

این مقاله که در اولین همایش سراسری فن آوری پیل‌های سوختی ارائه شده است، تولید انرژی الکتریکی از بیوگاز به عنوان منبع تجدیدپذیر انرژی مورد بررسی قرار گرفته است. بیوگاز، حاصل تخمیر بی‌هوازی پسماندهای آلی است، که بیش از ۶۰٪ آن را متان و بقیه را گازهایی همانند دی‌اکسید کربن، سولفید هیدروژن، آمونیاک، مونوکسید کربن، هیدروژن و آب تشکیل می‌دهد. برای استفاده از بیوگاز در پیل سوختی لازم است که پس از تصفیه و حذف ناخالصی‌ها، آن را به گاز غنی از هیدروژن تبدیل نمود. فرآیندهای لازم برای تصفیه و تبدیل بیوگاز به هیدروژن و پیل سوختی مناسب، در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است.

از مزایای بکارگیری سیستم بیوگاز - پیل سوختی می‌توان به ایجاد همزمان الکتریسیته و حرارت، عدم ایجاد آلودگی (صوتی و زیست محیطی)، راندمان حرارتی بالا، تصفیه پساب‌های آلی، پسماندهای حیوانی و کشاورزی، حفاظت منابع آب زیرزمینی و تولید کود آلی اشاره کرد.

به صورت لجن باقی مانده و از دستگاه خارج می‌گردد. واکنش‌های تخمیر بی‌هوازی در دو مرحله اساسی و هر مرحله توسط دسته خاصی از ارگانیزم‌ها صورت می‌پذیرد.

در مرحله اول مولکول‌های پیچیده آلی مانند قندها، پپتیدها و اسیدهای چرب با زنجیر بزرگ، توسط باکتری‌های Fermentative به اسیدهای آلی و الکل‌ها تجزیه می‌شود. سپس اسیدهای آلی و الکل‌ها توسط باکتری‌های Acetogenic، به هیدروژن، اسیداستیک، آمونیاک، دی‌اکسید کربن و اسید پروپیونیک تبدیل می‌شوند. در مرحله دوم، ارگانیزم‌های متان ساز (Methanogene)، اسیدهای تولیدی را به متان تبدیل می‌کنند. در نهایت، هنگامی که فعالیت اسید سازها، نسبت به متان سازها بیشتر شود، PH محیط کاهش یافته و رشد باکتری‌های متان‌ساز متوقف شده و عمل هضم خاتمه می‌یابد [۱۹]. ترکیب معمول بیوگاز، ۶۰-۵۰٪ متان، ۴۰-۳۰٪ دی‌اکسید کربن، ۵-۲٪ H₂O، کمتر از ۱٪ H₂S و مقادیر کمی اکسیژن، نیتروژن، مونواکسید کربن، هیدروژن و آمونیاک می‌باشد. البته درصد ترکیب بیوگاز تولیدی بسیار متغیر بوده و تابع پارامترهای مختلفی همانند درجه حرارت راکتور، رطوبت و آب مورد نیاز PH محیط، نسبت کربن به ازت خوراک، زمان اقامت و دور همزن می‌باشد [۹].

جدول ۱. مشخصات و پارامترهای عملیاتی خوراک‌های مختلف را نشان می‌دهد. جهت افزایش ارزش حرارتی و الکتریکی بیوگاز و عدم اختلال در عملکرد پیل سوختی، انجام فرآیندهای تصفیه بیوگاز لازم می‌باشد.

۱- حذف H₂S

با اینکه مقادیر این گاز در بیوگاز در حدود ppm می‌باشد ولی باعث خوردگی تجهیزات و

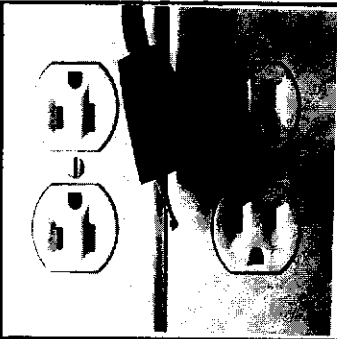
مقدمه

یکی از فن‌آوری‌های مبتکرانه در زمینه انرژی‌های نو استفاده از پیل سوختی می‌باشد که در دهه‌های اخیر توسعه یافته است. از پیل‌های سوختی جهت تولید همزمان الکتریسیته و حرارت استفاده می‌شود. این روش تولید، تطابق زیست محیطی خوبی داراست. ابداع چنین روشی جهت تولید انرژی الکتریکی نقطه عطفی در این صنعت است چراکه الکتریسیته از طریق فعل و انفعالات شیمیایی بین هیدروژن به دست آمده از منبع هیدروکربنی (مانند گاز طبیعی، نفت سفید، بنزین، متانل و غیره) و اکسیژن موجود در هوا بدون نیاز به احتراق به دست می‌آید و در واقع می‌توان لفظ احتراق سرد را بر آن نهاد.

یکی دیگر از منابع تولید هیدروژن بیوگاز حاصل از تجزیه پساب‌های آلی است. وجود حجم بسیار زیاد فاضلاب‌های آلی، پسماندهای کشاورزی و حیوانی و لزوم حفظ محیط زیست باعث شده است که استفاده از بیوگاز به عنوان منبعی دیگر برای تولید انرژی الکتریکی مورد توجه قرار گیرد. بیوگاز از منابع مطمئن و قابل تجدید، به خصوص برای کشورهای در حال توسعه است و هم اکنون بالغ بر ۱۰ میلیون واحد بیوگاز در کشورهای هند و چین وجود دارد.

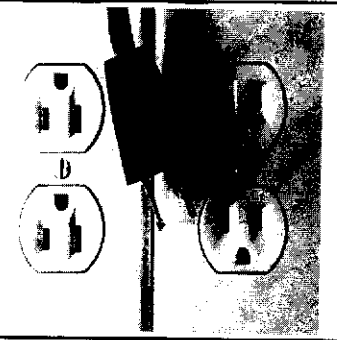
تولید بیوگاز

اغلب ضایعات آلی مانند کودهای حیوانی، پسماندهای کشاورزی، فاضلاب شهری و کارخانجات صنایع غذایی شامل مواد آلی همانند ترکیبات پروتئینی، سلولزی و پپتیدی هستند که توسط فرایندهای بیولوژیکی مانند فرماتاسیون بی‌هوازی تجزیه شده و در نهایت قسمتی از آنها به گازهایی که مجموعاً بیوگاز نامیده می‌شود تبدیل می‌گردد. ماحصل پدیده تخمیر بی‌هوازی



تولید انرژی الکتریکی از بیوگاز توسط پیل سوختی

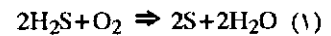
مهرداد حسام‌پور
حسن ماهانی
کارشناس ارشد
مهندسی شیمی،
دانشگاه صنعتی شریف



مسمومیت کاتالیست واحد ریفرمینگ (نیکل) و الکتروکاتالیست‌های پیل سوختی می‌شود. بنابراین حذف آن از بیوگاز ضروری می‌باشد.

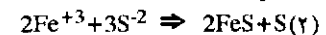
روش اول: تزریق اکسیژن / هوا به بیوگاز

این روش بر مبنای اکسیداسیون هوازی H_2S توسط میکروارگانیسم‌ها می‌باشد. در اثر اکسیداسیون، آب و گوگرد تولید می‌شود. این روش غلظت H_2S را تا ۱۰۰-۲۰۰ ppm کاهش می‌دهد. راندمان عمل بین ۸۰ تا ۹۵ درصد می‌باشد. واکنش اکسیداسیون هوازی H_2S به شکل زیر می‌باشد:



روش دوم: اضافه کردن کلرید آهن به رآکتور بی‌هوازی

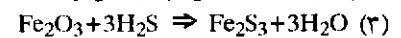
تشکیل نمک‌های نامحلول سولفید آهن و در نتیجه جدا شدن H_2S از محیط مبنای این روش است. واکنش تشکیل رسوب سولفید آهن به صورت زیر است:



این روش در کاهش مقادیر زیاد H_2S موثر بوده و با کمک آن می‌توان به غلظت خروجی کمتر از ۱۰۰ ppm دست یافت.

روش سوم جذب سطحی روی دانه‌های اکسید آهن

سازوکار این روش بر جذب سطحی H_2S روی دانه‌های اکسید آهن می‌باشد. H_2S مطابق واکنش زیر با اکسید آهن ترکیب می‌گردد.



دانه‌های اکسید آهن پس از اشباع شدن توسط جریان هوا مجدداً احیاء می‌شوند.

روش چهارم: جذب سطحی روی ZnO

با این روش می‌توان H_2S موجود در گاز را تا ۰/۱ ppm کاهش داد. بنابراین موثرترین روش حذف می‌باشد.

سایر روش‌ها: از روش‌های دیگر همانند جذب توسط محلول قلیایی، جداسازی غشایی، جذب توسط کربن فعال و غربال‌های مولکولی نیز می‌توان استفاده کرد.

۲- حذف بخار آب

بخار آب باعث خوردگی لوله‌ها و اتصالات مخصوصاً هنگام ترکیب با H_2S می‌شود. روش‌های حذف بخار بر دو مبنای خشک کردن و کندانس کردن بخار آب قرار دارد که همگی

بیوگاز منبعی تجدیدپذیر

برای تولید

انرژی الکتریکی است

که پس از تصفیه

و حذف بخار آب،

گوگرد، دی اکسید کربن

و آمونیاک

ارزش الکتریکی و حرارتی

معادل گاز طبیعی

پیدا می‌کند

فیزیکی می‌باشند. در طی این مراحل ناخالصی‌های دیگر همانند کف و غبار نیز گرفته می‌شود.

ساده‌ترین روش حذف بخار آب، روش Water trap بوده که قادر به حذف مقدار کافی بخار آب می‌باشد. سایر روش‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. انتخاب روش مناسب تا حد زیادی به ابعاد واحد بیوگاز بستگی دارد.

۳- حذف CO_2

جهت افزایش ارزش حرارتی و الکتریکی بیوگاز و همچنین جلوگیری از آسیب دیدن قسمت‌های حساس به CO_2 ، حذف آن تا حدی لازم می‌شود. مرحله حذف بعد از حذف H_2S و آب می‌باشد. تحقیق جدیدی که بر روی اثر ترکیب بیوگاز ورودی به پیل سوختی انجام گرفته است [۱۲ و ۱۱]، بیانگر این است که حذف CO_2 از بیوگاز کاملاً لازم نیست و بیوگازی که حاوی ۶۰٪ متان و ۴۰٪ CO_2 می‌باشد از لحاظ انرژی الکتریکی تولیدی و راندمان با سیستمی که بیوگاز با ۹۰٪ متان و ۱۰٪ CO_2 مصرف می‌کند یکسان می‌باشد. ولی به دلیل کاهش درصد خلوص متان، باید دبی بیشتری از بیوگاز مورد استفاده قرار داد.

روش‌های حذف CO_2

روش اول، (Pressure Swing Adsorption) PSA که در آن از برج‌های جذب آکنده از کربن فعال استفاده می‌گردد. روش دوم، جداسازی غشایی است که

براساس انتخاب‌پذیری غشاء جداسازی صورت می‌گیرد.

راندمان این روش ۸۳-۷۳٪ می‌باشد. این تکنیک ساده بوده ولی نیاز به دما و فشار بالا (۳۰-۲۰ بار) دارد.

۴- حذف CO

مقدار CO موجود در بیوگاز حدود ۲ ppm می‌باشد ولی با این حال در پیل‌های دمای پایین سبب مسموم شدن آند می‌گردد. معمولاً از فرآیند خاصی برای حذف آن استفاده نمی‌شود ولی می‌توان توسط واکنش شیفیت آب - گاز قبل از ورود خوراک به پیل سوختی، CO را به CO_2 تبدیل نمود.

قابل ذکر است، مقدار آمونیاک موجود در بیوگاز حدود ۴۵۰ ppm بوده و معمولاً در سایر فرآیندها همراه بقیه حذف می‌شود بنابراین فرآیندی خاص برای حذف آن استفاده نمی‌شود. جدول ۲ [۹] روش‌های مختلف حذف ناخالصی‌های بیوگاز را نشان می‌دهد. در مجموع انتخاب روش مناسب تصفیه تا حد زیادی به حجم و ترکیب بیوگاز و نوع پیل سوختی، بستگی دارد.

تلفیق سیستم تولید بیوگاز و پیل سوختی

در سیستم بیوگاز - پیل سوختی، انرژی الکتریکی از اکسیداسیون هیدروژن به دست می‌آید. چنین سیستمی متشکل از واحدهای تولید بیوگاز، تصفیه بیوگاز، ریفرمینگ و شیفیت آب - گاز، پیل سوختی و واحد تبدیل جریان مستقیم به جریان متناوب می‌باشد [۲، ۴، ۸ و ۱۲]. در شکل ۱، فرآیند پیشنهادی برای سیستم بیوگاز - پیل سوختی ارائه شده است.

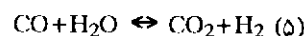
خوراک ورودی که ضایعات آلی مانند پساب کارخانجات صنایع غذایی یا فضولات حیوانی است در یک محفظه به صورت ناپوسته یا پیوسته جمع‌آوری می‌شود، سپس به رآکتور بی‌هوازی جهت تخمیر فرستاده می‌شود. ماده آلی پس از زمان اقامت ۳۰-۸ روز [۹ و ۱۰]، تبدیل به بیوگاز و مخلوطی دوغابی می‌شود. بیوگاز تولیدی سپس جهت خالص‌سازی به ترتیب وارد قسمت‌های حذف آب، گوگرد و دی‌اکسیدکربن می‌گردد. گاز خروجی از این مراحل با ترکیب تقریبی ۹۰٪ متان، ۱۰٪ CO_2 و ۵ ppm H_2S وارد رآکتور ریفرمینگ می‌گردد. در طی واکنش ریفرمینگ (در حضور بخار آب و با کمک کاتالیست نیکل)، متان به هیدروژن و CO تبدیل

می‌شود. واکنش انجام گرفته به صورت زیر است:



این واکنش به شدت گرماگیر بوده و از لحاظ ترمودینامیکی بهتر است در دمای بالا و فشار پایین انجام گیرد [۲]. دمای واکنش در حدود $700-650^\circ\text{C}$ است و آن را می‌توان از سوزاندن بخشی از بیوگاز به دست آورد. بخار آب لازم را نیز می‌توان از خروجی پیل سوختی تأمین نمود [۲].

CO تولیدی از واکنش ریفرمینگ، همچنین CO اولیه موجود در بیوگاز مانع از فعالیت الکتروکاتالیست‌های پیل سوختی می‌شوند، لذا با استفاده از بخار آب و در طی فرایند Water-gas shift تبدیل به CO_2 و H_2 می‌گردد. واکنش انجام گرفته به صورت زیر است:



این واکنش گرما زا بوده و از لحاظ ترمودینامیکی انجام آن در دمای پایین مناسب‌تر است. هیدروژن تولیدی از این مراحل وارد آند پیل سوختی می‌گردد و در آنجا تبدیل به یون هیدروژن شده، سپس به سمت کاتد حرکت می‌کند. در کاتد با اکسیژن هوا ترکیب شده و تولید بخار آب و جریان الکتریکی می‌کند. جریان الکتریکی تولیدی توسط مبدل، به جریان متناوب تبدیل می‌شود. میزان تولید الکتریسیته و گرما در این سیستم تابع دبی و غلظت متان بیوگاز و نوع پیل سوختی می‌باشد. در چندین سیستم مورد مطالعه با استفاده از پیل سوختی اسید فسفریک [۲، ۱۲-۱۰]، با مصرف حدود $53-85 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ بیوگاز با غلظت متان ۹۰-۶۰٪، ۲۰۰ KWe انرژی الکتریکی و ۲۲۰-۲۰۵ KW انرژی گرمایی تولید شده است.

پیل سوختی سازگار با سیستم بیوگاز

پیل‌های سوختی موجود کلاً به ۴ دسته تقسیم می‌شوند:

- ۱- پیل‌های دما پایین ($80-60^\circ\text{C}$) مانند پیل‌های قلیایی (AFC) و پیل پلیمر جامد (PEM)
- ۲- پیل‌های دما متوسط مانند پیل اسید فسفریک (PAFC)
- ۳- پیل‌های دما بالا مانند پیل کربنات مذاب (MCFC)

مذاب که دمای عملکردی حدود $700-600^\circ\text{C}$ دارد.

پلاریزاسیون فعالیت در این پیل پایین بوده و به دلیل دمای بالاتر نسبت به پیل اسید فسفریک، راندمان بیشتری دارد. دمای بالای این پیل باعث تبدیل CO موجود در بیوگاز به CO_2 می‌گردد. لذا مقادیر بالاتری از CO را می‌تواند تحمل نماید. این پیل همچنین نسبت به مسمومیت توسط گوگرد بیوگاز، مقاومت بالاتری دارد [۶-۱۳].

پیل‌های دما بسیار بالا مانند پیل سوختی اکسید جامد، که در آن الکترولیت، اکسید غیر خورنده زیرکونیم پایدار شده بوده و دمای عملکرد آن بالای 1000°C می‌باشد. در این پیل به دلیل دمای بسیار بالا، انجام واکنش ریفرمینگ و شیفت آب - گاز روی خوراک لازم نبوده و متان موجود در بیوگاز در حضور الکتروکاتالیست‌های پیل به هیدروژن و CO_2 تبدیل می‌شود. این پیل به خاطر دمای بالاتر، از دیگر پیل‌ها راندمان بیشتری داشته و احیاء کاتالیست آن راحت‌تر از انواع دیگر است [۶-۱۳].

با توجه به محدوده کارایی پیل‌های مختلف، پیل اسید فسفریک برای تولید الکتریسیته با توان ۲۰۰-۵۰ KW، پیل سوختی کربنات مذاب برای توان‌های در حد مگاوات و پیل سوختی اکسید جامد برای توان‌های بالاتر از مگاوات مناسب می‌باشند.

نتیجه‌گیری

بیوگاز منبعی تجدیدپذیر برای تولید انرژی الکتریکی بوده که پس از تصفیه و حذف بخار آب، گوگرد، دی‌اکسیدکربن و آمونیاک، ارزش الکتریکی و حرارتی معادل گاز طبیعی پیدا می‌کند. بیوگاز را می‌توان به عنوان منبعی همیشگی جهت تولید هیدروژن مورد نیاز پیل سوختی بکار برد.

هدف عمده استفاده از سیستم بیوگاز - پیل سوختی، تولید انرژی از پساب‌ها و فضولات آلی در واحدهای نه چندان بزرگ و نواحی روستایی است که در کنار تولید انرژی الکتریکی توسط سیستم، انرژی حرارتی و کود آلی نیز تولید می‌گردد. برای چنین واحدهایی، بهترین پیل سوختی سازگار، پیل اسید فسفریک می‌باشد که راندمان آن بیشتر از سیکل کار نو و حدود ۳۵٪ (برای سیستم بیوگاز) می‌باشد.

هدف عمده

استفاده از سیستم

بیوگاز - پیل سوختی

تولید انرژی از

پساب‌ها و فضولات آلی

در واحدهای

نه چندان بزرگ

و نواحی روستایی است

۴- پیل‌های دما بسیار بالا مانند پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)

پیل‌های دما پایین چون پیل‌های قلیایی، با این که به دلیل دمای عملکرد پایین به راحتی راه‌اندازی می‌شوند ولی با دی‌اکسیدکربن موجود در خوراک بیوگاز واکنش داده و تولید کربنات پتاسیم می‌کنند. به همین دلیل، کاربرد آنها در این زمینه علی‌رغم قیمت مناسب و دمای پایین محدود می‌باشد. از طرفی این پیل‌ها برای تولید مقادیر زیاد انرژی الکتریکی محدودیت دارند. پیل‌های پلیمر جامد نیز هنوز در مراحل تکامل بوده و از لحاظ توان تولید انرژی الکتریکی مانند پیل‌های قلیایی می‌باشند.

پیل‌های دما متوسط مانند پیل اسید فسفریک، تنها نوع پیل سوختی است که گسترش جهانی پیدا نموده است. این نوع پیل در دمای $220-150^\circ\text{C}$ کار می‌کند. در دماهای پایین‌تر، اسید فسفریک هدایت یونی کمی داشته و در دمای بالاتر نیز پایداری کاتالیست نیکل و مواد کربنی پیل محدود می‌باشد. در این پیل اسید فسفریک (الکترولیت)، بسیار پایدار بوده و می‌توان آن را تا حد بالایی غلیظ نمود. در نتیجه فشار بخار آب بسیار کم بوده و آب خروجی از پیل سوختی با آب تولیدی توسط پیل برابر است. این پیل از این نظر که نسبت به CO_2 همراه بیوگاز حساس نیست (غلظت CO_2 می‌تواند تا ۵۰٪ هم برسد [۱۲، ۱۱-۱۰])، بسیار مناسب می‌باشد. راندمان این نوع پیل برای سیستم بیوگاز در حدود ۳۵٪ و بالاتر می‌باشد [۷-۱۱].

پیل‌های دما بالا مانند پیل سوختی کربنات

جدول ۱. مشخصات و پارامترهای عملیاتی خوراک‌های مختلف واحد بیوگاز [۹و۲]

خوراک	درصد کل جامد (وزنی)	میزان گاز تولیدی (M^3) بر حسب وزن خوراک	درصد حجمی متان	زمان اقامت در راکتور (روز)
فضولات گاوی	۵-۱۲	۰/۲-۰/۳	۵۵-۷۵	۲۰-۳۰
فضولات مرغداری	۱۰-۳۲	۰/۳۵-۰/۶	۶۰-۸۰	>۳۰
باغداری و جنگل	۶۰-۷۰	۰/۲-۰/۵	n.a.	۸-۳۰
پسماندهای غذایی	۱۵-۲۰	۰/۲۵-۰/۵	n.a.	۸-۲۰
پسماند میوه‌ها	۱۰	۰/۵۰-۰/۶۰	۷۰-۸۰	۱۰-۲۰

جدول ۲. روش‌های مختلف حذف ناخالصی‌های بیوگاز [۹]

ترکیب حذف شونده	روش حذف	نوع روش
آب	۱- Demister	فیزیکی
	۲- جداسازی توسط سیلکون	فیزیکی
	۳- Moisture trap	فیزیکی
	۴- Water trap	فیزیکی
	۵- جذب سطحی روی سیلیکا	فیزیکی
	۶- خشک سازی توسط گلیکول	فیزیکی
سولفید هیدروژن	۱- تزریق اکسیژن / هوا	فیزیکی
	۲- تزریق کلرید آهن ۳ به راکتور	شیمیایی
	۳- جذب سطحی توسط Fe_2O_3	فیزیکی - شیمیایی
	۴- جذب توسط محلول قلیایی	فیزیکی - شیمیایی
	۵- جذب توسط محلول آهن	فیزیکی - شیمیایی
	۶- جذب در سیستم‌های سیکل بسته	فیزیکی - شیمیایی
	۷- جداسازی غشایی	فیزیکی
	۸- فیلترهای بیولوژیکی	بیولوژیکی
	۹- کربن فعال	فیزیکی - شیمیایی
	۱۰- غربال‌های مولکولی	فیزیکی
دی اکسید کربن	۱- Pressure Swing Adsorption	فیزیکی - شیمیایی
	۲- جداسازی غشایی	فیزیکی
	۳- روش جذب	فیزیکی - شیمیایی

مراجع

- [9] A.H.HM.schomaker, A.A.M Boerboom,A.Visser, and A.E. Pfeifer(2000), "Anarobic Digestion Of Agro -Industrial Waste", Technical Summary On Gas Treatment.
- [10] sederquist(1978) "fuel cell power plant and method for Operating the same", united state patent no.4128,700.
- [11] "Fuel Cell Chp Using Biogas From Brewery Effuent", CADDET Renewable Energy Newsletter, Des. 1998.
- [12]"Sludge Gas Power Fuel Cells", CADDET Renewable Energy News Letter, Des.1998.
- [13]" Futuristic Fuel Cells", Science Reporter, March 1999.
- [1] [عمرانی، عملی (۱۳۷۵). مبانی تولید بیوگاز از فضولات شهری و روستایی. انتشارات دانشگاه تهران. تهران.
- [2] A.Ascoli, J.D.Pandya, and G. Redaelli (1989), "Electrical Characterization Of a 2.5 KW Phophoric acid Fuel Cell Operating On Simulated reformed Biogas", Energy, Vol.14, No 12,PP 875-875
- [3]S.Bali.V.S. Batra, and A. Mathur(2000),"Molten Carbonate Fuel Cell Operating With Coal Gas", Minetech, Vol21, No.3&4,PP.78-80
- [4]J.Hapke(1999),"The Utilization Of Hydrogen From Biomass For Power Generation Fuel Cell",
- Feasibility Study , Hamburg.
- [5] I.Higham (1998) "Economics Of Anarobic Gigestion Of Agricultural Waste", Technical Summary, AEA Technology Enviromment.
- [6] Hsu, Eal.(1996), "High Efficiency Energy Conversion and Treatment Of Organic Gases", Untied State Patent No.5,500,306.
- [7] A.Mathur, S. Bali, M. Balakrishnan, R. Perumal, and V.S Batra (1999)," Demonstration Of Caol Gas Num Molten Carbonate Fuel Cell Concept", Int.J.Energy Res, Vol.23,No4 PP 1177-1185.
- [8] J.D, pandya, K.K Ghosh,And S.K Rastogi (1988),"A Phosphoric Acid Fuel Cell Coupled With Biogas", Energy, Vol.13,No.4.PP.383-388.