



یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



بهسازی بیوگاز: روش ها، مزایا، معایب و چالش ها

پرستو مرادی^۱، ساناز خوش لسان^۲، مجید رسولی^{۳*}

^۱دانشجو کارشناسی مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا؛ parasto.moradi76@gmail.com

^۲دانشجو کارشناسی مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا؛ sanaz.khoshlesan@gmail.com

^۳استادیار گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا؛ m.rasouli@basu.ac.ir

چکیده

بهسازی بیوگاز، موضوعی است که به طور گسترده مورد مطالعه و بحث قرار گرفته است و استفاده از آن به عنوان جایگزین گاز طبیعی توجهات زیادی در سال های اخیر به دست آورده است. تولید بیومتان یک کاربرد چند منظوره در تولید گرما و برق و همچنین به عنوان سوخت خودرو فراهم کرده است. این مقاله به طور کلی بهسازی بیوگاز و از دست دادن متان (CH_4) را بررسی می کند. وضعیت بازار برای بهسازی بیوگاز در سال های اخیر به سرعت در حال تغییر است، ایجاد جداسازی غشایی سهم بازار قابل توجهی را نسبت به فناوری های سنتی بهسازی بیوگاز به دست آورده است. فناوری های مختلف مانند جذب فیزیکی و شیمیایی (استفاده از محلول های آب و آمین برای حذف کربن دی اکسید)، جذب نوسان فشار، جدا سازی غشایی، جدا سازی کرایوژنیک برای تمیز کردن بیوگاز و در نتیجه بهسازی آن به BIO-CNG با 95٪ متان وجود دارد. از جمله این روش ها، سایش آب و جذب نوسان فشار بهترین تکنولوژی های موجود در این صنعت با توجه به جنبه های مختلف از جمله هزینه می باشد. با این حال، مناسب بودن فناوری توسط عوامل مختلفی از جمله اندازه (مقدار) تولید بیوگاز، کیفیت بیوگاز، محل استفاده و اقتصاد فرآیند تصمیم گیری می شود.

کلمات کلیدی: بیوگاز، بهسازی، جذب، متان

Biogas Upgrading: methods, Benefits, disadvantages and challenges

Parastoo moradi¹, sanaz khoshlesan², Majid Rasouli^{3*}

^{1,2} Student of Biosystem engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan

³ Assistant Professor, Biosystem engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan

ABSTRACT

Biogas upgrading is a widely studied and discussed topic and its utilisation as a natural gas substitute has gained a significant attention in recent years. The production of biomethane provides a versatile application in both heat and power generation and as a vehicular fuel. This paper systematically reviews the state of the art of biogas upgrading technologies with upgrading efficiency, methane (CH_4) loss. The market situation for biogas upgrading has changed rapidly in recent years, making the membrane separation gets significant market share with traditional biogas upgrading technologies. Various technologies, that is, physical and chemical absorption (using water and amine solutions, respectively, for the absorption of carbon dioxide), pressure swing adsorption, membrane separation, and cryogenic separation, are available for purifying biogas and thus upgrading it, to bio-CNG with about 95% methane.

*Corresponding author: E-mail address: m.rasouli@basu.ac.ir, Fax: +98 81 34422128. Tel.: +98 81 34422127.



یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



Among these, water scrubbing and pressure swing adsorption are the best technologies with respect to various aspects including cost; however, suitability of a technology is decided by various factors including size/quantity of biogas generation, targeted quality of biogas, site of application, and economics of process

Keywords: Biogas, upgrading, absorption, methane

۱- مقدمه

افزایش تقاضای انرژی و کاهش منابع فسیلی توجه زیادی را به خود جلب کرده است (Abdeshahian et al., 2016). در بسیاری از نقاط بیوگاز به عنوان یک انرژی تجدید پذیر سازگار با محیط زیست جایگزین امیدوارکننده برای سوخت های فسیلی است (Brennan & Sreekrishnan, Kohli, & Rana, 2004). بیوگاز از فاضلاب و فرایندهای هضم بی هوازی تولید می شود و به طور عمده شامل متان (50-75%) و کربن دی اکسید (25-50%) می باشد (Sreekrishnan, Kohli, & Rana, 2004). بیوگاز همچنین حاوی مقادیر کم گازهای دیگر مانند: N_2 , NH_3 , H_2S , CO , O_2 , H_2O_6 است (Xia et al., 2016). برخی از این ناخالصی ها خطرات سلامتی را برای انسان ایجاد می کند و سبب افزایش انتشار گازها می شوند. تعدادی از برنامه های کاربردی مانند استفاده از وسایل نقلیه نیاز به حذف نسبت های بالای CO_2 از بیوگاز برای تولید گاز با مشخصات مشابه با گاز طبیعی است. به منظور افزایش ارزش گرمایی و کاهش تراکم نسبی بیوگاز، ارتقا بیوگاز خام با حذف CO_2 برای رسیدن به یک سوخت استاندارد مهم است. ارتقا بیوگاز با چالش های مصرف انرژی و هزینه های عملیاتی و خطرات زیست محیطی مانند ائوتروفیکی مواجه است (Sreekrishnan et al., 2004). بیوگاز پس از بهبود بهره وری انرژی خود، به دیگر منابع کمک می کند و موقعیت خود را به عنوان یک منبع انرژی تجدید پذیر در کنار منابعی مانند خورشید، باد و بیومس تسخیر می کند. محصولی که از بیوگاز به دست می آید به طور مستقیم به عنوان سوخت برای موتورهای احتراق، توربین های گاز و سلول های سوخت استفاده می شود (Zhou, Chaemchuen, & Verpoort, 2017). علاوه بر این می توان به عنوان یک ماده اولیه برای تولید ترکیبات گازی یا تولید هیدروژن و مواد شیمیایی بهره برداری شود. از آنجا که انتشار گاز CO_2 از بیوگاز کمتر از سوخت های فسیلی است ارتقا و بهبود بیوگاز از طریق جذب و جدا سازی CO_2 از متان به طور قابل توجهی خلوص آن را بهبود می بخشد. گاز ارتقا یافته به دلیل عدم وجود CO_2 در خط لوله دارای خاصیت خوردندگی کمتری است (Thomas & Harris, 2016; Xia et al., 2017).

۲- تولید بیوگاز

بیوگاز از تجزیه مواد آلی یا بیوجلبک در غیاب اکسیژن مانند بیومس، کود، فاضلاب، زباله های شهری، مواد گیاهی، محصولات زراعی و غیره تولید می شود. قطعه میکروارگانیسم ها تحت شرایط بی هوازی مولکول زنجیره ای است که در آن زباله های زیستی تجزیه می شوند تا زمانی که کربن در آن باقی مانده باشد در حالت کاهش یا اکسیده شدن قرار دارد. به طور کلی این میکرو ارگانیسم ها را می توان به دو گروه متمایز بیولوژیکی تقسیم کرد (Iannotti, Fischer, & Sievers, 1982; Kotelnikova, 2002). ابتدا یک گروه ساختارهای پیچیده آلی را به مولکول های ساده تر تبدیل می کند (ارگانیسم های هیدرولیتیک و فرمنتور)، بعد از یک ثانیه گروه دیگر مولکول های ساده آلی را به متان تبدیل می کند (ارگانیسم های متانوژیک) (Cappenberg, 1975).

ترکیب شیمیایی بیوگاز :

ترکیبات مختلف در بیوگاز به منبع خام و فرآیند های هضم بی هوازی بستگی دارد. ترکیب بیوگاز عموماً از چهار جزء تشکیل شده است: متان، کربن دی اکسید، ترکیبات گوگرد و آب (TRIOLO, PEDERSEN, QU, & SOMMER, 2012).



یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



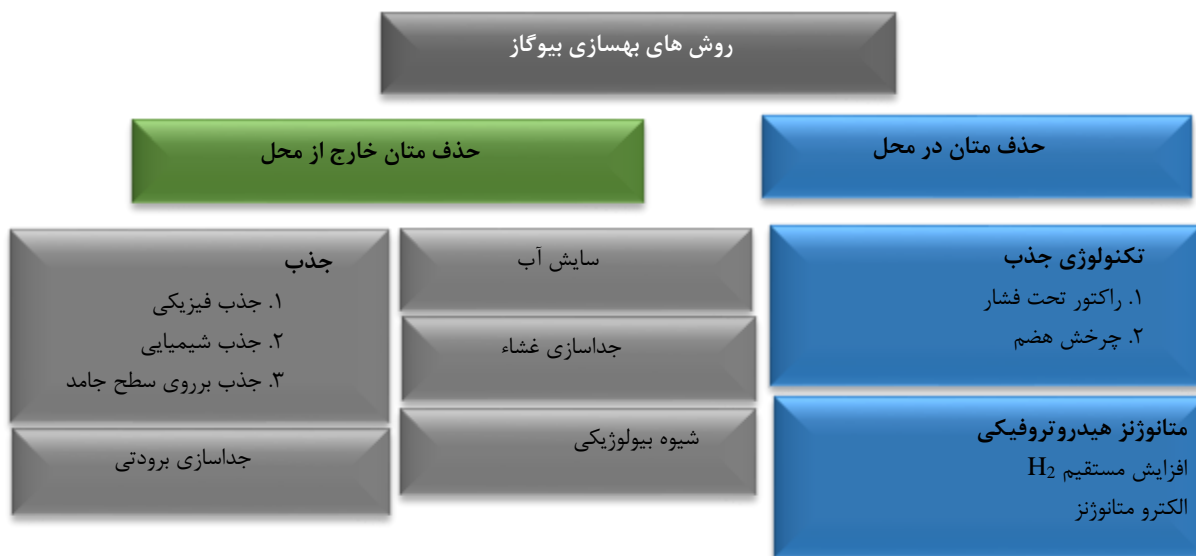
انجمن مهندسی شیمی ایران، کنفرانس ملی مهندسی مکانیک و مکانیزاسیون ایران



BuAli Sina University

جدول ۱- آلاینده های موجود در بیوگاز و اثرات آن

آلاینده	حجم	اثرات
کربن دی اکسید	25 - 30%	ارزش گرمایی را کاهش می دهد، افزایش خاصیت ضدضربه در موتورها، باعث خوردگی در شرایط مرطوب می شود.
هیدروژن سولفید	0 - 0.5%	علت خوردگی در تجهیزات و سیستم های لوله کشی، منجر به انتشار گوگرد دی اکسید می شود، کاتالیزور مخرب
آمونیاک	0 - 0.5%	علت انتشار NOX، افزایش خاصیت ضدضربه در موتورها
بخار آب	1 - 5%	علت خوردگی در تجهیزات و سیستم های لوله کشی، به علت غلظت به ابزار و تجهیزات آسیب می زند. خطر انجماد سیستم های لوله کشی و نازلها
گرد و خاک	$5\mu\text{m} <$	مسدود شدن نازلها
نیترژن	0.5%	ارزش گرمایی را کاهش می دهد، افزایش خاصیت ضدضربه در موتورها
سیلوکسان	$0 - 50 \frac{\text{mg}}{\text{m}}$	به موتورها آسیب می زند



تکنیک های مختلف بهسازی بیوگاز (Sarker et al, 2018)

۳- تکنولوژی های ارتقا بیوگاز:

برای حذف CO_2 از بیوگاز چندین روش مختلف تاکنون پیشنهاد شده است. روش هایی برای جذب و جداسازی CO_2 که امروزه برای ارتقای بیوگاز کاربرد داشته است در اینجا ارائه شده است. اصطلاح جذب یک اصطلاح عمومی است. فرآیند جذب پدیده ای است که در آن اتم ها، مولکول ها یا حتی یون ها به فاز خاصی از مواد وارد می شوند مثلاً مایعات. در حالی که اصطلاح جداسازی در تکنولوژی غشا استفاده می شود. در واقع جذب گاز به دو دسته تقسیم می شود: (۱) براساس دما و فشار (فیزیکی) (فشار بالا و دمای پایین بازدهی جذب را بالا می برد) (۲) بر اساس خنثی سازی اسید پایه واکنش ها (شیمیایی) جایی که حلال خورنده برای جذب ضروری است (Bauer, Persson, & Hultheberg, & Tamm, 2013).



یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



۱) جذب

جذب انتشار اجزای سازنده‌ی گاز در مایع است. فرآیند جداسازی به وسیله‌ی جذب برپایه‌ی انحلال پذیری ماده‌ی حل شده (ناخالصیهای گاز) در حلال است (Agbor, Cicek, Sparling, Berlin, & Levin, 2011). از این رو این فرآیند تنها در صورتی امکان پذیر است که ناخالصی‌های گازی درجاذب (اسکرابر) نسبت به متان حل پذیرتر باشد. انتخاب یک حلال مناسب برای جذب ضروری است. همراه به مناسب بودن آن برای حلالیت گاز در دسترس بودن آن، ثبات هزینه، خطرات محیطی از ویژگی‌های موردنیاز برای انتخاب یک حلال مناسب است (Dorf, 2004). در یک کارخانه‌ی تصفیه با استفاده از این تکنیک، بیوگاز خام در تماس با سطح مایع خالص در یک ستون نگهداری می‌شود و ناخالصی‌ها از آن خارج می‌گردد. بازسازی مایع خالص یا جایگزینی آن با مایع تازه یک گام ضروری است. با وجود اینکه روش جذب ساده، اقتصادی، نیاز به زیرساخت کم‌تر است اما دارای اشکال خوردگی ستون می‌باشد (Bauer, Persson, et al., 2013).

۱-۱) جذب فیزیکی

۱-۱-۱) سایش آب

حذف دی اکسید کربن از بیوگاز با جذب فیزیکی به دلیل حلالیت آن در مایع خالص است. CO₂ در آب بسیار حل پذیر است و حذف آن می‌تواند توسط قانون هنری بیان شود: $P_i = K_h \cdot C_{max}$

P_i فشار جزئی، K_h ضریب هنری، C_{max} غلظت اشباع جزء سازنده است. مقدار بالاتر ثابت هنری برای کربن دی اکسید نسبت به متان در دمای 25° نشان می‌دهد که کربن دی اکسید 26 برابر بیشتر محلول در آب است نسبت به متان. حذف CO₂ به طراحی ستون، حلالیت دی اکسید کربن، غلظت دی اکسید کربن بستگی دارد (Singhal, Agarwal, Arora, Sharma, & Singhal, 2017). برای این منظور از حلال‌های مختلف مانند: آب، پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر، سلکسول، پروپیلن کربنات استفاده می‌شود (Zhao, Leonhardt, & MacConnell, Frear, & Chen, 2010). در میان حلال‌های مختلف ارزان قیمت‌ترین حلال برای حذف دی اکسید کربن آب است. حلالیت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در آن باعث می‌شود متان 98٪ ارتقا داده شود. با این حال این روند با چند مشکل عملیاتی همراه است مانند: رشد میکروبی در ستون و دفع فاضلاب (Singhal et al., 2017).

علاوه بر این فوم زمانی اتفاق می‌افتد که سرعت جریان جاذب به درستی انتخاب نشده باشد و در آب ناخالصی وجود داشته باشد. در یک جاذب آب، کربن دی اکسید از بیوگاز جدا می‌شود و در ستون جذب در داخل آب به شکل بسته‌های نامنظم با طرح‌های مختلف و فشار 6-10bar حل می‌شود. این بسته‌های نامنظم به افزایش سطح تماس بین آب و بیوگاز برای اطمینان از جذب کارآمد کمک می‌کند. بازدهی جداسازی در ستون توسط ارتفاع بستر تعیین می‌گردد در حالی که حداکثر ظرفیت گاز توسط قطر آن تعیین می‌شود (Strigle Jr, 1994). آب مورد استفاده در ستون جذب با اضافه کردن هوا در فشار اتمسفر بازیافت می‌شود. حذف دی اکسید کربن به عوامل مختلفی مانند: غلظت دی اکسید کربن در بیوگاز خام، سرعت جریان آن، فشار کلی در ستون جذب و ثابت هنری بستگی دارد (Swanson, 2011).

در این روش بیوگاز با فشار 6-8 bar فشرده شده و قبل از تزریق به ستون جذب خنک می‌شود. حلال‌های آلی از بالا به ستون برای ایجاد جریان غیرهمسو (جدایش) گاز و مایع ارسال می‌شود. همچنین قبل از تزریق به ستون برای حفظ درجه حرارت پایین در ستون جذب آن را حدود 20°C سرد می‌کنند. حلال‌های آلی که از پایین ستون جذب را ترک می‌کنند با حلال‌های آلی که از بالا وارد ستون جذب می‌شوند گرما مبادله می‌کنند. سپس به flash column تزریق می‌شوند و متان و مقداری کربن دی اکسید تحت کاهش فشار به ورودی بیوگاز منتقل می‌شود. برای بازسازی حلال آلی مجدداً قبل از وارد شدن به ستون واجدبی با 40°C گرم می‌شود. حلال به بالای ستون تزریق می‌شود و فشار آن به 1bar کاهش می‌یابد. حلال بازسازی شده از بالا به ستون جذب تزریق می‌شود (Tock, Gassner, & Maréchal, 2010).



یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



۱-۲) سایش حلال های آلی

حلال های آلی یافت می شود که برای حذف CO_2 مناسب است اما هزینه ی بالایی دارد. این روش همانند روش سایش آب است. یکی از فناوری های قابل استفاده برای تصفیه ی بیوگاز استفاده از حلال های آلی Genosorb, selexol, sepasolv, rectisol, purisol است. بخش جالب استفاده از حلال های آلی حجم کمتر حلال مورد استفاده برای تصفیه بیوگاز است زیرا قابلیت حل شدن کربن دی اکسید در این حلال ها در مقایسه با آب بیشتر است همانطور که ثابت هنری نشان می دهد. کربن دی اکسید دارای قابلیت حل شدن $0.8M/ATM$ در سلک سول که تقریباً 5 برابر بیشتر از آب است (Burr & Lyddon, 2008). همچنین کربن دی اکسید 17 برابر بیشتر در Genosorb حل می شود نسبت به متان. این فرآیند با جذب توسط آب دو تفاوت دارد:

۱) قطرسون ها کوچکتر است و حلال های آلی قبل از جذب (absorption) باید خنک شود و قبل از جداسازی گاز از مایع (desorption) گرم شود.

۲) به علت ماهیت خورنده ی حلال های آلی خطوط لوله و تجهیزات نیاز به ساخته شدن از فولاد ضدزنگ دارد. به علاوه، نقطه ی انجماد پایین در حلال های آلی این امکان را فراهم می سازد که نیازی به حرارت اضافی و استفاده از رادیاتور الکتریکی نباشد (Singhal et al., 2017).

۱-۲) جذب شیمیایی

حذف دی اکسید کربن از بیوگاز توسط فرآیند جذب شیمیایی براساس واکنش های شیمیایی بین مولکول های جاذب و کربن دی اکسید است. یک راه حل استفاده از آمین ها به عنوان جاذب است که در واکنش محصول را به مولکول یا یون تبدیل می کند (Bauer, Hultberg, Persson, & Tamm, 2013). آلکانول آمین ها مانند مونواتانول آمین، متیل دی اتانول آمین (MDEA)، تری اتانول آمین، دی ایزوپروپانول آمین از مواد شیمیایی معروف برای جذب کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید است (Kohl & Nielsen, 1997). آمین ها به دی اکسید کربن برای تشکیل کاربامات که می تواند توسط حرارت تجزیه شود متصل می شود (Cebula, 2009).

امروزه پرکاربردترین آمین مورد استفاده در صنعت MDEA است. (مخلوطی از MDEA و پپیرازین). تفاوت قابل توجهی بین ظرفیت جذب MDEA به تنهایی و مخلوط MDEA و پپیرازین (PZ) وجود دارد. دلیل آن این است که آمین های ثانویه یا اولیه (PZ) دارای نرخ واکنش بسیار زیاد با کربن دی اکسید هستند. از سوی دیگر آمین های نوع سوم، گرمای نسبتاً کم در واکنش تولید می کنند و فرآیند را از نظر انرژی مقرون به صرفه می کند (Singhal et al., 2017). جذب شیمیایی به دلیل ظرفیت بیشتر جذب کربن دی اکسید نسبت به جذب فیزیکی بهتر است (Nie et al., 2013).

به طور معمول جاذب آمین شامل یک جذب کننده است، جایی که کربن دی اکسید از بیوگاز خام جدا می شود و کربن دی اکسید از محلول های آمین با حرارت دادن و تحت کاهش فشار جدا می شود. بیوگاز خام به جاذب وارد می شود و محلول آمین از بالا به ستون به منظور ایجاد جریان غیر همسو (جدایش) تزریق می شود. کربن دی اکسید در بیوگاز با آمین واکنش می دهد و جذب می شود. این واکنش گرمازا است که درجه حرارت را از $20-40^{\circ}C$ به $45-65^{\circ}C$ افزایش می دهد. معمولاً حلالیت کربن دی اکسید در آب با افزایش دما کاهش می یابد اما در جاذب آمین سرعت واکنش بین کربن دی اکسید و محلول آمین با افزایش دما افزایش می یابد و باعث جذب بیشتر کربن دی اکسید می شود. متان از بالای ستون خارج می شود و فشار عملیاتی جاذب 1-2bar است (Khan et al., 2017). مایع از پایین جاذب از طریق مبل حرارتی عبور می کند و به بالای ستون تفکیک پمپ می شود یعنی جایی که به بخار متصل می شود و کربن دی اکسید آزاد می شود. بخش پایین ستون تفکیک با یک ریویولر (جوش آور) با دمای $120-150^{\circ}C$ که محلول را می جوشاند مجهز شده است. ریویولر گرمای واکنش برای انتشار کربن دی اکسید از محلول آمین را فراهم می کند و باعث بازسازی آن می شود (Krich et al., 2005).



یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



۳-۱ جذب بر روی سطح جامد

جذب شامل غلظت انتخابی مولکول گاز (ماده‌ی جذب شده) بر روی یک سطح جامد (جاذب) به دلیل نیروهای فیزیکی یا واندروال است. جاذب‌های تجاری عمدتاً مواد جامد متخلخل با مساحت بزرگ در واحد وزن هستند. مولکول انگل می‌تواند با سطح جامد از طریق جذب فیزیکی (اتصال به سطح از طریق نیروهای قطبی که دارای برهمکنش ضعیفی هستند) و یا از طریق جذب شیمیایی (از طریق پیوندهای قوی کووالانسی) ارتباط برقرار کند. مواد متخلخل یا متخلخل آلی بوده یا مواد متخلخل غیر معدنی. ظرفیت حرارتی پایین و پایداری شیمیایی و حرارتی با نقاط قابل توجه جاذب‌های جامد هستند. انواع مختلف جاذب‌ها برای این منظور استفاده می‌شوند مانند: کربن فعال یا سیلیکات، زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی، ژل سیلیکا، آلومینا، غربال مولکولی کربن.

با استفاده از جاذب مناسب این فرآیند می‌تواند CO_2 ، H_2S ، رطوبت و سایر ناخالصی‌ها را به طور انتخابی یا همزمان از بیوگاز حذف کند. جاذب مناسب باید حداقل یکی از دو معیار زیر را دارا باشد:

(۱) CO_2 باید گزینش پذیری بیشتری نسبت به CH_4 روی سطح جاذب داشته باشد. این نوع جاذب‌ها به عنوان جاذب‌های تعادل شناخته می‌شوند و علت انتخاب آنها تفاوت در نیروهای برهمکنش بین متان و کربن دی‌اکسید و سطح است.

(۲) منافذ جاذب باید با اندازه‌ی ذرات ورودی به آن سازگار باشد. قطر سینتیکی کربن دی‌اکسید 3.4 و متان 3.8 است. بنابراین جاذب انتخاب شده باید دارای قطر منافذ مناسب باشد تا به جریان کربن دی‌اکسید اجازه دهد در حالی که مولکول‌های بزرگتر متان برای نفوذ دارای محدودیت اندازه می‌باشند. این نوع جاذب‌ها با عنوان جاذب‌های سینتیکی شناخته می‌شوند و علت اصلی انتخاب آنها محدودیت نفوذ است (Singhal et al., 2017).

جذب نوسان فشار (PSA) و جذب نوسان دما (TSA) دو روش اصلی برای حذف CO_2 است. در فرآیند PSA جاذب با کاهش فشار بازسازی می‌شود، در حالی که در فرآیند TSA جاذب با افزایش دما بازسازی می‌شود. اگرچه بازسازی جاذب در TSA موثرتر است اما مراحل گرمایش و خنک‌سازی آهسته زیان آور است. به طور کلی، گرم شدن گازها یا انتقال حرارت بخار به ستون در فرآیند TSA انجام می‌پذیرد. در این فرآیند که ستون سریعتر گرم می‌شود بهره‌وری نیز افزایش می‌یابد. مدت زمان مورد نیاز برای فرآیند تخلیه در TSA یک اشکال عمده است که می‌تواند با افزایش سطح تماس گاز داغ و جاذب کاهش یابد (Sircar, 2003). یک راه جایگزین برای گرم کردن ستون که می‌تواند بسیار سریعتر باشد عبور برق از طریق یک هادی و بنابراین تولید اثر ژول است و فرآیندی است که جذب نوسان الکتریکی (ESA) نامیده می‌شود. تفاوت‌های اصلی این روش با روش TSA این است که گرم شدن جاذب سریعتر است و از گاز دیگری برای افزایش درجه حرارت استفاده نمی‌شود. برای کاهش مصرف برق مورد نیاز در فرآیند ESA یک فرآیند ترکیبی ESA-TSA می‌تواند جایگزین شود. به طور کلی، باتوجه به نیاز کم انرژی و بازسازی سریع در فرآیند PSA، این روش در حال حاضر برای برنامه‌های کاربردی به صورت تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. در غلظت CO_2 1٪ و یا کمتر TSA مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای غلظت‌های بالاتر از 10٪، PSA استفاده می‌شود. در مواردی که فشار بازسازی کمتر از فشار اتمسفر باشد فرآیند جذب نوسان خلا (VSA) نامیده می‌شود (Zhou et al., 2017). در فرآیند جذب نوسان فشار (PSA) بیوگاز خام با افزایش فشار فشرده می‌شود سپس به یک ستون جذب منتقل شده که در آن کربن دی‌اکسید را نگه می‌دارد و متان دفع می‌شود. وقتی ستون با کربن دی‌اکسید اشباع شد، فشار برای دفع کربن دی‌اکسید آزاد می‌شود و آن را به یک خروجی گاز روانه می‌کند. برای تولید مداوم چندین ستون وجود دارد و به طور پیوسته باز و بسته می‌شوند. خصوصیات واحد PSA شامل فشار تغذیه، فشار پاکسازی، جاذب، زمان چرخه و اتصالات ستون است (Bauer, Hulteberg, et al., 2013). این فرآیند برای واحدهای صنعتی کوچک و متوسط مناسب است و دارای مزایای بسیاری نسبت به سایر فرآیندهاست مانند: فرآیند نیاز به حرارت کمتر، طراحی انعطاف پذیر است و انواع جاذب‌ها در همان طراحی می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. چندین ستون برای افزایش بازدهی متان، کاهش هدر رفتگی متان همراه با کربن دی‌اکسید در طی آزاد کردن فشار اضافه می‌گردد. افزایش تعداد ستون‌ها باعث می‌شود جریان گاز بین ستون برای بهینه سازی مصرف انرژی



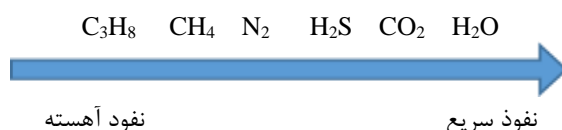
یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



افزایش یابد. تحقیق و توسعه در زمینه تکنولوژی PSA عمدتاً بر روی کاهش دادن واحدهای PSA، بهینه سازی تکنولوژی برای برنامه‌های کاربردی در مقیاس کوچک، کاهش مصرف انرژی، ترکیب جاذب‌های مختلف، جداسازی H_2S و CO_2 در یک ستون یکپارچه تمرکز می‌کند (Singhal et al., 2017). با وجود مزایای چندین مشکل عملیاتی داراست مانند: مصرف برق بالا، H_2S باید قبل از ورود بیوگاز به ستون جذب حذف شود و به دلیل فشار بالای کار یک سیستم خنک کاری برای کمپرسور مورد نیاز است (Grande, 2012).

۲) جداسازی غشایی

اجزای گاز با نفوذ انتخابی از طریق غشاهای نیمه تراوی پلیمری تجزیه می‌شوند. در اکثر برنامه‌های کاربردی بیومتان به غلظت 97-98٪ نیاز دارد و انتخاب غشا با طراحی مناسب برای این کار ضروری است. در طول روند تصفیه بیوگاز با استفاده از غشاهای انتخابی، اجزای گاز در مواد پلیمری در یک طرف سطح منحل می‌شود و در اثر گرادیان غلظت در دو طرف سرتاسر غشا پخش می‌شود. براساس مواد مورد استفاده دو نوع غشا برای این منظور استفاده می‌شود: غشاهای پلیمری شیشه‌ای و غشاهای پلیمری پلی استیلن. نوع اول گازها را براساس اندازه‌ی مولکولی جدا می‌کند درحالی که نوع دوم گازها را براساس حلالیت آنها در پلیمر جدا می‌کند (Kesting & Fritzsche, 1993). با افزایش اندازه‌ی مولکول‌ها کارایی یک غشا پلیمری شیشه‌ای کاهش می‌یابد. غشاهای پلیمری مانند سلولزاستات، پلی ایمید، پلی آمید، پلی سولفون، پلی کربنات و پلی اتر ایمید به طور معمول برای جداسازی کربن دی اکسید مورد استفاده قرار می‌گیرند. این غشاها اجازه‌ی نفوذ کربن دی اکسید و دیگر مولکول‌های گازی را می‌دهد و متان را نگه می‌دارد. برای مثال، غشا جامد ساخته شده از پلیمر استات سلولز دارای نفوذپذیری 20 تا 60 بار بیشتر برای کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید در مقایسه با متان است. وجود این ناخالصی‌ها می‌تواند برای غشا زیان آور باشد. میزان نفوذ اجزای مختلف از طریق غشای ساخته شده از پلیمر شیشه‌ای نشان داده شده است (براساس تجربه‌ی تولیدکنندگان غشا)



مزایای تکنولوژی جداسازی غشا شامل هزینه کمتر نسبت به PSA، ساده بودن عملیات، بهینه سازی مکان، فرآیند دو ست دار محیط زیست، نیاز زیادی به تعمیر و نگهداری ندارد و نیازی به استفاده از مواد شیمیایی نیست. بسته شدن و انسداد منافذ یکی از مشکلات رایج این روش است. یکی دیگر از محدودیت‌ها که مقاومت غشا را تحت تاثیر قرار می‌دهد به علت گرادیان فشار است. به طور کلی فرآیندی که به دلیل آسیب دیدن و عمر محدود غشا جایگزین آن باشد، گران می‌شود (Singhal et al., 2017).

۳) جداسازی برودتی (کرایونیک)

جداسازی کرایونیک براساس توانایی تراکم و تقطیر گازهای مختلف در درجه حرارت‌های متفاوت است. قبل از به کارگیری این روش از بیوگاز خام سولفید هیدروژن، دی اکسید گوگرد، هالوژن و سیلوکسان به منظور جلوگیری از انجماد باید جدا شده باشد (Persson, Jönsson, & Wellinger, 2006). این فرآیند در دماهای خیلی پایین ($-170^{\circ}C$) و فشار بالا (80bar) عمل می‌کند. نقطه‌ی جوش CH_4 در $1atm$ ، $-161.5^{\circ}C$ است که خیلی پایین تر از نقطه‌ی جوش CO_2 است. بنابراین باعث جدا شدن CO_2 از CH_4 با مایع شدن آن می‌شود. این شرایط عملیاتی با استفاده از یک سری از کمپرسور ها و مبدل‌های حرارتی انجام می‌شود. در مرحله‌ی اول رطوبت، هیدروژن سولفید، ذرات گرد و غبار، هالوژن‌ها، سیلوکسان‌ها و سایر ناخالصی‌ها از بیوگاز خام حذف می‌شوند. در مرحله‌ی دوم، بیوگاز با فشار 100KPA فشرده می‌شود و سپس دمای آن را به $-25^{\circ}C$ می‌رسانیم. در مرحله‌ی سوم بیوگاز تا دمای $-55^{\circ}C$ خنک می‌شود و CO_2 مایع شده از مخلوط گاز حذف می‌شود. در نهایت گاز باقی مانده تا $-85^{\circ}C$ سرد می‌شود که در آن CO_2 به فرم جامد می‌رسد و حذف می‌شود. جداسازی برودتی اگر هدف تولید بیومتان مایع (LBM) و یا مایع طبیعی گازی (LNG) باشد مفید است (Khan et al., 2017).

این روش در مقایسه با دیگر روش‌ها یک روش جدید برای تصفیه بیوگاز است. در حال حاضر توسط بسیاری از شرکت‌ها مانند BR هلند و GTS اسکاندیناوی استفاده می‌شود.



یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



انجمن مهندسی مکانیک ایران



Bu Ali Sina University

این روش شامل مزایای متعددی است از جمله: امکان بازیابی اجزا سازنده‌ی خالص به فرم مایع وجود دارد، فضای کمتری اشغال می‌کند، ساخت آن برای نقل و انتقال راحت تر است.

این روش به هیچ محیط و ماده‌ی شیمیایی نیاز ندارد و بیوگاز تصفیه شده با این روش در فشار بالا قرار دارد و نیازی به فشرده سازی بیشتر نیست و می‌تواند به عنوان سوخت خودرو مورد استفاده قرار بگیرد (Jonsson & Westman, 2011).

این روش می‌تواند یک منبع برای تولید کربن دی اکسید جامد باشد.

محدودیت‌های مربوط به جداسازی کرایونیک شامل نیاز به فشار بالا و دمای پایین است. باعایق کاری سیستم از نفوذ گرما به داخل سیستم جلوگیری می‌شود. مقدار برق موردنیاز برای این روش آن را به عنوان یک انرژی کارآمد معرفی نمی‌کند (Jonsson & Westman, 2011).

جداکردن متان از off_gas

مقداری متان همراه با off_gas در فرآیند تصفیه بیوگاز از دست می‌رود. متان که یک گاز مهم گلخانه‌ای است باید از off_gas حذف شود. در بسیاری از فرآیندهای حذف متان از off_gas اکسیداسیون (احتراق) و تولید گرما اتفاق می‌افتد. این گرما می‌تواند در هضم بی‌هوازی خود تانسیتات مورد مصرف قرار گیرد و یا افت دما پیدا کند و خنک شود. متناوباً، off_gas می‌تواند با بیوگاز خام مخلوط شود و به عنوان گاز در موتورهای سیستم CHP مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکپارچه ساختن تجهیزات ارتقا تانسیتات تولید بیوگاز مهم است. تکنولوژی‌های ارتقا بسیار اندکی برای بازیابی متان از بیوگاز وجود دارد که مجاز است به طور مستقیم وارد اتمسفر شود.

جدول ۲- مقایسه فناوری‌های مختلف.

پارامتر	پاکسازی فیزیکی (آب)	پاکسازی فیزیکی (آلی)	پاکسازی شیمیایی (آمین‌ها)	جداسازی غشا	جذب (PSA)
درصد متان در بیوگاز ارتقا یافته	96 - 98	96 - 99	99	98	98
آب ($\frac{m^3}{Nm^3}$)	0.0004 - 0.00004	مورد نیاز نیست	مورد نیاز نیست	مورد نیاز نیست	مورد نیاز نیست
انرژی ($\frac{KWh}{Nm^3}$)	0.2 - 0.3	0.2 - 0.3	0.12 - 0.14	0.2 - 0.3	0.2 - 0.3
ماده‌ی شیمیایی	ماده‌ی ضد فوم (0.0003 $\frac{kg}{Nm^3}$)	ذغال چوب فعال	ماده‌ی ضد فوم ($0.0003 \frac{kg}{Nm^3}$)، مینه، ذغال چوب فعال	ذغال چوب فعال	ذغال چوب فعال
گرما ($\frac{KWh}{Nm^3}$)	مورد نیاز نیست	مورد نیاز نیست	0.55	مورد نیاز نیست	مورد نیاز نیست
درصد نشت (هدر رفتگی) متان	1	2 <	0.1	0.5	1.8 - 2
از قیل حذف کردن H ₂ S	مورد نیاز نیست	نیاز است	نیاز است	نیاز است	نیاز است
هزینه‌های تقریبی سرمایه گذاری ($\frac{RS}{500 Nm^3/h}$)	216270	234292	252315	154993	216270
جداسازی N	N را جدا نمی‌کند	N را جدا نمی‌کند	N را جدا نمی‌کند	N را جدا نمی‌کند	N را جدا نمی‌کند (می‌تواند توسط جاذب‌های پیچیده‌ی گرانتر انجام شود)
جداسازی O	O را جدا نمی‌کند	O را جدا نمی‌کند	توسط O به دلیل اکسیداسیون آسیب می‌بیند	حذف جزئی O	O را جدا نمی‌کند (می‌تواند توسط جاذب‌های پیچیده‌ی گرانتر انجام شود)



یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



مقایسه بین فناوری های مختلف در این جدول آمده است. جداسازی کرایوژنیک در حال توسعه است و به همین دلیل در این جدول در نظر گرفته نشده است. مقایسه‌ی روش‌ها بر اساس خلوص گاز به دست آمده، ماده مصرفی، نشت متان، پیش عملیات لازم، سرمایه گذاری اولیه و هزینه‌های لازم است. بر اساس جدول روش جداسازی غشا امیدوارکننده است. سرمایه گذاری اولیه و هزینه‌های لازم کم است. نه تنها این روش اقتصادی است بلکه درصد تولید متان بالاست و همچنین هدر رفتگی متان کم است (Singhal et al., 2017).

زیست پذیری بیوگاز طبیعی متراکم

یکی از اهداف ما از ارتقا بیوگاز تبدیل آن به Bio_CNG است. Bio-CNG در حال حاضر انتخاب خوبی در بخش حمل و نقل است. همانطور که در گزارش منتشر شده توسط کتاب اطلاعات انرژی حمل و نقل آمده است، حدود 1.2 میلیارد خودرو در سال 2014 از این گاز استفاده کرده‌اند که این مقدار تا سال 2035 به 2 میلیارد افزایش می‌یابد (Davis, 2002). نگاهی به افزایش آلودگی محیط زیست بر اثر افزایش تعداد وسایل نقلیه باعث استفاده از CNG به جای سوخت فسیلی در بسیاری از کشورها شده است. بهبود وضعیت سلامت عمومی، سلامت محیطی، استقلال انرژی و رشد اقتصادی چندین مزیت مهم استفاده از BIO_CNG است. توجه به این نکته مهم است که با به پایان رسیدن منابع سوخت های فسیلی، افزایش در دسترس بودن مواد خام مورد نیاز برای تولید بیوگاز وجود دارد. بنابراین تولید BIO_CNG افزایش می‌یابد زیرا جمعیت جهان در حال افزایش است. واقعیت این است که 80٪ از پتانسیل تولید بیوگاز به علت فقدان سیاست و زیرساخت‌های حمایتی بی حاصل است.

این مسئله به خوبی ثابت شده است که BIO_CNG دارای ارزش گرمایی معادل CNG و هزینه‌ی کلی از تولید تا مصرف کمتر از CNG است. بنابراین، BIO_CNG فرصتی عالی به رانندگان خودرو می‌دهد و موجب صرفه جویی در هزینه‌ی سوخت و استقلال انرژی می‌شود (Singhal et al., 2017).

نتیجه گیری

ارتقا بیوگاز یک فرآیند مهم برای افزایش ارزش سوخت آن برای کاربردهای تجاری است. ارتقا بیوگاز خام به BIO_CNG، استفاده از بیوگاز در وسایل نقلیه یا به عنوان هرهدف دیگری که در آن گاز طبیعی لازم است امکان پذیر می‌کند. فناوری های مختلف مثل پاکسازی آب، پاکسازی آمین، PSA، جداسازی غشا، جداسازی کرایوژنیک برای تولید BIO_GAS با کیفیت بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. پاکسازی آب و PSA به دلیل سادگی و اثربخشی فرآیند بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. جداسازی کرایوژنیک روش خوبی است زیرا بیوگاز خالص در حالت مایع تولید می‌کند اما به دلیل فرآیند عملیاتی پیچیده به طور معمول مورد استفاده قرار نمی‌گیرد.

References

- Abdeshahian, P., Lim, J. S., Ho, W. S., Hashim, H., & Lee, C. T. (2016). Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 714-723.
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnology advances*, 29(6), 675-685.
- Bauer, F., Hultheberg, C., Persson, T., & Tamm, D. (2013). *Biogas upgrading-Review of commercial technologies*: Svenskt gastekniskt center.
- Bauer, F., Persson, T., Hultheberg, C., & Tamm, D. (2013). Biogas upgrading—technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(5), 499-511.
- Brennan, L., & Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), 557-577.
- Burr, B., & Lyddon, L. (2008). *A comparison of physical solvents for acid gas removal*. Paper presented at the 87th Annual Gas Processors Association Convention, Grapevine, TX, March.
- Cappenberg, T. E. (1975). A study of mixed continuous cultures of sulfate-reducing and methane-producing bacteria. *Microbial Ecology*, 2(1), 60-72.
- Cebula, J. (2009). Biogas purification by sorption techniques. *ACEE Journal*, 2, 95-103.
- Dorf, R. C. (2004). *The engineering handbook*: CRC press.



یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران



انجمن مهندسی مکانیک و مکانیزاسیون ایران



Buali Sina University

- Grande, C. A. (2012). Advances in pressure swing adsorption for gas separation. *ISRN Chemical Engineering*, 2012.
- Holm-Nielsen, J. B., Al Seadi, T., & Oleskowicz-Popiel, P. (2009). The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource technology*, 100(22), 5478-5484.
- Iannotti, E., Fischer, J., & Sievers, D. (1982). Characterization of bacteria from a swine manure digester. *Applied and environmental microbiology*, 43(1), 136-143.
- Jonsson, S., & Westman, J. (2011). Cryogenic biogas upgrading using plate heat exchangers.
- Kesting, R. E., & Fritzsche, A. (1993). *Polymeric gas separation membranes*: Wiley New York.
- Khan, I. U., Othman, M. H. D., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A., Rezaei-DashtArzhandi, M., & Azelee, I. W. (2017). Biogas as a renewable energy fuel—a review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, 150, 277-294.
- Kohl, A. L., & Nielsen, R. (1997). *Gas purification*: Elsevier.
- Kotelnikova, S. (2002). Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface. *Earth-Science Reviews*, 58(3-4), 367-395.
- Krich, K., Augenstein, A., Batmale, J., Benemann, J., Rutledge, B., & Salour, D. (2005). Upgrading dairy biogas to biomethane and other fuels. *Biomethane from dairy waste-A sourcebook for the production and use of renewable natural gas in California. California: Clear Concepts*, 47-69.
- Nie, H., Jiang, H., Chong, D., Wu, Q., Xu, C., & Zhou, H. (2013). Comparison of water scrubbing and propylene carbonate absorption for biogas upgrading process. *Energy & Fuels*, 27(6), 3239-3245.
- Persson, M., Jönsson, O., & Wellinger, A. (2006). *Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection*. Paper presented at the IEA Bioenergy task.
- Sarker, S., Lamb, J. J., Hjelme, D. R., & Lien, K. M. (2018). Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques. *Fuel*, 226, 686-697. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.021.
- Singhal, S., Agarwal, S., Arora, S., Sharma, P., & Singhal, N. (2017). Upgrading techniques for transformation of biogas to bio-CNG: a review. *International Journal of Energy Research*, 41(12), 1657-1669.
- Sreekrishnan, T., Kohli, S., & Rana, V. (2004). (Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresource technology*, 95(1), 1-10.
- Strigle Jr, R. F. (1994). *Packed tower design and applications*: Gulf Pub. Co.
- Swanson, C. (2011). Process Modeling of a Water Scrubbing System for Upgrading of Biogas to Grid Injection Standards-Model Development and Process Optimization. *Department of Chemical Engineering*.
- Thomas, J. M., & Harris, K. D. (2016). Some of tomorrow's catalysts for processing renewable and non-renewable feedstocks, diminishing anthropogenic carbon dioxide and increasing the production of energy. *Energy & Environmental Science*, 9(3), 687-708.
- Tock, L., Gassner, M., & Maréchal, F. (2010). Thermochemical production of liquid fuels from biomass: Thermo-economic modeling, process design and process integration analysis. *Biomass and Bioenergy*, 34(12), 1838-1854.
- Triolo, J. M., Pedersen, L., Qu, H., & Sommer, S. G. (2012). Biochemical methane potential and anaerobic biodegradability of non-herbaceous and herbaceous phytomass in biogas production. *Bioresource technology*, 125, 226-232.
- Xia, Z.-M., Li, X.-S., Chen, Z.-Y., Li, G., Yan, K.-F., Xu, C.-G., . . . Cai, J. (2016). Hydrate-based CO₂ capture and CH₄ purification from simulated biogas with synergic additives based on gas solvent. *Applied energy*, 162, 1153-1159.
- Zhao, Q., Leonhardt, E., MacConnell, C., Frear, C., & Chen, S. (2010). Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion. *Compressed Biomethane, CSANR, Ed*.
- Zhou, K., Chaemchuen, S., & Verpoort, F. (2017). Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1414-1441.