بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

تصفیه پساب نفتی و تولید جریان الکتریکی با استفاده از پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای به‌صورت ناپیوسته

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

آرش موسوی

استاد راهنما

دکتر علی‌اکبر دادخواه

استاد مشاور

دکتر طیبه بهزاد

خرداد 1393

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی- گرایش پدیده‌های انتقال

آرش موسوی

تصفیه پساب نفتی و تولید جریان الکتریکی با استفاده از پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای به‌صورت ناپیوسته

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پروژه دکتر علی‌اکبر دادخواه

۲- استاد مشاور دکتر طیبه بهزاد

۳- استاد داور دکتر محسن نصر اصفهانی

۴- استاد داور دکتر محمد هادی جزینی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر مرتضی صادقی

سپاس آفریدگاری را که آغاز همه از اوست و انجام همه بدوست، بلکه خود همه اوست. خداوندی که سخنوران از ستودن او عاجزند و حساب‌گران از شمارش نعمت‌های او ناتوان و افکار ژرف‌اندیش، قاصر از درک ذات او.

جناب آقای دکتر علی اکبر دادخواه و سرکار خانم دکتر طیبه بهزاد اساتید راهنما و مشاورم :

شما روشنایی بخش تاریکی جان هستید و ظلمت اندیشه را نور می‌بخشید. چگونه سپاس گویم مهربانی و لطف شما را که سرشار از عشق و یقین است. چگونه سپاس گویم تاثیر علم آموزی شما را که چراغ روشن هدایت را بر کلبه‌ی محقر وجودم فروزان ساخته‌اید. آری در مقابل این همه عظمت و شکوه شما، مرا نه توان سپاس است و نه کلام.

سپاس فراوان از مدیریت محترم پالایشگاه اصفهان که همکاری‌های لازم و پوشش مالی جهت انجام این پروژه را تقبل کردند. همچنین از جناب آقایان مهندس عباس هدایتی، مهندس رفیعی ، مهندس میرمحمدی و مهندس غفاری در پالایشگاه اصفهان بخاطر کمک‌های بی دریغشان سپاس گزاری می‌کنم.

سپاس از همکاری جناب آقایان دکتر اسماعیل محمدی، مهندس مهدی باقری، مهندس مهدی حسامی، مهندس ساسان فریدی، مهندس هادی نجفی و سرکار خانم مهندس پریسا نوری که در انجام این پروژه اینجانب را یاری نمودند.

سپاس فراوان از دوستان عزیزم جناب آقایان محسن قاسمیان، میلاد لقایی، پرهام جعفری، حمید رضا بهشتی، مسعود صابری، احسان فریدونی، حسین نوری، امیر سلیمانی، محمد جواد نوری، نادر مرزبان، فرید افضلی، محمدحسین کریمی، امین مراقبی، شاهرخ خسروی منش، امیر افرازنده، امید سالاری و وریا محمدی که خاطره بخش روزهای خوش ما در این دانشگاه بودند.

آرش موسوی

بهار 1393

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 پدر بزرگ عزیزم حاج سید عبدالمجید موسوی

ای پدر بزرگ مهربانم از تو هرچه می‌گویم بازهم کم می‌آورم. خورشیدی شدی و از روشنایی‌ات جان گرفتم و در ناامیدی‌ها نازم را کشیدی و لبریزم کردی از شوق. اکنون حاصل دستان خسته‌ات، رمز موفقیتم شد.

به خودم تبریک می‌گویم و می‌بالم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو ندارد ...

تقدیم با بوسه بر دستان پدرم:

به او که نمی‌دانم از بزرگی‌اش بگویم یا مردانگی سخاوت، سکوت، مهربانی و ....

پدرم راه تمام زندگیست، پدرم دلخوشی همیشگیست.

تقدیم به مادر عزیزتر از جانم:

مادرم، هستی من زهستی توست تا هستم و هستی دارمت دوست.

غمگسار مهربانی مادر است.

چشمسار مهربانی مادر است.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست مطالب.....هشت

فهرست شکل‌ها.....یازده

فهرست جدول‌ها.....سیزده

چکیده.....۱

فصل اول: مقدمه.....۲

۱-۱ افزایش جمعیت و نیاز به انرژی.....۲

۱-۲ سوخت های فسیلی و چالش های کنونی.....۳

۱-۳ انرژی های تجدیدپذیر.....۴

۱-۴ تولید الکتریسیته بیولوژیکی با استفاده از فناوری پیل‌های سوختی میکروبی.....۴

۱-۵ استفاده از پیل سوختی میکروبی جهت تصفیه فاضلاب.....۶

۱-۶ فرایند پیل سوختی میکروبی برای تولید هیدروژن.....۶

۱-۷ تولید انرژی تجدیدپذیر با استفاده از پیل سوختی میکروبی.....۷

۱-۸ پیل های سوختی میکروبی رسوبی.....۷

۱-۹ الکترونزاهای بیرونی.....۸

۱-۱۰مکانیزم‌های انتقال الکترون.....۸

۱-۱۰-۱ واسطه یا ناقل‌های داخلی.....۱۰

۱-۱۰-۲واسطه یا ناقل‌های خارجی.....۱۰

۱-۱۱ مواد پیل سوختی میکروبی.....۱۱

۱-۱۱-۱ مواد تشکیل دهنده الکترود آند.....۱۱

۱-۱۱-۲ الکترود کاتد.....۱۲

۱-۱۱-۳ غشا و جداکننده‌ها.....۱۳

۱-۱۲ محاسبه ولتاژ و جریان.....۱۳

۱-۱۳ ماکزیمم ولتاژ تولیدشده براساس روابط ترمودینامیکی.....۱۴

۱-۱۴ محاسبه توان.....۱۵

۱-۱۴-۱ عادی سازی توان خروجی پیل های سوختی میکروبی تک محفظه‌ای.....۱۵
۱-۱۵ منحنی های پلاریزاسیون و چگالی توان.....۱۶
۱-۱۶ عوامل تاثیر گذار بر روی ولتاژ پیل سوختی میکروبی.....۱۸
۱-۱۷ نکاتی مهم و کوتاه در مورد باکتری‌ها و شرایط متابولیسم آن‌ها.....۲۰
فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین..... ۲۲
۲-۱ مروری بر پژوهش‌های انجام گرفته در زمینه تصفیه پساب‌های روغنی و نفتی در پیل‌های سوختی میکروبی.....۲۳
۲-۲ حذف فنول از پساب نفتی با استفاده از پیل‌های سوختی میکروبی.....۲۵
فصل سوم: مواد، روش‌ها و نحوه محاسبات.....۲۷
۳-۱ طریقه ساخت پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای حلقوی.....۲۸
۳-۱-۱ ساخت الکترود کاتد پیل سوختی میکروبی.....۳۲
۳-۱-۲ ساخت الکترود آند پیل سوختی میکروبی.....۳۵
۳-۲ سیستم ثبت ولتاژ در طول زمان.....۳۸
۳-۳ نحوه انجام آزمایش‌ها.....۳۸
۳-۳-۱ بذردهی و وفق دادن میکروارگانیسم‌ها با پساب نفتی.....۳۸
۳-۳-۲ اندازه‌گیری مشخصات پساب تصفیه شده.....۴۲
۳-۴ نحوه انجام محاسبات.....۴۲
۳-۴-۱ اندازه‌گیری جریان و توان.....۴۲
۳-۴-۲ نمودار پلاریزاسیون و چگالی توان و اندازه‌گیری مقاومت درونی.....۴۲
۳-۴-۳ محاسبه بازده کلومبیک پیل سوختی میکروبی (C_E).....۴۳
فصل چهارم: نتایج و بحث.....۴۴
۴-۱ اندازه گیری ولتاژ مدارباز پیل سوختی میکروبی با آند گرافیتی و آند مسی.....۴۴
۴-۲ اعمال مقاومت خارجی بر پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای حلقوی..... ۵۰
۴-۲-۱ اعمال مقاومت خارجی ۵۰۰ اهم.....۴۹
۴-۲-۲ اعمال مقاومت‌های خارجی ۵۰ و ۱۰۰ و ۲۰۰ اهم.....۵۵
۴-۳ نمودار پلاریزاسیون و چگالی توان.....۵۸
۴-۴ تصفیه پساب نفتی با استفاده از پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای.....۶۱
۴-۴-۱ کاهش اکسیژن‌خواهی شیمیایی.....۶۱

۴-۴-۲ کاهش اکسیژن‌خواهی بیوشیمیایی مورد نیاز ۵ روزه یا BOD_5 ..... ۶۲
۴-۴-۳ تخمین اکسیژن مورد نیاز مواد غیر قابل تجزیه بیولوژیکی (NBCOD) ۶۲
۴-۵ محاسبه بازدهی کلومبیک پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای برای آند با پوشش گرافیتی..... ۶۳
۴-۶ مقایسه عملکرد تولید توان و تصفیه پساب نفتی در این پژوهش با پژوهش‌های پیشین..... ۶۴
فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها..... ۶۶
۵-۱ نتیجه‌گیری..... ۶۶
۵-۲ پیشنهادها..... ۶۹

مراجع..... ۷۰

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱ الف- درصد منابع تولید گازهای گلخانه ای [۴]، شکل ۱-۱ ب- درصد گازهای گلخانه ای [۴]. ۳
شکل ۱-۲- شمای اجزاء پیل سوختی میکروبی [۷]. ۵
شکل ۱-۳- شماتیک کلی یک پیل سوختی میکروبی رسوبی. ۸
شکل ۱-۴- مکانیزم‌های انتقال الکترون از داخل سلول به سطح آند [۲۲]. ۹
شکل ۱-۵- نحوه اکسیداسیون- احیا واسطه‌ها [۲۴]. ۹
شکل ۱-۶- تصویر مواد کربنی بکار رفته در آندها: (A) ورقه کربنی؛ (B) پارچه کربنی؛ (C) سه نوع مختلف کربن شیشه‌ای مشبک شده با منافذی با سایزهای مختلف(۲۰، ۱۰ و ۴۵ منفذ در اینچ) [۲۷]. ۱۱
شکل ۱-۷- برس گرافیتی [۲۷]. ۱۱
شکل ۱-۸- کربن پارچه‌ای پیش و پس از پوشش دهی لایه کاتالیست و غشا. ۱۲
شکل ۲-۱- پیل سوختی ساخته شده توسط موریس و همکاران [۴۴]. ۲۳
شکل ۲-۲- شماتیک پیل سوختی دو محفظه‌ای مورد استفاده توسط ونکاتا و موهان [۴۶]. ۲۴
شکل ۲-۳- شماتیک پیل سوختی دو محفظه‌ای مورد استفاده توسط لیو و همکاران [۴۷]. ۲۴
شکل ۳-۱- طرح جداره پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای به ضخامت ۳ سانتیمتر ۲۹
شکل ۳-۲- طرح درپوش‌های بالایی و پایینی پیل سوختی میکروبی. ۲۹
شکل ۳-۳- چیدمان پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای حلقوی. ۳۰
شکل ۳-۴- چیدمان کلی استوانه‌ای که الکترود کاتدی روی آن نصب می‌شود. ۳۰
شکل ۳-۵- ساختار پیشنهادی چنگ و همکاران برای ساخت کاتد [۴۸, ۴۹]. ۳۱
شکل ۳-۶- قرار دادن مخلوط کربن- پلاتین با نفیون داخل حمام اولتراسونیک. ۳۳
شکل ۳-۷- جوهر کاتالیست تشکیل شده بعد از حمام اولتراسونیک. ۳۳
شکل ۳-۸- استوانه داخلی که کاتد روی آن قرار می‌گیرد. ۳۴
شکل ۳-۹- پوشش دهی استیل ضد زنگ با رنگ گرافیتی و رنگ مسی. ۳۵
شکل ۳-۱۰- قرار دادن آندهای مسی و گرافیتی به صورت مارپیچ به دور کاتد. ۳۵
شکل ۳-۱۱- چیدمان کلی پیل سوختی میکروبی حلقوی با آند مسی و گرافیتی. ۳۶
شکل ۳-۱۲- دستگاه ثبت ولتاژ استفاده شده در این پژوهش. ۳۶
شکل ۳-۱۳- اتصال کلیه سیم‌ها به تخته متصل کننده سیم‌ها برای کاهش اتلاف الکترون. ۳۷
شکل ۳-۱۴- تزریق مواد مغذی به لجن بی‌هوازی و وفق دادن میکروارگانیسم‌ها با پساب نفتی. ۴۰
شکل ۴-۱- نمودار تشخیص فاصله مناسب بین الکترودها، با استفاده از آند گرافیتی. ۴۴
شکل ۴-۲- اندازه گیری ولتاژ مدارباز پیل سوختی میکروبی با آند گرافیتی. ۴۵
شکل ۴-۳- نمودار اختلاف پتانسیل مدار باز به‌دست آمده توسط موهان و همکاران [۴۶]. ۴۸
شکل ۴-۴- نمودار ولتاژ مدارباز پیل سوختی میکروبی با آند مسی. ۴۸
شکل ۴-۵- اختلاف پتانسیل پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای با آند گرافیتی در مقامت خارجی ۵۰۰ اهم. ۵۰

شکل ۴-۶- نمودار شدت جریان پیل سوختی میکروبی با آند گرافیتی بر حسب ساعت. ۵۱
شکل ۴-۷- نمودار توان پیل سوختی میکروبی با آند گرافیتی بر حسب وات بر مترمکعب در مقاومت ۵۰۰ اهم. ۵۲
شکل ۴-۸- نمودار اختلاف پتانسیل پیل سوختی میکروبی با آند مسی در مقاومت ۵۰۰ اهم. ۵۳
شکل ۴-۹- (الف) نمودار شدت جریان و (ب) توان خروجی برای پیل سوختی با آند مسی در مقاومت ۵۰۰ اهم. ۵۴
شکل ۴-۱۰-نمودار شدت جریان برای پیل سوختی با آند گرافیتی در مقاومت‌های ۵۰ و ۱۰۰ اهم. ۵۴
شکل ۴-۱۱- نمودار توان تولیدی برای پیل سوختی با آند گرافیتی در مقاومت‌های ۵۰ و ۱۰۰ اهم. ۵۵
شکل ۴-۱۲- نمودار شدت جریان برای پیل سوختی با آند مسی در مقاومت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ اهم. ۵۶
شکل ۴-۱۳- نمودار توان تولیدی برای آند مسی در مقاومت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ اهم. ۵۶
شکل ۴-۱۴- نمودار پلاریزاسیون پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای با آند گرافیتی. ۵۷
شکل ۴-۱۵- نمودار چگالی توان پیل سوختی میکروبی با آند گرافیتی. ۵۸
شکل ۴-۱۶- نمودار پلاریزاسیون برای پیل سوختی میکروبی با آند مسی. ۵۹
شکل ۴-۱۷- نمودار چگالی توان برای پیل سوختی میکروبی با آند مسی. ۵۹
شکل ۴-۱۸- نمودار کاهش اکسیژن‌خواهی شیمیایی برای دو آند با پوشش‌های گرافیتی و مسی بر حسب زمان در مقاومت ۱۰۰ اهم ۶۰
شکل ۴-۱۹- نمودار کاهش اکسیژن‌خواهی بیوشیمیایی ۵ روزه برای دو آند با پوشش‌های گرافیتی و مسی. ۶۱
شکل ۴-۲۰- نمودار کاهش میزان اکسیژن مورد نیاز مواد زائد غیر قابل تجزیه بیولوژیکی برای دو آند گرافیتی و مسی (NBCOD). ۶۲
شکل ۴-۲۱- محاسبه انتگرال شدت جریان در زمان با استفاده از نرم افزار Origin در ۷۲ ساعت. ۶۳

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۲-۱- درصد حذف فنول بر حسب زمان توسط لیو و همکاران [۴۷]. ۲۵
جدول ۳-۱- مشخصات پساب نفتی ورودی به پیل سوختی میکروبی. ۳۸
جدول ۳-۲- مقادیر منبع مواد معدنی و ویتامینه برای تغذیه باکتری‌ها [۴۴]. ۳۹
جدول ۴-۱- مقایسه عملکرد پژوهش پیش رو با پژوهش‌های پیشین در تصفیه و تولید توان با پساب نفتی. ۶۴

چکیده

این پژوهش به بررسی تصفیه و تولید توان از پساب نفتی پالایشگاه اصفهان با استفاده از پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای می‌پردازد. پساب‌های نفتی شامل هیدروکربن‌های محلول در آب مانند تولوئن، بنزن، فنول و آلکان‌های شاخه دار است. این ترکیب‌های سخت تجزیه پذیر برای محیط زیست خطرناک و مضر هستند. تصفیه بیولوژیکی هوازی و بی‌هوازی به عنوان روش‌های معمول در تصفیه به کار گرفته می‌شوند. در این پژوهش از یک پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای حلقوی به صورت ناپیوسته استفاده شد. بدنه پیل سوختی میکروبی از جنس پلکسی گلاس ساخته شد. حجم کل محفظه پیل سوختی حدود ۹۰ سانتیمتر مکعب بود. پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای حلقوی از یک استوانه به ارتفاع ۳ cm، قطر داخلی ۷/۱ cm و قطر خارجی ۹ cm ساخته شده است. آند پیل سوختی از جنس استیل ضد زنگ با مش ۴۰۰ و به اندازه ۲ cm × ۵۷ cm انتخاب شد و برای افزایش رسانایی، آند با رنگ‌های گرافیتی و مسی پوشش دهی شد. از پارچه کربنی (۳ cm ×۱۱/۵ cm) برای ساخت کاتد استفاده شد. از کربن پلاتین ۴۰% برای ساخت کاتالیست و از محلول نفیون ۵% به عنوان غشای تبادل یون استفاده شد. بعد از پوشش دهی آند با رنگ های گرافیتی و مسی، آند به‌صورت حلقوی به دور کاتد پیچانده شد. از لجن بی هوازی تصفیه خانه فاضلاب شمال اصفهان و آب نهر کشاورزی به عنوان منابع میکروارگانیسم استفاده شد. این لجن‌ها به مدت ۹۵ روز با مواد ویتامینه و مواد معدنی و پساب نفتی که تأمین کننده منابع معدنی و آلی میکروارگانیسم‌ها هستند، خوراک دهی شد. پساب نفتی دارای اکسیژن خواهی شیمیایی حدود ۶۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود که برای کاهش زمان مرحله تأخیر فاز در تشکیل زیست لایه، پساب نفتی بعد از رقیق سازی به اکسیژن‌خواهی شیمیایی ۱۲۹۰ میلی‌گرم بر لیتر رسید. فاصله مناسب بین الکترودهای آند و کاتد حدود ۰/۸ سانتیمتر و مقدار pH مناسب برای میکروارگانیسم‌ها بین ۶/۵ تا ۸ انتخاب شد، که با استفاده از تست ولتاژ مدار باز به دست آمد. بیشینه ولتاژ مدارباز برای آند گرافیتی ۷۶۷ میلی‌ولت و برای آند مسی ۵۷۲ میلی‌ولت به‌دست آمد. در این مطالعه بیشینه چگالی توان برای آند گرافیتی وآند مسی به ترتیب ۷/۵ و ۴ وات بر متر مکعب به دست آمد. همچنین بیشینه شدت جریان برای پیل سوختی میکروبی با آند گرافیتی و مسی به ترتیب ۲/۶ و ۱/۵۴ میلی‌آمپر در مقاومت ۱۰۰ اهم به‌دست آمد. عملکرد پیل سوختی میکروبی به عنوان مولد برق بر مبنای رفتار پلاریزاسیون و پتانسیل های پیل نشان داده شده است. مقاومت درونی پیل سوختی میکروبی با آند گرافیتی حدود ۱۰۰ اهم و برای آند مسی حدود ۲۰۰ اهم بود. با بررسی کاهش اکسیژن‌خواهی شیمیایی و بیوشیمیایی مورد نیاز مشخص گردید که برای آند با پوشش گرافیتی بعد از ۷۲ ساعت اکسیژن‌خواهی شیمیایی حدود ۹۱/۷% و اکسیژن‌خواهی بیوشیمیایی پنج روزه حدود ۹۰% کاهش پیدا کرده است، همچنین برای آند با پوشش مسی پس از ۷۲ ساعت مقدار اکسیژن‌خواهی شیمیایی ۸۳/۳% و اکسیژن خواهی بیوشیمیایی پنج روزه حدود ۸۲/۶% کاهش پیدا کرد. بازدهی کلومبیک برای آند گرافیتی حدود ۲۹/۷۱% بود.

کلمات کلیدی: آب نهر کشاورزی، الکترود گرافیتی، الکترود مسی، پساب نفتی، پیل سوختی تک محفظه‌ای، لجن بی‌هوازی.

فصل اول

مقدمه

پیشگفتار

افزایش مصرف جهانی انرژی و مسأله گرم شدن کره زمین، به‌کارگیری انرژی های نو و تجدید پذیر را اجتناب ناپذیر ساخته است. در میان انرژی های نو، پیل های سوختی میکروبی به دلایلی مانند مواد اولیه ارزان و راندمان نسبتاً بالا از جذابیت های ویژه ای برخوردار هستند. در این فصل ابتدا در مورد چالش های انرژی و انرژی های تجدید پذیر مواردی بیان می‌شود و سپس فناوری پیل سوختی میکروبی به عنوان راهکاری برای مقابله با این چالش ها پیشنهاد می شود. در پایان نیز کاربردهای مهم پیل های سوختی میکروبی و چند نکته مهم در مورد رشد و تکثیر باکتری‌ها ارائه می گردد.

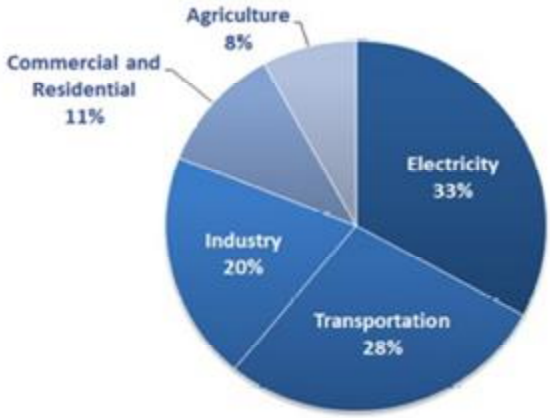
1-1 افزایش جمعیت و نیاز به انرژی

در حال حاضر، جمعیت کره زمین بیش از ۶ میلیارد نفر است که تخمین زده می‌شود در سال ۲۰۵۰ میلادی این جمعیت به بیش از ۹/۴ میلیارد نفر برسد [۱]. در سال های گذشته ، سوخت های فسیلی موجب پیشرفت صنعت کشورهای پیشرفته و رشد اقتصادی آن‌ها گردید. پیش بینی می‌شود در سال های ۲۰۱۵ تا ۲۰۲۵ ، تقاضای تولید بیشتر موجب خالی شدن بسیاری از مخازن و ذخیره های نفتی خواهد شد [۲]. براساس پیش بینی های صورت گرفته و با درنظرگرفتن رشد جمعیت و رشد اقتصادی، نیاز به انرژی در سال ۲۰۵۰ را ۴۱ تراوات[1] برآورد کرده اند. این پیش بینی بر اساس مصرف انرژی فعلی است. با ملاحظه این روند، طبق یک پیش بینی منطقی، انرژی مورد انتظار برای سال ۲۰۵۰ ، ۲۷ تراوات و برای سال ۲۱۰۰، ۴۳ تراوات می‌باشد [۱].

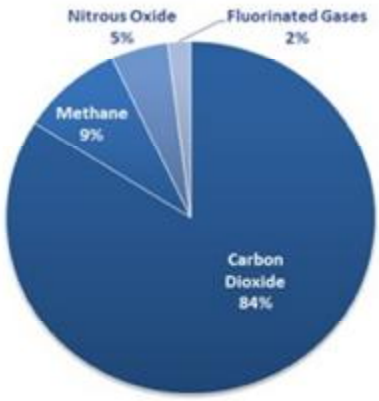
[1] Tera Watt

2-1 سوخت های فسیلی و چالش های کنونی

آلاینده های ناشی از احتراق و افزایش غلظت دی اکسید کربن در اتمسفر به علت جلوگیری از بازگشت انرژی به اتمسفر باعث به‌وجود آمدن مشکلاتی مانند افزایش دمای کره زمین، تغییرات آب و هوایی(اثر گلخانه ای) و بالا آمدن سطح دریاها می‌شوند. افزایش مصرف جهانی انرژی و مشکلات زیست محیطی ناشی از مصرف انرژی های فسیلی مانند نفت، گاز و زغال سنگ تمام می‌شوند و لزوم استفاده از انرژی های پاک و تجدید پذیر مانند خورشید، باد، زیست توده[1] و ... را توجیه می کند [۳].



شکل ۱-۱ الف- درصد منابع تولید گازهای گلخانه ای [۴].



شکل ۱-۱ ب- درصد گازهای گلخانه ای [۴].

این موضوع باعث توجه جدی جوامع بشری به توسعه و استفاده روزافزون از انرژی های نو شده است، به گونه‌ای که بین سطح توسعه یک کشور و میزان مصرف انرژی آن، رابطه مستقیمی دیده می‌شود. انرژی های تجدیدپذیر، به‌ویژه برای کشورهای در حال توسعه، از جاذبه بیشتری برخوردار است و در برنامه سازمان ملل متحد در راستای توسعه پایدار جهانی نقش ویژه ای به منابع انرژی های تجدید پذیر اختصاص داده شده است. استفاده از انرژی های تجدیدپذیر و انرژی های نو بسیار ناچیز است، به‌طوری که تنها ۳/۱۳% از انرژی مورد نیاز جهان در سال ۲۰۰۵ از انواع منابع انرژی های تجدیدپذیر به شرح زیر تأمین شده است [۳]:

- انرژی زیست توده، ۷۹/۷%
- انرژی برق آبی، حدود ۱۶/۵%
- انرژی زمین گرمایی، ۳/۱%
- انرژی خورشیدی ۰/۲۲%
- انرژی بادی، ۰/۶۴%
- انرژی جزر و مد و امواج، ناچیز

همچنین درسال ۲۰۰۵ انرژی های تجدیدپذیر دومین منبع تأمین کننده برق جهان با ۱۷/۹% سهم بوده است که

[1] Biomass

۱۶/۱% از برق جهان با برق آبی، ۱% با زیست توده و ۰/۸% توسط سایر منابع تجدیدپذیر در سطح جهان تأمین شده است [۳].

3-1 انرژی های تجدیدپذیر

انرژی های تجدید پذیر اساساً با طبیعت سازگار بوده، آلودگی ندارند و چون تجدیدپذیرند پایانی برای آن هاوجود ندارد. از ویژگی های دیگر این منابع می‌توان به پراکندگی و گستردگی آن‌ها در تمام جهان، فناوری آسان و قیمت پایین اشاره کرد. انرژی های تجدید پذیر به شرح زیر دسته بندی می‌شوند [۳]:

- انرژی خورشیدی
- انرژی باد
- انرژی گرمایی (ژئوترمال)
- انرژی زیست توده
- انرژی های دریایی
- هیدروژن

4-1 تولید الکتریسیته بیولوژیکی با استفاده از فناوری پیل‌های سوختی میکروبی

پیل های سوختی میکروبی فن‌آوری نوینی است که جدیدترین روش‌های دستیابی به الکتریسیته و تولید بیو الکتریسیته را از زیست توده با بکار بردن باکتری ها بیان می‌کنند، به عبارتی دیگر پیل سوختی میکروبی نوعی فن آوری است برای تبدیل انرژی ذخیره شده در پیوندهای شیمیایی موجود در ترکیبات آلی به انرژی الکتریکی از طریق واکنش های کاتالیزشده توسط میکروارگانیسم ها که در سال‌های اخیر در تحقیقات آکادمیک بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۵].

مواد آلی سرشار از انرژی هستند. در یک پیل سوختی میکروبی، میکروارگانیسم‌ها مواد آلی را تجزیه(اکسید) می‌کنند و در جریان این عمل الکترون آزاد می‌شود. الکترون آزاد شده که از خلال مجموعه ای از آنزیم های تنفسی داخل سلول مهاجرت کرده و برای سلول انرژی در فرم ATP[1] (ترکیبی است حاوی سه مولکول اسید فسفریک و یک پیوند کم نیرو و دو پیوند پر نیرو) ایجاد می‌کنند، سپس این الکترون های آزاد در ترمینال جذب الکترون[2] که با جذب الکترون‌ها کاهش می‌یابد، جمع آوری می‌شوند .

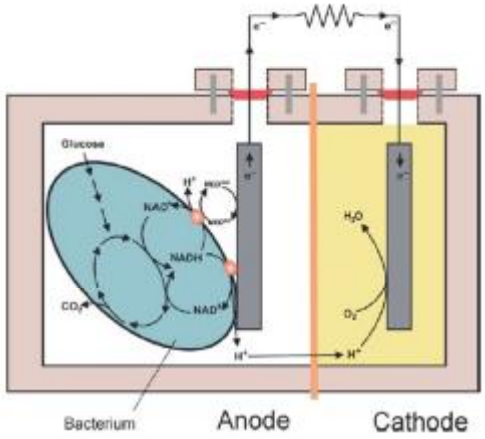
بسیاری از ترمینال‌های جذب الکترون مانند اکسیژن، نیترات، سولفات و سایرین می‌توانند به داخل سلول نفوذ کرده و الکترون را جذب نموده و با تولید محصولاتی مجدداً از سلول خارج شوند. به‌طور مثال اکسیژن می‌تواند در حضور پروتون و الکترون طی یک واکنش کاتالیستی به آب کاهیده شود.

[1] Adenosine triphosphate
[2] Terminal electron acceptor

از فن‌آوری پیل های سوختی میکروبی می‌توان برای حذف مواد آلاینده آلی از پساب های شهری و صنعتی و نفتی و همچنین پسماندهای صنایع غذایی که حاوی مقادیر زیادی هیدروکربن هستند، استفاده کرد. همچنین از این فن آوری می توان برای آن‌هایی که در مناطق دورافتاده زندگی می‌کنند و به علت دوری از شبکه سراسری برق، از این نعمت بی بهره هستند، استفاده کرد و می‌توان با مواد آلی و پسماندهای موجود در آن ناحیه، انرژی الکتریسیته تولید کرد.

پدیده جریان الکتریسیته به کمک باکتری‌ها و میکروب‌ها در سال ۱۹۱۱ توسط ام سی پتر[1] که یک پروفسور گیاه شناسی در دانشگاه دورهام بود، شناسایی شد [۶].

شکل۱-۲ شمای کلی یک پیل سوختی میکروبی را نشان می‌دهد که در آن محفظه کاتد و آند توسط غشای تبادل پروتون از هم جدا شده اند. میکروارگانیسم‌ها در محفظه آندی که الکترود آند در آن قرار دارد رشد می‌کنند و از تجزیه مواد آلی، الکترون و پروتون تولید می‌کنند. الکترون تولید شده از طریق سیمی رسانا که الکترود آند را به الکترود کاتد وصل می‌کند، وارد محفظه کاتدی می‌شود. پروتون های تولید شده بوسیله غشای تبادل پروتون[2] به محفظه کاتدی انتقال می‌یابند و در واکنش با اکسیژن به بخار آب تبدیل می‌شوند. غشا برای پروتون ها تراوا است، و آنها می‌توانند وارد محفظه کاتدی شود، ولی برای اکسیژن تراوا نیست، و از حضور اکسیژن در محفظه آندی جلوگیری می‌کند. دستگاه باید به گونه ای طراحی شود که شرایط بی هوازی در محفظه آندی رعایت شود. چون حضور اکسیژن در محفظه آندی سبب می‌شود که با مصرف الکترون‌ها و پروتون‌ها، جریان الکتریسیته قطع شود. جریان الکتریکی تولیدشده در آزمایشگاه، با مشاهده افت ولتاژ عبوری از یک مقاومت با استفاده از یک ولت متر متصل به یک رایانه اندازه گیری می شود.



شکل۱-۲- شمای اجزاء پیل سوختی میکروبی [۷].

به عنوان نمونه واکنش‌های زیر، اکسیداسیون گلوکز را نشان می‌دهد [۸]:

[1] potter
[2] Proton Exchange Membrane(PEM)

$C_6H_{12}O_6+6H_20 \rightarrow 6CO_2+24H^++24e^-$ اکسیداسیون

$4H^++4e^-+O_2 \rightarrow 2H_2O$ کاهش

5-1 استفاده از پیل سوختی میکروبی جهت تصفیه فاضلاب

پیل سوختی میکروبی به عنوان یکی از روش‌های تصفیه انواع فاضلاب و یکی از روش‌های ذخیره سازی انرژی برای تولید گاز هیدروژن و یا جریان برق است. در دهه ۱۹۹۰ کیم و همکارانش از لاکتوز موجود در آب در پیل سوختی میکروبی برای تولید جریان برق استفاده کردند [۹]. اگر نشاسته درون فاضلاب وجود داشته باشد، تولید جریان برق در پیل سوختی میکروبی تداوم بیشتری دارد [۱۰]، اگرچه تولید جریان برق به میزان اندک باشد. در سال ۲۰۰۴ رابطه بین تغییرات سل و جریان برق تولیدی در پیل سوختی میکروبی و روش علمی استفاده از فاضلاب در پیل سوختی میکروبی و تصفیه فاضلاب به‌صورت خودبه‌خودی و تولید جریان مداوم برق بطور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفت [۱۱]. میزان جریان برق تولید شده از مواد آلی در این مطالعات حدود mW/m^2 ۲۶ که چندین برابر مقدار برق سیستم های قبلی بوده است. در سال ۲۰۰۱ رایرمرز با استفاده از رسوبات ته دریا به عنوان مواد آلی در یک پیل سوختی نوین نشان داد که می‌توان از مواد آلی متنوعی برای تولید جریان برق استفاده کرد. [۱۲]. به هر حال چنین سیستمی قادر به تولید بار الکتریکی پایینی بوده و در آخرین تحقیقاتی که روبی و همکارانش در سال ۲۰۰۳ روی پیل سوختی انجام دادند با استفاده از گلوکز به عنوان ماده آلی، به تولید ۲ برابر بار الکتریکی نائل گردیدند [۱۳]. در این پیل سوختی میکروبی از هیچ ماده شیمیایی واسطه‌ای استفاده نشد.

هزینه هوادهی فاضلاب، بیشترین هزینه اجرایی یک تصفیه خانه را به خود اختصاص می‌دهد، تصفیه لجن و پمپاژ فاضلاب نیز هزینه بر است. هزینه هوادهی در یک تصفیه خانه معمولی حدود ۷۰% از هزینه کل را در بر می‌گیرد. فرآیند پیل سوختی میکروبی یک فرآیند بی هوازی است و نیاز به هوادهی ندارد، به همین دلیل با حذف فرآیند هوادهی در تصفیه خانه‌ها به مقدار قابل توجهی در مصرف انرژی صرفه جویی می‌شود. در فرایند هوادهی، اکسیژن به داخل فاضلاب نفوذ کرده در نتیجه باعث حذف مواد آلی در فرایند هوازی می‌شود. تولید لجن در فرایند بی هوازی تقریباً یک پنجم سیستم لجن فعال یا فرآیند هوازی است. استفاده از پیل سوختی میکروبی موجب کاهش لجن به میزان قابل ملاحظه خواهد بود که در تصفیه خانه‌ها با کاهش میزان لجن، صرفه جویی قابل ملاحظه‌ای در جابجایی مواد جامد خواهد شد، لذا فرایند بی‌هوازی نسبت به هوازی کمتر هزینه خواهد داشت [۱۴].

6-1 فرایند پیل سوختی میکروبی برای تولید هیدروژن

زمینه دیگری که دانشمندان و محققان اخیراً روی آن کار می‌کنند، تولید هیدروژن با استفاده از پیل‌های میکروبی است که تحت نام MEC[1] یا BEC[2] شناخته می‌شوند. در واقع این نوع پیل ها، الکترون و H^+ تولیدی در محفظه آند که

[1] Microbial Electrolysis Cell
[2] Biocatalyzed Electrolysis Cell

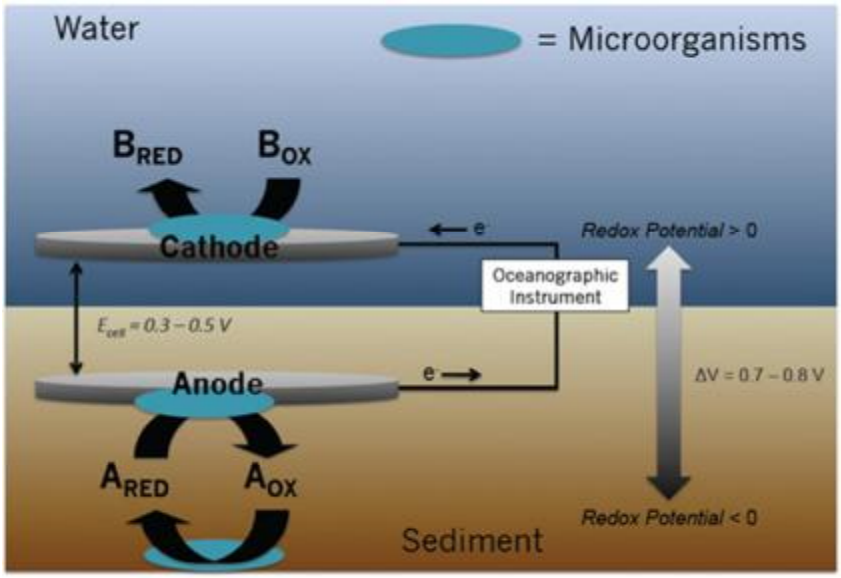
به محفظه کاتد منتقل شده‌اند در غیاب اکسیژن با یکدیگر واکنش داده و تولید H_2 می‌نمایند. اما محدودیت‌هایی در این زمینه وجود دارد از جمله محفظه کاتدی باید عاری از اکسیژن باشد و یا پتانسیل تولیدی توسط پیل باید بر انرژی مورد نیاز برای انجام واکنش و تولید هیدروژن غالب باشد، در غیر این صورت کمبود انرژی با اعمال ولتاژ از منبع خارجی جبران می گرد [۱۵, ۱۶].

7-1 تولید انرژی تجدیدپذیر با استفاده از پیل سوختی میکروبی

یکی از روش‌های قابل اعتماد و مطمئن برای بازیابی انرژی استفاده از زیست توده حاصل از ساقه و برگ ذرت و یا بقایا و ضایعات کشاورزی است. سالانه حدود ۲۵۰ میلیون تن بیومس یا زیست توده از کشاورزی ذرت به‌دست می آید [۱۷]. هیدروژن از فرمانتاسیون قندهای به‌دست آمده از فرآیند هیدرولیز مواد لیگنوسلولز ذرت به‌دست می‌آیند، که بازدهی فرآیند برای هر مول گلوکز نمی‌تواند بیش از ۴ مول هیدروژن تولید نماید و بطور عادی فقط ۲مول هیدروژن تولید می‌شود [۱۸]. در پیل سوختی میکروبی بر اساس تخمیر سلولز به هیدروژن، الکتریسیته تولید می‌شود. این عمل با واکنش هیدروژن با کاتالیست پلاتین انجام می گردد [۱۹]. به هر حال با استفاده از قند حاصل از هیدرولیز ساقه ذرت الکتریسیته بدون واسطه در پیل سوختی میکروبی تولید می شود [۲۰].

8-1 پیل های سوختی میکروبی رسوبی

پیل های سوختی میکروبی در کنار تصفیه پساب فاضلاب‌ها و تولید انرژی تجدیدپذیر کاربردهای دیگری نیز دارد. با قرار دادن الکترود آند پیل سوختی میکروبی در رسوب‌های دریایی و قراردادن کاتد بر روی لایه بالایی آب و با تجزیه مواد آلی موجود در رسوبات کف دریا می‌توان الکتریسیته تولید کرد. در حال حاضر الکتریسیته تولیدی به اندازه ای نیست که بتوان به عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر از لحاظ اقتصادی به‌کار رود، ولی می‌توان از جریان برق تولیدشده برای استفاده از دستگاه‌های الکترونیکی و ماشین‌آلات دریایی استفاده کرد. چنین دستگاهی را پیل سوختی میکروبی رسوبی می گویند [۱۴].



شکل ۱-۳- شماتیک کلی یک پیل سوختی میکروبی رسوبی.

9-1 الکترون‌زاهای بیرونی

باکتری‌هایی که توانایی انتقال الکترون به خارج از سلول را دارند، الکترون‌زاهای بیرونی می‌گویند. باکتری‌های الکترون‌زا بیرونی بخاطر تواناییشان در انتقال بدون واسطه الکترون‌ها به خارج از سلول، از سایر موجودات بی‌هوازی، متمایز می‌شوند و به آن‌ها اجازه کاربرد در پیل های سوختی میکروبی را می‌دهد. اخیراً اطلاعات چشم‌گیری در مورد الکترون‌زا بیرونی از دو دسته کاهنده فلز غیر متجانس(شی‌وانلا[1] و جیوباکتر[2]) به‌دست آمده است [۲۱].

10-1 مکانیزم‌های انتقال الکترون

همان‌گونه که در شکل ۱-۴ مشاهده می شود تاکنون سه مکانیزم عمده برای انتقال الکترون ها به سطوح شناخته شده است.

۱- انتقال مستقیم الکترون به الکترود آند از طریق سیتوکروم های دیواره غشاء یا واسطه‌های خود تولید شده که در این مورد می توان به باکتری هایی مانند گونه های Geobacter و Rhodoferaxferrireducens اشاره کرد(شکل ۱-۴) [۲۲].

۲- انتقال الکترون از طریق نانو سیم‌ها یا تارها: تارها رشته های تو خالی می‌با شند که وظیفه اتصال باکتری به سطوح وهمچنین نقش انتقال مواد ژنتیکی از باکتری دهنده به باکتری گیرنده بر عهده آن‌ها است. باکتری‌های موجود در خاک و گونه‌های شی وانلا از طریق نانوسیم‌ها الکترون‌ها را به سطح آند انتقال می‌دهند [۲۳].

۳- انتقال الکترون از طریق مواد شیمیایی محلول به نام واسطه[3] یا ناقل[4]: این ترکیب‌های شیمیایی وظیفه انتقال

[1] Shewanella
[2] Geobacter
[3] Mediator
[4] Shuttle