

1 **Experimental study and mathematical modeling of hydrogen sulfide removal** 2 **from biogas**

3 **Introduction**

4 Anaerobic bacteria break down organic materials like animal manure, household trash, plant wastes, and sewage
5 sludge during the anaerobic digestion process of biological materials to produce biogas. One of the main issues with
6 using biogas is hydrogen sulfide (H_2S), which, in concentrations between 50 and 10,000 ppm, can corrode pipelines
7 and engines. One method for removing H_2S from biogas that has minimal operating costs and investment
8 requirements is biofiltration. Whether organic or inorganic, the biofilter's bed filling materials must adhere to certain
9 standards, including having a high contact surface, high permeability, and high absorption. In this study, biochar and
10 compost were used as the biofilter bed particles to study the removal of H_2S from the biogas flow in the lab initially.
11 Next, kinetic modeling was used to provide a numerical description of the removal process.

12 **Material and Methods**

13 To remove H_2S from the biogas in this study, a biofilter was constructed on a lab size. As materials of the biofilter
14 bed, biochar and compost were employed separately. Due to its high absorption capacity and porosity, biochar
15 becomes a good choice for substrate and packed bed in biofilters. The biochar was broken into 10 mm long, 5 mm
16 wide, cylindrical pieces that were then used. Compost was also used as substrate particles in addition to biochar
17 because it contains nutrients for microorganisms. Compost granules with average dimensions of 3 mm in diameter
18 and 7.5 mm in length were used. As a biofilter reactor, these substrates were put inside a cylinder with a diameter of
19 6 cm and a height of 60 cm. The biofilter's bottom is where biogas enters, and its top is where it exits. Biogas was
20 flowing at a rate of 72 liters per hour. Mathematical modeling was also used to conduct kinetic studies of the process
21 in order to better comprehend and generalize the results. This method involves feeding the biofilter column with
22 biogas that contains H_2S while the biofilm is present on the surface of the biofilter bed particles. The bacteria in the
23 biofilm change the gaseous H_2S into the harmless substance sulfur and store it in their cells. These assumptions form
24 the foundation of mathematical models. The H_2S concentration is uniform throughout the gas flow, the gas flow is
25 constant, and the column's temperature is the same at a specific height.

26 **Results and Discussion**

27 In the beginning, biochar was used as a substrate in the biofilter to test its effectiveness, and good results were
28 obtained in removing H_2S from the biogas. H_2S concentration in biogas has been significantly reduced using biochar
29 beds. It has dropped from 300 ppm and 200 ppm to 50 ppm in the state of greatest H_2S concentration reduction.
30 Methane levels in the biogas were not significantly impacted by the biofilter. This issue is regarded as a good and
31 significant outcome when taking into account the goal of producing biogas, which has a high concentration of
32 methane. The elimination effectiveness was 94% in the biochar bed at 185 ppm input H_2S concentration. The
33 removal efficiency also reached 76% in the compost bed and at an input concentration of 70 ppm. Using
34 mathematical models, the simulation was carried out by modifying the model's parameters until the predicted results
35 closely matched the actual experimental data. It may be concluded that the suggested mathematical model is
36 sufficient for the quantitative description of H_2S removal from biogas utilizing biofilm in light of how closely the
37 calculation results matched the experimental data. The only model parameter that was changed to make the model
38 results nearly identical to the experimental data was the value of the parameter μ_{max} . Besides, μ_{max} has the greatest
39 influence on the model results. The value of μ_{max} for the biochar bed was calculated as 0.0000650 s^{-1} and for the
40 compost bed at 70 ppm and 35 ppm concentrations as 0.0000071 s^{-1} and 0.0000035 s^{-1} , respectively.

41 **Conclusion**

42 The primary objective of this study is to examine the removal of H_2S from biogas using readily available and natural
43 substrates. According to the findings, at a height of 60 cm, H_2S concentration in biochar and compost beds

44 decreased from 185 ppm to 11 ppm (removal efficiency: 94%) and from 70 ppm to 17 ppm (removal efficiency:
45 76%). The mathematical models that were created may quantify the H₂S elimination process, and the μ_{\max} values in
46 biochar and compost were calculated as 0.0000650 s⁻¹ and 0.0000052 s⁻¹, respectively.

47 **Acknowledgement**

48 The authors would also like to thank UNESCO for providing some of the instruments used in this study under the
49 grant number No. 18-419 RG, which was funded by the World Academy of Sciences (twas).

50 **Key words**

51 Biochar, Biofilter, Compost, Rate of maximum specific growth, Removal efficiency.

52 **مطالعه تجربی و مدلسازی ریاضی حذف سولفید هیدروژن از بیوگاز با استفاده از بیوفیلتر**

53 **چکیده**

54 در این تحقیق از بیوفیلتر بستر ثابت برای حذف سولفید هیدروژن (H₂S) از جریان بیوگاز استفاده شد. در ابتدا آزمایش‌های میزان کاهش غلظت
55 H₂S با بستر بیوچار انجام شد. نتایج نشان داد که طی روزهای مختلف بیوچار با بازده بالایی غلظت H₂S را کاهش می‌دهد. بیشترین بازده حذف
56 H₂S برابر با 85% بود که غلظت آن از 150 ppm به 23 ppm کاهش پیدا کرد. ضمن اینکه بیوفیلتر کارایی خوبی نسبت به افزایش ناگهانی
57 غلظت H₂S در خوراک بیوگاز نشان داد. به علاوه، بیوفیلتر با دو بستر متفاوت از ذرات کمپوست و بیوچار راه‌اندازی شد و با ورود بیوگاز با غلظت‌های
58 متفاوت H₂S به بیوفیلتر، مقادیر کاهش غلظت در ارتفاع‌های مختلف بستر اندازه‌گیری شد که حداکثر مقدار 94% به دست آمد. همچنین مدلسازی
59 سینتیکی ساده حذف H₂S برای توصیف عملکرد بیوفیلتر ارائه شد. از فرض‌های ساده‌کننده مدلسازی، صرف‌نظر از تغییرات شعاعی غلظت و نیز
60 استفاده از مدل سینتیکی مونود برای توصیف نرخ حذف H₂S می‌باشد. معادلات دیفرانسیلی معمولی که برای شبیه‌سازی بدست آمد بوسیله روش
61 رانگه-کوتا حل شد. نتایج مقایسه مدل و داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که مدل پیشنهادی به خوبی عملکرد حذف H₂S را پیش‌بینی می‌کند. از
62 مقایسه با نتایج تجربی، مقادیر برازش شده برای پارامتر سینتیکی حداکثر نرخ رشد ویژه (μ_{\max}) در بستر بیوچار برابر 0.000065 s⁻¹ و در بستر
63 کمپوست به طور میانگین 0.0000052 s⁻¹ بدست آمد.

64 **کلمات کلیدی:** بازده حذف، بیوفیلتر، بیوچار، حداکثر نرخ رشد ویژه، کمپوست.

65 **مقدمه**

66 بیوگاز محصول فرآیند هضم بی‌هوازی مواد بیولوژیکی است که در آن مواد آلی مانند فضولات حیوانی، زباله‌های خانگی، بقایای گیاهی، لجن
67 فاضلاب و مراکز دفن زباله توسط باکتری‌های بی‌هوازی تجزیه می‌شوند (Amini & Reinhart, 2011). مراحل تجزیه توسط باکتری‌ها شامل
68 هیدرولیز، اسیدزایی، استوژن‌زایی و تخمیر متان می‌شود (Sreerishnan, Kohli, & Rana, 2004). بیوگاز خام عمدتاً از متان، دی‌اکسید کربن

69 و مقدار کمی از ترکیبات باقیمانده مختلف مانند بخار آب، سولفید هیدروژن (H_2S)، آمونیاک، سیلوکسان ها و مرکاپتان ها تشکیل شده است

70 (Poloncarzova, Vejrazka, Vesely, & Izak, 2011). ترکیبات بیوگاز تولیدی به طور معمول 55% تا 70% متان، 30% تا 45% دی اکسید

71 کربن و صفر تا 1/5% H_2S می باشد. H_2S در بیوگاز از تجزیه پروتئین ها و ترکیبات گوگردی موجود در خوراک منشاء می گیرد (Syed, Soreanu, & Marzouk, Al- (Falletta, & Béland, 2006). اگر چه غلظت H_2S در بیوگاز به مواد اولیه بستگی دارد، اما معمولاً بین 0/1%-2% متغیر است

72 (Marzouqi, Teramoto, Abdullatif, & Ismail, 2012). H_2S بسیار سمی، خورنده، بی رنگ و عامل بوی بد تخم مرغ گندیده در بیوگاز است

73 (Rattanapan, Boonsawang, & Kantachote, 2009). علاوه بر این، H_2S یکی از مشکلات عمده در استفاده از بیوگاز را ایجاد می کند زیرا

74 در محدوده 50ppm تا 10000ppm، می تواند باعث خوردگی در موتورها و خطوط لوله شود (Pipatmanomai, Kaewluan, & Vitidsant, 2009). چندین فرآیند فیزیکوشیمیایی برای حذف H_2S از جریان های گاز زباله صنعتی به کار برده شده است که شامل فرآیندهای جذب سطحی

75 با جامد (Boumniel, Amor, Chekir, & Hajji, 2016)، شستشو با مایع (Lien, Lin, & Ting, 2014) و جذب مایع (Al Mamun & Torii, 2015) می شود. دو نوع روش جذب مبتنی بر مایع وجود دارد. اولین مورد جذب آبی است که به آب زیادی نیاز دارد (Lien, Lin, & Ting, 2014). نیاز به فشار بالا داشته و فقط برای نرخ پایین جریان گاز به طور موثر عمل می کند، ضمن اینکه انواع دیگر پسماندها را تولید

76 می کند. روش دوم، جذب با استفاده از آب حاوی مواد شیمیایی است (Taheri, Mohebbi, Hashemipour, & Rashidi, 2016) که باعث تولید

77 پسماند شیمیایی شده و همچنین نیاز به مواد شیمیایی پرهزینه دارد. در نتیجه، روش های جذب H_2S نیاز به جذب با هزینه بالا، فشار بالا و مرحله

78 احیاء دارند و همچنین فقط برای سرعت پایین جریان گاز به طور موثر عمل می کنند (Namini, Heydarian, Bonakdarpour, & Farjah, 2008).

79

80 از طرفی، بیوفیلتراسیون یک فرآیند جایگزین برای حذف H_2S از بیوگاز می باشد (Elias, Barona, Arreguy, Rios, Aranguiz, & Penas, 2002). بیوفیلتراسیون نیاز به سرمایه گذاری و هزینه های عملیاتی کم دارد، در افت فشار کم عمل می کند و همچنین ضایعات بیشتری تولید

81 نمی کند و به طور موثر برای حذف H_2S در غلظت کم با سرعت جریان بالا کارایی دارد. علیرغم برخی اشکالات بیوفیلتراسیون، مانند سرعت کم

82 در تطبیق با شرایط مختلف و حساسیت به شرایط عملیاتی و آلودگی (Deviny, Deshusses, & Webster, 2017)، همچنان به عنوان یک

83 روش مهم استفاده می شود.

84

85 بیوفیلتراسیون یک سیستم چند فازی است که در آن H_2S در یک لایه نازک بیوفیلیم که در اطراف ذرات بستر ثابت ایجاد شده است، حل و جذب

86 می شود و سپس توسط میکروارگانیسم های موجود در بیوفیلیم تجزیه می شود (Deviny et al, 2017). مواد پر کننده بستر در بیوفیلتر ممکن است

87 طبیعی یا مصنوعی باشد ولی در هر حال باید الزاماتی مانند سطح تماس بالا، نفوذپذیری بالا و جذب بالا را برآورده کنند. کارهای تحقیقاتی قبلی

88

89

90

91

92 از خاک، کمپوست، تراشه های چوب، برگ، پوست درخت، خاک اره، ماسه و باگاس به عنوان ذرات بستر استفاده کردند (Devinny et al, 2017).

93 ذرات بستر باید دارای تخلخل بالا و همچنین ظرفیت نگهداری آب بالایی باشند. بعلاوه، وجود و در دسترس بودن مواد مغذی برای رشد

94 میکروارگانیسمها در شرایط بستر نیز مهم است (Delhoménie, & Heitz, 2005). ذرات بستر ارگانیک هم سطح مواد مغذی و هم ظرفیت

95 نگهداری آب بالاتری نسبت به ذرات بستر غیر ارگانیک را دارند. بیشتر ذرات بستر در بیوفیلتر که معمولاً به کار می‌روند، پیت و کمپوست با عوامل

96 حجم‌کننده بی‌اثر مانند کربن فعال، تراشه‌ها یا دانه‌های چوب هستند (Fischer, 2010). کمپوست‌ها جمعیت میکروبی متراکم‌تر، متنوع‌تر و

97 همچنین ظرفیت نگهداری آب و حفظ مواد مغذی را امکان پذیر می‌کنند. با این حال، کمپوست‌ها تخلخل کمی دارند، بنابراین افت فشار در

98 بیوفیلتر زیاد خواهد بود. همچنین خاکها مستعد کانالیزه‌شدن جریان گاز و گرفتگی هستند (Namini et al, 2008). کربن فعال دارای خواص

99 بهتری از نظر سطح تماس، همگنی و استحکام فیزیکی است، بنابراین عملکرد بهتری ارائه می‌دهد. در حالی که عیب آن در قیمت بالاتر نسبت

100 به سایر منابع طبیعی است، زیرا کربن فعال در فرآیند تولید نیاز به پیرولیز دارد (Chung, Huang, & Tseng, 1996). با توجه به اینکه ایران

101 یکی از منابع تولید انگور در دنیا می‌باشد و هر ساله حجم بالایی از شاخه‌ها و سر شاخه‌های آن هرس شده و به عنوان ضایعات تلف می‌شود،

102 بیوچار حاصل از چوب انگور هم به راحتی قابل دسترسی می‌باشد. ضمن اینکه کمپوست هم با توجه به اینکه سرشار از مواد مغذی برای

103 میکروارگانیسم‌هاست یکی از منابع اصلی در تهیه بستر بیوفیلتر می‌باشد.

104 در این تحقیق ابتدا در آزمایشگاه، با استفاده از بیوچار و کمپوست به عنوان ذرات بستر بیوفیلتر، حذف H_2S از جریان بیوگاز مطالعه شد. سپس

105 فرآیند حذف با استفاده از مدلسازی سینتیکی، به صورت عددی نیز توصیف شد. در ادامه، پارامترهای سینتیکی مدل از مقایسه با داده‌های

106 آزمایشگاهی محاسبه گردید. دقت مدل‌ها با مقایسه نتایج محاسبه شده و داده‌های آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت. از جمله نوآوری‌های این

107 تحقیق استفاده از مواد خاص کشاورزی ایران به عنوان بستر بیوفیلتر و تعیین پارامترهای سینتیکی مدل ریاضی مخصوص آنها می‌باشد. همچنین

108 از نتایج این تحقیق می‌توان برای افزایش مقیاس کار به سیستم‌های صنعتی استفاده نمود.

109 مواد و روش‌ها

110 آزمایش تجربی با بیوفیلتر

111 در این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی یک بیوفیلتر برای حذف H_2S از جریان بیوگاز راه اندازی شد که در شکل 1 نشان داده شده است. از بیوچار

112 و کمپوست به صورت جداگانه به عنوان ذرات بستر بیوفیلتر استفاده شد. بیوچار از سر شاخه های درخت انگور گرفته و تحت فرآیند پیرولیز تولید

113 شد. بیوچار خرد شده و در قطعات استوانه ای با قطر حدود 5 میلیمتر و طول 10 میلیمتر به عنوان بستر بیوفیلتر به کار برده شد. بیوچار به دلیل

114 جذب و تخلخل بالا گزینه مناسبی برای بستر و مواد پرکننده بیوفیلتر می‌باشد. علاوه بر بیوچار، از کمپوست هم به دلیل داشتن مواد مغذی برای

115 میکروارگانسیم‌ها، به عنوان ذرات بستر استفاده شد. کمپوست گرانوله شده و به شکل ذرات استوانه ای با میانگین قطر و طول به ترتیب 3 و 7/5
116 میلیمتر بود. این بسترها درون یک استوانه به عنوان رآکتور بیوفیلتر با قطر 6 سانتیمتر و ارتفاع 60 سانتیمتر قرار گرفتند. در ارتفاع های 20 و
117 40 سانتیمتری این رآکتور پورت ایجاد شد تا در آن نقاط غلظت H_2S اندازه‌گیری شود. مطابق شکل 1، این سیستم همچنین شامل یک هاضم
118 کود گاوی برای تولید بیوگاز و یک مخزن جمع‌آوری و نگهداری بیوگاز جهت تامین جریان پیوسته و اندازه‌گیری شده بیوگاز است. بیوفیلتر بعد از
119 مخزن بیوگاز قرار می‌گرفته است. بیوگاز تصفیه نشده از پایین بیوفیلتر وارد شده و از بالا خارج می‌شود. دبی بیوگاز ورودی به بیوفیلتر 72 لیتر بر
120 ساعت بود. ضمن اینکه برای اندازه گیری ترکیبات بیوگاز و غلظت H_2S از آنالایزر پرتابل بیوگاز (Multitec 545 - Sewerin) ساخت کشور
121 آلمان استفاده شد. تمام آزمایش‌ها در شرایط دمای اتاق انجام گرفت.



122

123 **شکل 1- مجموعه هاضم تولید بیوگاز، مخزن ذخیره گاز و بیوفیلتر.**

124 **Fig. 1. Sets of digester, biogas storage and biofilter.**

125

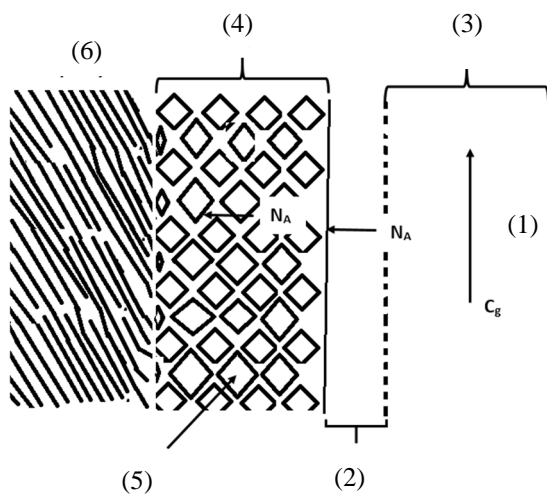
توسعه مدل

126 برای درک بهتر و تعمیم نتایج بدست آمده، مطالعات سینتیکی فرآیند با استفاده از مدل سازی ریاضی نیز انجام شد. مدل سینتیکی که در این
 127 تحقیق استفاده شد برگرفته از مدل لستاری و همکاران (Lestari, Sediawan, Syamsiah, & Teixeira, 2016) می باشد. در این فرآیند، بیوفیلم
 128 روی سطح ذرات بستر بیوفیلتر قرار دارد و بیوگاز حاوی H_2S به ستون بیوفیلتر تغذیه می شود. H_2S موجود در گاز بوسیله باکتری های موجود در
 129 بیوفیلم به سولفور که ماده ای بی خطر است تبدیل شده و در سلول های باکتریایی ذخیره می شود. این مدل بر اساس فرضیات زیر بنا شده است:

- 130 1- در یک ارتفاع مشخص از ستون بستر، در شعاع های مختلف جریان گاز ثابت و یکنواخت می باشد.
- 131 2- غلظت H_2S در کل جریان گاز یکنواخت است.
- 132 3- کل ستون دارای دمای یکسان می باشد.

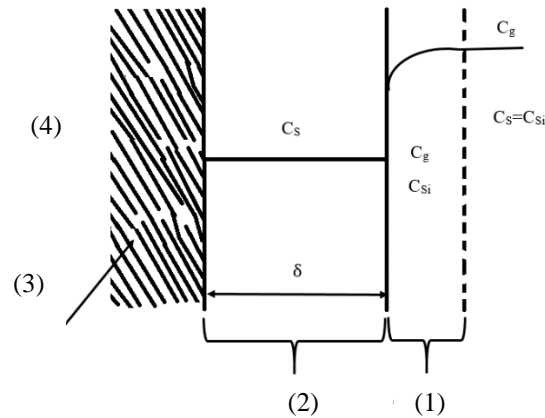
133 دیاگرام انتقال جرم جزئی H_2S در اطراف بیوفیلم در شکل (2) نشان داده شده است. همچنین پروفیل غلظت H_2S در اطراف بیوفیلم در شکل
 134 (3) نمایش داده شده است. سایر فرضیات عبارتند از:

- 135 1- غلظت H_2S در بیوفیلتر در یک ارتفاع مشخص (C_s)، یکسان فرض می شود. این ساده سازی بر این اساس می باشد که نفوذ به درون
 136 بیوفیلم نسبتاً سریع انجام می شود، چون ضخامت بیوفیلم (δ) نسبتاً کم است.
- 137 2- در شعاع های مختلف در بستر، غلظت میکروارگانیسم ها در بیوفیلم در یک ارتفاع مشخص به صورت یکسان فرض می شود.



138
 139 **شکل 2- انتقال جرم H_2S در اطراف بیوفیلم (1-بیوگاز ، 2-فیلم گازی، 3-گاز، 4-بیوفیلم، 5-میکروب ها و 6-بستر) (Lestari et al., 2016).**
 140

141 **Fig. 2. Hydrogen sulfide mass transfer around biofilm (1-biogas, 2-gasfilm,3-gas,4-biofilm,5-microbs,6-bed).**



143

144 **شکل 3- پروفیل غلظت H₂S (1-فیلم گازی، 2-بیوفیلم، 3-سطح تماس، 4-بستر).** (Lestari et al, 2016).

145

Fig. 3. Profile of H₂S concentration (1-gasfilm, 2-biofilm, 3-surface area, 4-bed).

146 مراحل جذب و کاهش غلظت بدین شرح است؛ H₂S از قسمت توده گازی از طریق یک فیلم گازی به سطح بیوفیلم اطراف ذرات بستر منتقل

147 می‌شود. سرعت انتقال جرم H₂S مشابه سرعت جذب می‌باشد. سرعت انتقال جرم از طریق فیلم گازی را می‌توان با معادله (1) تقریب زد (Bird,

148 Stewart, & Lightfoot, 2007).

$$N_A = k_g(C_g - C_{gi}) \quad (1)$$

149 که در این رابطه، N_A سرعت انتقال جرم (g.cm⁻³), K_g ثابت انتقال جرم، C_g غلظت H₂S در بیوگاز (g.cm⁻³) و C_{gi} غلظت سولفید هیدروژن

150 در سطح مشترک فیلم گازی با بیوفیلم (g.cm⁻³) می‌باشد. در ادامه فرایند، H₂S در قسمت داخلی بیوفیلم منتشر می‌شود. در حین انتشار از طریق

151 بیوفیلم، بخشی از H₂S توسط باکتری‌های موجود در بیوفیلم تبدیل می‌شود. میزان مصرف گوگرد توسط باکتری‌ها با معادله مونود تقریب می‌شود

152 (Monod, 1949):

$$r_A = \frac{\mu_{max} C_S}{C_S + K_S} \quad (2)$$

153 که در این رابطه r_A نرخ رشد باکتری (s⁻¹), C_S غلظت سولفید هیدروژن در بیوفیلم (g.cm⁻³), K_S ثابت مونود و μ_{max} حداکثر نرخ رشد ویژه (s⁻¹)

154 (1) می‌باشد.

155 مرحله بعدی تبدیل H₂S به ترکیبات بی‌خطر سولفید و ذخیره آن در سلول‌های باکتریایی می‌باشد. باکتری‌ها با مصرف ترکیبات H₂S رشد می‌کنند.

156 بطوریکه نرخ رشد باکتری‌ها متناسب با نرخ مصرف ترکیبات H₂S در نظر گرفته می‌شود. در نتیجه، به‌مرور ضخامت بیوفیلم افزایش می‌یابد.

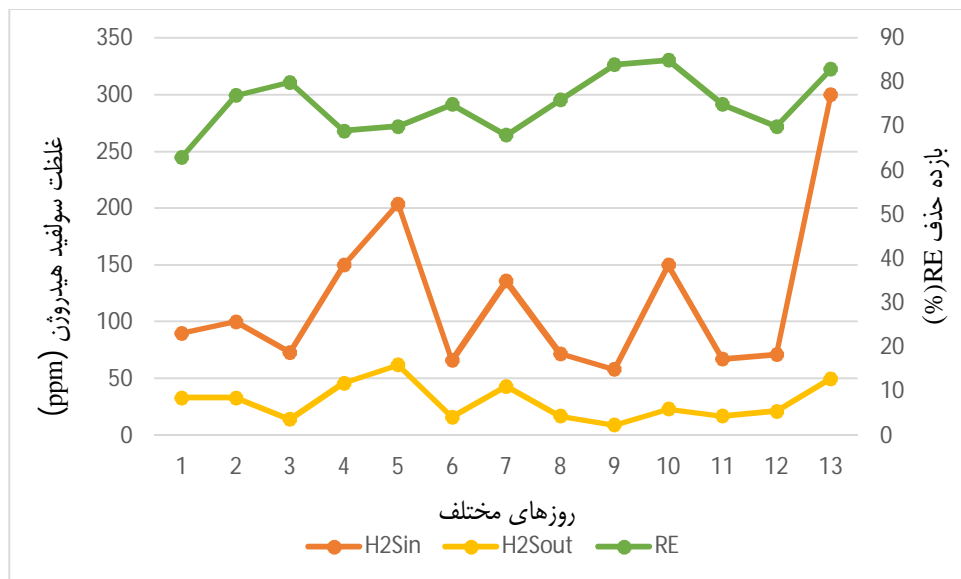
157 Lestari et al,) همکاری و جستاری در تحقیق بستری بیوفیلتر در تحقیق جستاری و همکاری (Lestari et al,)
158 (2016) ارائه شده است.

159 در این تحقیق نیز با اعمال شرایط و پارامترهای مخصوص این مطالعه، دقت مدل‌ها به طور کامل‌تر با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مورد
160 ارزیابی قرار گرفتند و ثوابت سینتیکی ویژه این تحقیق، به دست آمدند.

161 **نتایج و بحث**

162 **حذف H₂S در بیوفیلتر**

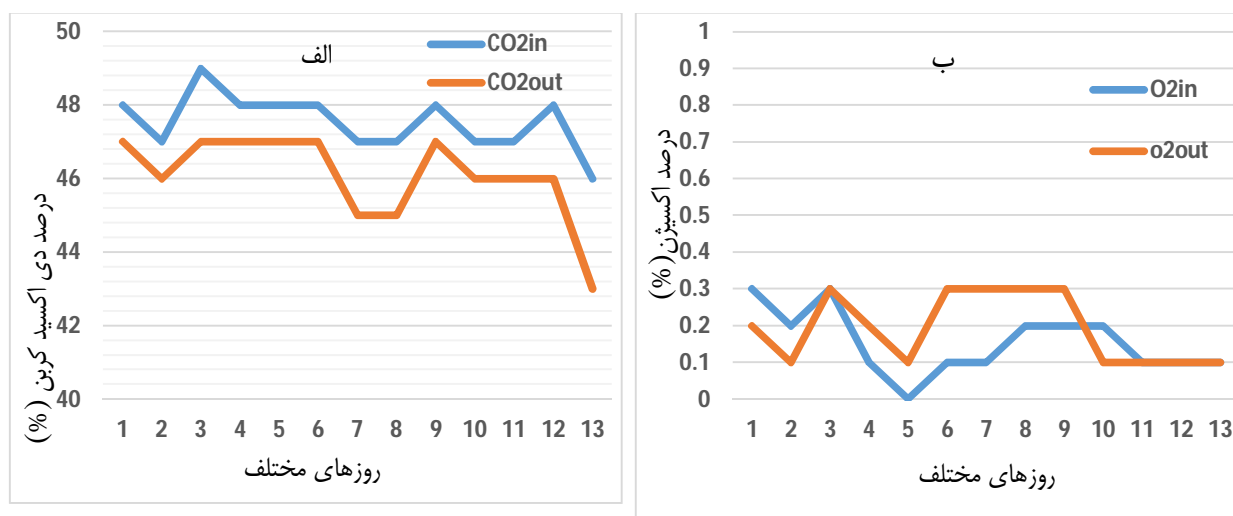
163 در این تحقیق ابتدا در فاز آزمایشگاهی بیوفیلتر طراحی و ساخته شد و با اتصال به مخزن بیوگاز تأثیر بیوفیلتر بر حذف H₂S از بیوگاز مورد بررسی
164 قرار گرفت. در ابتدا برای آزمایش کارایی بیوفیلتر از بیوچار به عنوان ذرات بستر در بیوفیلتر استفاده شد و نتایج خوبی در حذف H₂S از جریان
165 بیوگاز به دست آمد. در شکل‌های (4 و 5) تأثیر بیوفیلتر با بستر بیوچار بر تغییر غلظت یا درصد ترکیبات بیوگاز نشان داده شده است. درصد راندمان
166 حذف H₂S به عنوان کاهش غلظت H₂S در اثر عبور از بیوفیلتر تقسیم بر غلظت H₂S در بیوگاز ورودی تعریف شد. مطابق شکل (4)، بستر بیوچار
167 توانسته است به میزان زیادی غلظت H₂S را در بیوگاز کاهش بدهد. در بیشترین حالت کاهش غلظت H₂S، از 300 ppm و 200 ppm به
168 50 ppm تنزل داشته است. همانطور که در شکل (4) نمایش داده شده عموماً بازده حذف H₂S بیشتر از 63% بوده و در چند مورد بالاتر از 80%
169 است که نشان‌دهنده موفقیت بیوفیلتر با بستر بیوچار در حذف H₂S می‌باشد. ضمن آنکه بر طبق نمودار، می‌توان نتیجه گرفت که بیوفیلتر
170 عکس‌العمل بسیار خوبی نسبت به تغییر غلظت ناگهانی H₂S در خوراک ورودی داشته است و توانسته خود را با تغییر شرایط ناگهانی وفق بدهد.

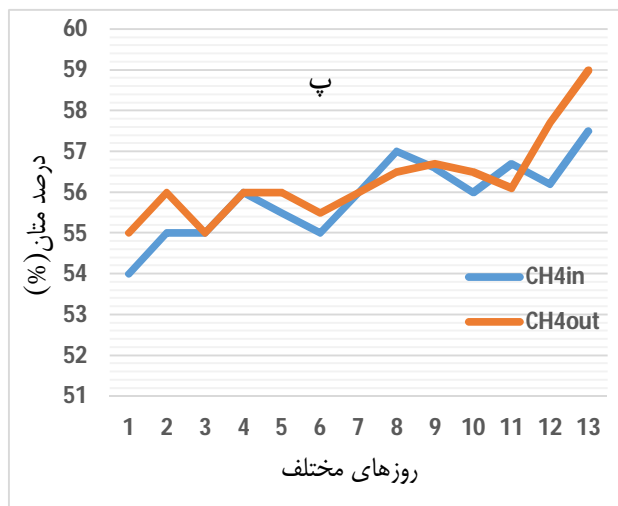


شکل 4- کاهش غلظت H₂S و بازده حذف در روزهای مختلف.

Fig.4. Decrease in H₂S concentration and removal efficiency at various days.

171
 172
 173
 174 در ادامه با بررسی تأثیر بیوفیلتر بر غلظت دیگر ترکیبات اصلی موجود در بیوگاز در شکل‌های (5-الف)، این نتیجه گرفته شد که بیوفیلتر میزان
 175 دی اکسید کربن را به میزان تقریبی 2% کاهش داده است و همچنین بر طبق شکل (5-ب)، تأثیر کمی بر کاهش غلظت اکسیژن موجود در
 176 بیوگاز (0/2%-0) داشته است. مهم‌تر آنکه بر طبق شکل (5-پ) می‌توان گفت بیوفیلتر تأثیر چندانی بر میزان متان موجود در بیوگاز نداشته است.
 177 این موضوع با توجه به اینکه از جمله اهداف بیوگاز، تولید متان با غلظت بالا و بدون آلودگی می‌باشد، نتیجه‌ای مطلوب و با اهمیت تلقی می‌شود.





178 شکل 5- تغییر غلظت‌های دی اکسید کربن، متان و اکسیژن در بیوفیلتر به ترتیب در شکل‌های الف، ب و پ نشان داده شده است.

179 Fig. 5. Concentration change of the CO₂, CH₄ and O₂ in biofilter.

180 تأثیر متغیرهای مختلف در بازده حذف H₂S

181 به منظور بررسی روند حذف H₂S در بستر بیوفیلتر، داده‌های تجربی مرتبط با غلظت H₂S در موقعیت‌های محوری مختلف در ستون‌های پر
 182 شده از ذرات بیوچار و کمپوست در جدول 1 و نیز در شکل‌های 6 تا 8 نشان داده شده است. از آنجایی که غلظت H₂S در بیوگاز ورودی در هر
 183 آزمایش ثابت نبود، برای تسهیل مقایسه، بازده حذف H₂S در موقعیت‌های مختلف در هر بستر نیز گزارش شده است.

184 جدول 1- غلظت H₂S در ارتفاع‌های مختلف در بستر بیوچار و کمپوست

185 Table 1. H₂S concentration in biogas at various height and in biochar and compost.

نوع بستر	ارتفاع بستر	غلظت H ₂ S	بازده حذف
Bed type	Bed height (cm)	H ₂ S concentration(ppm)	Removal efficiency(%)
بیوچار biochar	0	185	0.00
	20	66	64
	40	21	89

	60	11	94
	0	105	0.00
	20	27	74
	40	11	90
	60	9	91
کمپوست	0	70	0.00
compost			
	20	21	70
	40	19	73
	60	17	76
	0	35	0.00
	20	20	42
	40	18	49
	60	16	54

186

187

اثر تغییر ارتفاع

188 از جدول 1 و شکل 6 مشاهده شد که راندمان حذف H_2S با افزایش فاصله از پایین ستون بیوفیلتر افزایش می‌یابد زیرا فاصله بیشتر از پایین
 189 ستون، زمان تماس طولانی‌تری بین بیوگاز و بیوفیلیم فراهم می‌کند و بازدهی حذف H_2S بیشتر می‌شود. در ستون بیوفیلتر با ارتفاع 60 سانتی
 190 متر و قطر داخلی 6 سانتی متر، بالاترین راندمان حذف H_2S به دست آمده برابر 94% بود.

191

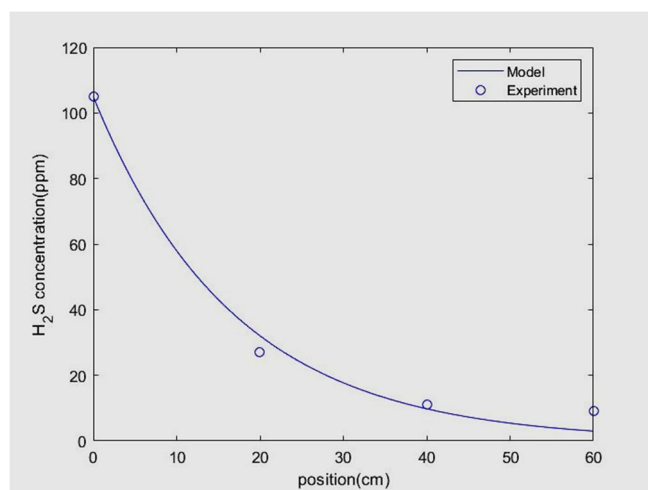
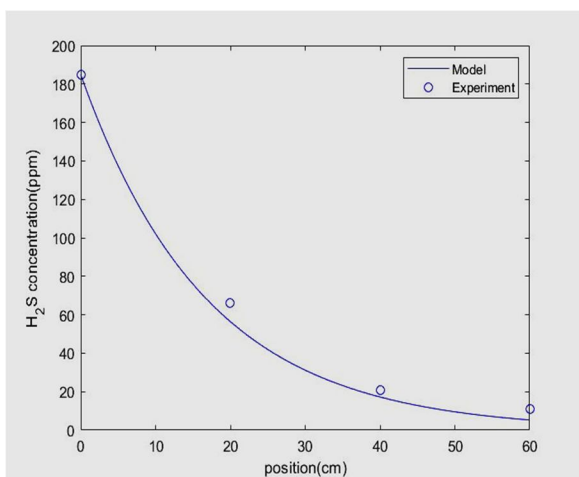
مواد بستر بیوفیلتر

192 در این تحقیق از کمپوست و بیوچار به عنوان ماده پرکننده استفاده شد. در غلظت H_2S ورودی 185 ppm در بستر بیوچار بازده حذف به 94%
 193 رسید. همچنین در بستر کمپوست و با غلظت ورودی 70 ppm، بازده حذف به 76% رسید. مطابق جدول 1، بازده حذف H_2S بالاتر را می‌توان
 194 با استفاده از ارتفاع بیشتر ستون بیوفیلتر به دست آورد. رنه و همکاران (Rene, López, Kim, & Park, 2013) طی تحقیقی در مقیاس
 195 آزمایشگاهی، عملکرد بیوفیلتر سلولی ساکن با بستر مواد زیستی برای از بین بردن H_2S از فاز گاز را ارزیابی کردند. نتایج آنها نشان داد که H_2S
 196 در نرخ متغیر بارگذاری تا $13g H_2S m^{-3}h^{-1}$ دارای راندمان حذف 50% تا 100% بود. همچنین داس و همکاران (Das et al, 2019) با استفاده

197 از بستر مخلوط کمپوست و بیوجار توانستند غلظت H_2S را از 100 ppm تا 2000 ppm کاهش داده و به بازده 99% برسند. این نتایج نشان
198 می‌دهد که کمپوست و بیوجار به عنوان ماده بستر و پرکننده در یک سیستم بیوفیلتر مناسب می‌باشند.

199 مدل‌سازی

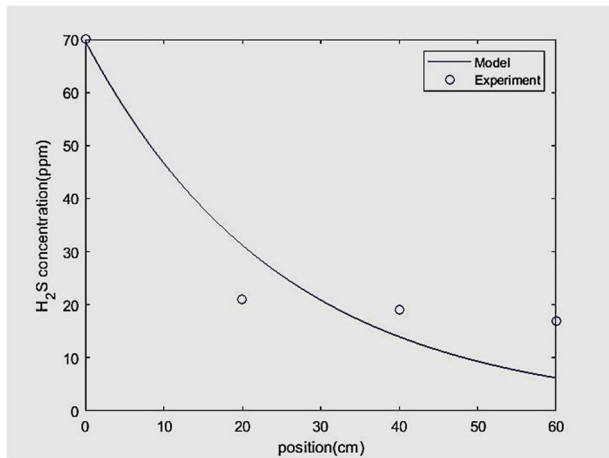
200 شبیه‌سازی با کاربرد مدل های ریاضی و با استفاده از تنظیم پارامترهای مدل انجام شد تا زمانی که نتایج مدل‌سازی به داده‌های تجربی به دست
201 آمده، نزدیک شود. مقایسه بین نتایج محاسبه شده و داده‌های تجربی نیز در شکل 6 تا 9 نشان داده شده است. با توجه به نزدیکی نتایج محاسبات
202 به داده‌های تجربی می‌توان نتیجه گرفت که مدل ریاضی پیشنهادی برای توصیف کمی حذف H_2S از بیوجاز با استفاده از بیوفیلتر کافی می‌باشد.
203 این شبیه‌سازی‌ها با استفاده از تنظیم پارامترهای مدل ایجاد شدند. بیشتر مقادیر پارامترهای مدل، مشابه با مدل پایه (Lestari et al, 2016) در
204 نظر گرفته شد که شامل $K_s = 0/0000039 \text{ g.cm}^{-3}$ ، $K_g = 0/0086 \text{ cm.s}^{-1}$ ، $H_s = 0/9$ و $Y_{x/s} = 10$ می‌شوند. تنها پارامتری از مدل که تنظیم
205 شد تا نتایج مدل به داده‌های تجربی نزدیک شود μ_{max} می‌باشد. ضمن اینکه μ_{max} بیشترین تأثیر را بر نتایج مدل دارد. مقدار μ_{max} برای بستر
206 بیوجار برابر $0/0000650 \text{ s}^{-1}$ و برای بستر کمپوست در غلظت 70 ppm و 35 ppm به ترتیب برابر $0/0000071 \text{ s}^{-1}$ و $0/0000035 \text{ s}^{-1}$
207 محاسبه شد که البته می‌توان مقدار میانگین آن یعنی حدود $0/0000052 \text{ s}^{-1}$ را در نظر گرفت. با مقایسه نتایج محاسبه شده و داده‌های تجربی،
208 نتیجه گرفته می‌شود که مدل ریاضی پیشنهادی می‌تواند به اندازه کافی عملکرد حذف H_2S را توصیف کند. مدل‌سازی سینتیکی در این مطالعه بر
209 اساس 2 فرض اصلی فرموله شد که عبارت بودند از فرآیند شبه پایا در فاز گاز و غلظت یکنواخت H_2S در بیوفیلتر برای یک ارتفاع معین (انتشار
210 در H_2S در بیوفیلتر بسیار سریع فرض شده است).



شکل 7- غلظت H_2S در موقعیت‌های مختلف بستر بیوجار با غلظت

ورودی 185 ppm.

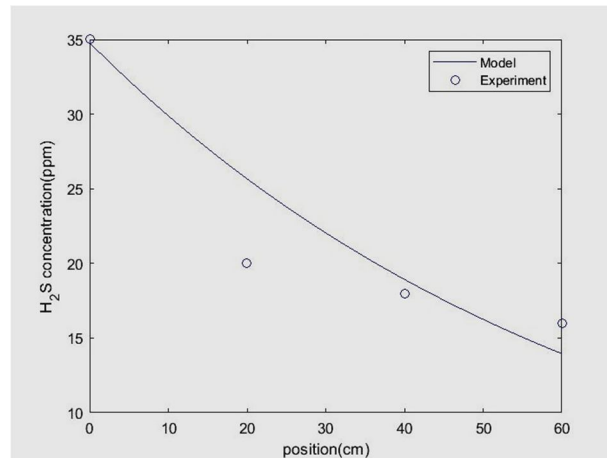
Fig. 7. H_2S concentration versus biochar Position at 185 ppm input.



شکل 6- غلظت H_2S در موقعیت‌های مختلف بستر بیوجار با غلظت

ورودی 105 ppm.

Fig. 6. H_2S concentration versus biochar Position at 105 ppm input.



شکل 9- غلظت H_2S در موقعیت‌های مختلف بستر کمپوست با

غلظت ورودی 70 ppm.

Fig. 9. H_2S concentration versus compost Position at 70 ppm input.

شکل 8- غلظت H_2S در موقعیت‌های مختلف بستر کمپوست با غلظت

ورودی 35 ppm.

Fig. 8. H_2S concentration versus compost Position at 35 ppm input.

211
212 همانطور که گفته شد در این تحقیق مقدار μ_{max} در مدل برای بیوجار برابر $0/0000650s^{-1}$ شد که مساوی با $5/6day^{-1}$ می‌شود. مطابق با این
213 تحقیق، هیجان و کلر بزم (Heijnen & Kleerebezem, 1999) مقدار $5/28day^{-1}$ را برای μ_{max} بدست آوردند که شرایط آزمایشگاهی آنها شبیه
214 به این تحقیق بود و آنها هم با سوزاندن بیومس تحت شرایط دمایی 500 تا 600 درجه، از بیوجار آن به عنوان منبع کربن برای بستر استفاده
215 کردند. همچنین جیانگ و تای (Jiang & Tay, 2011) با بستر مواد طبیعی، غلظت ورودی 35 ppm و زمان ماند 10 ثانیه، نزدیک به شرایط

این آزمایش، مقدار $3/61\text{day}^{-1}$ را برای μ_{\max} بدست آوردند. بعلاوه در این تحقیق، مقدار حداکثر نرخ رشد ویژه در بستر کمپوست برابر با s^{-1} $0/0000071^1$ بدست آمد که برابر $0/6\text{day}^{-1}$ می‌شود. در این مورد هم دیگر محققان با شرایط مشابه به نتایج مشابهی رسیده‌اند. ژو و همکاران (Xu et al, 2013) و نیل و گیکنوکس (Neill & Gignoux, 2006) در شرایط آزمایشگاهی مشابه از قبیل استفاده از خاک و بیومس و pH محدوده 7 تا 8، به ترتیب به مقادیر $0/67\text{day}^{-1}$ و $0/96\text{day}^{-1}$ برای μ_{\max} رسیدند. ضمن اینکه، در این تحقیق علاوه بر آنکه مقادیر μ_{\max} در محدوده تحقیقات مشابه می‌باشد، بازده حذف H_2S هم دارای مقادیر بالایی است که از این نظر هم قابل مقایسه می‌باشد.

نتیجه گیری

هدف اصلی این تحقیق بررسی حذف H_2S از بیوگاز با استفاده از بسترهای طبیعی و در دسترس بود. ابتدا در بستر بیوچار غلظت H_2S در بیشترین میزان حذف از 300ppm به 50ppm کاهش یافت. بیوفیلتر تأثیر ناچیزی بر کاهش غلظت متان به عنوان ترکیب اصلی بیوگاز داشت. همچنین برای اندازه گیری تغییرات H_2S در ارتفاع های مختلف، بیوفیلتر با دو بستر بیوچار و کمپوست و با غلظت های متفاوت ورودی H_2S راه اندازی شد. نتایج نشان داد که در ارتفاع 60 سانتیمتر در بسترهای بیوچار و کمپوست غلظت H_2S به ترتیب از 185ppm به 11ppm (بازده حذف 94%) و از 70ppm به 17ppm (بازده حذف 76%) کاهش داشت. مدل های ریاضی توسعه یافته به خوبی توانستند به صورت عددی فرآیند حذف H_2S را توصیف کنند که مقادیر μ_{\max} در بیوچار و کمپوست به ترتیب برابر با $0/0000650\text{s}^{-1}$ و $0/0000052\text{s}^{-1}$ محاسبه شد.

سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از رساله دکتری با شماره ثبت 49542 در تاریخ 14/12/1397 می‌باشد و گروه نویسندگان، کمال تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه فردوسی مشهد بابت حمایت‌های مالی و امکاناتی انجام شده، اعلام می‌دارد. همچنین از سازمان جهانی یونسکو که به وسیله آکادمی جهانی علوم، تحت شماره پژوهانه RG 18-419 بعضی از تجهیزات اندازه‌گیری در این تحقیق را تأمین کردند، سپاسگزاری می‌شود.

منابع

1. Al Mamun, M. R., & Torii, S. (2015). Removal of hydrogen sulfide (H_2S) from biogas using zero-valent iron. *Journal of Clean Energy Technologies*, 3(6), 428-432.
2. Amini, H. R., & Reinhart, D. R. (2011). Regional prediction of long-term landfill gas to energy potential. *Waste Management*, 31(9-10), 2020-2026. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.010>
3. Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2007). Other mechanisms for mass transport. *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc.
4. Boumnijel, I., Amor, H. B., Chekir, H., & Hajji, N. (2016). Hydrogen sulphide removal from the effluents of a phosphoric acid production unit by absorption into chlorinated seawater under alkaline conditions. *Comptes Rendus Chimie*, 19(4), 517-524. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.10.010>

- 242 5. Chung, Y. C., Huang, C., & Tseng, C. P. (1996). Microbial oxidation of hydrogen sulfide with
243 biofilter. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 31(6), 1263-1278.
244 <https://doi.org/10.1080/10934529609376423>
- 245 6. Das, J., Rene, E. R., Dupont, C., Dufourny, A., Blin, J., & van Hullebusch, E. D. (2019). Performance of a
246 compost and biochar packed biofilter for gas-phase hydrogen sulfide removal. *Bioresource Technology*, 273,
247 581-591. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.052>
- 248 7. Delhoménie, M. C., & Heitz, M. (2005). Biofiltration of air: a review. *Critical reviews in*
249 *biotechnology*, 25(1-2), 53-72. <https://doi.org/10.1080/07388550590935814>
- 250 8. Devinny, J. S., Deshusses, M. A., & Webster, T. S. (2017). *Biofiltration for air pollution control*. CRC press.
- 251 9. Elias, A., Barona, A., Arreguy, A., Rios, J., Aranguiz, I., & Penas, J. (2002). Evaluation of a packing material
252 for the biodegradation of H₂S and product analysis. *Process Biochemistry*, 37(8), 813-820.
253 [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00287-4](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00287-4)
- 254 10. Fischer, M. E. (2010). *Biogas purification: H₂S removal using biofiltration* (Master's thesis, University of
255 Waterloo). <http://hdl.handle.net/10012/5458>
- 256 11. Heijnen, J. J., & Kleerebezem, R. (1999). Bioenergetics of microbial growth. *Encyclopedia of bioprocess*
257 *technology: Fermentation, biocatalysis, and bioseparation*, 1, 267-291.
- 258 12. Jiang, X., & Tay, J. H. (2011). Removal mechanisms of H₂S using exhausted carbon in biofiltration. *Journal*
259 *of hazardous materials*, 185(2-3), 1543-1549. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.085>
- 260 13. Lestari, R. A., Sediawan, W. B., Syamsiah, S., & Teixeira, J. A. (2016). Hydrogen sulfide removal from
261 biogas using a salak fruit seeds packed bed reactor with sulfur oxidizing bacteria as biofilm. *Journal of*
262 *environmental chemical engineering*, 4(2), 2370-2377. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.014>
- 263 14. Lien, C. C., Lin, J. L., & Ting, C. H. (2014). Water scrubbing for removal of hydrogen sulfide (H₂S) in biogas
264 from hog farms. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 3(02), 1-6.
265 <http://dx.doi.org/10.4236/jacen.2014.32B001>
- 266 15. Marzouk, S. A., Al-Marzouqi, M. H., Teramoto, M., Abdullatif, N., & Ismail, Z. M. (2012). Simultaneous
267 removal of CO₂ and H₂S from pressurized CO₂-H₂S-CH₄ gas mixture using hollow fiber membrane
268 contactors. *Separation and purification technology*, 86, 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.024>
- 269 16. Monod, J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annual review of microbiology*, 3(1), 371-394.
270 <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.03.100149.002103>
- 271 17. Namini, M. T., Heydarian, S. M., Bonakdarpour, B., & Farjah, A. (2008). Removal of H₂S from synthetic
272 waste gas streams using a biotrickling filter. *Iranian journal of chemical engineering*, 5(3), 40-51.
- 273 18. Neill, C., & Gignoux, J. (2006). Soil organic matter decomposition driven by microbial growth: a simple
274 model for a complex network of interactions. *Soil Biology and Biochemistry*, 38(4), 803-811.
275 <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.07.007>
- 276 19. Pipatmanomai, S., Kaewluan, S., & Vitidsant, T. (2009). Economic assessment of biogas-to-electricity
277 generation system with H₂S removal by activated carbon in small pig farm. *Applied energy*, 86(5), 669-674.
278 <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.07.007>
- 279 20. Poloncarzova, M., Vejrazka, J., Vesely, V., & Izak, P. (2011). Effective Purification of Biogas by a
280 Condensing-Liquid Membrane. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(3), 669
281 671. <https://doi.org/10.1002/anie.201004821>
- 282 21. Rattanapan, C., Boonsawang, P., & Kantachote, D. (2009). Removal of H₂S in down-flow GAC biofiltration
283 using sulfide oxidizing bacteria from concentrated latex wastewater. *Bioresource technology*, 100(1), 125-
284 130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.049>
- 285 22. Rene, E. R., López, M. E., Kim, J. H., & Park, H. S. (2013). Back propagation neural network model for
286 predicting the performance of immobilized cell biofilters handling gas-phase hydrogen sulphide and
287 ammonia. *BioMed research international*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/463401>
- 288 23. Sreekrishnan, T. R., Kohli, S., & Rana, V. (2004). Enhancement of biogas production from solid substrates
289 using different techniques—a review. *Bioresource technology*, 95(1), 1-10.
290 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.010>
- 291 24. Syed, M., Soreanu, G., Falletta, P., & Béland, M. (2006). Removal of hydrogen sulfide from gas streams
292 using biological processes• a review. *Canadian Biosystems Engineering*, 48, 2.

- 293
294
295
296
297
298
299
25. Taheri, M., Mohebbi, A., Hashemipour, H., & Rashidi, A. M. (2016). Simultaneous absorption of carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulfide (H₂S) from CO₂-H₂S-CH₄ gas mixture using amine-based nanofluids in a wetted wall column. *Journal of natural gas science and engineering*, 28, 410-417. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.12.014>
 26. Xu, X., Chen, C., Lee, D. J., Wang, A., Guo, W., Zhou, X., ... & Chang, J. S. (2013). Sulfate-reduction, sulfide-oxidation and elemental sulfur bioreduction process: modeling and experimental validation. *Bioresource technology*, 147, 202-211. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.113>