

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

فرآوری قلیایی مواد لیگنوسلولزی بمنظور بهبود تولید بیوگاز

پایان نامه کارشناسی ارشد

پیمان صالحیان

اساتید راهنما:

دکتر کیخسرو کریمی

دکتر حمید زیلویی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی پیمان صالحیان

تحت عنوان

فرآوری قلیایی مواد لیگنوسولزی بمنظور بهبود تولید بیوگاز

در تاریخ ۹۰/۱۲/۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر کیخسرو کریمی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر حمید زیلویی

۲- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر اکرم زمانی

۳- استاد داور

دکتر طیبه بهزاد

۴- استاد داور

دکتر حمید زیلویی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

از جناب آقای دکتر کینخسرو کریمی و جناب آقای دکتر حمید زیلوئی که بارها بنامی و مشاوره ایشان، راهنمای اینجانب در طول انجام پروژه بودند،
بسیار ممنون و سپاسگزارم.

از سرکار خانم دکتر حیحانی پور که بارها بنامی های خود مرا در انجام پروژه یاری نمودند بسیار سپاسگزارم.

بانشکر از آقای حجت الله سیدی که در فاز اول پروژه در انجام آزمایشات مراباری نمودند

**کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.**

تقدیم به والاترین موهبت های آفرینش...

پدر و مادرم

وزیباترین واژه عشق...

همسر عزیزم

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست شکل ها
سیزده	فهرست جداول
۱	چکیده

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱- اهمیت پروژه
۳	۲-۱- اهمیت تولید بیوگاز از مواد لیگنوسلولزی
۴	۳-۱- هدف
۴	۴-۱- کار های صورت گرفته تاکنون
۵	۵-۱- محتوای سایر فصول

فصل دوم: مطالعات کتابخانه ای

۶	۱-۲- بیوگاز
۶	۱-۱-۲- بیوگاز به عنوان یک منبع تجدیدپذیر انرژی
۶	۲-۱-۲- ترکیب درصد اجزای موجود در بیوگاز
۷	۲-۲- تاریخچه ی تولید بیوگاز
۸	۳-۲- سوپسترا و خوراک
۹	۱-۳-۲- تعریف چوب
۹	۲-۳-۲- کاربرد های چوب
۱۰	۳-۳-۲- تقسیم بندی چوب ها
۱۱	۴-۲- مواد لیگنوسلولزی
۱۱	۱-۴-۲- ساختار مواد لیگنوسلولزی
۱۳	۲-۴-۲- سلولز
۱۵	۳-۴-۲- همی سلولز
۱۷	۴-۴-۲- لیگنین
۱۸	۵-۲- روش های مختلف پیش فرآوری مواد لیگنوسلولزی
۲۲	۶-۲- پیش فرآوری شیمیایی
۲۲	۱-۶-۲- حلال های سلولز
۲۲	۲-۶-۲- پیش فرآوری قلیایی
۲۵	۷-۲- زنجیره هضم بی هوازی
۲۷	۸-۲- پارامتر های محیطی مؤثر بر فرآیند هضم بی هوازی
۲۷	۱-۸-۲- pH

۲۷	۲-۸-۲- دما
۲۸	۳-۸-۲- فشار
۲۸	۴-۸-۲- نسبت کربن به نیتروژن
۲۸	۵-۸-۲- مواد مغذی
۲۸	۹-۲- ترکیبات بازدارنده در سیستم های هضم بی هوازی
۲۸	۱-۹-۲- ترکیبات حاصل از تخریب قند ها
۲۹	۲-۹-۲- ترکیبات حاصل از تخریب لیگنین
۲۹	۳-۹-۲- ترکیبات حاصل از تخریب ترکیبات لیگنوسلولزی
۲۹	۱۰-۲- انواع راکتور های هضم بی هوازی
۳۰	۱-۱۰-۲- هاضم طرح چینی
۳۰	۲-۱۰-۲- هاضم هندی
۳۱	۳-۱۰-۲- هاضم پیستونی
۳۲	۴-۱۰-۲- هاضم بی هوازی بافل دار
۳۲	۵-۱۰-۲- هاضم بی هوازی تماسی
۳۳	۶-۱۰-۲- هاضم بستر لجن بی هوازی
۳۴	۷-۱۰-۲- هاضم بستر سیال بی هوازی AFBR
۳۵	۸-۱۰-۲- هضم بی هوازی محلول های رقیق
۳۶	۱۱-۲- قسمت های مختلف یک واحد گاز زیستی
۳۶	۱-۱۱-۲- مخازن و فرماتور
۳۶	۲-۱۱-۲- مخزن هموژنایزر، مخزن ته نشینی و مخزن ذخیره گاز
۳۷	۳-۱۱-۲- فرماتور با تجهیزات جانبی شامل جکت، شافت، موتور گیربکس، همزن، شیر نمونه گیری مایع و گاز
۳۸	۴-۱۱-۲- جلوگیری از تولید کف
۳۸	۵-۱۱-۲- جلوگیری از سرریز راکتور
۳۸	۶-۱۱-۲- آماده سازی گاز
۳۹	۷-۱۱-۲- جداسازی هیدروژن سولفید از گاز زیستی
۳۹	۸-۱۱-۲- تولید انرژی از گاز زیستی

فصل سوم: مواد و روش انجام آزمایش ها

۴۲	۱-۳- دستگاه های به کار رفته
۴۳	۲-۳- مواد مورد استفاده
۴۳	۱-۲-۳- مخلوط میکروبی
۴۵	۲-۲-۳- سوبسترای مصرفی
۴۵	۳-۳- روش های اندازه گیری
۴۶	۱-۳-۳- اندازه گیری مقدار جامدات کل و جامدات فرار
۴۷	۲-۳-۳- ترکیب درصد مواد موجود در نمونه ها

۴-۳-۴	طراحی آزمایشات اصلی و شرح فرآیند	۴۷
۳-۴-۱	پیش فرآوری	۴۷
۳-۴-۲	اندازه گیری و آنالیز بیوگاز تولید شده	۵۱
۳-۴-۳	آزمایش های تولید بیوگاز در راکتور ناپیوسته	۵۲
۳-۴-۴	آنالیز مخلوط گازی حاصل از دستگاه GC	۵۵
۳-۵	آزمایشات تکمیلی	۵۸

فصل چهارم: ارائه و تحلیل نتایج

۴-۱-۱	مقدار جامدات کل و جامدات فرار	۵۹
۴-۱-۱-۱	مقدار جامدات کل و جامدات فرار مخلوط میکروبی	۵۹
۴-۱-۲	مقدار جامدات کل و جامدات فرار سوبسترای استفاده شده	۶۰
۴-۲-۱	بررسی شرایط متفاوت پیش فرآوری بر میزان بیوگاز تولیدی در مراحل مختلف پروژه	۶۲
۴-۲-۱-۱	آنالیز بیوگاز تولید شده از کود گاوی	۶۲
۴-۲-۲	آنالیز بیوگاز تولید شده از تنه درخت کاج	۶۴
۴-۲-۳	آنالیز بیوگاز تولید شده از قسمت های مختلف درخت کاج	۶۷
۴-۲-۴	کیفیت بیوگاز تولید شده	۷۰
۴-۳-۱	ترکیب درصد مواد موجود در نمونه ها	۷۲
۴-۳-۱-۱	ترکیب درصد مواد موجود در نمونه های کود گاوی شامل قندها، لیگنین و خاکستر	۷۲
۴-۳-۱-۲	ترکیب درصد مواد موجود در نمونه های تنه درخت کاج شامل قندها، لیگنین و خاکستر	۷۲
۴-۳-۱-۳	ترکیب درصد مواد موجود در قسمت های مختلف درخت کاج شامل قندها، لیگنین و خاکستر	۷۳
۴-۴-۱	آزمایشات تکمیلی	۷۴
۴-۴-۱-۱	تست FTIR، بررسی ساختار کریستالی سلولز	۷۴
۴-۴-۲	تصویربرداری SEM از تنه درخت کاج	۷۷
۴-۵	تحلیل نتایج	۸۰

فصل پنجم: نتیجه گیری و ارائه پیشنهادات جهت ادامه کار

۵-۱-۱	نتیجه گیری	۸۲
۵-۲	ارائه پیشنهادات جهت ادامه کار	۸۳
	مراجع	۸۴

فهرست شکل ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۳	شکل ۲-۱- ساختار سلولز.....
۱۴	شکل ۲-۲- ساختار کریستالی سلولز β I, α I.....
۱۶	شکل ۲-۳- روند تشکیل ساختار گلوکومانان در چوب نرم.....
۱۶	شکل ۲-۴- روند تشکیل ساختار آرابینوگلوکورونوزایلان در چوب نرم.....
۱۷	شکل ۲-۵- روند تشکیل ساختار گلوکورونوزایلان در چوب سخت.....
۲۳	شکل ۲-۶- واکنش NaOH با سلولز.....
۲۴	شکل ۲-۷- دیاگرام فازی سلولز-NaOH-آب.....
۲۵	شکل ۲-۸- زنجیره فرآیند هضم بی هوازی.....
۲۷	شکل ۲-۹- انواع مختلف باکتری های متانوژن.....
۲۹	شکل ۲-۱۰- ترکیبات حاصل از تخریب قندها، ترکیبات سلولزی و لیگنوسلولز.....
۳۰	شکل ۲-۱۱- هاضم طرح چینی.....
۳۱	شکل ۲-۱۲- هاضم طرح هندی.....
۳۱	شکل ۲-۱۳- هاضم پیستونی.....
۳۲	شکل ۲-۱۴- هاضم بی هوازی بافل دار.....
۳۳	شکل ۲-۱۵- هاضم بی هوازی تماسی.....
۳۴	شکل ۲-۱۶- هاضم بستر لجن بی هوازی UASB.....
۳۵	شکل ۲-۱۷- هاضم بستر سیال بی هوازی AFBR.....
۴۰	شکل ۲-۱۸- روش های موجود برای تولید برق.....
۴۱	شکل ۲-۱۹- روش های موجود برای استفاده از گرمای گاز زیستی در واحد.....
۴۱	شکل ۲-۲۰- واحد تولید برق و حرارت همزمان.....
۴۳	شکل ۳-۱- ظروف ۳ لیتری تیره رنگ برای نگهداری مخلوط میکروبی.....
۴۴	شکل ۳-۲- مخلوط میکروبی تهیه شده از تصفیه خانه آب و فاضلاب شمال اصفهان.....
۴۵	شکل ۳-۳- آسیاب استفاده شده برای خرد کردن نمونه ها.....
۴۸	شکل ۳-۴- طراحی آزمایشات (طرح فاکتوریل کامل).....
۴۹	شکل ۳-۵- مراحل فرآیند آهک زنی به منظور افزایش تولید بیوگاز از کود گاوی.....
۴۹	شکل ۳-۶- طراحی آزمایشات (طرح فاکتوریل کامل).....
۵۰	شکل ۳-۷- مراحل پیش فرآوری تنه درخت کاج.....
۵۱	شکل ۳-۸- طراحی آزمایشات (طرح فاکتوریل کامل).....
۵۲	شکل ۳-۹- دستگاه GC.....
۵۲	شکل ۳-۱۰- پیک های حاصل از تزریق گازی حاوی نیتروژن، متان و دی اکسید کربن به دستگاه GC.....
۵۳	شکل ۳-۱۱- سیستم بی هوازی تولید بیوگاز در راکتور ناپیوسته.....
۵۴	شکل ۳-۱۲- مراحل راه اندازی راکتور ها.....

- شکل ۳-۱۳- برآزش خطی استاندارد حجم گاز متان بر حسب سطح زیر پیک ۵۶
- شکل ۳-۱۴- منحنی استاندارد حجم گاز دی اکسید کربن بر حسب سطح زیر پیک ۵۷
- شکل ۴-۱- نمودار تجمعی گاز متان از کود گاوی پیش فرآوری شده با آب آهک در زمان ۰ ساعت ۶۲
- شکل ۴-۲- نمودار تجمعی گاز متان از کود گاوی پیش فرآوری شده با آب آهک در زمان ۲ ساعت ۶۳
- شکل ۴-۳- نمودار تجمعی گاز متان از کود گاوی پیشفرآوری شده با آب آهک در زمان ۱۲ ساعت ۶۳
- شکل ۴-۴- نمودار میله ای تجمعی تولید گاز متان از تنه درخت کاج پیش فرآوری شده در دمای صفر درجه سانتی گراد ۶۵
- شکل ۴-۵- نمودار تجمعی گاز متان از تنه درخت کاج پیش فرآوری شده با سود ۸ درصد وزنی /وزنی در دمای 0°C ۶۵
- شکل ۴-۶- نمودار میله ای تجمعی تولید گاز متان از تنه درخت کاج پیش فرآوری شده در دمای صد درجه سانتی گراد ۶۶
- شکل ۴-۷- نمودار تجمعی گاز متان از تنه درخت کاج پیش فرآوری شده با سود ۸ درصد وزنی /وزنی در دمای 100°C ۶۶
- شکل ۴-۸- نمودار میله ای تجمعی تولید گاز متان از نمونه های برگ سوزنی درخت کاج ۶۷
- شکل ۴-۹- نمودار میله ای تجمعی تولید گاز متان از نمونه های سرشاخه درخت کاج ۶۸
- شکل ۴-۱۰- نمودار میله ای تجمعی تولید گاز متان از نمونه های پوسته درخت کاج ۶۹
- شکل ۴-۱۱- نمودار میله ای تجمعی تولید گاز متان از نمونه های میوه درخت کاج ۷۰
- شکل ۴-۱۲- پیک های حاصله از دستگاه FTIR ۷۵
- شکل ۴-۱۳- تصاویر SEM با بزرگ نمایی ۵۰، ۲۰۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ میکرومتر از نمونه پیش فرآوری نشده تنه درخت کاج ۷۸
- شکل ۴-۱۴- تصاویر SEM با بزرگ نمایی ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میکرومتر از نمونه پیش فرآوری شده تنه درخت کاج در دمای 100°C و مدت زمان ۱۰ دقیقه ۷۸
- شکل ۴-۱۵- تصاویر SEM با بزرگ نمایی ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میکرومتر از نمونه پیش فرآوری شده تنه درخت کاج در دمای 0°C و مدت زمان ۶۰ دقیقه ۷۹

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- مواد لیگنوسلولزی استفاده شده به عنوان سوبسترا برای تولید بیوگاز	۵
جدول ۱-۲- ترکیب درصد اجزاء موجود در بیوگاز	۷
جدول ۲-۲- خواص بیوگاز نسبت به سایر گازهای سوختی	۷
جدول ۲-۳- انواع مواد لیگنوسلولزی و استفاده متداول از آنها	۱۱
جدول ۲-۴- مواد لیگنوسلولزی	۱۲
جدول ۲-۵- درجه کریستالی چند ماده لیگنوسلولزی	۱۴
جدول ۲-۶- درصد قندهای موجود در چوب نرم و سخت	۱۵
جدول ۲-۷- زیر ترکیب شیمیایی چند نوع چوب	۱۸
جدول ۲-۸- معرفی انواع روش های پیش فرآوری و تاثیر آن ها بر روی مواد لیگنوسلولزی	۲۰
جدول ۲-۹- معرفی برخی حلال های سلولز	۲۲
جدول ۲-۱۰- مواد مناسب برای ساخت مخازن و فرمانتورهای موجود در واحدهای هضم بی هوازی	۳۶
جدول ۲-۱۱- حجم های معمول برای راکتورهای زیستی	۳۷
جدول ۲-۱۲- حلالیت اجزای گاز زیستی در آب در فشار نسبی ۱ بار	۳۹
جدول ۳-۱- مواد مورد نیاز مخلوط میکروبی جهت رشد و تکثیر	۴۴
جدول ۳-۲- حجم گاز متان و سطح زیر پیک حاصل از دستگاه GC	۵۶
جدول ۳-۳- حجم گاز دی اکسید کربن و سطح زیر پیک حاصل از دستگاه GC	۵۶
جدول ۴-۱- درصد جامدات کل و جامدات فرار مخلوط میکروبی	۵۹
جدول ۴-۲- مقدار جامدات کل و جامدات فرار کود گاوی و نمونه های پیش فرآوری شده	۶۰
جدول ۴-۳- مقدار جامدات کل و جامدات فرار تنه درخت کاج و نمونه های پیش فرآوری شده	۶۱
جدول ۴-۴- مقدار جامدات کل و جامدات فرار قسمت های مختلف درخت کاج و نمونه های پیش فرآوری شده	۶۱
جدول ۴-۵- درصد متان در هر لیتر بیوگاز تولید شده به ازای کیلوگرم ماده جامد فرار	۷۱
جدول ۴-۶- کربوهیدرات های ساختاری در نمونه پیش فرآوری نشده و نمونه پیش فرآوری شده	۷۲
جدول ۴-۷- کربوهیدرات های ساختاری در نمونه پیش فرآوری نشده و نمونه پیش فرآوری شده تنه درخت کاج	۷۳
جدول ۴-۸- کربوهیدرات های ساختاری در نمونه قسمت های مختلف درخت کاج	۷۴
جدول ۴-۹- میزان جذب بدست آمده از نمودار FTIR مربوط به گروه های عاملی	۷۶
جدول ۴-۱۰- درجه کریستالی تنه درخت کاج و نمونه های پیش فرآوری شده	۷۷

چکیده

پیش‌فرآوری قلیایی یکی از مؤثرترین روش‌ها برای پیش‌فرآوری مواد لیگنوسلولزی می‌باشد. این روش با افزایش سطح تماس، کاهش درجه کریستالی سلولز و نیز استیلی همی سلولز و لیگنین زدایی ساختار مواد لیگنوسلولزی را اصلاح می‌کند. تأثیر بازدهی این پیش‌فرآوری بشدت به شرایط انجام آن مانند، دما، غلظت و زمان پیش‌فرآوری و همچنین ساختار ماده لیگنوسلولزی وابسته است. در این پروژه تأثیر پیش‌فرآوری قلیایی بر روی کود گاوی و چوب درخت کاج جهت بهبود تولید متان در فرایند هضم بی‌هوازی بررسی شد. کلیه آزمایشات در فاز آزمایشگاهی و در راکتورهای ۱۱۸ میلی‌لیتری در حالت ناپیوسته در شرایط معتدل دوست (مزوفیلیک) انجام گردید. گاز تولید شده توسط دستگاه GC آنالیز شد. در مرحله اول تأثیر دما (۲۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد)، زمان پیش‌فرآوری (۰، ۲ و ۱۲ ساعت) و pH (۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲) در پیش‌فرآوری با آب آهک بر روی کود گاوی در تولید بیوگاز بررسی گردید. نتایج حاکی از آن بود که پیش‌فرآوری‌های انجام شده در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد تأثیری بر تولید گاز نداشت. کود گاوی پیش‌فرآوری شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد متان تولیدی بیشتری نسبت به حالت فرآوری نشده تولید نمود. همچنین میزان گاز با افزایش زمان پیش‌فرآوری و pH افزایش داشت. نمونه فرآوری شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۲ ساعت و pH ۱۲ با تولید ۲۲۵/۴ میلی‌لیتر متان به ازای هر گرم جامد فرار بیشترین تولید گاز را حاصل نمود که ۷۶ درصد بیشتر از نمونه فرآوری نشده بود. آنالیز داده‌ها حاکی از کاهش ۲۲/۷ درصدی لیگنین بود. افزایش تولید گاز احتمالاً ناشی از کاهش میزان لیگنین بود. در مرحله دوم، پیش‌فرآوری قلیایی با سود بر روی تنه درخت کاج مطالعه شد. این فرآوری توسط سود ۸ درصد وزنی/وزنی و در زمان‌های ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه و در دمای صفر و صد درجه سانتی‌گراد انجام گردید. بیشترین میزان گاز در دمای صد درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۰ دقیقه حاصل گردید که ۱۸۱/۲ درصد بیشتر از میزان نمونه فرآوری نشده بود. همچنین نمونه فرآوری شده در دمای صفر درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه به میزان ۱۱۸/۶ درصد حجم متان تولیدی را افزایش داد. آنالیز داده‌ها حاکی از آن است که این افزایش تولید گاز، بدلیل کاهش درجه کریستالی سلولز و کاهش لیگنین و افزایش تورم ساختار چوب می‌باشد. در مرحله سوم پروژه فرآوری قسمت‌های مختلف درخت کاج مانند برگ سوزنی، پوسته، میوه و سرشاخه توسط سود ۸ درصد وزنی/وزنی در شرایطی که در مرحله قبل بیشترین میزان گاز تولید شد (۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰ دقیقه و صفر درجه سانتی‌گراد و ۶۰ دقیقه) بررسی گردید. فرآوری بر روی برگ سوزنی تأثیر معکوس داشت و در مورد میوه و سرشاخه درخت کاج، نمونه‌های پیش‌فرآوری شده در دمای پایین و در مورد پوسته درخت کاج نمونه فرآوری شده در دمای بالا بیشترین میزان حجم متان را تولید کرد.

واژگان کلیدی: بیوگاز، پیش‌فرآوری قلیایی، چوب کاج، کود گاوی

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اهمیت پروژه

حدود ۴۰۰ سال پیش، با انقلاب صنعتی در اروپا و فراگیر شدن آن در سراسر جهان، انرژی مصرفی جهان از انرژی‌های تجدیدپذیری همچون خورشید و بیوانرژی، به انرژی‌های فسیلی غیرقابل تجدید تغییر یافت. اگر چه مصرف گسترده انرژی حاصل از سوخت‌های فسیلی رشد سریع اقتصادی جوامع پیشرفته صنعتی را به همراه داشته، اما به واسطه انتشار آلاینده‌های حاصل از عمل احتراق و افزایش دی اکسید کربن در اتمسفر و پیامدهای آن، جهان را با تغییرات برگشت ناپذیری روبرو ساخته است که افزایش دمای زمین، تغییرات آب و هوایی، بالا آمدن سطح آب دریاها و در نهایت تشدید منازعات بین المللی از جمله این پیامدها محسوب می‌شوند. علاوه بر بروز مشکلات اشاره شده، بحران‌های نفتی دهه ۱۹۷۰ میلادی موجب گردید استفاده از انرژی‌های تجدید شونده از رونقی دوباره برخوردار گردند.

با توجه به محدود بودن منابع انرژی و مشکلات زیست محیطی ناشی از سوخت‌های فسیلی، استفاده از منابع انرژی زیستی و تجدیدپذیر در دنیا توسعه پیدا نموده است. در این میان، بشر در دهه‌های اخیر در جستجوی راه حل- های علمی رو به سوی تکنولوژی تمیز می‌شتابد و با هوشیاری از طبیعت پاک و پیچیده الهام می‌گیرد و فرآیندهای بیولوژیکی را به کمک تکنولوژی ماشینی در سطح صنعتی گسترش داده تا صنعتی به مثابه طبیعت پاک داشته باشیم [۲۰]. یکی از این فرآیندهای بیولوژیکی، تولید گاز از مواد زیست توده است. کاربرد هضم بی‌هوازی^۱ برای تولید انرژی، تصفیه پساب‌های شهری، کشاورزی و صنعتی دیر زمانی است که در دنیا مورد توجه قرار گرفته است.

^۱ Anaerobic digestion

حفظ محیط زیست، افزایش بی‌رویه حجم پساب‌های شهری و صنعتی، استفاده صحیح از منابع انرژی موجود، محدودیت منابع انرژی فسیلی، مشکل آلاینده‌های حاصل از مصرف انرژی فسیلی و بالاخره نیاز حیاتی بشر به استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر از جمله مهم‌ترین عوامل در روند توسعه فرآیند تخمیر بی‌هوازی در دنیا محسوب می‌شوند. تخمیر بی‌هوازی نهایتاً به تولید متان و دی‌اکسید کربن به عنوان بیوگاز^۱ منجر می‌شود. اگر چه تاکنون مطالعات زیادی به منظور درک هر چه بهتر مکانیسم فرآیند تخمیر بی‌هوازی انجام شده است اما هنوز قواعد سینتیکی فرآیند و اثرات باکتری‌های مختلف بر عملکرد فرآیند تخمیر بی‌هوازی به خوبی شناخته شده نیست. این در حالی است که کاربرد عملی و بهینه فرآیند بخصوص به منظور تولید انرژی و حذف آلاینده‌ها نیازمند درک کامل تر این قواعد و اثرات است [۴۳].

تحقیقات زیادی در مورد تولید بیوگاز از سوبستراهای متفاوت در حال انجام است. از پساب صنایع گرفته تا ترکیبات لیگنوسلولزی^۲ که به عنوان سوبسترا در فرآیند بی‌هوازی جهت تولید بیوگاز مورد استفاده قرار گرفته است [۶۵ و ۷].

۱-۲- اهمیت تولید بیوگاز از مواد لیگنوسلولزی

فرآیندهای بی‌هوازی به فرآیندهایی گفته می‌شود که در آن‌ها میکروارگانیسم‌ها به اکسیژن آزاد محلول و سایر گیرنده‌های نهایی الکترون مثل یون‌های نیتراژ دسترسی ندارند. در چنین وضعیتی، مخلوط گازهای حاصل از تجزیه میکروبی مواد آلی در شرایط بی‌هوازی را اصطلاحاً بیوگاز می‌نامند [۸۴].

در فرآیند بی‌هوازی توده‌های زیستی مختلفی بعنوان خوراک یا مواد اولیه استفاده می‌شود که به طور کلی آن‌ها را به سه قسمت اصلی تقسیم بندی می‌کنند [۴۳].

الف- فضولات دامی و زائدات کشاورزی

ب- فاضلاب‌های شهری و صنعتی

ج- زباله‌های شهری

معمولاً بخشی یا قسمت عمده‌ای از مواد زیست توده صنعتی، کشاورزی، زائدات جنگلی و شهری از مواد لیگنوسلولزی تشکیل می‌شوند [۹۱۰]. بنابراین مطالعه و بررسی روش‌های مختلف در راستای ایجاد شرایطی مناسب جهت فعالیت هر چه بیشتر میکروارگانیسم‌ها و افزایش سرعت انجام واکنش‌های بی‌هوازی بر روی مواد لیگنوسلولزی، کمک شایانی به تولید هر چه بیشتر انرژی بیوگاز از کلیه مواد زیست توده خواهد کرد [۴۳].

چوب به عنوان یک منبع تجدیدپذیر و در دسترس، بخش مهمی از مواد لیگنوسلولزی را به خود اختصاص می‌دهد. چوب می‌تواند به منظور تولید سوخت‌های زیستی اتانول، متانول، زغال چوب و گاز مورد استفاده قرار گیرد.

¹ Biogas

² Lignocelluloses

استفاده از چوب علیرغم مزایا، با چالش‌هایی نیز مواجه است به همین خاطر در قسمت دوم و سوم این مقاله، جایگاه چوب به عنوان ماده اولیه برای تولید سوخت‌های زیستی و با تأکید بر روی فرآیندهای تولید بیوگاز از بایومس چوب کاج مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۳- هدف

در این پروژه به بررسی پتانسیل موجود در کود گاوی و چوب درخت کاج جهت تولید بیوگاز پرداخته شده و از پیش‌فرآوری قلیایی به منظور افزایش بازدهی تولید بیوگاز استفاده شده است. چوب درخت کاج از ترکیبات لیگنوسلولزی می‌باشد که در صنعت کاغذ سازی و صنایع چوب استفاده‌های فراوانی دارد. مشکل عمده‌ی این سوبسترا ساختار مستحکم ترکیب لیگنوسلولزی می‌باشد که موجب مقاومت در تجزیه در فرآیند هضم بی‌هوازی و تولید متان می‌شوند. هدف این پروژه از بین بردن اتصالات بین لیگنین، سلولز و همی سلولز و همچنین کاهش ساختار کریستالی سلولز برای دسترسی هر چه بهتر میکروارگانیزم‌ها به سلولز و همی سلولز موجود می‌باشد. این امر بوسیله پیش‌فرآوری قلیایی^۱ در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای دما و مدت زمان پیش‌فرآوری قلیایی بر بازدهی تولید بیوگاز مورد بررسی شد.

۱-۴- مروری بر فعالیت‌های قبلی

مطالعات و بررسی‌های گوناگونی به منظور افزایش تولید بیوگاز بر روی مواد لیگنوسلولزی مختلف انجام شده است. مواد لیگنوسلولزی چون کاه برنج و چوب درخت صنوبر، چوب درخت سپیدار، تفاله انگور، ساقه ذرت، پوست پرتغال [۱۱] و غیره که در جدول ۱-۱ آورده شده است [۱۲ و ۹]. علت این امر وجود ترکیبات آلی موجود در آن‌ها و افزایش روز افزون زائدات کشاورزی و جنگلی می‌باشد.

محققین بسیاری از پیش‌فرآوری قلیایی به منظور افزایش بازده تولید بیوگاز استفاده کرده‌اند. این روش اولین بار در سال ۱۹۴۵ توسط لئونارد^۲ و هاجنی^۳ بکار گرفته شد. در سال ۲۰۰۳ نیلوبرانت^۴ و همکارانش [۱۳] به بررسی پیش-فرآوری قلیایی و تأثیر شیمیایی آن بر محصول حاصل از هیدرولیز اسیدی میوه درخت کاج پرداختند. همچنین اولسون^۵ و همکارانش [۷] در سال ۱۹۹۵ از ترکیب دو روش آهک‌زنی و اضافه کردن سولفیت جهت حذف ترکیبات بازدارنده حاصل از هیدرولیز ترکیبات لیگنوسلولزی استفاده و به نتایج مطلوبی دست یافتند. بهترین شرایط پیش‌فرآوری قلیایی تابع پارامترهای زیادی می‌باشد، از جمله این پارامترها می‌توان به ترکیبات موجود در نمونه، دما، مدت زمان پیش‌فرآوری و غیره اشاره کرد. شرایط بهینه برای مواد مختلف متفاوت می‌باشد.

¹ Alkally pretreatment

² Leonard

³ Hajney

⁴ Nilvebrant

⁵ Olsson

جدول ۱-۱- مواد لیگنوسلولزی استفاده شده به عنوان سوبسترا برای تولید بیوگاز

سوبسترا	مرجع
کاه برنج	یان فنگ هی و همکارانش ^۱ (۲۰۰۹) [۱۴]
چوب درخت صنوبر، چوب درخت سپیدار	میراحمدی و همکارانش ^۲ (۲۰۱۰) [۱۵]
OPEFB ^۳	کاریلو و همکارانش ^۴ (۲۰۱۱) [۱۶]
پسماند صنایع کاغذسازی	لیان کین و همکارانش ^۵ (۲۰۰۹) [۱۷]
پوست پرتغال	اصلان زاده و همکارانش ^۶ (۲۰۰۶) [۱۱]
چوب درخت اکالیپتوس	ناکامورا و همکارانش ^۷ (۲۰۰۳) [۱۸]
چوب درخت سرو ژاپنی	آمیرتا و همکارانش ^۸ (۲۰۰۶) [۱۹]
کود گاوی و پسماند غذا	حامد مشد و همکارانش ^۹ (۲۰۰۶) [۲۰]
کود گاوی و ساقه ذرت	ژین جین لی و همکارانش ^{۱۰} (۲۰۰۹) [۲۱]

۱-۵- محتوای سایر فصول

این پایان نامه مشتمل بر پنج فصل می باشد. در فصل اول مقدمه و اهمیت تولید بیوگاز و کارهای انجام شده تاکنون آورده شده است. در فصل دوم تئوری مسأله و مکانیسم سیستم های هضم بی هوازی و میکروبیولوژی آن ارائه شده است. همچنین در فصل دوم شناخت کلی از مواد لیگنوسلولزی، انواع پیش فرآوری، پارامترهای اثرگذار بر سیستم های هضم بی هوازی و انواع راکتورهای آن و قسمت های مختلف یک واحد بیوگاز آورده شده است. فصل سوم به شرح آزمایشات و روش انجام آن ها اختصاص داده شده است و در فصل چهارم نتایج بدست آمده ارائه شده و به بحث پیرامون نتایج و تحلیل آنها پرداخته شده است. در فصل پنجم جمع بندی نتایج و ارائه پیشنهاداتی جهت ادامه کار آورده شده است.

¹ Yanfeng. He.

² Mirahmadi.K.

³ Oil Palm Empty Fruit Bunches (OPEFB)

⁴ Danny Carrillo Nieves.

⁵ Lin Yunqin

⁶ Aslanzadeh.S.

⁷ Nakamura, Y. and G. Mtui

⁸ Amirta, R., et al

⁹ Hamed M. El-Mashad , Ruihong Zhang

¹⁰ Xiujin Li, et al

فصل دوم

تولید بیوگاز از پیش فرآوری زیست توده

۱-۲- بیوگاز

۱-۱-۲- بیوگاز به عنوان یک منبع تجدیدپذیر انرژی

باقیمانده گیاهان و فضولات حیوانات و پساب صنایع حاوی ترکیبات آلی که پایه و اساس این ترکیبات کربن آلی می‌باشد به عنوان بیومس^۱ شناخته می‌شوند. این توده توسط فرآیند بیولوژیکی هضم بی‌هوازی قابلیت تبدیل به بیوگاز به عنوان یک منبع تجدید شونده انرژی را دارا می‌باشد. به تبدیل بیومس به گاز قابل سوختن (بیوگاز) و کود بیولوژیکی تصفیه شده تحت شرایط هضم بی‌هوازی تکنولوژی بیوگاز گفته می‌شود [۳].

طبق یک محاسبه اجمالی، نیروی جایگزینی انرژی بیوگاز با توجه به تعداد دام‌های موجود در کشور، معادل ۲۵۵۰۰ بشکه نفت خام در روز با ارزشی برابر ۱۳۳/۲۸ میلیون دلار است. حال اگر فقط ۱۰ درصد از نیروی موجود مورد استفاده قرار گیرد، پیامد اقتصادی جایگزینی بیوگاز سالانه بالغ بر ۱۳/۳ میلیون دلار خواهد بود. بر این اساس استفاده از فناوری بیوگاز موجب آزاد شدن بخش بزرگی از یارانه ۱۱ میلیارد دلاری سوخت‌های نفتی داخل کشور خواهد بود [۲۲]. با توجه به گرم شدن کره زمین و تغییرات آب‌وهوایی حاصل از مصرف سوخت‌های فسیلی، بیوگاز به عنوان یک منبع تجدیدپذیر انرژی در آینده نقش مهمی ایفا خواهد کرد [۲۳].

۲-۱-۲- ترکیب درصد اجزای موجود در بیوگاز

بیوگاز تولیدی در مرحله هضم بی‌هوازی مخلوطی از سه ترکیب عمده شامل، متان، دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن است. گازهای دیگری به صورت خیلی جزئی در بیوگاز موجود بوده که در جدول ۲-۱ آورده شده‌اند.

^۱ Biomass

جدول ۱-۲- ترکیب درصد اجزاء موجود در بیوگاز [۲۴ و ۲۵]

نام گاز	فرمول	درصد ترکیب
متان	CH ₄	۵۵-۶۵
دی اکسید کربن	CO ₂	۳۵-۴۵
نیتروژن	N ₂	۰-۳
هیدروژن	H ₂	۰-۱
هیدروژن سولفید	H ₂ S	۰-۱

ارزش حرارتی گاز زیستی بیشتر مربوط به گاز متان است که سوختن هر متر مکعب آن بدون ایجاد بو و دود قادر به تولید ۱/۲۵ کیلو وات نیروی برق می‌باشد. در کل انرژی حرارتی یک متر مکعب گاز زیستی معادل ۰/۴ کیلو گرم سوخت دیزل، ۰/۶۶ کیلو گرم نفت و یا ۰/۸ کیلو گرم زغال سنگ است [۸]. خواص بیوگاز نسبت به سایر گازهای سوختی در جدول ۲-۲ مقایسه شده است.

جدول ۲-۲- خواص بیوگاز نسبت به سایر گازهای سوختی [۲۵]

ارزش حرارتی (kwh/m^3)	وزن مخصوص نسبت به هوا	سرعت انتشار در هوا (cm/s)	هوای مورد نیاز (m^3)	ترکیبات		نوع گاز
				عناصر	درصد	
۹/۹۴	۰/۵۴۴	۴۳	۹/۵	CH ₄	۱۰۰	متان
۳۵/۰۲	۲/۰۷۷	۴۵	۳۰/۹	C ₄ H ₁₀	۱۰۰	بوتان
۷/۵۲	۰/۳۸۴	۶۰	۷	CH ₄ و H ₂	۶۵ و ۳۵	گاز طبیعی
۴/۰۷	۰/۴۱۱	۸۲	۳/۷	H ₂ و CH ₄ ، N ₂	۲۴ و ۵۰ و ۲۶	گاز شهری
۵/۹۶	۰/۹۴	۴۰	۵/۷	CO ₂ و CH ₄	۶۰ و ۴۰	بیوگاز

۲-۲- تاریخچه ی تولید بیوگاز

برای نخستین بار آلساندرو ولتا^۱ در سال ۱۷۷۶ توانست طی فرآیند تخمیر به تولید گاز متان دست پیدا کند. در سال ۱۸۰۶ آقای ویلیام هنری^۲ توانست بیوگازی تولید کند که قادر به سوختن بوده و تولید انرژی نماید. همچنین در سال ۱۸۶۸ یکی از شاگردان پاستور توانست میزان فعالیت باکتری‌های مولد متان را مورد بررسی قرار دهد [۸]. در اواخر قرن نوزدهم آلمان و فرانسه مطالعاتی در مورد هرچه خالص تر کردن بیوگاز تولیدی از متان انجام دادند. در طول جنگ جهانی دوم کشاورزان انگلیسی و دیگر کشورهای اروپایی شروع به ساخت بیوراکتورهای کوچک

¹ Allesandro Volta

² William Henry