش با دبی 8.64lit/hr در یک بیوراکتور به حجم 14lit، حاوی 12lit محیط کشت کنسرسیوم میکربی SSII تصفیه شده است. ترکیب گاز CO_2: 5%، N_2: 5% و متان و H_2S است. در فشارهای بالاتر از 500psi سرعت حذف H_2S بیشتر است و رابطه مستقیم بین فشار و سرعت حذف وجود دارد. تاثیر دما بر سرعت حذف H_2S در فشار 1000psi در شکل(۷) مشاهده می‌شود. غلظت اولیه H_2S در گاز ورودی 10000ppm است. در دماهای بالاتر حذف H_2S سریعتر است.



شکل(۷) – تاثیر دما بر سرعت حذف H_2S [25]

حذف مستقیم سولفید و بازیابی محلول شستشو در شرایط بی‌هوازی.

Janssen و همکارانش فرایندی برای حذف سولفید از جریان گازی ارائه کرده‌اند که شستشوی گاز و بازیابی محلول شستشو در یک راکتور/ برج شستشو اتفاق می‌افتد و نیترات به عنوان پذیرنده الکترون مصرف

می‌شود[۲۵]. این فرایند بخصوص برای گوگردزدایی از گاز در فشارهای بالا مناسب است. هیدروژن سولفاید گازی شکل، طی واکنش‌های (۲۳و۲۴) در محلول شستشو حل می‌شود:

$$H_2S + OH^- \rightarrow HS^- + H_2O \quad (۲۳)$$

$$H_2S + HCO_3^- \rightarrow HS^- + H_2O + CO_2 \quad (۲۴)$$

و اکسیداسیون بیولوژیکی سولفید به گوگرد عنصری توسط باکتریهایی از نژاد تیوباسیلوس و به ویژه گونه تیوباسیلوس دنیتریفیکان به شکل زیر است:

$$5HS^- + 2NO_3^- + H_2O \rightarrow 5S^0 + N_2 + 7OH^- \quad (۲۵)$$

$$5HS^- + 8NO_3^- + H_2O \rightarrow 5SO_4^{-2} + 4N_2 + 3OH^- + H_2O \quad (۲۶)$$

واکنش کلی، تبدیل هیدروژن سولفاید به گوگرد عنصری است:

$$5H_2S + 2NO_3^- \rightarrow 5S^0 + N_2 + 2OH^- + 4H_2O \quad (۲۷)$$

$$5H_2S + 8NO_3^- + 2OH^- \rightarrow 5SO_4^{-2} + 4N_2 + 6H_2O \quad (۲۸)$$

برای اکسیداسیون سولفید به گوگرد حدود ۰/۴ مول نیترات به ازای هر مول H_2S یا COS و به طور اختیاری برای اکسیداسیون مختصر به سولفات، ۰/۴ تا ۰/۹ مول وارد سیستم می‌شود. غلظت نیترات از طریق کنترل پتانسیل اکسایش – کاهش محلول در دمای ۳۰°c پائین‌تر از ۰۵ mM نگه داشته می‌شود.

از آن جا که شستشوی گاز و بازیابی محلول در یک راکتور اتفاق می‌افتد، گردش محلول بین دو فشار مختلف لازم نیست.

از آن جا که وجود ۰،۳-۳ %wt گوگرد برای بهبود جذب سولفید توسط محلول شستشو و بهبود خاصیت بافری محلول موثر است، ترجیحا گوگرد عنصری به طور کامل از محلول جدا نمی‌شود. راندمان حذف 95% در این سیستم بدست آمده است.

نتیجه گیری

H_2S یک ترکیب آلاینده در اغلب جریانهای گازی است.با توجه به ماهیت متنوع گازهای ترش، روش های مختلفی برای تصفیه گازها وجود دارد. گونه های متعدد باکتری وجود دارند که قادر به اکسید کردن H_2S هستند و می توانند در فرایندهای شیرین سازی گاز به کار گرفته شوند .به ویژه باکتریهایی از نژاد تیوباسیلوس، که تاکنون نتایج قابل توجهی با استفاده از این گونه به دست آمده است.فرایند های بیولوژیکی در صورت بهبود و توسعه می توانند در مواردی یک روش بهینه برای شیرین سازی گاز باشند.

تشکر و قدردانی

با تشکر از شرکت مهندسی راهگشایان فن آوری های نو.

منابع و مراجع

1. Anders B. Jensen, Colin Webb, Treatment of H_2S containing gases: A review of microbiological alternatives, Enzyme and Microbial Technology, 1995, vol.17, January.
2. SRI report, biological sulphure recovery, gas treatment system, technical report number 216, 1997.
3. West, J.R.Sulfur recovery. In: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology.Vol.22.John Wiley &Sons, New York, 1983,pp267-297
4. Ball, T.and Veldman, R.improve gas treating.Chem.Eng.Prog.1991, 87, 67-72.
5. Srivastava, et al. microbial process and composition for the regeneration of catalysts, United States Patent (6051518), April 18, 2000.
6. Leppin, D.”Update on GRI sulfur Recovery Research”. Proceeding of the 1992 liquid redox sulfur recovery conference, Austin, TX, October 1992, GRI Report No.GRI-93/0129.
7. Rai, et al. “Regeneration of liquid redox systems using Thiobacillus ferrooxidans”, United States Patent (5508014), April 16, 1996.
8. Srivastava, et al.”Microbiological desulfurization of sulfur containing gases”, United States Patent (6287873), September 11, 2001.
9. Alie Hoksberg, "biological Process for H2S Removal from Gas Stream the Shell-Paques/THIOPAQTM Gas Desulfurisation Process", LRGCC 2002 Conference Proceeding, Laurance Reid Gas Conditioning Conference, February 2002, pp1-17.
10. Cameron C., Alie H., Ray A., "biological Process for H2S Removal from Gas Stream the Shell-Paques/THIOPAQTM Gas Desulfurisation Process", LRGCC, 23-26 february 2003,Norman (oklahoma), USA.
11. www.natcogroup.com.
12. Kiljastara W.S & van Grinsven P.F.A,”New commercial process for H2S Removal from high-pressure natural gas: The Shell-Thiopaq Gas Desulphurization Process”1999 Gas processing conference, April 26-28th 1999.
13. Buisman, et al (Paques Bio Systems B.V.),” Process for the treatment of gases”, United States Patent (5976868), November 2, 1999.
14. Janssen, et al (Paques Bio Systems B.V.), “Biological treatment of spent caustics”, United States Patent (6045695), April 4, 2000.

15. Buisman, et al. “Process for the purification of gases containing hydrogen sulphide”, United States Patent (6156205), December 5, 2000.

16. Satoh, H., Yoshizowa, J.and Kamentani, S, Bacteria help desulfurize gas, Hydrocarb.Procsess.Int.Ed.1988, 76,76D-76F.

17. Van Lookern-Campagne, et al, “Gas treatment process”, United States patent (4758417), July 19, 1988.

18. Sonta, et al. “Method of treating H2S containing gases”, United States Patent (4931262), June 5, 1990.

19. Srivastava, et al. “Microbial process and composition for the regeneration of catalysts”, United States Patent (6051518), April 18, 2000.

20. Kailash C. Srivastava, et al. "BIODESULF™, A Novel Biological Technology for the Removal of H S From Sour Natural Gas" 1992 GRI Liquid Redox and Sulfur Recovery Conference, Austin, Tx. pp 131-146.

21. Srivastava, et al. “Microbial process for the mitigation of sulfur compounds from natural gas”, United States Patent (5981266), November 9, 1999.

22. Srivastava, et al.”Microbiological desulfurization of sulfur containing gases”, United States Patent (6287873), September 11,2001.

23. Sjoerd W.S. Kijlstra, Albert Janseen, Blaise Arena, "Biological Process for H2S Removal from (High-Pressure) Gas: The Shell-Paques/THIOPAQ Gas Desulphurisation Process", LRGCC 2001 Conference Proceeding, Laurance Reid Gas Conditioning Conferace, February 2001, pp 169-182.

24. Janssen, et al. “Process for biological removal of sulphide”, United States Patent (6221652), April 24, 2001.

25. Todd Beasley, et al. "Managing Hydrogen Sulfide the Natural Way", New Paradigm Gas Processing Ltd. Technical report, April 4, 2003.