



روش‌های تصفیه و ارتقاء بیوگاز - قسمت اول

مهران صادقی

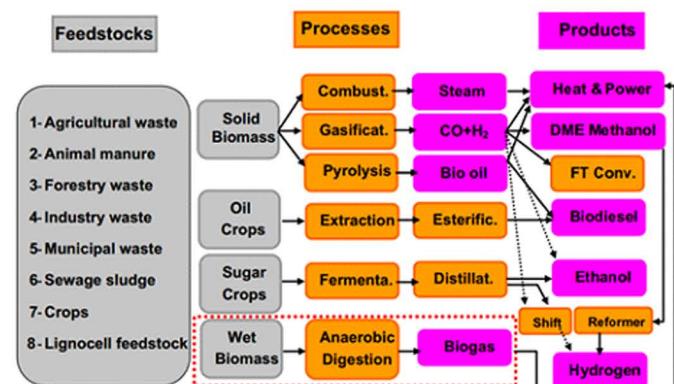
انرژی نیروی محرک توسعه اقتصادی و صنعتی شدن کشورها است. در حال حاضر سوخت‌های فسیلی عمده‌ترین منبع انرژی موجود در جهان هستند اما برخی معایب آن‌ها از جمله عدم تجدیدپذیری، قیمت بالا و انتشار آلاینده‌ها باعث شده تا سیاست‌گذاران به فکر ایجاد تغییراتی در حامل‌های انرژی بیفتند. یکی از جایگزین‌های مناسب منابع زیست‌توده (Biomass sources) و به‌طور خاص «بیوگاز» است. بیوگاز به عنوان یکی از منابع عمده انرژی می‌تواند مستقیماً برای گرمایش و تولید برق استفاده شود و همچنین گزینه مناسبی برای استفاده در موتورهای احتراق داخلی، میکرو توربین‌ها، پیلهای سوختی و دیگر تأسیسات تولید‌کننده انرژی است. هضم بی‌هوایی (Anaerobic Digestion-AD) ضایعات آلی می‌تواند به شکلی مؤثر منجر به تولید بیوگاز شود. با این‌که بیوگاز عمدتاً متشكل از متان و کربن‌دی‌اکسید است اما دارای برخی ترکیبات دیگر نیز می‌باشد که هر کدام برای مصرف‌کنندگان بیوگاز خطرات و مشکلاتی را به وجود می‌آورند. بر این اساس برای بالا بردن کیفیت بیوگاز تولیدی باید آن را تصفیه نمود و ارتقاء داد. روش‌های زیادی در این زمینه طی سالیان ارائه شده‌اند. در این پژوهش مروری بر فناوری تولید بیوگاز، تصفیه و ارتقاء بیوگاز ارائه می‌شود.



*بیوگاز هضم بی‌هوایی

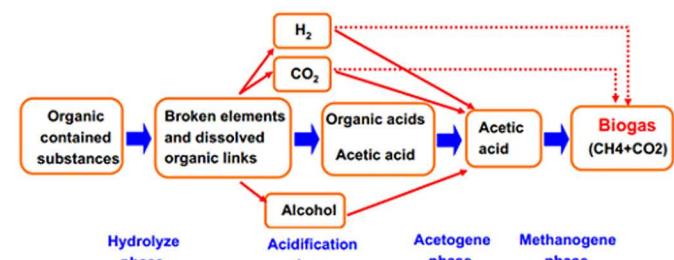
در تبدیل زیست‌توده به انرژی روش‌های مختلفی از جمله سوزاندن، گازیفیکاسیون، پیرولیز، تخمیر و هضم بی‌هوایی وجود دارد (شکل ۱). در این میان هضم بی‌هوایی روش غالب در تولید بیوگاز به صورت تجاری و کوچک‌مقیاس (روستایی) است.

هضم بی‌هوایی یک واکنش پیچیده بیوشیمیایی است که طی چند گام توسط مجموعه‌ای از میکرووارگانیسم‌ها که برای زندگی نیازی به اکسیژن ندارند انجام می‌شود. بر این اساس آن‌ها در یک محیط بی‌هوایی مواد آلی پیچیده (کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و لیپیدها) را شکسته و به مولکول‌هایی با جرم مولکولی کمتر و محلول در آب (قند، آمینواسیدها و چربی‌ها) تبدیل می‌کنند. متان و کربن‌دی‌اکسید محصولات نهایی عمدۀ این فرآیند هستند که به آن‌ها بیوگاز گفته می‌شود.



شکل ۱: راه‌های تبدیل زیست‌توده به انرژی

کل فرآیند تبدیل مواد آلی پیچیده به بیوگاز را می‌توان به چهار مرحله تقسیم کرد که به ترتیب عبارت‌اند از هیدرولیز، اسیدیزایی، استات‌زایی و متان‌زایی. قابل ذکر است که در هضم بی‌هوایی این چهار مرحله همزمان رخ می‌دهد.



شکل ۲: مراحل هضم بی‌هوایی مواد آلی

اگر دقیق‌تر به تولید بیوگاز توجه کنیم، متوجه می‌شویم که می‌توان زنجیره فرآیند هضم بی‌هوایی را به سه بخش اساسی دسته‌بندی کرد (شکل ۳): زنجیره تأمین خوراک (ورودی)، زنجیره تبدیل (فرآیند و فناوری‌های هضم بی‌هوایی) و زنجیره محصول (خروجی).

شکل ۳: زنجیره فرآیند هضم بی‌هوایی

*منابع تولید بیوگاز

ضایعات لیگنوسلولزی (Lignocellulosic Waste) ضایعات لیگنوسلولزی شامل بقایای محصولات کشاورزی و جنگلداری است. این مواد نمی‌توانند به خاطر وجود ترکیباتی از جمله لیگنین، سلولز و همی سلولز مستقیماً تبدیل به بیوگاز شوند زیرا زیست‌تخریب‌پذیری و هضم ضعیفی دارند. لذا باید از پیش‌تیمارهای آنژیمی برای آن‌ها استفاده شود. از طرفی به دلیل بالا بودن نسبت C/N در مواد لیگنوسلولزی و کم بودن متان تولیدی باید آن‌ها را در هضم همزمان با سایر خوراک‌ها استفاده کرد.

ضایعات جامد شهری (Municipal Solid Waste-MSW) رشد اقتصادی و گسترش سریع شهرها و همچنین تغییر نوع زندگی و مصرف‌گرایی منجر به تولید حجم عظیمی از ضایعات جامد شهری شده است. دفع زباله‌های شهری امروزه خود یک مشکل زیست‌محیطی است. امروزه تولید انرژی از ضایعات جامد شهری در (Waste-to-Energy Plants) نیروگاه‌های زباله‌به‌انرژی انجام می‌گیرد. این کار را یا در هاضم‌ها و یا از طریق استحصال گاز لتدیل‌ها انجام می‌دهند. مزیت این‌گونه هضم حجم کم و نیاز آبی پایین آن است.

ضایعات مواد غذایی (Food Waste-FW) ضایعات مواد غذایی عمدها در هتل‌ها، رستوران‌ها، خانه‌های مسکونی، غذاخوری‌ها (کانتین) و شرکت‌ها تولید می‌شود. با رشد جمعیت و اقتصاد این بخش نیز رشد کرده و بخشی از ضایعات جامد شهری را تشکیل می‌دهد. از آنجایی که رطوبت این‌گونه از زباله‌ها بالاست می‌توان آن‌ها را به صورت مستقیم هضم کرد.

کودهای دامی (Livestock Manure)

امروزه در اکثر کشورها دامداری‌های فراوانی وجود دارند و میزان زیادی کود دامی تولید می‌کنند. معمولاً هضم تکی کودهای دامی بازده پایینی دارد و از طرفی به دلیل بالا بودن برخی ترکیبات از جمله آمونیاک در آن‌ها توصیه می‌شود که در هضم همزمان با سایر خوراک‌ها قرار گیرند.

لجن فعال (فاضلاب‌ها (Activated Waste Sludge-AWS) علاوه بر ضایعات آلی که در بالا به آن‌ها اشاره شد، لجن فعال نیز منبعی دیگر برای تولید بیوگاز است. پروتئین و سلولز دو ترکیب مهم تشکیل‌دهنده لجن هستند که می‌توانند تبدیل به بیوگاز شوند.

*تصفیه (Biogas cleaning) و ارتقاء بیوگاز (Upgrading)

بر اساس جدول ۲ ترکیبات نامطلوبی در بیوگاز وجود دارد که باعث ایجاد مشکلات فراوانی برای مصرف کنندگان بیوگاز می‌گردد. لذا حذف این ترکیبات امری ضروری است. حذف هرگونه ناخالصی و ترکیبات سمی را تصفیه بیوگاز و تنظیم مقدار CO_2 به منظور افزایش ارزش حرارتی را ارتقاء بیوگاز می‌نامند. بیومتان محصول نهایی این دو فرآیند است که شامل متان (۹۹-۹۵٪) و گاز دی اکسید کربن پک تا پنج درصد به همراه مقادیر بسیار ناچیز H_2S است.

یک پارامتر مهم در بررسی سوخت‌ها ارزش حرارتی است. به طور کلی ارزش حرارتی بیوگاز $5/21 \text{ MJ/m}^3$ می‌باشد، در حالی که این مقدار برای گاز طبیعی $8/35 \text{ MJ/m}^3$ بوده و این اختلاف به خاطر اجزاء غیرقابل احتراق بیوگاز (CO_2) است. به دلیل حجم بزرگ CO_2 یک افت شدید در ارزش حرارتی بیوگاز و همچنین افزایش هزینه فشرده‌سازی و حمل و نقل به وجود می‌آید.

یک شاخص مهم در مقایسه سوخت‌های گازی شاخص واب است. این شاخص به صورت نسبت ارزش حرارتی سوخت به مجدور چگالی ویژه آن تعریف می‌شود.

$$I_W = V_C / \sqrt{G_S}$$

یکای این شاخص MJ/Nm^3 است که N در اینجا نشان‌دهنده شرایط استاندارد دما و فشار می‌باشد.

جدول ۱: ترکیبات بیوگاز، بیوگاز ارتقاء یافته و گاز طبیعی (متان)

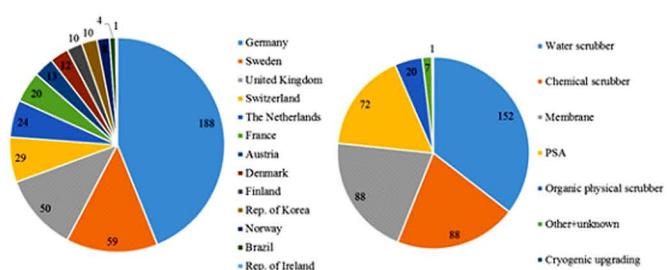
جزء	بیوگاز	بیوگاز ارتقاء یافته	گاز طبیعی	متان (%) حجمی
دیگر هیدروکربن‌ها (%) حجمی)	۵۰-۷۰	۸۰-۹۰	۸۹	۹/۴
هیدروژن (%) حجمی)	۳۰-۵۰	۱۰-۱۵	۰-۶۷	۰/۲۸
کربن دی اکسید (%) حجمی)	۰-۱	۰-۱	۰-۱	۰-۰/۵
نیتروژن (%) حجمی)	۰-۰/۵	۰-۰/۵	۰-۰/۵	۰-۰/۹
اکسیژن (%) حجمی)	۰-۴۰۰	۰-۲۰۰	۰-۱۵	۰-۰/۶۷
هیدروژن سولفید (ppm)	۰-۱۰۰	۰-۵۰	۰-۵	۰-۰/۲۸
آمونیاک (ppm)	۰-۱۰۰	۰-۵۰	۰-۰/۰۵	

جدول ۲: اثرات مخرب ناخالصی‌ها و آلودگی‌های بیوگاز

جزء	محظوظ	آخر
کربن دی اکسید	٪ ۲۰-۳۰	ارزش حرارتی را بایین می‌آورد
هیدروژن سولفید	٪ ۰-۰/۵	خواص ضد کوش موتو را بالا می‌برد
آمونیاک	٪ ۰-۰/۵	در وضعیت باعث خودگی می‌گردد
بخار آب	٪ ۰-۰/۵	باعث خودگی در تجهیز و لوله‌کشی سیستم می‌شود
گردغبار	≥ ۵ μm	باعث انتشار گوگرد می‌شود
نیتروژن	٪ ۰-۰/۵	کاتالیستها را خراب می‌کند
سیلوکسان	۰-۵۰ mg/m	باعث انتشار NO_x می‌شود

شکل ۴: توزیع نیروگاه‌های تصفیه و ارتقاء بیوگاز بر اساس کشورهای عضو IEA بیو انرژی (۲۰۱۵)

همان‌طور که از مرور منابع پیداست فناوری تصفیه و ارتقاء بیوگاز بیشتر در کشورهای اروپایی که خود تولیدکننده عمدۀ بیوگاز هستند توسعه یافته است. شکل ۴ توزیع ۲۲۱ نیروگاه تصفیه و ارتقاء بیوگاز در سال ۲۰۱۳ در جهان را نشان می‌دهد. آلمان و سوئد هر کدام با ۱۸۸ و ۵۹ نیروگاه دو کشور پیشرو در توسعه و بهره‌برداری از این فناوری هستند. در بخش سه به صورت جداگانه به بررسی روش‌های موجود برای تصفیه و ارتقاء بیوگاز پرداخته می‌شود.



تصفیه بیوگاز

غلظت بالای گوگرد به عنوان یک اقدام اولیه یا مواردی (PPM) که H_2S زیاد در بیوگاز مجاز است (بیش از ۱۰۰۰) استفاده می‌شود.

ارتقای بیوگاز

هدف اصلی ارتقاء بیوگاز به بیومتان حذف CO_2 برای بالا بردن کیفیت گاز از طریق افزایش محتوای حجمی انرژی است. ارتقاء غالباً زمانی نیاز است که بیوگاز می‌خواهد به خطوط گاز طبیعی تزریق شده یا به عنوان سوخت خودرو مورد استفاده قرار گیرد.

ارتقاء بیوگاز به بیومتان توسط فناوری‌هایی انجام می‌شود که عمدتاً از بخش‌های دیگر (مثلاً جداسازی برودتی از صنعت داروسازی آمده است) اقتباس شده است. این فناوری‌ها به دو بخش تجاری و تحقیقاتی تقسیم می‌شوند. دسترس پذیری فنی (Technical Availability) را به صورت درصد سالانه ساعات کاری بیان می‌کنند که پارامتری مهم در ارزیابی سامانه‌های ارتقاء است. زمانی یک فناوری آمده ورود به بازار است که ظرفیت و قابلیت اطمینان آن مناسب بازار باشد. فناوری‌های موجود در سطح تجاری عبارت‌اند از جذب سطحی با نوسانات فشار، اسکرابینگ آب، اسکرابینگ شیمیایی، جداسازی غشایی و جداسازی برودتی. البته همان‌طور که بیان شد روش‌های توین دیگری هم، مثل فناوری بیولوژیکی، موجود هستند که هنوز به بلوغ کامل نرسیده و آماده ورود به بازار نیستند. در ادامه خلاصه‌ای از اصول روش‌های تجاری آمده است.

۱- روش جذبی (Absorption) یا اسکرابینگ (Scrubbing) روش جذبی در دو بخش فیزیکی و شیمیایی انجام می‌گیرد. در روش جذب فیزیکی که معروف‌ترین آن اسکرابینگ آب است، CO_2 بدون هیچ رخداد شیمیایی و تنها با جذب فیزیکی CO_2 توسط آب از جریان بیوگاز خارج می‌شود، این در حالی است که در روش جذب شیمیایی یک واکنش شیمیایی بین ماده جذب‌شده و حلال رخ می‌دهد.

۱-۱ جذب فیزیکی

این روش بر اساس اختلاف حلایت گازهای متنوع در یک محلول مایع اسکرابینگ است و دو محلول مرسوم در این روش آب و حلال آلی هستند. اجزاء گازی جذب‌شده در این روش به صورت فیزیکی با مایع اسکرابینگ پیوند می‌دهند.

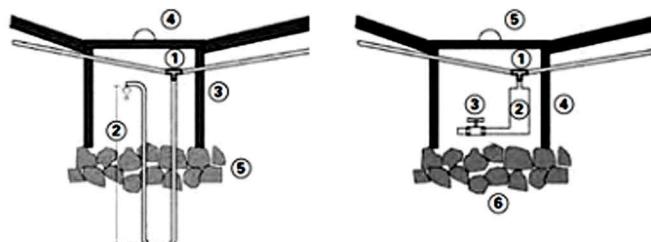
در این روش، آب یک جاذب انتخابی است به صورت گستردۀ در جذب فیزیکی در مقیاس صنعتی به کار می‌رود. در حال حاضر به خاطر حساسیت کمتر آن به ناخالصی‌ها ۴۱٪ H_2S را هم بازار ارتقاء بیوگاز را به خود اختصاص داده است. اگرچه می‌توان به دلیل بالا بودن حلایتش در آب جدا کرد. اگرچه توصیه می‌شود جداسازی H_2S قبل از CO_2 باشد، زیرا H_2S محلول به شدت خورنده بوده و بوی بهشت نامطبوعی به همراه خواهد داشت.

در اسکرابینگ آب سازوکار به این صورت است که ابتدا برای تقویت جذب معمولاً بیوگاز فشرده می‌شود که به آن اسکرابینگ آب تحت‌فشار یا PWS هم گویند. پس از

همان‌طور که پیشتر هم آمد، بیوگاز غیر از متان و کربن دی اکسید، حاوی آب، هیدروژن سولفید، نیتروژن، اکسیژن، آمونیاک و سیلوکسان است. غلظت این مواد وابسته به ترکیبات خوراکی است که گاز از آن تولید شده است. در فناوری‌های ارتقاء بیوگاز (که کربن دی اکسید آن جدا می‌شود)، برخی ترکیبات ناخواسته دیگر هم جدا می‌گردد. اگرچه، برای جلوگیری از خوردگی و فرسایش مکانیکی تجهیزات ارتقاء بیوگاز بهتر است قبل از ارتقاء به تصفیه و پاکسازی بیوگاز (مخصوصاً آب و هیدروژن سولفید) نیز پرداخته شود. به حذف هرگونه ناخالصی غیر از CO_2 تصفیه بیوگاز گویند.

۱- حذف آب

بیوگاز هنگام خروج از هاضم دارای بخار آب اشباع است و در صورت میعان در خطوط انتقال گاز موجب خوردگی می‌گردد. آب را می‌توان با روش‌های خنکسازی، فشرده‌سازی، جذب و جذب سطحی حذف نمود. با افزایش فشار یا کاهش دما، آب میعان کرده و می‌توان آن را از بیوگاز جدا نمود. خنکسازی با مدفعون لوله‌های گاز زیرزمین و استفاده از تله میعان (Condensate Trap) امکان‌پذیر است. جذب سطحی نیز با استفاده از SiO_2 ، کربن فعال یا صافی‌های مولکولی انجام می‌گیرد. این مواد معمولاً با استفاده از گرما یا کاهش فشار احیا می‌شوند. دیگر روش‌های موجود نیز جذب در محلول‌های گلیکول یا استفاده از نمک‌های هیگروسکوپیک است.



شکل ۵: دو نوع تله آب (Water Trap) برای مصارف روستایی: دستی و خودکار

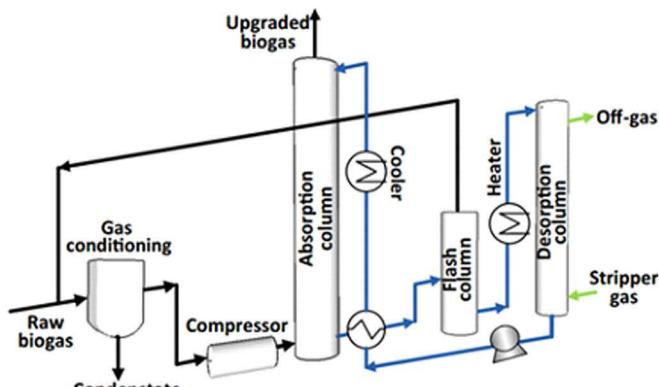
۲- حذف هیدروژن سولفید

هیدروژن سولفید طی کاهش میکروبیولوژیکی (Microbiological Reduction) ترکیبات حاوی گوگرد (سولفات‌ها، پپتیدها و آمینواسیدها) تولید می‌شود. غلظت هیدروژن سولفید در بیوگاز را می‌توان با تنهشینی (Precipitation) در مایع داخل هاضم یاد سامانه‌های دیگر در حین جداسازی کربن دی اکسید تنظیم و تعديل کرد.

۳- تنهشینی

افزودن یون‌های Fe^{3+} یا Fe^{2+} به شکل $FeCl_3$ ، $FeCl_2$ یا $FeSO_4$ به هاضم تقریباً تمام سولفیدهای آهن حل نشدنی را تنهشین می‌کند که نهایتاً با دایجستیت از هاضم خارج می‌شوند. این روش در هاضم‌هایی با

در روش جذب فیزیکی می‌توان از حللاهای آلی مانند متانول و دی‌متیل اترهای پلی‌اتیلن‌گلیکول (DMPEG) نیز برای حذف CO_2 استفاده کرد. این حللا می‌تواند H_2S , CO_2 و H_2O را به دلیل بالاتر بودن حلالیت آنها نسبت به متان در پلی‌اتیلن‌گلیکول به صورت هم‌زمان جذب کند. نحوه اسکرابینگ و احیاء حللا دقیقاً مشابه اسکرابینگ آب است. نام تجاری این حللاها Selexol و Genosorb است و میل جذب آنها برای H_2S و CO_2 برابر بیشتر از آب است، مخصوصاً Selexol که ترکیبی از دی‌متیل اترهای پلی‌اتیلن‌گلیکول است. درنتیجه حجم کمتری جاذب با تراکم نیاز است که موجب کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و نگهداری نیروگاه می‌گردد. این فرآیند می‌تواند CO_2 با خلوص بالا تولید کند و به خاطر جذب آب و هیدروکربن‌های هالوژنه (در لندفیل‌ها) توسط گلیکول طی این فرآیند دیگر نیازی به خشک کردن بیوگاز ارتقاء یافته نیست.

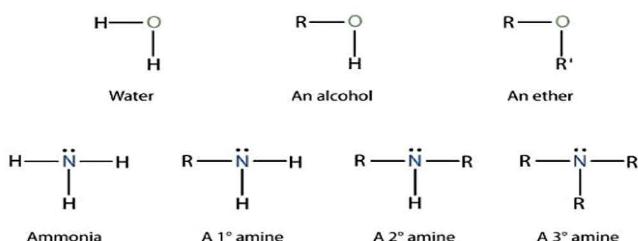


شکل ۸: شماتیک ارتقاء به روش جذبی (اسکرابینگ حللا آلی)

۲-۱- جذب شیمیایی

این روش نیز مانند جذب فیزیکی است اما بین حللا و مواد جذب شده واکنش‌های شیمیایی رخ می‌دهد. روش جذب شیمیایی بر اساس جاذبهای فعال CO_2 مانند آلکانول‌آمین‌ها از جمله مونو‌اتانول‌آمین (MEA) یا دی‌متیل‌اتانول‌آمین (DMEA) و همچنین محلول‌های آبی قلیایی مانند KOH , Fe(OH)_3 , NaOH , FeCl_2 , K_2CO_3 , NaOH , Fe(OH)_3 و KOH انجام می‌شود.

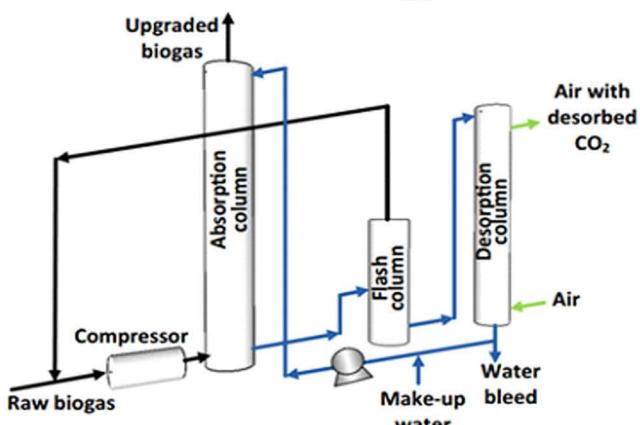
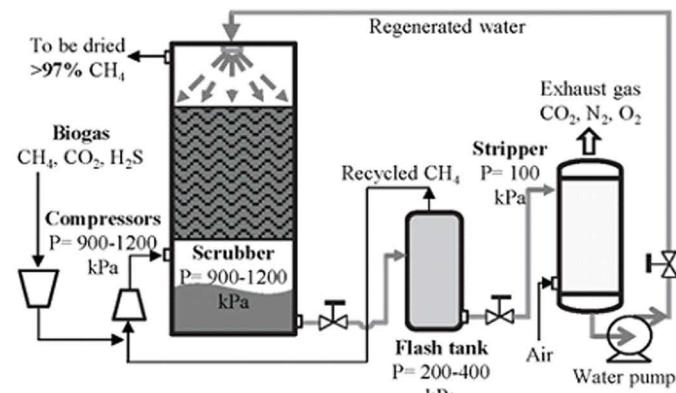
آمین‌ها ترکیبات آلی هستند که جزو بازها به شمار رفته که یک اتم نیتروژن مرکزی و یک تا سه گروه آلکیل متصل به آن هستند و به ترتیب آمین نوع یک، آمین نوع دو و آمین نوع سه نام‌گذاری می‌شوند (شکل ۹).



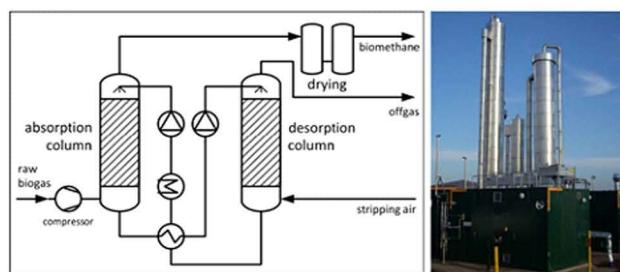
شکل ۹: انواع آمین‌ها در مقایسه با آب، الکل و اتر

جذب در اسکرابر (Scrubber) گاز تصفیه شده که حاوی بیش از ۹۷٪ متان است از بالای محفظه اسکرابینگ جمع آوری می‌گردد، این در حالی است که مایع خروجی (Liquid Effluent) که حاوی مقدار زیادی CO_2 و کمی متان است به مخزن فلاش (Flash Tank) می‌رود تا متان موجود در آن بازیابی شود.

اسکرابینگ آب در برج‌هایی پر از حلقه‌های پال یا راشیگ به منظور ایجاد انتقال جرم گاز-مایع کافی در فشار شش تا ۱۰ بار انجام می‌شود. در آخر آب در استریپر (Stripper) یا استون دفع (Desorption) با کمک عبور هوا (Air Sparging) احیا شده و به راکتور باز می‌گردد. باید اشاره شود که N_2 و O_2 به دلیل تقطیر ناپذیر بودن قابل جداسازی نمی‌باشند. در اینجا بیشتر مصرف انرژی برای تراکم هوا، پمپ‌ها و سامانه احیاء آب می‌باشد. پاکسازی دائم آب برای اطمینان از عدم آلدگی به H_2S و جلوگیری از رسوبات ضروری است. این روش به عنوان نوعی پیش‌تیمار نیز برای روش‌های دیگر (مخصوصاً PSA) استفاده می‌شود.



شکل ۶: شماتیک ارتقاء به روش جذب فیزیکی (اسکرابینگ آب)



شکل ۷: فرآیند ارتقاء به روش اسکرابینگ آب تحت فشار در کونرن آلمان با ظرفیت بیوگاز m^3/h ۱۲۵.



شکل ۱۱: نیروگاه ارتقاء بیوگاز به روش جذب شیمیایی در گوتنبرگ سوئد با ظرفیت بیوگاز خام m^3/h

در رویش جذب شیمیایی، فرآیند جذب در فشار بالا و دمای نسبتاً پایین (۳۵-۵۵ درجه سلسیوس) انجام می‌گیرد و گاز متان با خلوص بالا از راکتور جمع‌آوری می‌شود. حلال غنی‌شده از کربن‌دی‌اکسید با استفاده از بخارآب دوباره بازتولید می‌گردد. معمولاً یک مبدل گرمایی برای پیش‌گرمایش آمین غنی از کربن‌دی‌اکسید استفاده می‌شود. در این روش واحدها حاوی یک بستر آکنده (تصادفی یا ساختاری) است که به یک واحد دفع کوپل شده تا از خطر رشد زیست‌توده به خاطر بالا بودن pH محلول‌های آمین جلوگیری شود. محلول آمین به طور گستردگی برای جذب CO_2 استفاده می‌شود و بیش از ۹۹٪ متان را استحصال می‌کند. در اینجا نیز باید قبل از فرآیند H_2S را حذف نمود زیرا باعث آسودگی آمین می‌گردد. فرآیند احیاء معمولاً با بخار یا گرمایش انجام می‌شود و CO_2 با خلوص ۹۳٪ در این بخش حاصل می‌شود. برخلاف بازده بالای حذف CO_2 ، مصرف انرژی تقریباً بالاست (گرمایی بالای احیاء) و همچنین احتمال رسوب نمک و کف زایی وجود دارد.

بستر آکنده (Packed Bed):

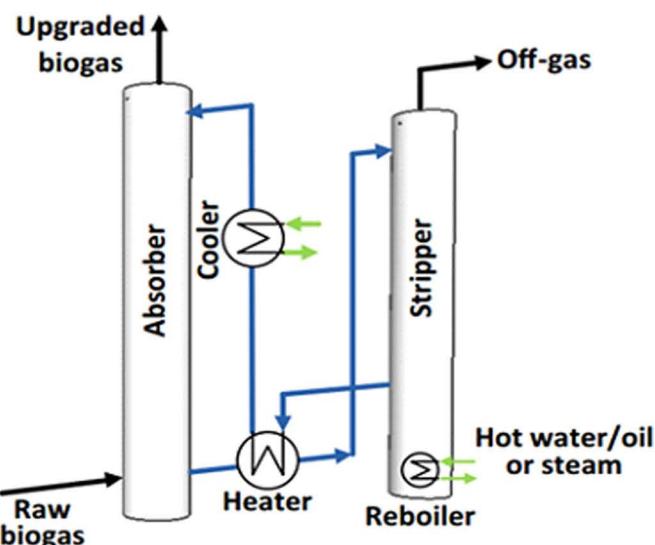
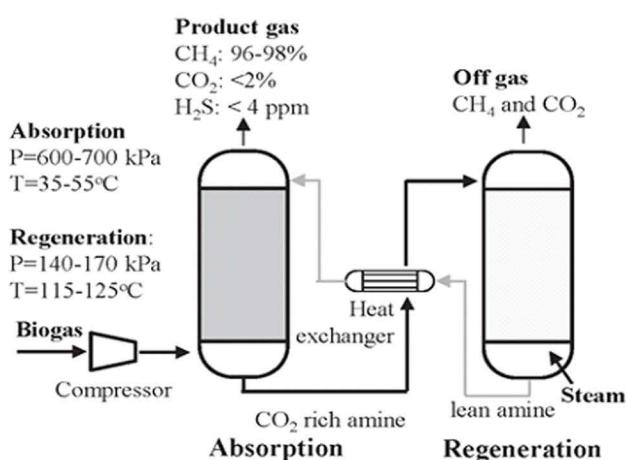
بستر آکنده در مهندسی شیمی و فرآیندهای شیمیایی به مخازن، لوله‌ها یا دیگر تجهیزاتی گفته می‌شود که در آن از مواد خاصی به عنوان پرکن یا آکنده استفاده شده است. هدف اصلی استفاده از این مواد افزایش سطح تماس فازها در فرآیند است. همچنین ممکن است از مواد جاذبی چون کربن فعال یا کاتالیزورها نیز به صورت آکنده در فرآیند استفاده شود.



حلقه‌های پال



حلقه‌های راشیگ



شکل ۱۰: شماتیک ارتقاء بیوگاز به روش جذب شیمیایی