بررسی تاثیر پیش‌تیمار شیمیایی هیدروکسید سدیم در پتانسیل بیوگاز استحصالی از آزولا

مجید فردمنش[۱]، راضیه پوردربانی[۲]، بهمن نجفی[۲]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی انرژی تجدیدپذیر، دانشگاه محقق اردبیلی، گروه مهندسی بیوسیستم

۲. هیآت علمی دانشگاه محقق اردبیلی، گروه مهندسی بیوسیستم

چکیده: در تحقیق حاضر، بررسی تولید بیوگاز از آزولای خام و پخته به همراهی کود گاوی و با استفاده از افزودنی هیدرواکسید سدیم، در ۱۲ تیمار مورد ارزیابی قرار گرفت. در همه نمونه ها، نمونه‌های خام بیوگاز بیشتری نسبت به پخته تولید می‌کنند. با اعمال پیش تیمار حرارتی تولید بیوگاز کمتر می‌شود. با اعمال پیش تیمار شیمیایی چه در حالت خام و چه در حالت پخته، تولید افزایش داشت. اما با این وجود، تاثیر کاربرد پیش تیمار شیمیایی هیدروکسید سدیم بر روی تولید بیوگاز به لحاظ آماری معنی‌دار نشد. در کنار نتایج بدست‌آمده، نکته قابل توجه در خصوص کاربرد هیدروکسید سدیم آن بود که از طریق کاهش تاخیر زمانی در فاز هیدرولیز و اسیدسازی باعث کاهش زمان رسیدن به پیک شد که علت آن به شکسته شدن و ساده شدن بافت‌های لیگنینی برمی‌گردد.

کلمات کلیدی: آزولا، بیوگاز، هیدروکسید سدیم

Investigation of the effect of NaOH pre-treatment on the potential of Azolla biogas

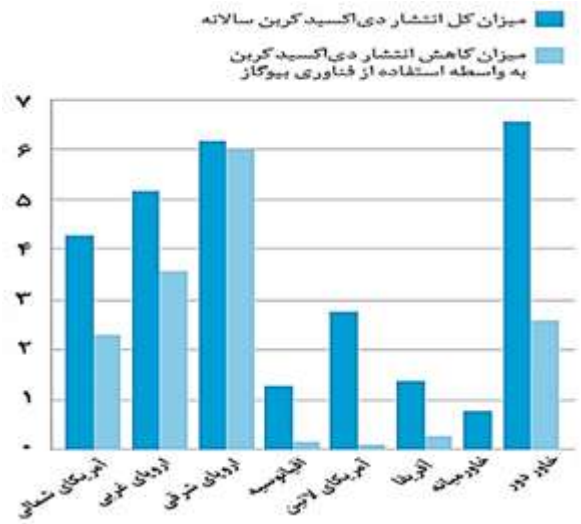
Majid Fardmanesh[1], Razieh Pourdarbani[2], Bahman Najafi[2]

1. M.S. Student of biosystem engineering, University of Mohaghegh Ardabili
2. Faculty members of University of Mohaghegh Ardabili

Abstract: In the present study, the investigation of biodiesel production from raw and cooked Azolla with cattle manure using sodium hydroxide additive was evaluated in 12 treatments. By applying thermal pre-treatment, biogas production will be reduced. Production was increased by chemical pre-treatment, both in raw and in bulk. However, the effect of pretreatment of sodium hydroxide on biogas production was not statistically significant. In addition to the results, a significant point about the use of sodium hydroxide was that by reducing the time delay in the hydrolysis and acidification phase, it reduced the time to reach the courtyard, which is due to the breakdown and simplification of lignin tissue.

۱) مقدمه

یکی ازابعاد مطرح شده در توسعه پایدار که سبب توجه کشورها به توسعه و سرمایه‌گذاری در این زمینه شده است، استفاده‌از منابع تجدیدپذیر انرژی است. در حال حاضر بیوگاز به عنوان یکی از منابع تامین انرژی دنیا مطرح است و این گاز را هم به طور مستقیم در تامین انرژی حرارتی و روشنایی و هم به عنوان یک گزینه مناسب برای استفاده در مولدهای احتراق داخلی، میکروتوربین‌ها و غیره مورد استفاده قرار می‌دهند. هم اکنون علاوه بر کشورهای مثل چین وهندوستان،که دارنده‌ی هزاران دستگاه تولید کننده بیوگاز می‌باشند، بیشتر کشورهای توسعه‌یافته و در حال توسعه، در برنامه‌های تولید انرژی مورد نیاز سالیانه خود اقدام به برنامه‌ریزی‌های کوتاه مدت و بلند مدت نموده‌اند. با برنامه‌ریزی مدیریت مناسب، می‌توان علاوه بر تامین بخشی از انرژی مورد نیاز، درکاهش مصرف سوخت‌های فسیلی،کاهش آلودگی محیط‌زیست،کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای، افزایش سطح بهداشت، تولید کودهای ارگانیک و بهداشتی، در تولید برق و.... اقدام نمود.



شکل ۱ - میزان پتانسیل کاهش انتشار دی‌اکسید کربن به واسطه استفاده از فنآوری بیوگاز

۲) پیشینه تحقیق

کرباسی و همکارش(۱۳۹۰) استفاده از انرژی بیوگاز زباله‌های شهری به عنوان سوخت جایگزین را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش ضمن شناخت زباله‌های شهری استان مازندران از نظر کمّی وکیفی، نسبت به طراحی، ساخت و راه‌اندازی یک دستگاه هاضم ۲۵ لیتری برای تصفیه بی‌هوازی زباله‌های این استان در شرایط دمایی ترموفلیک ومزوفلیک اقدام و از روش آنالیز خوشه‌ای برای شناخت روابط اجزاء زباله برای اولین بار در کشور استفاده کردند. آنها نتیجه گرفتند که رابطه بسیار قوی بین ارزش حرارتی زباله تر، زباله خشک، نسبت کربن به نیتروژن و مواد کاغذی در زباله استان مازندران وجود دارد. ،همچنین میزان تولید گاز متان در شرایط ترموفلیک بیش از دمای مزوفلینک است. میزان تولید مترمکعب با ازای هر کیلوگرم زباله فسادپذیر متغیر است. فرزانه تسنیم و همکاران (۲۰۱۷) تولید بیوگاز از هضم بی هوازی کود گاو با زباله آشپزخانه وسنبل آبی را مورد بررسی قرار دادند .هدف اصلی آنها تجزیه وتحلیل ومقایسه تولید بیوگاز از منابع مختلف مواد مورد مطالعه کود گاوی ،لجن فاضلاب ،زباله آشپزخانه وسنبل آبی بود.آزمایش ها را تحت شرایط با غلظلت ۵ ٪ وزنی هیدروکسید سدیم بای به دست آوردن PH مطلوب انجام دادند. دعا گو و همکاران (۱۳۸۹) با بررسی سینتیکی و مدل‌سازی در فرایند تولید بیوگاز از دور ریزهای گلاب‌گیری که با نسبت‌های ۵،۹۰/۹۵ /۱۰، ۱۵/۸۵ و۲۰/۸۰، با کود گاوی مخلوط و در راکتور با دمای ۳۵ و۴۵ درجه به مدت ۳۰ روز قرار دادند. طرح در قالب فاکتوریل با سه تکرار انجام گرفت و برای ارزیابی با استفاده از مدل‌های گومپرتز ولاجستیک و همچنین مدل ریچاردرز با استفاده از نرم افزار متلب مدل‌سازی شد. بالاترین مقدار متان تولید شده به مقدار ۷۲ ٪ و بیشترین درصد کاهش ماده آلی فرّار به میزان ۸۱٪ مربوط به تیمار ۴۵ با نسبت ترکیبی ۸۰ ٪ باگاس و۲۰٪ کود بود .در مجموع تیمار های دارای درصدهای کود بیشتر (٪۱۵ و۲۰٪) به طور معنی‌داری زودتر به نقطه بیشینه تولید روزانه خود رسیدند. همچنین نتایج نشان داد دو مدل گومپرتز و لاجستیک برای توجیه فرایند تولید بیوگاز از ضایعات مناسب‌تر هستند. نورالهی وهمکاران (۲۰۱۵) پتانسیل تولید بیوگاز از کود دامی در ایران مورد ارزیابی قرار دادند. در این تحقیق محاسبات با استفاده از آمار داده‌ها در مورد تعداد گاو، مقدار کود تولید شده و حجم تولید بیوگاز در هر کیلو زباله حیوانات انجام شد. مقدار کل تولید بیوگاز از پسماند دام برای هر استان با استفاده از روش های نظری وتجربی محاسبه شد. حجم تولید بیوگاز از کود حیوانی با مقادیر مصرف گاز طبیعی مقایسه شدند. میزان مصرف گاز سالانه به ترتیب ۳۳/۳ ٪ و۹٪ بود. داس و همکاران (۹۹۴) نشان دادند که بهترین نسبت آزولا و کود دامی برای تولید بیوگاز به شیوه صنعتی نسبت یک به چهار می‌باشد. برخی تحقیقات انجام شده بر روی آزولا برای تولید هیدروژن، یک سوخت پر انرژی بوده است. در این مطالعات مشخص شده است که هنگامی که آزولا در فضایی عاری از نیتروژن و یا محیطی با آب حاوی نیترات پایین، رشد می‌کند سیانوباکتری آنابنا موجود در گیاه، به جای تثبیت نیتروژن اقدام به تثبیت و تکامل هیدروژن درون گیاه کرده و میزان آن برابر با۷۶۰ نانومول در H_2 در هر گرم وزن تر آزولا در ساعت ثبت شده است.

۳) مواد و روش

در تحقیق حاضر، بررسی تولید بیوگاز از آزولای خام به همراهی کود گاوی و با استفاده از افزودنی هیدرواکسید سدیم، در ۱۲ تیمار مورد ارزیابی قرار گرفت. جلبک آزولا از مزارع و ابگیر های انزلی جمع‌آوری شد. همچنین از آنجائی‌که لازم بود گیاه آزولا به نسبتی با فضولات گاوی مخلوط شود، اقدام به تهیه شکمبه از گاوداری شد. انجام آزمون در دو سطح بدون پیش‌تیمار شیمیایی (NaOH=۰) و با پیش‌تیمار شیمیایی (NaOH=۰/۹) برای آزولای خام و آزولای پخته (با پخت یک ساعت) صورت گرفت. بنابراین انجام آزمون با تعداد ۱۲ هاضم برنامه ریزی گردید.

جدول۱ -مقادیر نسبت‌های محاسبه شده برای هر یک از هاضم های تولید بیوگاز

نمونه	آزولای خام	آزولای پخته	بدون NaOH	با NaOH	کود گاوی	آزولا	آب	NaOH	C/N
۱	*		*		۳۳۳	۵۹/۱	۱۱۰۷/۵	--	۳۰
۲	*		*		۱۶۶/۶	۱۱۸/۲	۱۲۱۵/۱	--	۳۴
۳	*		*		۰	۱۷۷/۳	۱۳۲۲/۷	--	۳۸
۴	*			*	۳۳۳	۵۹/۱	۱۱۰۷/۵	۹	۳۰
۵	*			*	۱۶۶/۶	۱۱۸/۳	۱۲۱۵/۱	۹	۳۴
۶	*			*	۰	۱۷۷/۳	۱۳۲۲/۷	۹	۳۸
۷		*	*		۳۳۳	۳۴۲/۷	۸۲۴/۳	--	۳۰
۸		*	*		۱۶۶/۶	۶۸۰/۸	۶۵۲/۴	--	۳۴
۹		*	*		۰	۱۰۲۱/۲	۴۷۸/۷	--	۳۸
۱۰		*		*	۳۳۳	۳۴۲/۷	۸۲۴/۳	۹	۳۰
۱۱		*		*	۱۶۶/۶	۶۸۰/۸	۶۵۲/۴	۹	۳۴
۱۲		*		*	۰	۱۰۲۱/۲	۴۷۸/۷	۹	۳۸
۱۳					۵۰۰	--	۱۰۰۰	--	۲۶

برای تولید بیوگاز از جلبک آزولا با توجه به شرایط آزمایشگاهی از لوازم و مواد زیر استفاده گردید: اکواریوم :به عنوان انتقال‌دهنده حرارت لازمه به بطری های هاضم، مخازن هاضم مواد که از بطری های ۳ لیتری می باشد(راکتور تولید گاز)، مخازن ذخیره‌کننده گازمخلوط (بطری‌های ۸۰۰cc و۱۵۰۰)، مخازن گاز متان تصفیه شده، لوله‌های ارتباطی و انتقال دهنده آب وگاز (لوله‌های سرمی)، ترمومتر، ماده تصفیه کننده گازمتان از گاز تولیدی هاضم‌ها (هیدرواکسید سدیم محلول در آب)، پمپ تخلیه‌کننده گاز و آب، پمپ‌های جابجا کننده آب گرم و سرد در اکواریوم و درپوش و نگه دارنده هاضم‌ها.

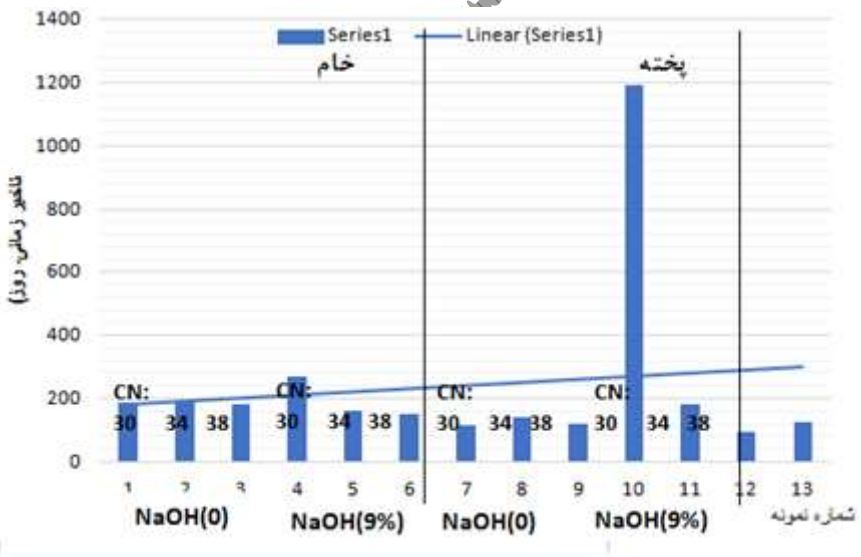
شکل ۱- هاضم‌ها در حین تولید گاز

۴) نتایج و بحث

استفاده از پیش‌تیمار شیمیایی باعث کاهش زمان تاخیر در تولید تیمارهای شد، به طوری‌که استفاده از هیدرواکسید سدیم به میزان ۹٪ برای تیمارهای R_4، R_5، R_6 در آزولای خام وهمچنین در تیمارهای R_{10}، R_{11}، R_{12} موجب افزایش در تولید روزانه و نهایتا در تولید تجمعی تاثیر به‌سزایی داشت. این تاثیرات در نسبت های کربن به نیتروژن ۳۰، ۳۴ و ۳۸ = C/N در جدول زیر و نمودارهای گاز ناخالص و متان قابل مشاهده می‌باشد.

جدول ۲- درصد ماده فرارمصرف شده توسط میکروارگانیسم‌ها در هاضم ها

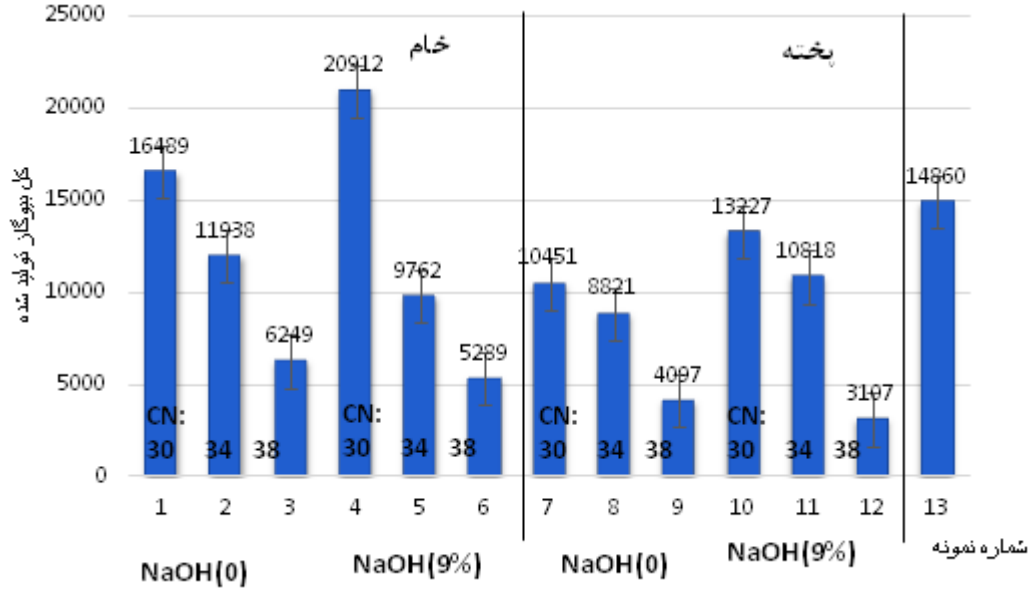
نمونه آزمون	VS/TS آزولا	VS/TS پسماند	درصد مصرف شده ماده فرار توسط میکروارگانیسم ها
R1	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۶.۸۸۴	۱۹.۴۸%
R2	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۴.۱۴۱	۳۲.۵۵%
R3	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۲۰.۶۵۰	۱.۵۲%
R4	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۳.۷۳	۳۴.۵۲%
R5	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۲.۲۶۴	۴۱.۵۱%
R6	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۰.۸۵۳	۴۸.۲۴%
R7	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۱.۴۵۶	۴۵.۳۶%
R8	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۶.۹۰۶	۱۹.۳۷%
R9	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۶.۶۶۳	۲۰.۵۳%
R10	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۴.۱۲۹	۳۲.۶۲%
R11	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۶.۹۲۳	۱۹.۲۹%
R12	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۵.۲۶۶	۲۷.۱۹%
R13	٪۲۰۹۶۷۷۴۱۹	٪۱۴.۱۶۲	۳۲.۴۵%



شکل۲- نمودار تاخیر زمانی –روز در هاضم‌ها

با توجه به نمودار، بیشترین تاخیر زمانی مربوط به نمونه R_{10} به مدت ۶۰ روز به طول انجامید و کمترین تاخیر در تولید مربوط به نمونه های R_{12}، R_9، R_7 می‌باشد. این کاهش تاخیر به دلیل استفاده از پیش تیمار شیمیایی هیدرواکسید سدیم به مقدار ۹٪ است. تاثیرات تخریبی ماده شیمیایی بر روی مواد نمونه باعث کاهش در تاخیر تولید بیوگاز گردید. می‌توان این تاثیر را در نمونه‌های بارگذاری شده آزولای خام بهتر مورد بررسی وتحلیل قرار داد. تفاوت تاخیر زمانی در تولید بیوگاز در نمونه‌های خام با شرایط بدون استفاده از پیش‌تیمار شیمیایی هیدرواکسید سدیم R_1، R_2، R_3را با نمونه های R_4، R_5،R_6 که از این پیش‌تیمار شیمیایی استفاده نموده‌اند، قابل مشاهده است. اما نکته ی قابل توجه در این آزمون این است

که استفاده هم زمان پیش تیمار حرارتی (آزولای پخته) و شیمیایی تولید شرایط خنثی را در بردارد چرا که تاثیرات پیش تیمار شیمیایی بر روی نمونه‌های تولیدی با شرایط آزولای پخته شده بی تاثیر نشان می دهد. به عنوان مثال، این تاثیر منفی را در نمونه R_{10} قابل مشاهده می باشد.



شکل ۳- نمودار تولید تجمعی بیوگاز برای نمونه های R_1 تاR_{13}

آزولای خام تولید بیوگاز بیشتری دارد. با افزایش C/N تولید بیوگاز کاهش پیدا می کند در همه نمونه ها ،نمونه‌های خام بیوگاز بیشتری نسبت به پخته تولید می‌کنند. با اعمال پیش تیمار حرارتی تولید بیوگاز کمتر می‌شود. با اعمال پیش تیمار شیمیایی چه در حالت خام و چه در حالت پخته افزایش تولید داشته‌ایم. تاثیر پیش تیمار شیمیایی بر آزولای دارای پیش تیمار حرارتی تاثیر کمتری داشته در صورتی که پیش تیمار شیمیایی تحت هر شرایطی که اعمال گردیده تاثیر مثبت نشان داده و باعث افزایش تولید گاز بیشتر شده است. این بدین علت است که اعمال پیش‌تیمار هیدرواکسید سدیم باعث شده است که طی این عمل ساختار سخت و زمخت مواد با بافت‌های در هم تنیده به مواد ساده‌تر و قابل هضم تبدیل شود و این سبب بهبود تولید روزانه بیوگاز نسبت به تیمارهای دیگر گشته است.البته تغییرات دمایی همانند دمای ترموفلینگ سبب افزایش بهتر ودر نتیجه تولید بیشتر گاز شد. با توجه به تحقیقات به عمل آمده تحت شرایط ترموفلینگ و با استفاده از پیش تیمار هیدرواکسید سدیم، کاهش بهتر ویسکوزیته و ساختار نرم‌تر بافت‌ها و مواد را به همراه خواهد داشت و نتیجه آن تولید بیشتر بیوگاز خواهد بود، به طوری که درزمان ۳۰ دقیقه، مقدار پیش تیمار حرارتی در این دما کاراتربوده است (لی ونیه[۱]،۲۰۱۶).

جدول ۳-تجزیه واریانس برای بررسی تاثیر C/N و پیش‌تیمار در تولید بیوگاز

جدول ANOVA

		فاکتور ها	Mean square error	F	Sig.
بیوگاز تجمعی	خام	تاثیر پیش تیمار شیمیایی در تولید	2.761E+005	0.056	0.8287
	خام	تاثیر کربن به نیتروژن در تولید	1.672E+008	33.69	0.0102
	پخته	تاثیر پیش تیمار شیمیایی در تولید	2.808E+007	0.39	0.5779
	پخته	تاثیر کربن به نیتروژن در تولید	7.715E+006	0.11	0.7658

با توجه به جدول مشخص شد که تاثیر پیش تیمار شیمیایی معنی دار نیست. بنابراین تنها نسبت C/N معنی دار است، در شرایطی که برای تولید بیوگاز از آزولای خام با نسبت C/N=۳۰ استفاده شود، بیشترین تولید حاصل می‌شود.

[۱] Li and Nie

نتیجه‌گیری

دیدگاه محیط زیست و شالیکاران برنج، آزولا از مخرب‌کننده‌ترین عوامل زیست محیطی و اقتصادی به حساب می‌آید. تبدیل شرایط تهدید این جلبک به یک فرصت چند سالی است که ذهن پژوهندگان را درگیر خود نموده و بسته به گرایش‌های مختلف تحقیقی به منظور تبدیل این گیاه آبزی مخرب برای تولیدات اقتصادی جدید چه در صنایع تبدیلی غذایی وچه دیگر موارد و از جمله تبدیل نمودن آن به سوخت‌های مفید از جمله بیوگاز انجام یافته است. اگرچه تاثیر کاربرد پیش تیمار شیمیایی هیدروکسید سدیم بر روی تولید بیوگاز به لحاظ آماری معنی‌دار نشد اما این نتیجه برای درصد وزنی ۹٪ حاکم است و باید برای ارزیابی بهتر و دریافت بهترین نقطه بهینه تولید گاز از جلبک آزولا باید درصدهای دیگر پیش‌تیمار شیمیایی آزمون شود. اما نکته قابل توجه در خصوص کاربرد هیدروکسید سدیم آن بود که از طریق کاهش تاخیر زمانی در فاز هیدرولیز و اسیدسازی باعث کاهش زمان رسیدن به پیک شد که علت آن به شکسته شدن و ساده شدن بافت‌های لیگنینی برمی گردد. همچنین مقدار تولید بیوگاز نیز افزایش داشت.

منابع

دعاگویی ع. و غضنفری ا. ۱۳۸۷. تولید بیوگاز با استفاده از ضایعات کشاورزی و دامی (مطالعه موردی : تولید بیوگاز از تلفیق ضایعات گاوی و کنجاله خردل). سومین کنگره ملی بازیافت و استفاده از منابع آلی تجدید شونده در کشاورزی. دانشگاه باهنر کرمان.

شعبانی کیا ،اکبر نظری ،علی . ۱۳۹۳. بررسی میزان تولید بیوگاز از تخمیر وتجزیه بی هوازی لجن حاصل از تخلیه چاه ه های جذبی . سازمان انرژی اتمی ایران ،مرکز توسعه انرژی های نو بخش بیوگاز .مجموعه مقالات سومین همایش بهینه سازی مصرف سوخت در ساختمان

کرباسی ،عبدالرضا واکبر باغوند ،۱۳۸۶ ،استفاده از انرژی بیوگاز زباله های شهری به عنوان سوخت جایگزین ،سومین همایش ملی مدیریت پسماند،تهران ،سازمان شهرداریها ودهداریهای کشور ،سازمان حفاظت محیط زیست

Das D., Sikdar K., Chetterjee A.K., 1994. Potential of Azolla as biogas generator and asa a fish feed. Indian journal of environment and health. Vol (36). pp:186-191

2016. Biogas production potential from .Noorollahi Y., Kheirrouz M., Farabi Asl H., Yousefi H., and Hajinezhad A livestock manure in Iran. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol (50). Pp: 748-754

یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران