

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛ شبکه های توجه گرافی (Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین مقاله نویسی IEEE و ISI ویژه فنی و مهندسی

## گوگردزادایی زیستی خاک های آلوده به ترکیبات نفتی

نعیما پرتانیان<sup>1</sup>، معصومه بحرینی<sup>2</sup>، بهار شهنواز<sup>3</sup>، علی مخدومی کاخکی<sup>4</sup>

<sup>1</sup> دانشجوی ارشد، گروه زیست شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>2,3,4</sup> استادیار گروه زیست شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

[Naeema.prtn87@gmail.com](mailto:Naeema.prtn87@gmail.com)  
[Mbahreini@ferdowsi.um.ac.ir](mailto:Mbahreini@ferdowsi.um.ac.ir)  
[shahnavaz@um.ac.ir](mailto:shahnavaz@um.ac.ir)  
[A.makhdomi@ferdowsium.ac.ir](mailto:A.makhdomi@ferdowsium.ac.ir)

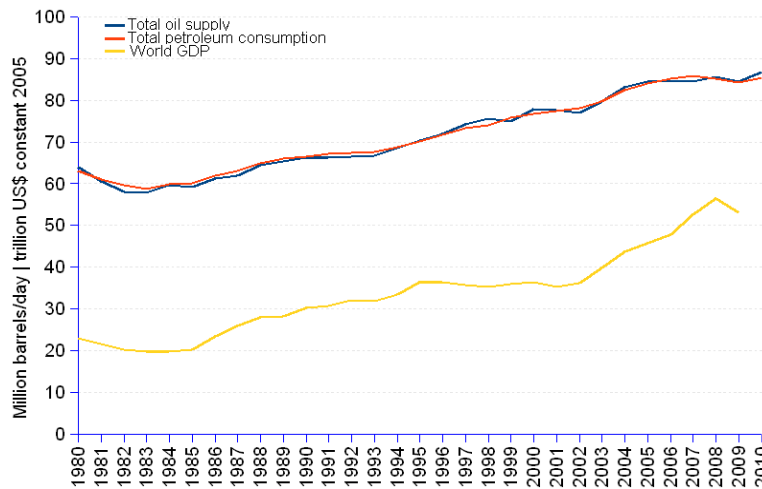
### چکیده

احتراق سوخت های حاوی گوگرد منجر به تشکیل الاینده های هوا نظیر CO<sub>2</sub> و ایجاد بارانهای اسیدی، تخریب زمینهای کشاورزی و آسیب زدن به نمای ساختمانها می شود. از آنجا که روشهای موجود کنونی (نظیر سولفورزدایی با هیدروژن (دارای معایبی است چندین سال است که استفاده از روش های زیستی جهت رسیدن به این هدف مطرح و مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفته است. یکی از مزیت های گوگردزادایی زیستی جداسازی گوگرد از ترکیبات سولفوردار مانند بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن می باشد. بدین ترتیب که اتمهای گوگرد را تحت شرایط کم فشار و کم دما و به طور اختصاصی از هیدروکربن جدا میکند، بدون آنکه سایر ترکیبات را تغییر دهد. علاوه بر این دو مزیت، هزینه کم در فرآیند، تمایل به صنعتی کردن این روش گوگردزادایی را افزایش داده است. بهبود بازده گوگردزادایی زیستی به میزان افزایش جداسازی اختصاصی گوگرد ضمن حفظ زنجیره ها و حلقه های هیدروکربنی و همچنین به جدا کردن نژادهای جدید و یا اصلاح باکتریهای گوگردزاد در مقیاس بالا بستگی دارد. در این مقاله، روش گوگردزادایی زیستی و پیشرفت های ایجاد شده در این زمینه مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

**کلمات کلیدی:** سولفورزدایی زیستی، خاک الوده، ترکیبات نفتی

### مقدمه

امروزه بیوتکنولوژی به عنوان پروسه ای مفید برای بهبود فرایند های صنعتی و حل بسیاری از معضلات زیست محیطی پذیرفته شده است. یکی از شگفت آورترین دلایل آن قابلیت متابولیکی موجود در دنیای باکتری ها می باشد. آنزیم های باکتریایی قادر به تغییر بسیاری از ترکیبات حتی ترکیبات غیر طبیعی می باشند. بیوتکنولوژی نفت بر پایه فرایندهای بیوترانسفورماسیون است و تصفیه زیستبراه حلی ممکن برای بسیاری از پروسه های پالایش نفت می باشد. آمارها نشان میدهد که 85% انرژی مورد نیاز بشر از طریق سوخت فسیلی تامین می شود و در دهه های اخیر مضرات ناشی از اشتعال سوخت ها مورد توجه قرار گرفته است (شکل 1). وجود ناخالصی هایی نظیر گوگرد، نیتروژن و فلزات سنگین در دیزل از عمده ترین دلایلاکلاپندهبودن اینترکیبات به شمار می رود. عنصر گوگرد بعد از کربن و هیدروژن سومین عنصر از نظر مقدار در سوخت های فسیلی می باشد و درصد وزنی آن در نفت خام بین 0.003% تا 7.89% متغیر است. هر چه جرم مولکولی نفت بالاتر باشد ترکیبات گوگردی آن نیز افزایش میابد و به همین دلیل مقدار ترکیبات گوگردی فرآورده های سنگین از سبک بیشتر است.

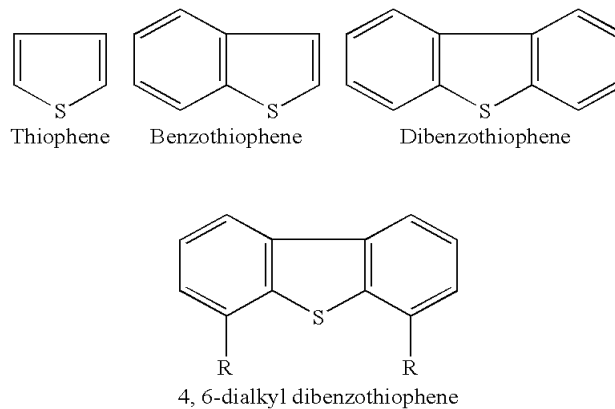


شکل 1: مصرف سوخت های فسیلی در سال های مختلف

### اهمیت و ضرورت گوگردزایی از فرایندهای نفتی

گوگرد در نفت خام به اشکال مختلفی وجود دارد (1): سولفید هیدروژن، (2) عنصر گوگرد، که به صورت محلول در دمای پایین حدود (100°C) با هیدروکربن ها ترکیب و سولفید هیدروژن تولید میشود (3). مرکاپتان ها (R-SH)، در فرآورده هایی با نقطه جوش کمتر از 200°C عامل خوردگی فلزات با بوی زننده مانند متیل مرکاپتان و تیول (4). ترکیبات گوگردی غیر اسیدی، غیرخورنده مانند تیوفن، تیوسیکلو هگزان و بنزوتیوفن، شکل 2.

[Chemical formula 1]



شکل ۲: فرمول شیمیایی تیوفن، بنزوتیوفن، دی بنزو تیوفن

یکی از آلودگیهای عمده ای که در اثر اشکال ترکیبات گوگردی موجود در سوخت های فسیلی تولید می شود، SO<sub>2</sub> است که از آلاینده های مهم محیط زیست است. انتشار اکسید های گوگرد در محیط زیست باعث بارش باران های اسیدی و تخریب در زمین های کشاورزی و آسیب به نمای ساختمان ها میشود. همچنین میزان بالای SO<sub>2</sub> باعث



تحریک های تنفسی و آغاز حملات اسم در افراد حساس میشود و قرار گرفتن به مدت طولانی در برابر این آلاینده به عنوان یکی از ریسک فاکتورها برای مرگ و میر ناشی از سرطانهای قلب و ریه شمرده میشود .

از دیگر معضلات وجود گوگرد در سوخت میتوان به کاهش ارزش صادراتی سوخت با افزایش گوگرد در نفت اشاره کرد. این ترکیبات در فرایند های پالایشی باعث کاهش بازده و تخریب کاتالیست ها شده و هزینه های زیادی به صنعت تحمیل می کند و میتواند منجر به خوردگی خطوط لوله انتقال شود. از سوی دیگر پژوهش ها نشان میدهد که با گذشت زمان نفت استخراج شده در جهان سنگین تر شده و در نتیجه درصد گوگرد آن افزایش مییابد، لذا دستیابی به روش های گوگرد زدایی با بازده بالاتر ضروری می باشد. کشورهای مختلف قوانین سخت و محدود کننده ای را تصویب کرده اند که صنایع تولید کننده یا آلایندهای گوگردی را موظف به کاهش میزان گوگرد در محصولات خود کمتر از حد مجاز می کند.

### روشهای گوگردزدایی

انتخاب روش جداسازی گوگرد به محل تشکیل نفت و همچنین برشی از نفت که قرار است مورد گوگردزدایی واقع شود، بستگی دارد. زیرا نوع و درصد ترکیبات گوگردی در محل ها و برش های گوناگون متفاوت است. نفت امریکای جنوبی، خاورمیانه و خاور نزدیک به طور متوسط گوگرد بیشتری دارند. جداسازی برخی از ترکیبات نظیر سولفید هیدروژن، مرکاپتان و گوگرد معدنی چندان مشکل نیست و به راحتی با طی نمودن عملیات پالایش جداسازی انجام می شود. اما ترکیبات آلی با نقطه جوش بالای 200°C به سختی جدا میشوند و برای جداسازی باید عملیات گوگرد زدایی را به فرایند پالایشی ضمیمه کنیم.

### گوگردزدایی به روش اکسیداسیون

در این روش ترکیبات آلی گوگرد دار طی واکنش اکسیداسیون به سولفون های معادل خود تبدیل شده و سولفون های حاصله با روش دیگری نظیر تقطیر، استخراج و ... از سوخت جدا می شوند. در این روش از اکسید کننده های گوناگونی نظیر آب اکسیژنه و ازن استفاده می شود. واکنش پذیر یا اکسیداسیون ترکیبات گوگردی بستگی به ساختار، ترکیب و موقعیت گوگرد آن دارد. فرایند های مختلفی مطابق با این روش به مرحله تجاری رسیده اند که این فرایندها دارای تفاوت هایی در فناوری انجام، روش جداسازی سولفون و عامل اکسندگی می باشد.

### گوگرد زدایی به روش جذب سطحی

این روش با سازو کارهای مختلفی انجام میشود که بر اساس آن به دو دسته فیزیکی و شیمیایی قابل دسته بندی است. در سازو کار جذب فیزیکی، اتم گوگرد روی سطح جاذب جامد جدا می شود. از جمله مهمترین جاذب ها می توان آلومینا و کربن فعال را نام برد. در سازو کار جذب شیمیایی اتم گوگرد ابتدا به فرم سولفید هیدروژن از مولکول گوگرد دار جدا شده و سپس گاز سولفید هیدروژن به وسیله جاذب جداسازی می شود. این فرایند در شرایط دمایی و فشار بالا (25 bar) و (400°C) و در حضور کاتالیز های روی و نیکل انجام می شود.

### گوگردزدایی به روش استخراج با مایعات یونی

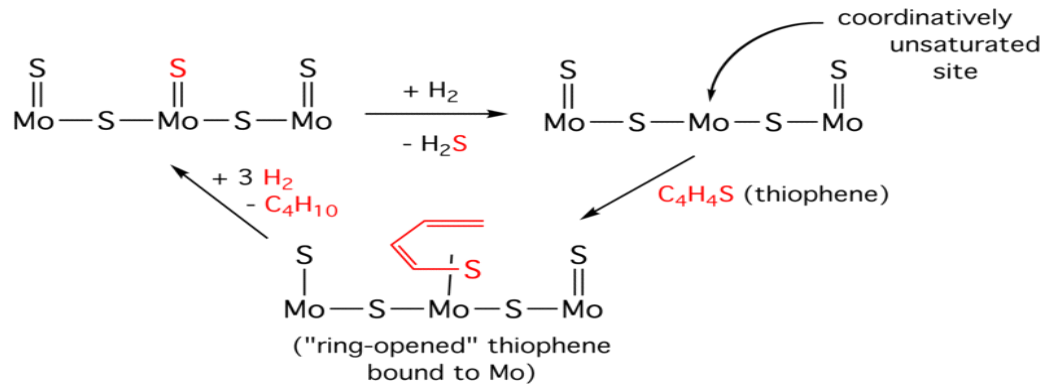
مایعات یونی گروهی از نمک های معدنی می باشند که در فشار محیط در دماهای کمتر از 100°C مایع می باشند. گوگرد زدایی با استفاده از این مایعات در دماها و فشار نزدیک به حالت استاندارد انجام می شود. برخی از این مایعات مانند برم تترا فلوروئید توانایی جداسازی دی بنزوتیوفن با انتخابگری بالا را دارا می باشد. مشکل عمده این فرایند بازیابی نامطلوب حلال های یونی است.

### گوگرد زدایی هیدروژنی

به طور کلی جداسازی گوگرد آلی از سوخت های فسیلی مشکل است که دلیل آن پراثری بودن پیوند هایی است که برای انجام گوگرد زدایی باید شکسته شوند. شکست این پیوند ها از طریق شیمیایی صرفا در فشارها و دماهای بالا صورت می گیرد. برای این کار در صنعت از یک فناوری فیزیکی شیمیایی نام گوگرد زدایی هیدروژنی استفاده می شود که معمولا از طریق جریان همسوی گازوئیل و گاز هیدروژن روی یک بستر چکه ای کاتالیست (Trickle-flow catalyst bed) انجام می شود. در حضور کاتالیست نیکل و مولیبدن گاز هیدروژن با ترکیبات گوگردی واکنش می دهد و تولید سولفید هیدروژن می کند و گوگرد این گاز در واحد امین جدا می شود. شرایط رایج این نوع، بسته به میزان گوگرد زدایی لازم معمولا دمای بین 200-350°C و فشار 50-100 bar است. هر چه میزان گوگرد کمتری را در محصول خروجی انتظار داشته باشیم، باید عملیات را در دما و فشار بالاتری انجام دهیم.

از آنجا که بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن ترکیب گوگردی عمده می باشد مورد بررسی قرار می گیرد. برای گوگردزدایی از بنزوتیوفن در واکنش هوازی مختلف با گاز هیدروژن کاتالیز می شود که با عناوین هیدروژناسیون (Hydrogenation) و هیدروژنولیز (Hydrogenolysis) شناخته می شوند. مسیر هیدروژناسیون حلقه ی تیوفن قبل از



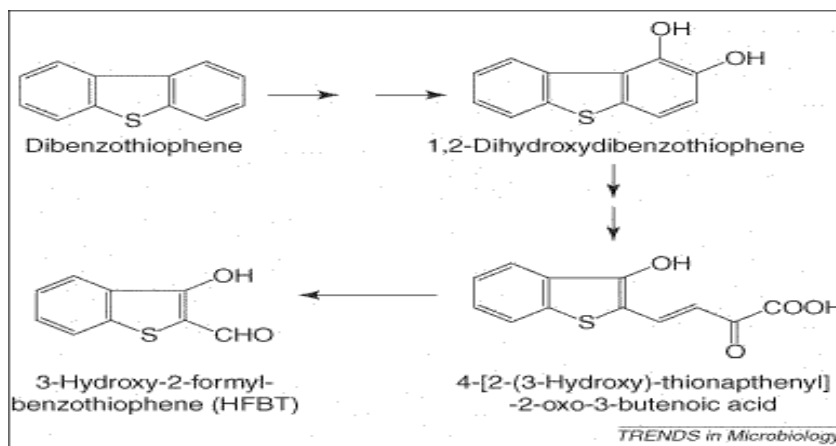


### گوگرد زدایی زیستی

به فرآیندی می‌گویند که طی آن گوگرد موجود در ترکیبات آلی گوگرد دار تحت عمل شکستن انتخابی پیوند C-S توسط یک کاتالیست زیستساز از ترکیب جدا می‌شوند. گوگرد زدایی می‌تواند به صورت یک فرآیند اکسایشی و یا کاهش‌ی باشد که در فرآیند اکسایشی به سولفات و در فرآیند کاهش‌ی به سولفید هیدروژن تبدیل می‌شود. گوگرد زدایی زیستی به دو صورت هوازی و بی‌هوازی انجام می‌شود که در منابع موجود از هر دو روش استفاده شده است. مسیرهای بی‌هوازی چندان معمول نیست. مسیر هوازی به دو دسته مسیر Sulfur-specific و مسیر Destructive طبقه‌بندی شد. تعداد قابل توجهی از ارگانیس‌م‌ها قابلیت گوگرد زدایی از مسیر ویژه گوگرد را دارا می‌باشند اختلافات بسیار کمی بین مسیرهای فردی آن‌ها شناسایی شده که در مراحل پایانی مسیر می‌باشند که منجر به تفاوت‌های جزئی در محصولات گوگرد زدایی می‌شوند. از دیدگاه معمول پالایش نفت، فرایندهای حذف‌کننده‌ی گوگردی که  $H_2S$  تولید می‌کنند، ارجحیت دارند. زیرا بیشترین ارزش حرارتی را در محصول گوگرد زدایی شده برجای می‌گذارند. با این وجود باکتری‌های بی‌هوازی به دلیل برخی محدودیت‌ها به ندرت در فرآیند پالایشی به کار می‌روند، زیرا هیدروژن مورد استفاده در فرآیند و نیز تجهیزات لازم برای تأمین حالت بی‌هوازی پرهزینه است. لذا از این باکتری‌ها فقط برای عملیات گوگرد زدایی از گاز خروجی آگروزها که حاوی گوگرد به شکل  $H_2S$  می‌باشد، با ترکیبی از فرآیند شیمیایی و زیستی استفاده می‌شوند.

### مسیر بیوسولفوریزاسیون

مسیر عمومی تخریب DBT با نام مسیر Kodama شناخته شده که آنالوگ تخریب نفتالین می‌باشد. در این مسیر واکنش داکسیژنه اولیه بروی حلقه اروماتیک جانبی صورت می‌گیرد که باعث تجمع 3-hydroxy-2-formyl benzothiophene به عنوان محصول آخر محلول در آب با کربن کمتر از DBT می‌گردد. در این مسیر گوگرد زدایی سوبسترای ارگانوسولفور انجام نمی‌گردد.



شکل 4: مسیر kodama

در این مسیر با باز کردن یکی از حلقه‌ها موجب جدایی گوگرد از ترکیب آلی شده و با این کار ارزش سوختی ترکیب نیز کاهش می‌یابد. برخی از میکروارگانیس‌م‌ها متعلق به دسته‌ی سودوموناس شامل *Bejerinckia*، استیتوباکتر، ارتروباکتر، بروی باکتریوم (*brevibacterium*) رایج‌ترین مسیر متابولیکی گوگرد زدایی مسیر کوداما می‌باشد



که به سودوموناس DDC279 تعلق دارد. این مسیر شامل هیدروکسیل شدن یکی از حلقه‌های اروماتیک DBT و تبدیل آن به 1 و 2-دی هیدروکسی DBT شده که منجر به شکست پیوند C-C می‌شود. این ترکیب در نهایت تبدیل به 3-هیدروکسی 2-فرمیل بنزوتیوفن می‌شود که این محصول گوگردار به سختی از فاز آبی جداسازی می‌شود. از آن جا که در این مسیر، گوگرد از ترکیب اروماتیک جدا نمی‌شود، بنابراین نمی‌تواند مناسب‌ترین روش برای کاربردهای گوگردزایی باشد. سایر گونه‌های Pseudomonas نیز بنزوتیوفن را طوری تجزیه می‌کنند که مخلوطی از ترکیبات اروماتیک تیول‌دار تشکیل می‌شود، بنابراین هیچ ارزش واقعی در کاربردهای صنعتی نخواهد داشت.

اگر چه محققین بسیاری حذف گوگرد را گزارش کرده‌اند اما همه‌ی آن‌ها محصولات فرایند را تعیین نکرده‌اند. آنها نه حذف گوگرد بلکه ناپدید شدن دی بنزوتیوفن را مشاهده کرده‌اند. گزارش‌های مرتبط با تبدیل و تجزیه DBT نشان می‌دهد که این مولکول می‌تواند به شکل‌های دیگری تغییر پیدا کند و اتم گوگرد را در ساختار خود حفظ کند. تجزیه‌ی ترکیبات آلی گوگردار به صورت بالقوه‌ای برای تولید کنندگان نهایی محصولات با گوگرد پایین امکان‌پذیر است. فقط کافیت چند ppm گوگرد حذف شود. یکی از مشکلات یکسان نبودن مسیر تجزیه‌ی ترکیبات گوگردار مختلف است. فینرتی و رایبسون در طول تجزیه‌ی DBT و مشماتش، توانایی میکروبی را برای حذف دیگر ترکیبات اروماتیک موجود در نفت بررسی و به این نتیجه رسیدند که مقدار قابل توجهی از هیدروکربن‌ها به فاز آبی منتقل می‌شوند که در حالت‌هایی که پیوند C-C شکسته شده و ترکیبات محلول در آب می‌توانند به روش استخراج از نفت خارج شوند، کاهش ارزش سوخت مشاهده می‌شود. در نتیجه این واکنش‌ها نه تنها به دلیل شکستن حلقه‌ی کربنی از لحاظ صنعتی غیر قابل قبولند بلکه DBT را به 3-هیدروکسی 2-فرمیل بنزوتیوفن تبدیل کرده که خود آلوده کننده فاز آبی است.

مسیر اختصاصی سولفور زدایی به نام مسیر 4S شناخته شده است) به دلیل چهار واسطه گوگرد دار (که در آن DBT دسولفور و تبدیل به 2-hydroxybiphenyl (HBP) می‌شود. در این مسیر اسکلت کربنی DBT دست نخورده باقی می‌ماند و ارزش سوخت از دست نمی‌رود. میکروارگانیزم‌های بسیاری با توانایی گوگردزایی غیرمخرب شناخته شدند که گوگرد بدون شکستن پیوندهای کربنی ترکیب و کاهش ارزش سوخت از ترکیب جدا می‌شود. در ترکیب حلقوی عمده مورد استفاده در این تحقیقات BT, DBT می‌باشد که DBT و مشتقاتش بخش عمده‌ای از گوگردزایی نفت خام را تشکیل می‌دهد و BT جزء اصلی گوگردی در برخی ترکیبات پالایش شده مثل بنزین است.

انجام پروسه BDS شامل چند مرحله می‌باشد :

- رشد گونه انتخابی در یک محیط مناسب برای بدست آوردن سلول‌ها با بالاترین فعالیت سولفور زدایی
  - استخراج این سلول‌های فعال و استفاده از آنها در حالت بیوکاتالیست (resting cells)
- ترکیب محیط کشت برای تولید غلظت بالای سلول‌های در حال استراحت بسیار مهم است که منجر به بیان بالای فعالیت سولفور زدایی می‌شود. در این مورد الودگی سولفات محیط کشت، مانع اصلی بیان است زیرا فنوتایپ Dsz توسط سولفات مهار می‌شود.
- از میکروارگانیزم‌های با توانایی حذف گوگرد از DBT می‌توان به *Hycobacterium*, *Paenibacillus*, *Nocardia*, *Gordona*, *Rhodococcus* و *Hyrobacterium* اشاره کرد.

## نتیجه گیری

مطالعات امروزه بیشتر حول بهبود فرایند‌ها و کاتالیست‌های HDS و همچنین گسترش تکنولوژی‌های متعدد برای بهبود کیفیت سوخت‌های فسیلی انجام می‌شود. در واقع BDS توسعه یافته به عنوان پروسه مکمل صنعت پالایش مورد توجه کارشناسان می‌باشد. بسیاری محققان نیز در تلاش هستند که از BDS و HDS به طور همزمان برای سوخت‌های با سولفور بالا استفاده کنند.



## مراجع

- L.Lakshmanraj , V. G., M.Chandiran (JAN 2012). "desulfurization of diesel by *Pseudomonas* species isolated from Indian refinery sites and optimization of process parameters by factorial design." HITEK JOURNALS: 21
- Ghasemali Mohebbali , A. S. Ball (2008). "Biocatalytic desulfurization (BDS) of petrodiesel fuels." 15.department of petroleum biotechnology,Iran
- Kalyani Rath , B. M., Suneetha Vuppa (2012). "Bio degrading ability of organo-sulphur compound of newly isolated microbe Bacillus sp. KS1 from the oil contaminated soil." Scholars Research Library: 7:465-471.
- Gajendra B.Singh , A. s., ashmita saigal , Sakshi Aggarwal, Shivani Bisht, Sanjay Gupta, Sudha srivastava (2011). "Biodegradation of carbazole and DBT by bacteria isolated from petroleum-contaminated sites." bioremediation journal.
- Liu Lin , L. H., Qian Jianhua , Xing Jinjuan (December 2010). "Progress in the Technology for Desulfurization of Crude Oil." 12: 6.
- M. Zarkesh , M. M., M. Akbarnejad , Gh. Mohebbali , B. Rasekh , A. Keytash (2005). "Immobilization of desulfurization bacteria on suitable base and optimization the conditions." 6:25-31
- I. V .Babich , J. A. M. (2002). "science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery." 25.
- S. Abbad-Andaloussi , M. W., F. Monot (2003). "Microbial desulfurization of diesel oils by selected bacterial strains." oil and gas science and technology 58.
- Ashutosh Bahuguna , M. K. L., Ashok Munjal , Ravindra N. Singh , Koushalya Dangwal (2011). "Desulfurization of DBT by a novel strain *Lysinibacillus sphaericus* DMT-7 isolated from diesel contaminated soil." ScienceDirect.
- سید ابولفضل حسینی ، س. یغمایی، س. م. م. بفرویی(1383)، "جداسازی یک میکروارگانیسم ترموفیل بومی و بررسی عملکرد آن جهت گوگردزدایی بیولوژیکی "نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی،دانشگاه علم و صنعت ایران، 3-5اذرماه
- لادن رشیدی، ق. محبعلی ، ج. ب. د. ب. راسخ، م. ط. ا. ک(1383)، "حذف بیوکاتالیتیک گوگرد از مشتقات الکیله دی بنزو تیوفن " نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، 3-5اذر ماه
- جمشید راهب، م. ا. کفایتی ، ح. ب(1391). ، "گوگردزدایی زیستی ترکیبات الی گوگرد دار سوخت های فسیلی "مجله زیست شناسی ایران



# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛ شبکه های توجه گرافی (Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین مقاله نویسی IEEE و ISI ویژه فنی و مهندسی