مجله مهندسی بهداشت محیط، ویژه نامه ۱۳۹۸، سال ۷: ۱۰۳-۱۱۹

تولید بیوهیدروژن از ویناس حاصل از فاضلاب صنایع فراوری بیواتانول: مروری

سید نادعلی علوی بختیاروند[۱]، انوشیروان محسنی بندپی[۲]، هاجر شریفی ملکسری[۳]، مجید رشیدی[٤]، فیاض مهدی پور[*۵]، امان اله زمانی[٦]

[۱] استاد، مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

[۲] استاد، مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

[۳] کارشناس ارشد، مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

[٤] دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

[۵] دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

[٦] دانشجوی دکترای سلامت در حوادث و بلایا، دانشکده مدیریت و اطلاع رسانی پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/٤/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: افزایش مصرف جهانی سوخت‌های فسیلی منجر به انتشار گازهای گلخانه‌ای، تغییرات آب و هوایی و آلودگی محیط زیست می‌شود. پسماندهای کشاورزی، دامی و صنایع غذایی به عنوان یکی از منابع اصلی آلودگی محسوب می‌شود. صنایع تولید بیواتانول یکی از ۱۷ صنعت دارای آلودگی زیاد به شمار می‌روند. در روند تولید بیواتانول، ویناس تولید می‌شود و تا کنون ۲۲/٤ گیگالیتر ویناس در جهان تولید شده است. با رو به اتمام بودن منابع سوخت‌های فسیلی، در سالهای اخیر تولید انرژی از منابع تجدید پذیر از جمله پسماندهای آلی مورد توجه قرار گرفته است و تولید هیدروژن بیولوژیکی را به رویکردی نوین جهت جایگزین شدن آن با سوخت‌های فسیلی مبدل کرده است. هدف از این مطالعه بررسی تولید بیوهیدروژن از ویناس صنعت فرآوری بیواتانول به عنوان انرژی پاک و تجدید پذیر است.

روش کار: در این مطالعه مروری که در سال ۱۳۹۸ انجام شده است از ۱۵۰ مقاله نمایه شده مربوط به ۱۵ سال اخیر در پایگاههای اطلاعاتی پروکوییست، ساینس دایرکت، پاپ مد، گوگل اسکالر و اسکوپوس استفاده شد.

یافته ها: نتایج مطالعات نشان داد که ویناس موثرترین ماده آلی جهت تولید بیوهیدروژن با بهره‌وری بالا می‌باشد و تخمیر هیدروژن در تاریکی امیدوار کننده‌ترین روش تولید هیدروژن بیولوژیکی است. گونه میکروبی، نوع راکتور، pH، دما، نوع و غلظت سوبسترا، میزان بارگذاری آلی (OLR)، زمان ماند هیدرولیکی (HRT)، غلظت نیتروژن، فسفات و آهن از پارامترهای موثر بر فرایند جهت حداکثر بهره‌وری و بازدهی بیوهیدروژن و غلظت بالای اسیدهای چرب فرار نیز اصلی‌ترین عامل بازدارنده در تولید بیوهیدروژن می‌باشد.

نتیجه‌گیری: در مقایسه با محتوای انرژی حرارتی متان، اتانول و بنزین، انرژی حرارتی هیدروژن بالا (۱٤۲kj/g) بوده و آب تنها محصول جانبی حاصل از سوختن هیدروژن می‌باشد. موثرترین روش در کاهش آلودگی ویناس، تصفیه بی‌هوازی آن بوده که علاوه بر کاهش آلودگی زیست محیطی، نتیجه اقتصادی آن، تولید بیوهیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک است که با بهینه نمودن شرایط عملیاتی فرایند می‌توان به حداکثر بازدهی و بهره وری تولید بیوهیدورژن دست یافت.

کلمات کلیدی: ویناس، بیوهیدروژن، بیواتانول، فاضلاب

[*] **نویسنده مسئول:** دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
ایمیل: tex_fayyaz@yahoo.com - تلفن تماس: ۰۹۱۲۱۸۱۱۱۲۹

مقدمه

مهم‌ترین مسئله‌ای که در قرن ۲۱، انسان با آن مواجه است مسئله انرژی و سوخت می‌باشد زیرا از طرفی تعداد صنایع مصرف کننده انرژی رو به افزایش و از طرف دیگر سوخت‌های فسیلی (مهم‌ترین انرژی مصرفی این صنایع) رو به اتمام می‌باشند. بین سال‌های ۱۸۶۰ تا ۲۰۰۵ میلادی مصرف انرژی جهان ۴۰ برابر افزایش یافت. پیش‌بینی نیاز انرژی جهانی با سرعت رشد ٪۲/۲۳ در سال بوده است. باید اذعان نمود در قرن ۲۱ سوخت‌های فسیلی کم کم جای خود را به انرژی‌های تجدیدپذیر (انرژی خورشیدی، بادی، برق-آبی، بیولوژیکی) خواهند داد[۱].

مشکلات زیست محیطی ناشی از مصرف انرژیهای فسیلی از جمله انتشار گازهای گلخانه‌ای، تغییرات آب و هوایی و همچنین کاهش منابع انرژیهای فسیلی در آینده‌ای نه چندان دور، لزوم استفاده از انرژی‌های پاک و تجدید پذیر را ضروری و اجتناب ناپذیر می‌کند. این مشکلات باعث توجه جدی جوامع بشری به توسعه و استفاده روز افزون از انرژی‌های نو گردیده است[۲]. جایگزینی سوخت‌های فسیلی با سوخت‌های بیولوژیکی منجر به کاهش آلودگی محیط زیست می‌گردد[۳].

طبق گزارش هیئت تغییر اقلیم (IPCC)، توده بیولوژیکی مهم‌ترین نقش را در زمینه تامین انرژی‌های تجدیدپذیر ایفا خواهد کرد، بطوری که تولید TWh ۵۰۰۰۰ انرژی در سال ۲۰۵۰ میلادی و TWh ۷۵۰۰۰ در سال ۲۰۷۵ میلادی و۸۹۰۰۰TWh در سال ۲۱۰۰ میلادی (معادل ارزش حرارتی تولید شده از احتراق بیش از ۱۶ میلیارد تن چوب) از توده بیولوژیکی قابل پیش بینی است. در حال حاضر افزایش مقدار زباله‌های آلی در شهرها و روستاها و نیز تولید هزاران تن لجن از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنایع غذایی و کشاورزی مختلف منجر به مشکلات شدید اقتصادی و زیست محیطی شده است، بنابراین یکی از روش‌های موثر برای رهایی از این زباله‌ها و تامین انرژی مورد نیاز، تولید انرژی می‌باشد[۱].

انرژی‌های بیولوژیکی و تجدید پذیر اساسا با طبیعت سازگار بوده و پایانی برای آنها وجود ندارد[۲]. هیدروژن یکی از مطرح‌ترین گزینه‌ها به عنوان حامل جدید انرژی در نظر گرفته شده است. سازگاری آن با محیط زیست از جمله ویژگی‌هایی است که آن را از دیگر حامل‌های انرژی متمایز می‌سازد. هیدروژن به علت داشتن محتوای انرژی بالا در مقایسه با سوخت‌های هیدروکربنی از سوخت‌های نوید بخش در آینده محسوب می‌شود و به علت تولید آب در زمان احتراق آن و عدم انتشار NO_x,SO_x,CO_x به عنوان سوخت پاک محسوب می‌شود[۴و۵]. اگر چه هیدروژن به طور طبیعی مانند سوخت‌های فسیلی و گاز طبیعی در طبیعت موجود نیست اما از مواد تجدیدپذیر از قبیل توده بیولوژیکی و آب قابل تولید است[۶و۷]. تولید بیوهیدروژن از توده بیولوژیکی به دلیل ارزان بودن و فراوانی بالا در جهان در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته است و تحقیقات زیادی تاکنون در مقیاس آزمایشگاهی در مورد این روش انجام شده است. گئو و همکارانش از زائدات کشاورزی[۸]، حسامی و همکارانش از زائدات گیاه آفتابگردان[۹]، جعفری و همکارانش از باگاس برای تولید بیو هیدروژن استفاده نمودند. پسماندهای کشاورزی، جنگلداری و حیوانی منابع اصلی سوخت‌های بیولوژیکی هستند[۳]. با این وجود، به منظور دستیابی به امکان سنجی صنعتی برای تخمیر هیدروژن و توانایی رقابت با هیدروژن فسیلی، به بازده تولید بالاتر و همچنین بهره وری بالاتر نیاز دارد. در مقیاس آزمایشگاهی بیوهیدروژن به صورت پیوسته تولید شده است ولی تولید هیدروژن در مقیاس تجاری گزارش نشده است و هنوز چالش‌های مربوط به مقیاس بزرگ این فرایند حل نشده است. انواع مختلف باکتری‌های هتروتروف توانایی تخمیر کربوهیدرات‌ها را تحت شرایط بی هوازی برای تولید هیدروژن، اسیدهای چرب فرار و دی اکسیدکربن دارند. فرایند تولید بیوهیدروژن به حضور آنزیم‌های تولید کننده هیدروژن بستگی دارد[۹].

انتخاب سوبسترای مناسب برای تخمیر بیوهیدروژن دارای اهمیت ویژه است. سوبسترا باید به طور بالقوه بازده تولید و بهره وری بالای هیدروژن را ارئه دهد. علاوه بر این، باید ارزان و به وفور در دسترس باشند تا بتوانند هزینه‌های تولید را به حداقل برسانند و با محصولات فسیلی رقابت کنند. مواد سلولزی فراوان‌ترین ماده آلی در سطح زمین هستند. مطالعات مربوط به تولید هیدروژن از بایومس سلولزی به خوبی ثبت شده است[۱۰و ۱۱]. در سال ۲۰۰۸، تولید بیوتانول جهانی ٦٥ میلیارد لیتر بود [۱۲]. با فرض نسبت اتانول- ویناس ۱:۱۰ [۱۳]، تولید تقریبی ویناس در سال بالغ بر ٦٥٠ میلیارد لیتر می‌باشد. همچنین استدلال شده است که در بین فاضلابهای آلی متداول، فاضلاب‌های تقطیر سازی (ویناس) به دلیل داشتن محتوای قند بالا، بیشترین پتانسیل را برای تولید بیوهیدروژن دارند[۱٤]. علاوه بر این، این فاضلاب به احتمال زیاد دارای بالاترین کارآیی انرژی خالص در تخمیر بیوهیدروژن با مقادیر بالغ بر ۱٤۰ kJ/COD در مقایسه با رایج‌ترین فاضلاب‌ها است[۱٥].

اگرچه فرآیند بیولوژیکی هیدروژن ممکن است بازده و میزان هیدروژن کمتری نسبت به اصلاح سوخت‌های فسیلی با استفاده از بخار داشته باشد، اما مزیتهایی را نسبت به سوخت‌های فسیلی دارد که عبارتند از: تجدید پذیر بودن، خنثی بودن از نظر کربن، یعنی از افزایش دی اکسید کربن کره زمین جلوگیری می‌کند، زیرا کربن آزاد شده از سوخت بیولوژیکی به وسیله جذب کربن توسط مواد گیاهی جبران می‌شود، کاهش انتشار گازهای گلخانه ای به میزان ٪ ۷۳-۵۷، فناوری ارزان قیمت و کم انرژی و وفور توده بیولوژیکی[۱].

در جدول ۱ انواع روش‌های مختلف تولید بیوهیدروژن و مزایا و معایب آنها ارائه شده است. هیدروژن را می‌توان به صورت بیولوژیکی با روش‌های بیوفتولیز مستقیم یا غیر مستقیم، تخمیر نوری و تخمیر در تاریکی یا ترکیبی از تخمیر در تاریکی و نوری تولید کرد[۹].

جدول ۱: روش های تولید بیوهیدروژن[۹و۱۶]

روش تولید بیوهیدروژن	مزایا	معایب
فتولیز مستقیم و غیر مستقیم	خوراک ارزان فرایند ساده کاهش آلودگی گاز های گلخانه ای	بازده تبدیل کم نیاز به سترون سازی ممانعت توسط اکسیژن راکتور بیولوژیکی گران
تخمیر نوری	سرعت بالای تبدیل اسیدهای نوری قابل راه اندازی پس از فرایند تخمیر در تاریکی	نیاز به نور محدودیت در نوع خوراک راکتور بیولوژیکی گران
تخمیر در تاریکی	خوراک ارزان راکتور بیولوژیکی ساده بهره وری بالا تنوع میکروب های قابل استفاده سرعت بالای تولید هیدروژن	بازده کم تولید هیدروژن حذف کم COD
ترکیب تخمیر در تاریکی و نوری	بازده تولید بیشتر از فرایند تک مرحله ای خوراک الی ارزان قیمت حذف بالای COD از فاضلاب غلظت کمتر اسیدهای آلی در خروجی نسبت به فرایند تک مرحله ای تخمیر در تاریکی	هزینه های سرمایه گذاری بالا به دلیل نیاز به دو راکتور بیولوژیکی جداگانه نیاز به نور در راکتور دوم هزینه بالای تولید

تخمیر نوری

باکتری‌های فتوسنتز کننده بدون سولفور(PNS) در شرایط عدم تولید اکسیژن قابلیت تبدیل اسیدهای چرب فرار به هیدروژن و دی اکسید کربن را دارند. همچنین این باکتری‌ها قابلیت تبدیل منابع حاوی کربن مانند گلوکز و ساکاروز را به هیدروژن دارند. هر دو نوع آنزیم هیدروژناز و نیتروژناز در باکتری‌های PNS وجود دارد. با این وجود در شرایط عدم تولید اکسیژن، نیتروژناز عمده‌ترین آنزیم برای تولید هیدروژن از اسیدهای چرب فرار تولید شده می‌باشد[۹].

بیوفتولیز

تولید بیوهیدروژن به روش بیوفتولیز به دو نوع بیوفتولیز مستقیم و غیر مستقیم تقسیم بندی می‌شود. روش بیوفوتولیز مستقیم شبیه به فرایند فتوسنتز در گیاهان و جلبک‌ها است که تحت تابش نور خورشید در طی بیوفتولیز آب، هیدروژن تولید می‌شود[۱۷]. در روش بیوفتولیز غیر مستقیم با توجه به اینکه بعضی از انواع سیانو باکتریها توان انجام واکنش‌های نوری را دارند می‌توانند دی اکسید کربن موجود در محیط را به ترکیبات آلی ضروری برای حیات خود تبدیل و سپس توسط فتوسنتز، هیدروژن را سنتز کنند[۱۷].

تخمیر در تاریکی

تخمیر در تاریکی یک روش بی هوازی می‌باشد که در آن باکتریهای هتروتروف طبیعی تولید کننده هیدروژن در محیط‌های کشت خالص و یا همراه با برخی گونه‌های ناشناخته دیگر با رشد بر روی منابع طبیعی ارزان قیمت، جهت تولید هیدروژن در تاریکی مورد استفاده قرار می‌گیرند[۱۷]. در این روش مواد غنی از کربوهیدرات شامل محصولات زراعی نظیر گندم، ذرت، پسماندها و زیست توده‌هایی همانند زائدات کشاورزی، زباله‌های آلی به عنوان خوراک طی یک فرایند در محیطی تاریک و بدون اکسیژن به کمک باکتریها، تولید بیوهیدروژن می‌کند. این روش به علت بازده بالا و همچنین به عنوان راه حلی برای مشکل ازدیاد زائدات در محیط بسیار مورد توجه است. در حال حاضر تولید بیوهیدروژن به صورت صنعتی با این روش دارای محدودیت‌هایی از جمله تولید کمتر از بازده تئوری در بیوراکتورها است[۱۶]. درسال‌های اخیر، استفاده از فرایندهای جانبی در کنار تخمیر تاریکی باعث بهبود بازده تولید بیوهیدروژن شده است. از جمله این فرایندها می‌توان به تخمیر نوری و تولید بیوهیدروژن و روش ۲ مرحله ای تولید بیوهیدروژن – بیوگاز بیشتر مورد توجه است[۱۶].

تحقیقاتی در خصوص استفاده از انواع راکتورهای مختلف و پارامترهای آن به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. تعدادی از مطالعات راکتورهای بستر لجن بی هوازی با جریان روبه بالا(UASB) و راکتور مخزنی پیوسته همزن دار (CSTR) را مناسب فرایند تخمیر دانستند. راکتورCSTR به دلیل شرایط هموژن دارای مزیت طراحی و عملکرد ساده می‌باشد. با این حال، به دلیل شستشوی توده بیولوژیکی در سیستم‌های با جریان بالاتر محدود است. در مقابل، راکتورهای UASBبه دلیل کمترین میزان شستشو، به غلظت بالایی از بایومس دست می‌یابند. چندین راکتور دیگر برای تولید بیوهیدروژن مانند بستر ثابت یا سیال نیز مورد مطالعه قرار گرفته است[۱۸].

محققین به منظور بهبود بهره‌وری از هیدروژن و عملکرد آن بهینه‌سازی شرایط عملیاتی فرایند را بررسی و به این نتیجه رسیدند که pH و دمای راکتور در روند تخمیر هیدروژن بسیار تأثیر گذار است[۱۹و۲۰]. علاوه بر این، نرخ بارگذاری آلی (OLR)، و زمان ماند هیدرولیکی (HRT) در به حداکثر رساندن عملکرد هیدروژن بسیار ضروری هستند[۲۱و۲۲]. استفاده از منابع مختلف لجن و سازگاریهای لجن نیز باید مورد مطالعه قرار گیرد زیرا آنها به موفقیت فرایند تخمیر کمک می‌کنند. برخلاف تولید بیولوژیکی متان، در جایی که از محیط کشت

مخلوط استفاده می‌شود معمولاً نتایج خوبی حاصل می‌شود، چون تولید بیوهیدروژن بسیار حساس به محیط کشت است. گونه‌های خاص میکروبی در یک فرایند تخمیر طبیعی به راحتی توسط متانوژنها و باکتریهای دیگر از بین می‌روند. محققان با تلاش بر بهبود بازده و عملکرد تولید هیدروژن از مواد آلی بر انتخاب و غنی سازی این گونه‌های خاص تمرکز کرده اند[۱۸].

در سال‌های اخیر تولید هیدروژن از منابع تجدید پذیر که به عنوان فناوری سبز نیز شناخته شده است، به صورت ویژه‌ای مورد توجه قرار گرفته است. تولید منبع انرژی پاک و مصرف مواد زائد، تولید هیدروژن بیولوژیکی را به رویکردی نوین جهت جایگزینی سوخت‌های فسیلی مبدل کرده است. هدف از این مطالعه بررسی تولید بیوهیدروژن از ویناس صنعت فرآوری بیواتانول به عنوان انرژی پاک و تجدید پذیر است.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه مروری که در سال ۱۳۹۸ انجام شده است از مقالات نمایه شده در پایگاههای اطلاعاتی پروکوییست، ساینس دایرکت، پاپ مد، گوگل اسکالر، اسکوپوس، ایران مدکس و ایران داک استفاده شد و جهت دستیابی به محتواهای بهتر در پایگاههای مذکور کلید واژهای ترکیبی بیوهیدروژن، سوختهای فسیلی، ویناس، صنعت نیشکر، بیواتانول و تصفیه بی هوازی مورد استفاده قرار گرفتند. مجموع مقالات بررسی شده شامل ۱۵۰ مقاله از کشورهای مختلف بود که تحقیقات مربوط به ۱۵ سال اخیر را به زبانهای فارسی و انگلیسی در برداشت. تمامی پژوهشهای انجام شده در مقایس پایلوت بود و هیچ پژوهشی در مقیاس واقعی در تولید بیوهیدروژن انجام نشده بود.

یافته‌های پژوهش و بحث

مشخصات و ترکیبات شیمیایی ویناس

ویناس، یک مایع باقیمانده از ستون‌های تقطیر اتانول با نرخ تولید ۱۵-۱۲ لیتر در هر لیتر الکل است. ویژگی‌های ویناس اصولا به مواد خام مورد استفاده برای تولید الکل بستگی دارد[۲۳]. بخش عمده ای از ویناس را مواد آلی که شامل مواد غیر قابل تخمیر موجود در ملاس مانند قندهای باقیمانده (گلوکز و فروکتوز)، محصولات حاصل از تخمیر که در فرایند تقطیر قابل جداسازی نمی باشند تشکیل می‌دهند (گلیسرول و اسیدهای آلی)[۱]. طیف وسیعی از ترکیبات آلی شناخته شده در ویناس شامل الکل ها، آلدئیدها، کتون استرها، اسیدها، و قندها می‌باشد. اجزاء اصلی ترکیبات معدنی در ویناس، عمدتا شامل یون پتاسیم، کلسیم و سولفات، سلولهای مخمر مرده، مواد معدنی ناشی از فرایند متابولیک میکروارگانیسم ها، الکل و قند باقیمانده، ترکیبات معدنی نامحلول و ترکیبات معدنی فرار می‌باشد. پروپونیک اسید از جمله اسیدهای چرب فرار موجود در ویناس است، که توسط میکروارگانیسم‌ها به سختی شکسته می‌شود[۱]. در میان درشت مغذی‌های ویناس، پتاسیم و بعد از آن گوگرد، منیزیم، ازت، کلسیم و فسفر دارای بالاترین غلظت می‌باشند[۲۴]. در میان ریز مغذی‌های ویناس، آهن دارای بالاترین غلظت و پس از آن منگنز، روی، مس در غلظت‌های پایین‌تر قرار دارند. ویناس حاوی فلزات سنگین، کروم، مس، نیکل و روی می‌باشد که در فرایند هیدرولیز به وجود آمده اند[۱]. این فاضلاب‌ها اسیدی (۵-۳/۵ : pH)، به رنگ قهوه ای تیره و دارای محتوای آلی بالا با مقادیر COD۵۰-۱۵۰ g/l :می باشد و به دلیل محتوای ماده آلی و جامدات محلول بالا[۲۵] دفع مستقیم آنها در محیط زیست منجر به آلودگی آبهای زیر زمینی و خاک می‌شود[۲۳]. همچنین این فاضلابها حاوی ترکیبات فیتوتوکسیک، آنتی باکتریال و مقاوم مانند فنول ها، پلی فنول‌ها و فلزات سنگین

می‌باشند که اثرات منفی بر میکروارگانیسم‌ها و گیاهان در محل‌های دفع دارد. ترکیبات به شدت رنگی منجر به کاهش نفوذ نور خورشید در رودخانه‌ها و دریاچه‌ها می‌شود و فعالیت فتوسنتز و غلظت اکسیژن محلول را کاهش و شرایط خطرناکی را برای حیات آبزیان ایجاد می‌کند[۲۶].

تصفیه بی هوازی ویناس

تصفیه بی‌هوازی به عنوان مرحله اول در تصفیه ویناس در کاهش ترکیبات آلاینده ویناس موثرتر است[۲۳]. تصفیه هوازی و روش‌های فیزیکوشیمیایی متعددی مانند جذب، انعقاد-لخته‌سازی، ازن زنی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی و انعقاد الکتریکی مطالعه شده است، اما اثبات شد که این فرایندها برای پیش تصفیه و بهبود رنگ و محتوای مواد آلی مناسب هستند[۲۳]. مطالعات نشان می‌دهد که محتوای آلی بالای ویناس باعث می‌شود که تصفیه بی هوازی در مقایسه با تصفیه هوازی بیشتر مورد توجه قرار گیرد[۲۵و۲۷]. تصفیه هوازی در مرحله اول تصفیه به علت مصرف انرژی بالا برای هوادهی و خنک سازی توصیه نمی شود. علاوه بر این، ٪۵۰ از COD تبدیل به لجن می‌شود. در هضم بی هوازی بخش قابل توجهی از COD (٪۵۰≤) می‌تواند به بیوگاز تبدیل شود. یکی دیگر از مزایای هضم بی‌هوازی تولید لجن کم می‌باشد و در حقیقت نیاز به مواد مغذی کمتری در مقایسه با تصفیه هوازی دارد. در مطالعات مختلف محققان نشان دادند که تصفیه بی هوازی ویناس به طور گسترده‌ای می‌تواند به عنوان یک فرایند موثر استفاده شود، زیرا دارای کارایی ٪۹۰ حذف COD و ٪۹۵-۸۵ بازیابی انرژی به عنوان بیوگاز می‌باشد. با این وجود، مقادیر بالای پتاسیم، فلزات سنگین، سولفات یا ترکیبات فنولی در ویناس‌ها از معایب هضم بی هوازی است[۲۳و۲۸]. مطالعات مختلف نشان داد که راکتور بستر لجن بی هوازی با جریان روبه بالا (UASB)، راکتور مخزنی پیوسته همزن دار (CSTR)، راکتور بستر ثابت و راکتور بستر سیال رایج‌ترین راکتورها در تصفیه ویناس بی هوازی هستند[۱و۶و۲۴و۲۵و۲۹].

مقایسه روش‌های تولید بیوهیدروژن

بر اساس جدول ۱ تولید هیدروژن بیولوژیکی با روش تخمیر در تاریکی مزیت‌های قابل توجهی دارد چون امکان تولید هیدروژن از خوراک‌های تجدیدپذیر گوناگون بدون نیاز به انرژی خارجی وجود دارد، با این حال بازده و نرخ تولید کم در این فرایند مانع از راه‌اندازی واحد صنعتی تولید بیوهیدروژن شده است[۹]. بنابراین تحقیق‌های زیادی روشهای مختلفی را برای رفع این نقص‌ها بررسی نموده و در حال حاضر نیز این تحقیق‌ها به طور وسیعی در حال جریان است، بطوریکه تاکنون بیش از ۱۵۰۰ مقاله در مجلات معتبر در مورد تولید هیدروژن بیولوژیکی با فرایند تخمیر در تاریکی منتشر شده است[۷و۸و۳۰و۳۱]. گروه‌های مختلفی از باکتری‌ها در فرایند تخمیر در تاریکی تولید کننده هیدروژن وجود دارند که معروف‌ترین آنها شامل انتروباکترها، کلستریدیوم‌ها و باسیلوس‌ها هستند. از نقطه نظر مهندسی محیط زیست این باکتریها علاوه بر مصرف مواد زائد، منبع انرژی پاک و تجدیدپذیر را تولید می‌کنند. تولید بیوهیدروژن در فرآیند تخمیر درتاریکی با کشت‌های خالص و مخلوط و با انواع فاضلاب‌های سنتزی و صنعتی امکان پذیر بوده و تحقیق‌های بسیاری در این زمینه صورت گرفته است. از آنجایی که خوراک‌های مورد استفاده در تخمیر نوری و یا فرایندهای فتولیز بیولوژیکی مستقیم، مواد آلی می‌باشند، به همین دلیل تولید هیدروژن با روش تخمیر در تاریکی و با استفاده از خوراک‌های ارزان ساده‌تر است[۷-۹].

مکانیسم تولید بیوهیدورژن در فرایند تخمیر در تاریکی

در فرایند تخمیر در تاریکی، بیوهیدروژن از متابولیسم بی-هوازی پیروات تولید می‌شود. پیروات محصول میانی

کاتابولیسم سوبستراهای گوناگون طی مرحله گلیکولیز است (مسیر Embdom mayerhod) تبدیل گلوکز به پیروات طبق واکنش ۱ می‌باشد.

(۱)

$$C_{14}H_{12}O_3 + 2NAD^+ \rightarrow 2CH_3COCOOH + 2NADH + 2H^+$$

مطابق با واکنش ۲، NADH تولید شده در طول مرحله گلیکولیز مجددا اکسید و تبدیل به NAD^+ می‌شود و در این هنگام هیدورژن نیز تولید می‌گردد، آنزیم درگیر در این واکنش، فرواکسیدوردوکتاز(Fd_{red}) است.

$$NADH + H^+ \rightarrow H_2 + NAD^+ \qquad (۲)$$

مسیر دیگر تولید هیدروژن، تجزیه‌ی پیروات حاصل از مرحله‌ی گلیکولیز است. شکستن پیروات با دو مسیرآنزیمی متفاوت کاتالیز می‌شود. یکی از این مسیرها پیروات فرمات لیاز است که توسط باکتریهای روده‌ای برای تولید هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مسیر، پیروات به فرمیک اسید و استیل کوانزیم A تبدیل می‌شود، که در واکنش ۳ نشان داده شده است. این واکنش توسط انتروباکترهایی مانند آئروژنز و اشرشیا کلی تحت شرایط بی هوازی انجام می‌شود. عملکرد آنزیم پیروات فرمات لیاز در انتروباکترها به غلظت اکسیژن موجود در محیط وابسته است. با کاهش فرمیک اسید توسط هیدروژناز، هیدروژن تولید می‌شود.

(۳)

$$CH_3COCOOH + CoA \rightarrow CH_3COCoA + HCOOH$$
$$HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$$

مسیر دوم آنزیمی برای شکستن پیروات، پیروات فرواکسیدین اکسیدوردوکتاز است که به عنوان گیرنده الکترون عمل می‌کند. این آنزیم در بسیاری از باکتریهای بی هوازی اجباری یا اختیاری و همچنین سیانو باکترها وجود دارد، که می‌تواند با استفاده از واکنش‌های زیر ارائه شود.

$$CH_3COCOOH + CoA + Fd_{ox} \rightarrow CH_3COCoA + Fd_{red}$$
$$Fd_{red} \rightarrow Fd_{ox} + H_2$$

در مسیر تولید هیدروژن که با حضور حامل‌های الکترون مانند فرواکسیدین انجام می‌شود الکترونها از طریق فرواکسیدین بهH^+ منتقل می‌شود. آنزیم هیدروژناز این واکنش را کاتالیز می‌کند تا H_2 تولید شود. این واکنش برای بعضی از کلستریدیوم‌ها مانند کلستریدیوم پاستوریانوم و کلستریدیوم بوتریکوم کاملا متداول است[۳۰].

در روش تخمیر در تاریکی تبدیل گلوکز و زایلوز به هیدروژن، اسید استیک و دی اکسید کربن نیز طبق واکنش ٤ انجام می‌شود[۳۲و۳۳].

(٤)

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2 + CO_2$$
$$C_6H_{10}O_5 + 1.67CH_3COOH + 3.33H_2 + 1.67CO_2$$

از لحاظ تئوری حداکثر ٤ مول هیدروژن به ازای هر مول گلوکز[۹و۱۷] و ۳/۳۳ مول هیدروژن به ازای هر مول زایلوز اگر تنها اسید استیک به عنوان اسید چرب فرار باشد بدست می‌آید[۳۳].

عوامل موثر بر تولید بیوهیدروژن

نتایج مطالعات مختلف با تاکید بر پارامترهای موثر بر فرایند تولید و با توجه به نوع راکتور کاربردی و سوبستراهای مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. توجه به این نکته ضروری است که عملکرد یک بیوراکتور علاوه بر نوع راکتور، به اصلاحات مناسب آن با اهداف خاص نیز بستگی دارد. بهره‌وری و سرعت تولید هیدروژن تحت تاثیر عوامل فیزیکی، شیمیایی و محیطی مختلفی قرار دارد که مهمترین پارامترها عبارتند از[٥٤و٥٥]:

گونه‌های میکروبی

موفقیت در تولید هیدروژن از طریق فرایند تخمیر بستگی زیادی به گونه‌های میکروبی موجود دارد. استفاده از میکروارگانیسم‌های متنوع یکی از جنبه‌های تخمیر در تاریکی است که بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است.

جدول ۲: پارامترهای موثر بر تولید بیوهیدروژن در مطالعات مختلف

شرایط اولیه				پارامترهای موثر فرایند				کارایی		رفرنس
راکتور	سوبسترا	پیش تصفیه	غلظت (g VSS/L)	HRT (h)	OLR	pH	دما (C°)	بازدهی (g H_2/kg COD)	بهره وری g H_2/l-day	---
	ملاس	حرارت تا C° ۱۰۰ به مدت ٤٥ دقیقه	٦/٨	۱۲	۸۰g COD/Ld	۵/۵	۳۵	۱۳۲/۲	۰/۷۸	۳٤
	ساکارز	خوگرفتن ساکارز	۳۳/۳	۸	۲۰gCOD/l	۶/۴	۳۵	۲۳/۵	۲/۴	۳۵
CSTR	آب پنیر	جوشاندن به مدت ۴۰ دقیقه	۴/۵	۶	۱۳۹gLactose/ld	۵/۹	۳۷	۱۴/۶	۲/۲	۳۶
	گلوکز	گلوکز و pH=۵/۵ برای ۲ ماه	۱/۷ -۱/۳ g Vss/g glucose	۰/۵	۲۰ g gluc/l-h	۵/۵	۳۷	۱۸/۸	۷	۳۷
	ساکارز	حرارت تا C° ۱۰۰ به مدت ۴۵ دقیقه و خوگرفتگی ساکارز	۵/۱	۸	۶۳ g Sucrose/l-d	۶/۷	۳۵	۲۷	۰/۵۴	۳۸
	ساکارز	حرارت تا C° ۱۰۵ به مدت ۱/۵ ساعت	۶/۳	۱۷	۱۵۱ g COD/l-d	۴	۳۵	۱۵/۶	۰/۲۷	۳۹
	گلوکز	ندارد	۰/۵-۰/۴	۸	۱۳/۶ g COD/l-d	۴/۵	۷۰	۲۶	-	۴۰
UASB	آب پنیر	خو گرفتن	۹	۱۲	۲۰ g COD/l-d	۵	۳۰	۰/۲	۰/۰۱۱	۴۱
	فاضلاب اسید سیتریک	۱ ماه خوگرفتن	-	۱۲	۳۸ g COD/l-d	۷/۲- ۶/۸	۳۸-۳۵	۸/۳	۰/۰۶	۴۲
	فاضلاب کافئین	حرارت تا C° ۹۰ به مدت ۲۰ دقیقه	-	۶	۲۰ g COD/l-d	۵/۵	۳۵	۱۳/۵	۵/۵۵	۴۳
	فاضلاب سنتتیک	حرارت تا C° ۱۰۵ به مدت ۲۰ دقیقه	۴/۱۸	۱	۱۳ g glucose/l-d	۴	۳۵	۱۲/۵	۵/۱۴	۴۴
	گلوکز	گرما و اسید و سپس خو گرفتن	۳۷-۳۴	۰/۲۵	۴۰ g glucose/l-h	۵/۵	۳۷	۱۷/۷	۱۶/۵	۴۵
	ساکارز	pH اسیدی ۳ و ۲۴ ساعت		۲	۱۴/۴ g COD/l-h	۶/۸- ۵/۸	۳۵	۲۸	۱/۹۳	۴۶
بستر سیال	گلوکز	pH اسیدی ۳ و ۲۴ ساعت ثابت ماندن و خو گرفتن		۴	۵ g COD/l-h	۶	۳۵	۱۰/۴	۲/۵۴	۴۷
	ساکارز	حرارت تا C ۱۰۰ به مدت ۱ ساعت، ثابت نگه داشتن		۸/۹	۴/۵ g COD/l-h	۶/۸	۴۰	۲۸	۴/۸۶	۴۸
	ساکارز	pH =۳ ۲۴ ساعت سپس خو گرفتن		۰/۵	۴۰ g COD/l-h	۶/۷	۳۵	۱۵/۶	۱۵/۶۴	۴۹
	گلوکز	ثابت کردن		۰/۵	g glucose/l-day ۹۶	۶- ۵/۴	۳۰	۲۶	۳/۴۵	۵۰
بستر	گلوکز	ثابت کردن		-	-	-	۳۷	-	۳/۶۳	۵۱
ثابت	ساکارز	ثابت کردن، خو گرفتن		۴	۷/۳- g COD/l-h ۱/۸	۵/۵	۳۷	۹/۴	۰/۶۵	۵۲
	ساکارز	ندارد		۳	۳/۳ g sucrose/l-h	۵/۵	۵۵	۱۵/۶	۲/۴۱	۵۳

انواع مختلفی از میکروارگانیسم‌ها وجود دارد که نتایج امیدوارکننده‌ای را به همراه داشته است که عبارتند از: سویه های هوازی، سویه‌های مختلط و خالص، سویه‌های اختیاری و اجباری، سویه‌های مزوفیلیک و ترموفیلیک. ظاهرا یکی از گونه‌های اصلی گزارش شده برای تخمیر در تاریکی هیدروژن، گونهClostridium است[۵۶]، اگرچه بازده هیدروژن کم (۰/۸٤ H_2/mol) هگزوز به دلیل استفاده از آن نیز گزارش شده است[٤۲].

سویه دیگر که معمولا در مطالعات استفاده شده است، E. cloacae می‌باشد. در مطالعه ای که توسط نات و همکاران انجام شد، بازده هیدروژن در فرایند تخمیر نوری با استفاده از گونه‌هایRhobobacter sphaeroides ۱/۷۲-۱/۵ مول H_2 به ازای هر مول اسید استیک گزارش شد در حالی که در فرایند تخمیر در تاریکی با گونه‌های E. cloacae بازده تولید هیدروژن ۳/۳۱ مول H_2 به ازای هر مول گلوکز بود[۵۷]. در مطالعه ای که گارسیا و همکاران انجام دادند نتایج نشان داد مهمترین گونه‌های باکتریایی در حداکثر تولید بیوهیدروژن گونه‌های Clostridium beijerinckii، streptococcus sp وAcetobacter lovaniensis بوده است[۵۸].

pH عملیاتی

pH سوبسترا مهمترین عامل مؤثر در بهره وری هیدروژن در طی فرآیند تخمیر است و بنابراین می‌تواند جهت حداکثر بازدهی هیدروژن بهینه شود. در حالی که pH پایین ممکن است مانع از وجود گونه‌های متان زا شود ، این فرایند ممکن است بجای مسیر استات، مناسب برای مسیر بوتیرات باشد که منجر به بازدهی بالای هیدروژن می‌شود. تاثیرpH بر فعالیت آنزیم هیدروژناز، مسیرهای متابولیکی و جمعیت میکروبی باعث شده است تا کنترلpH برای تولید هیدروژن ضروری باشد. اما مقادیرpH بهینه گزارش شده برای تولید هیدروژن از مقدار اولیه ۱۱ برای تخمیر ناپیوسته ی لجن فاضلاب شهری[۵۹] تا مقادیر ۷ و ۵/۵ به ترتیب برای تخمیر پیوسته ملاس[٦۰] و گلوکز[٦۱] متغیر است. مقایسه نتایج حاصل از مطالعات مختلف نیز نشان می‌دهد که pH بهینه فرایند غالبا در محدوده ۷-۵/۵ قرار دارد[۳٤و۳٦و۳۷و٤۵و٤٦]. چن و همکاران، شو وهمکاران کاستلو و همکاران و لی و همکاران حداکثر بهره‌وری گاز هیدروژن را در pH به ترتیب ٦/٤، ۵/۵، ۵، ٦ و ٦/۷ گزارش کردند. از طرفی pH راکتور می‌تواند فراوانی گونه‌های میکروبی را جهت اهداف خاص تحت تاثیر قرار دهد. در مطالعه لین و همکارن به دلیل pH بهینه ۵/۵ گونه‌ی غالب راکتور Clostridium pasteurianum مشاهده شد[٦۲]. این نتایج توسط تحقیقات مختلفی تائید شده است. خانا و همکاران نیز در مطالعه خود با گونه میکروبی E. cloacae افزایش بهره‌وری و بازده بالای هیدروژن را در pH = ٦/۵ گزارش دادند[٦۳]. بطور کلی می‌توان گفت متان زاها در pHهای بیشتر از ٦ فعال و در pHهای کمتر از ۵/۵ کاملا غیر فعال هستند. کاهش pH منجر به تولید و تجمع اسیدهای آلی در بیوراکتور و از بین رفتن خاصیت بافری سیستم می‌شود. طبق تحقیقات انجام شده با کاهش pH تولید هیدروژن روندی نزولی را طی می‌کند. دلیل این مساله تاثیر pH بر فعالیت آنزیمی هیدروژناز است. برای یک فرآیند تخمیر دو مرحله ای که شامل هردو تخمیر در تاریکی و نوری یا تولید هیدروژن و متان می‌باشد، بهینه سازی هر دو فرایند برای حداکثر بازیابی انرژی مهم می‌باشد. pH کشت تخمیر یکی از عواملی است که بر بازدهی انرژی و رشد توده بیولوژیکی و مسیرهای تخریب غالب که محصولات فرار مرتبط با فرآیند را تعیین می‌کنند، تاثیر می‌گذارد[٦٤]. بوتیرات، اتانول و پروپیونات به ترتیب محصولات فرار تولید بیوهیدروژن برای مقادیر٤/۵-٤، ۵-٤/۵ و ٦-۵ هستند. با این وجود، مطالعه متفاوتی توسط رن و همکاران در یک بیوراکتور اسیدوژنیک جریان پیوسته، pH بهینه ۵/۵ برای تخمیر بوتریک، >٦ برای تخمیر پروپیونیک و<٤/۵ برای تخمیراتانول را گزارش نمودند[٦۵].

دما

تولید هیدروژن توسط میکروبها از طریق فرآیند تخمیر بستگی زیادی به شرایط دمای فرایند دارد[۱۹و۵۶]. باکتریهای مزوفیلیک تولید کننده هیدروژن (C° ۴۰-۲۵)، ترموفیلیک (C° ۶۵-۴۰)، بی نهایت ترموفیلیک (C° ۸۰-۶۵) و یا حتی فرا ترموفیلیک (C° ۸۰) هستند. در یک محدوده دمایی مناسب برای تولید بیوهیدروژن با افزایش دما میزان هیدروژن تولید شده افزایش و با افزایش بیش از حد دما میزان تولید هیدروژن کاهش خواهد یافت. بسیاری از مطالعات تولید بیوهیدروژن در دمای مزوفیلیک در محدوده C°۳۷-۳۰ انجام شده است(۳۴-۳۷,۴۳,۴۴)[۲۱و۲۷و۲۹و۳۰و۳۵و۳۶]. تولید آنزیم هیدروژناز در دماهای بالاتر از C°۳۹ توسط باکتریهای مزوفیل کاهش می‌یابد، زیرا رشد توده بیولوژیکی به دلیل مرگ باکتریها کاهش می‌یابد[۶۶].

در مطالعه مو و همکاران با استفاده از کشت مخلوط مزوفیلیک با سوبسترای گلوکز مشاهده شد که با افزایش دما از C°۳۳ به C°۴۱، بازده هیدروژن و سرعت رشد توده بیولوژیکی افزایش می‌یابد اما تولید ویژه هیدروژن با افزایش دما از C°۳۳ به C°۳۹ افزایش و پس از آن روند نزولی دارد[۱۹]. کاهش در بهره‌وری هیدروژن در دمای بالاتر از C°۳۹، در اثر دناتراسیون آنزیم‌های میکروبی است. افزایش بیشتر دما (بالاتر از C°۴۱) به دلیل مرگ میکروارگانیسم‌ها منجر به کاهش توده بیولوژیکی می‌شود. از طرفی مطالعات نشان داده‌اند که در فاضلاب با دمای بالا، امکان افزایش بهره‌وری هیدروژن به دلیل نابودی متانزاهای مزوفیلیک رقیب نیز وجود دارد. این موضوع در شرایط ترموفیلیک حاصل می‌شود. بررسی‌های مطالعه روی و همکاران، با کشت مخلوط ترموفیلیک نشان داد که گونه‌های باکتری بی هوازی ترموفیلیک قادر به تولید هیدروژن در فرایند تخمیر در تاریکی در دمای C°۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. بهره‌وری هیدروژن ممکن است به دلیل عملکرد در دمای بالا ناشی از فرایند ترمودینامیک پیشرفته افزایش یابد اما دماهای بالا ممکن است منجر به کاهش بازدهی هیدروژن شوند[۶۷]. علاوه بر این، گونه‌های کمی هستند که می‌توانند در شرایط ترموفیلیک هیدروژن تولید کنند. اسپینوزا و همکارانش نیز در مطالعه پارامترهای موثر بر فرایند هضم بی هوازی نشان دادند در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد با سوبسترای ویناس pH بهینه برای تولید بیوهیدروژن حاصل می‌شود[۶۸]. با این وجود، مطالعه لین و همکارانش نشان داد که تخمیر مزوفیلیک، نسبت به تخمیر ترموفیلیک تولید هیدروژن بالاتری را دارد[۶۹].

زمان ماند هیدرولیکی

باکتریهای تولید کننده‌ی هیدروژن معمولا سرعت رشد بیشتری نسبت به متانزاها دارند و تولید هیدروژن در فرایند پیوسته در HRTهای بین ۰/۵ تا ۲۴ ساعت انجام می‌شود[۳۷و۴۱]. تولید هیدروژن عملیاتی که درHRT های بسیار پایین انجام می‌شود می‌تواند موجب شسته شدن توده بیولوژیکی گردد، در حالی که HRTهای خیلی بالا منجر به تجمع مقادیر زیادی از اسیدهای چرب فرار شده که از تولید هیدروژن جلوگیری می‌کند[۷۰].

HRT بهینه تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار می‌گیرد که عبارتند از: دما، غلظت و ترکیب توده بیولوژیکی فعال، سرعت واکنش که خود تابعی از سوبسترا (نوع و غلظت) می‌باشد. در فرایند تخمیر در تاریکی، HRT بهینه برای مرحله تولید هیدروژن معمولاً بین چند ساعت تا یک روز است[۳۵و۳۸و۳۹و۴۲و۴۵و۷۱]. حافظ و همکارانش در فرایند شبیه سازی تخمیر بیوهیدروژن نشان دادند که فرایند مطلوب در یک HRT کوتاه و بارگذاری آلی کمتر حاصل می‌شود[۷۲]. این مطالعه نشان داد که با افزایش HRT از ۲ به ۴ ساعت، بازده هیدروژن حداکثر ۳/۲ مول H_2 به ازای هر مول گلوکز افزایش می‌یابد و تا طولانی‌ترین HRT مورد آزمایش که ۸ ساعت می‌باشد حفظ می‌شود. با این حال، هنگامی که HRT از دو به

هشت ساعت افزایش یافت،کاهش ثابت در بهره‌وری هیدروژن مشاهده شد[۷۲]. عواملی که HRT بهینه را در یک فرآیند تخمیر هیدروژن در تاریکی تعیین می‌کنند عبارتند از: غلظت ورودی، دمای عملکرد، غلظت لجن و ماهیت میکروب‌های موجود در لجن. استفاده از نسبت بالای سوبسترا به لجن باعث افزایش HRT بهینه می‌شود. درجه حرارت بالا به دلیل کاهش HRT بهینه مطلوب می‌باشد. در مطالعه فریچ و همکارن با استفاده از یک راکتور بستر ثابت، عملکرد بهینه تولید هیدروژن در HRT چهار ساعته و با حداکثر بازدهی g $9/4H_2$/kg COD بدست آمد[۵۲]. در حالیکه در مطالعه دیگر، HRT مطلوب هشت ساعت و حداکثر بازدهی هیدروژن g $27H_2$/kg COD در UASB با سوبسترا ساکارز بود[۳۸]. HRT بیورآکتور یکی از پارامترهایی است که بر ترکیب فلور میکروبی راکتور هیدروژن تأثیر می‌گذارد و بنابراین می‌توان از آن برای غنی‌سازی باکتریهای هدف استفاده کرد[۷۳]. در مطالعه انجام شده توسط پاترا و همکارن، گونه غالب در HRT ۳۶ ساعته، L. harbinensis و K. pneumoniae ، در حالیکه در HRT پایین‌تر (<۱۲ ساعت) ، گونه‌های موثر Clostridium butyricum شناسایی شدند[۷۳].

مقادیر بارگذاری آلی (OLR)

OLR نیز یکی از پارامترهای تاثیر گذار در فرایند تولید بیوهیدروژن می‌باشد. OLR بهینه بیوراکتور به عوامل مختلفی بستگی دارد که عبارتند از: میزان بارگذاری لجن، pH، نوع و غلظت سوبسترا، دما و نوع راکتور. متابولیسم سوبسترا توسط فرایند تولید بیوهیدروژن،pH را کاهش می‌دهد زیرا منجر به تولید اسیدهای فرار می‌شود و از تبدیل بیشتر سوبسترا جلوگیری می‌کنند و این موضوع کاربرد OLR خیلی زیاد را در تخمیر بیوهیدروژن محدود می‌کند[۷۴]. با حفظ نرخ بارگذاری آلی بهینه می‌توان بهره‌وری هیدروژن را در یک تخمیر بهبود داد[۷۵و۷۶]. مطالعات انجام شده با استفاده از ساکارز در مقیاس پایلوت نشان داد که بیشترین بهره‌وری هیدروژن و بیشترین درصد هیدروژن در بیوگاز در بالاترین میزان بارگذاری آلی (۲٤۰ g COD/Ld) مشاهده می‌شود[۶۲]. با این حال، OLR بسیار بالا مطلوب نیست زیرا باعث کاهش عملکرد هیدروژن می‌شود[۷۶]. این استدلال توسط مطالعات جداگانه‌ای اثبات شده است که نشان می‌دهد حداکثر بازده هیدروژن با یک مقدار OLR که کمتر از مقداری است که به حداکثر بهره‌وری هیدروژن می‌رسد، حاصل می‌شود[۷۷و۷۸].

سوبسترا

برخی از ترکیبات پیچیده از جمله مواد لیگنوسلولزی به صورت خام برای تولید بیوهیدروژن مناسب نیستند. میزان هیدروژن تولید شده از مواد خام لیگنوسلولزی بین ۰/۵ تا ۱٦ میلی لیتر هیدروژن به ازای هرگرم جامد فرار گزارش شده است. اگر بر روی این ترکیبات پیش فرآوری انجام شود می‌توان از آنها به عنوان سوبسترا برای تولید بیوهیدروژن استفاده کرد[۸]. غلظت سوبسترای مورد استفاده نیز تاثیر زیادی بر بازده تولید بیوهیدروژن دارد. در بررسی‌هایی که برای تولید بیوهیدروژن از گلوکز انجام شده است، در غلظت کمتر از ۵g/l به دلیل تولید کم اسیدهای چرب فرار، بازده تولید برابر با ۳ مول هیدروژن به ازای مول گلوکز گزارش شده است[۷۹و۸۰]. در صورتی که در غلظت‌های بالاتر از ۱۰g/l بازده تولید برابر با ۱ تا ۲ مول هیدروژن به ازای مول گلوکز گزارش شده است. دلیل کاهش بازده تولید هیدروژن در غلظت‌های بالاتر به دلیل تجمع اسیدهای چرب فرار بیشتر و بازدارندگی آنها است. به عبارت دیگر با افزایش غلظت گلوکز تا ۲۰ g/l نرخ تشکیل هیدروژن افزایش و در غلظت‌های بالاتر از آن کاهش می‌یابد[۹]. با مقایسه مواد آلی مختلف ذکر شده در جدول ۲، می‌توان نتیجه گرفت که ویناسها برای تولید بیوهیدروژن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. فراوانی و بازده بالای هیدروژن حاصل از آنها نشان می‌دهد که

امیدوارکننده‌ترین سوبسترای تولید کننده هیدروژن می‌باشد. علاوه بر این، پتانسیل بهره وری انرژی بیوهیدروژن با استفاده از ویناس نسبت به گلیسیرین، پسماندهای خانگی و فاضلاب مصنوعی بالاتر (۲۵ $mmolH_2/g$ COD) است[۸۱]. این نتایج توسط یافته‌های لین و همکاران نیز به اثبات رسیده است که در آن گزارش شد ویناس پتانسیل انرژی بالاتری (۱٤۰ Kj/gCOD) نسبت به فاضلاب‌های مختلف دارد[۱۵]. مزیت دیگر ویناس به عنوان سوبسترا برای تولید بیوهیدروژن این است که وقتی این فرایند با تولید بیولوژیکی متان همراه باشد، سطح بالایی از حذف COD قابل دستیابی است[۸۲].

غلظت نیتروژن و فسفات

اضافه کردن میزان مناسبی از نیتروژن می‌تواند برای رشد باکتریهای تولید کننده هیدروژن بسیار موثر باشد[۸۳]. فسفات به عنوان ماده مغذی و همچنین تامین کننده محیط بافری، برای تولید بیوهیدروژن و همچنین تکثیر باکتریها در تخمیر تاریک لازم است. مقدار مناسبی از فسفات تاثیر بسیار زیادی در تولید بیوهیدروژن دارد، در مقابل، افزایش بی رویه منجر به بازدارندگی فرایند می‌شود[۱٦].

غلظت یون Fe^{+2}

حضور یون Fe^{+2} در محیط کشت برای آنزیم هیدروژناز ضروری است. مقدار غلظت بهینه برای Fe^{+2} در محیط کشت برای تولید بیوهیدروژن به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است.

در بررسی انجام شده توسط لیو و همکاران[۸٤] و ژانگ و همکارانش[۸۵] مقدار بهینه غلظت این یون به ترتیب ۱۰ mg/l و ۵۸۹/۵ گزارش شده است. اختلاف در مقادیر گزارش شده ممکن است به دلیل تفاوت سوبسترا، محیط کشت و محدوده غلظت مورد بررسی باشد.

ترکیبات باز دارنده در فرایند تولید بیوهیدروژن

مقادیر بالایی از آمونیاک، سولفید محلول، نمک‌های فلزی محلول و فلزات قلیایی خاکی (مانند سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم)[۸٦] و تعدادی از ترکیبات آلی[۱] بر فرایند تولید بیوهیدروژن اثر بازدارندگی دارند[۸٦]. فوران‌ها، کربوکسیلیک اسیدها و ترکیبات فنولی (تانیک و اسید هیومیک) نیز از شناخته شده‌ترین بازدارنده‌ها می‌باشند که از تخریب قندهای ۵ کربنه، دی- زایلوز وال – آرابینوز، فورفورال و تخریب قندهای ٦ کربنه دی گلوکز، مانوز و گالاکتوز، هیدروکسی متیل فورفورال تولید می‌شود که در غلظت‌های بالاتر از ۱ g/l این ترکیبات موجب اختلال بر فعالیت میکروارگانیسم‌ها می‌گردد[۹]. در اثر تخریب لیگنین نیز ترکیبات فنولی آزاد می‌گردد که موجب اختلال فعالیت آنزیمی و عملکرد میکروارگانیسم‌ها می‌گردد.

تحلیل اقتصادی تولید بیوهیدروژن

مطالعات نشان می‌دهد که در حال حاضر، هزینه تولید بیوهیدروژن بالاست و معمولا محققان تلاش می‌کنند تا به دلیل مزایای تولید بیولوژیکی هیدروژن نسبت به سوخت‌های فسیلی و مزیت استفاده از پسماندهای آلی که منجر به کاهش حجم زائدات به همراه تولید انرژی می‌گردد، بر مشکلات اقتصادی تولید بیوهیدروژن غلبه کنند. ادوارد و همکاران در بررسی اقتصادی تولید بیوهیدروژن از ویناس پیشنهاد دادند که به منظور جبران هزینه‌های اقتصادی تولید بیوهیدروژن، از ترکیب محیط‌های کشت دارای منابع کربن پیچیده مانند ملاس، ضایعات غذایی و فاضلاب لبنیاتی استفاده شود زیرا بر تولید اسیدهای آلی و هیدروژن توسط فرایند تخمیر در تاریکی تأثیر می‌گذارد[۸۷]. نصر و همکاران[۸۸]، وانگ و همکاران[۸۹] پارک و همکاران[۹۰] در بررسی‌های خود بیان نمودند که تولید بیوهیدروژن به تنهایی مقرون به صرفه نیست و اظهار نمودند که تخمیر ترکیبی که هر دو مرحله تولید

هیدروژن و متان را شامل می‌شود اقتصادی‌تر است. با توجه به اینکه در حال حاضر، هزینه‌های مواد اولیه برای نیروگاه‌های فسیلی در حال افزایش است، پیشرفت‌های فناوری‌های نوین از جمله تولید بیولوژیکی سوخت‌های جایگزین باعث کاهش هزینه منابع انرژی می‌شود. بنابراین، علاوه بر اثرات زیست محیطی فرایند تولید بیوهیدورژن که منجر به صرفه جویی قابل توجهی از نظر انتشار گازهای گلخانه‌ای گردیده است و با توجه به تجاری شدن کربن موجود در پسماندها و بهره-مندی پالایشگاه‌های بیولوژیکی از مزایای اقتصادی آن، این فرایند می‌تواند با بهینه نمودن شرایط تولید به یک گزینه اقتصادی نسبت به سوخت‌های فسیلی تبدیل شود.

نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه منابع سوخت‌های فسیلی رو به اتمام است و استفاده از آنها منجر به افزایش آلودگی هوا می‌گردد، امروزه توجه جهان به تولید و استفاده از سوخت‌های سازگار با محیط زیست بیشتر شده است. هیدروژن از نظر زیست محیطی سوخت پاک می‌باشد زیرا علاوه بر محتوای انرژی بالا در زمان احتراق تولید آب نموده و بر خلاف سوخت‌های فسیلی منجر به انتشار گازهای گلخانه‌ای نمی شود. یکی از روش‌های موثر در تولید هیدروژن تولید آن به روش بیولوژیکی از منابع تجدیدپذیر از جمله پسماندهای آلی می-باشد که از میان آنها ویناس به دلیل فراوانی و بازده بالای هیدروژن دارای اهمیت ویژه‌ای است. بیوهیدروژن می‌تواند از روش‌های مختلف از جمله بیوفتولیز و تخمیر تولید گرد، روش تخمیر در تاریکی به دلیل استفاده از راکتور مناسب و عدم استفاده از انرژی، ساده‌تر و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر می‌باشد. به منظور بازدهی و بهره‌وری بالای هیدروژن باید پارامترهای موثر بر فرایند تولید بیوهیدروژن (گونه‌های میکروبی، HRT، OLR، PH، دما) بهینه گردند. اگر چه تولید بیوهیدروژن دارای مزایای فراوانی است اما تعدادی از مطالعات نشان دادند که تولید آن به تنهایی اقتصادی نیست و جهت صرفه‌جویی در هزینه‌ها ترکیب این فرایند با تولید متان گزینه پیشنهادی است. با این وجود با توجه به افزایش بهای سوخت‌های فسیلی و سازگار بودن بیوهیدروژن با محیط زیست که خود منجر به کاهش هزینه‌های مربوط به جبران صدمات زیست محیطی می‌گردد، در آینده می‌توان به تولید بیوهیدروژن به عنوان یک گزینه اقتصادی و جایگزین سوخت‌های فسیلی در مقیاس تجاری امیدوار بود.

References

1. Parsaei M. Fabrication and evaluation of static granular bed reactor to produce biogas from vinasses sugarcane. Shahid Chamran University of Ahvaz; 2018.
2. Parnaudeau V, Condom N, Oliver R, et al. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. Bioresour Technol 2008;99(6):1553–62.
3. Bakhtiyari Z, Yazdanpanah M, Forouzani M, et al. Intention of agricultural professionals toward biofuels in Iran: Implications for energy security, society, and policy. Renew Sustain Energy Rev 2017;69:341-9.
4. Meher Kotay S, Das D. Biohydrogen as a renewable energy resource-Prospects and potentials. Int J Hydrogen Energy 2009;33:258-63.
5. Bartels JR, Pate MB, Olson NK. An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. Int J Hydrogen Energy 2010;35(16):8371–84.
6. Debabrata Dasa, T. Nejat VeziroÄ glu. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. Int J Hydrogen Energy. 2001;26(1):13–28.
7. Ohnishi A, Bando Y, Fujimoto N, and et al. Development of a simple bio-hydrogen production system through dark fermentation by using unique microflora. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(16):8544–53.
8. Guo XM, Trably E, Latrille E, et al. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(19):10660–73.
9. Hesami M. Investigation of Biogas and Biohydrogen Production From Sunflower Plant Wastes. Isfahan university of technology; 2014.
10. Nissilä M, Lay C,. Dark fermentative hydrogen production from lignocellulosic hydrolyzates–a review. Biomass Bioenergy, 2014;67:145–159.

11. Saxena RC, Seal D, Kumar S, and et al. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. Renew Sustain Energy Rev. 2008;12(7):1909–27.

12. Mussatto SI, Dragone G, Guimarães PMR, and et al. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. Biotechnol Adv. 2010;28(6):817–30.

13. Saha NK, Balakrishnan M, Batra VS. Improving industrial water use: case study for an Indian distillery. Resour Conserv Recycl. 2005;43(2):163–74.

14. Rajeshwari K., Balakrishnan M, Kansal A, and et al. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. Renew Sustain Energy Rev. 2000;4(2):135–56.

15. Lin C, Lay C, Sen B, and et al. Fermentative hydrogen production from wastewaters: a review and prognosis. 2012;37(20):15632–42.

16. Jafari O, Zilouei H. Biohydrogen and Biogas Production from Bagasse using Photocatalyst nano-Titanium dioxide. Bioresour Technol 2016;214:670-678.

17. Hadipour F. In Hydrogen production from bagasse. Materials and Energy Research Center; 2011.

18. Arimi M, Knodel J, Kiprop A. Strategies for improvement of biohydrogen production from organic-rich wastewater: a review. Biomass Bioenergy. 2015;75:101–118.

19. Mu Y, Zheng X-J, Yu H-Q, and et al. Biological hydrogen production by anaerobic sludge at various temperatures. Int J Hydrogen Energy. 2006;31(6):780–5.

20. Skonieczny MT, Yargeau V. Biohydrogen production from wastewater by Clostridium beijerinckii: Effect of pH and substrate concentration. Int J Hydrogen Energy. 2009;34(8):3288–94.

21. Lin P-J, Chang J-S, Yang L-H, and et al. Enhancing the performance of pilot-scale fermentative hydrogen production by proper combinations of HRT and substrate concentration. Int J Hydrogen Energy. 2011;36(21):14289–94.

22. Venkata Mohan S, Lalit Babu V, Sarma PN. Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): Effect of organic loading rate. Enzyme Microb Technol. 2007;41(4):506–15.

23. España-Gamboa E, Mijangos-Cortes J, Barahona-Perez L, and et al. Vinasses: characterization and treatments. Waste Manag Res. 2011;29(12):1235–50.

24. Moraes B, Zaiat M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: challenges and perspectives. Renewable Sustainable Energy Rev. 2015;44:888–903.

25. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. Bioresour Technol. 2007;98(12):2321–34.

26. Krishna Prasad R, Ram Kumar R, Srivastava SN. Design of optimum response surface experiments for electro-coagulation of distillery spent wash. Water Air Soil Pollut. 2008;191(1–4):5–13.

27. Sowmeyan R, Effluent treatment process in molasses-based distillery industries: A review. J Hazard Mater. 2008;152:453–13.

28. Wilkie A, Riedesel K. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. Biomass Bioenergy. 2000;19(2):63–102.

29. Rocha MH, Lora EES, Venturini OJ. Life Cycle Analysis of different alternatives for the treatment and disposal of ethanol vinasse. Proc Int Soc Sugar-Cane Technol. 2007;26(2):1075–85

30. Ntaikou I, Antonopoulou G, Lyberatos G. Biohydrogen Production from Biomass and Wastes via Dark Fermentation: A Review. Waste Biomass Valorization. 2010;1(1):21–39.

31. Cakır A, Ozmihci S. Comparison of bio-hydrogen production from hydrolyzed wheat starch by mesophilic and thermophilic dark fermentation. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(24):13214–18.

32. Cui M, Yuan Z, Zhi X, and et al. Biohydrogen production from poplar leaves pretreated by different methods using anaerobic mixed bacteria. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(9):4041–47.

33. Argun H. Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: an overview. Int J Hydrogen Energy. 2011;36(13):7443–59.

34. Lay C, Wu J, Hsiao C, and et al. Biohydrogen production from soluble condensed molasses fermentation using anaerobic fermentation. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(24):13445–51.

35. Chen C., Lin C. Using sucrose as a substrate in an anaerobic hydrogen-producing reactor. Adv Environ Res. 2003;7(3):695–9.

36. Davila-Vazquez G, Cota-Navarro CB, Rosales-Colunga LM, and et al. Continuous biohydrogen production using cheese whey: Improving the hydrogen production rate. Int J Hydrogen Energy. 2009;34(10):4296–04.

37. Show K-Y, Zhang Z-P, Tay J-H, and et al. Production of hydrogen in a granular sludge-based anaerobic continuous stirred tank reactor. Int J Hydrogen Energy. 2007;32(18):4744–53.

38. Chang F-Y, Lin C-Y. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. Int J Hydrogen Energy.2004;29(1):33–9.

39. Wang Y, Mu Y, Yu H-Q. Comparative performance of two upflow anaerobic biohydrogen-producing reactors seeded with different sludges. Int J Hydrogen Energy. 2007;32(8):1086–94.

40. Kotsopoulos TA, Zeng RJ, Angelidaki I. Biohydrogen production in granular up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors with mixed cultures under hyper-thermophilic temperature (70°C). Biotechnol Bioeng. 2006;94(2):296–302.

41. Castelló E, García y Santos C, Iglesias T, et al. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: Links between microbial community and reactor performance. Int J Hydrogen Energy. 2009;34(14):5674–82.

42. Yang H, Shao P, Lu T, and et al. Continuous bio-hydrogen production from citric acid wastewater via facultative anaerobic bacteria. Int J Hydrogen Energy. 2006;31(10):1306–13.

43. Jung K-W, Kim D-H, Shin H-S. Continuous fermentative hydrogen production from coffee drink manufacturing wastewater by applying UASB reactor. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(24):13370–8.

44. Zhang ZN, Ge XR. Multiscale shear fracture of heterogeneous material using the virtual internal bond. Theor Appl Fract Mech. 2007;47(3):185–91.

45. Zhang Z-P, Show K-Y, Tay J-H, et al. Biohydrogen production with anaerobic fluidized bed reactors—A comparison of biofilm-based and granule-based systems. Int J Hydrogen Energy. 2008;33(5):1559–64.

46. Wu S-Y, Lin C-N, Chang J-S. Hydrogen Production with Immobilized Sewage Sludge in Three-Phase Fluidized-Bed Bioreactors. Biotechnol Prog. 2003;19(3):828–32.

47. Wu K-J, Chang C-F, Chang J-S. Simultaneous production of biohydrogen and bioethanol with fluidized-bed and packed-bed bioreactors containing immobilized anaerobic sludge. Process Biochem. 2007;42(7):1165–71.

48. Lin C-N, Wu S-Y, Chang J-S. Fermentative hydrogen production with a draft tube fluidized bed reactor containing silicone-gel-immobilized anaerobic sludge. Int J Hydrogen Energy. 2006;31(15):2200–10.

49. Lee K-S, Wu J-F, Lo Y-S, and et al. Anaerobic hydrogen production with an efficient carrier-induced granular sludge bed bioreactor. Biotechnol Bioeng. 2004;87(5):648–57.

50. Leite JAC, Fernandes BS, Pozzi E, et al. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. Int J Hydrogen Energy. 2008;33(2):579–86.

51. Kumar N, Das D. Continuous hydrogen production by immobilized Enterobacter cloacae IIT-BT 08 using lignocellulosic materials as solid matrices. Enzyme Microb Technol. 2001;29(4–5):280–7.

52. Fritsch M, Hartmeier W, Chang J-S. Enhancing hydrogen production of Clostridium butyricum using a column reactor with square-structured ceramic fittings. Int J Hydrogen Energy. 2008;33(22):6549–57.

53. Keskin T, Giusti L, Azbar N. Continuous biohydrogen production in immobilized biofilm system versus suspended cell culture. Int J Hydrogen Energy. 2012;37(2):1418–24.

54. Bigg GR, Jickells TD, Liss PS, et al. The role of the oceans in climate. Int J Climatol. 2003;23(10):1127–59.

55. van Maris AJA, Abbott DA, Bellissimi E, and et al. Alcoholic fermentation of carbon sources in biomass hydrolysates by Saccharomyces cerevisiae: current status. Antonie Van Leeuwenhoek. 2006;90(4):391–418.

56. Yossan S, O-Thong S, Prasertsan P. Effect of initial pH, nutrients and temperature on hydrogen production from palm oil mill effluent using thermotolerant consortia and corresponding microbial communities. Int J Hydrogen Energy. 2012;37(18):13806–14.

57. Nath K, Muthukumar M, Kumar A, et al. Kinetics of two-stage fermentation process for the production of hydrogen. Int J Hydrogen Energy. 2008;33(4):1195–203.

58. Karadag D, Köroğlu OE, et al. A review on fermentative hydrogen production from dairy industry wastewater. J Chem Technol Biotechnol. 2014;89(11):1627–36.

59. Cai M, Liu J, Wei Y. Enhanced Biohydrogen Production from Sewage Sludge with Alkaline Pretreatment. Environ Sci Technol. 2004;38(11):3195–202.

60. Ren N, Li J, Li B, et al. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. Int J Hydrogen Energy. 2006;31(15):2147–57

61. Oh S-E, Iyer P, Bruns MA, and et al. Biological hydrogen production using a membrane bioreactor. Biotechnol Bioeng. 2004;87(1):119–27.

62. Wu S-Y, Lin P-J, Chang J-S, and et al. A pilot-scale high-rate biohydrogen production system with mixed microflora. Int J Hydrogen Energy. 2011;36(14):8758–64.

63. Khanna N, Kotay SM, Gilbert JJ, and et al. Improvement of biohydrogen production by Enterobacter cloacae IIT-BT 08 under regulated pH. J Biotechnol. 2011;152(1–2):9–15.

64. Wang L, Zhou Q, Li FT. Avoiding propionic acid accumulation in the anaerobic process for biohydrogen production. Biomass and Bioenergy. 2006;30(2):177–82.

65. Ren NQ, Chua H, Chan SY, and et al. Assessing optimal fermentation type for bio-hydrogen production in continuous-flow acidogenic reactors. Bioresour Technol. 2007;98(9):1774–80.

66. Amani T, Nosrati M, Sreekrishnan TR. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects — a review. Environ Rev. 2010;18(NA):255–78.

67. Roy S, Ghosh S, Das D. Improvement of hydrogen production with thermophilic mixed culture from rice spent wash of distillery industry. Int J Hydrogen Energy. 2012;37(21):15867–74.

68. Espinoza-Escalante FM, Pelayo-Ortíz C, Navarro-Corona J, and et al. Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. Biomass and Bioenergy. 2009;33(1):14–20.

69. Lin C-Y, Wu C-C, Wu J-H, and et al Effect of cultivation temperature on fermentative hydrogen production from xylose by a mixed culture. Biomass and Bioenergy. 2008;32(12):1109–15.

70. Buitrón G, Carvajal C. Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: Effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. Bioresour Technol.2010;101(23):9071–7.

L, Fava F. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen and volatile fatty acids production during acidogenic digestion of dephenolized olive mill wastewaters. Biomass and Bioenergy. 2013;48:51–8.

72. Hafez H, Naggar MHE, Nakhla G. Steady-state and dynamic modeling of biohydrogen production in an integrated biohydrogen reactor clarifier system. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(13):6634–45.

73. Pattra S, Lay C-H, O-Thong S. Performance and population analysis of hydrogen production from sugarcane juice by non-sterile continuous stirred tank reactor augmented with Clostridium butyricum. Int J Hydrogen Energy. 2011;36(14):8697–703.

74. Mariakakis I, Bischoff P, Krampe J and et al. Effect of organic loading rate and solids retention time on microbial population during bio-hydrogen production by dark fermentation in large lab-scale. Int J Hydrogen Energy. 2011;36(17):10690–700.

75. Chen C-C, Chen H-P, Wu J-H and et al. Fermentative hydrogen production at high sulfate concentration. Int J Hydrogen Energy. 2008;33(5):1573–8.

76. Research BL-W. Increased biological hydrogen production with reduced organic loading. Water Res. 2005;39(16):3819–26.

77. Han W, Wang B, Zhou Y, and et al. Fermentative hydrogen production from molasses wastewater in a continuous mixed immobilized sludge reactor. Bioresour Technol. 2012;110:219–223.

78. Lay C-H, Wu JJ-H, Hsiao CC-L, and et al. Biohydrogen production from soluble condensed molasses fermentation using anaerobic fermentation. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(24):13445–51.

79. Ntaikou I, Gavala H, Kornaros M. Hydrogen production from sugars and sweet sorghum biomass using Ruminococcus albus. Int J Hydrogen Energy. 2008;33(4):1153–63.

80. Datar R, Huang J, Maness P, and et al. Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process. Int J Hydrogen Energy. 2007;32(8):932–939.

81. Fernandes BSB, Peixoto G, and et al. Potential to produce biohydrogen from various wastewaters. Energy Sustain Dev. 2010;14(2):143–8.

82. Juang C-P, Whang L-M, Cheng H-H. Evaluation of bioenergy recovery processes treating organic residues from ethanol fermentation process. Bioresour Technol. 2011;102(9):5394–9.

83. Wang J, energy Wan W. Factors influencing fermentative hydrogen production: a review. Int J Hydrogen Energy. 2009;34(2):799–811.

84. Liu G, bioengineering JS. Effects of culture and medium conditions on hydrogen production from starch using anaerobic bacteria. J Biosci Bioeng. 2004;98(4):251–256.

85. Zhang Y, Liu G, Energy JS. Hydrogen production in batch culture of mixed bacteria with sucrose under different iron concentrations. Int J Hydrogen Energy. 2005;30(8):855–860.

86. Sabnis M. Investigation Of How Microbes Involved In Anerobic Digestion Of Vinasse Change As Functions Of Temperature, Vinasse Compositions And Time. rc.library.uta.edu. 2014.

87. Sydney EB, Larroche C, Novak AC, and et al. Economic process to produce biohydrogen and volatile fatty acids by a mixed culture using vinasse from sugarcane ethanol industry as nutrient source. Bioresour Technol. 2014;159:380–6.

88. Nasr N, Elbeshbishy E, Hafez H, and et al. Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin stillage. Bioresour Technol. 2012;111:122–6.

89. Wang B, Li Y, Wang D, and et al. Simultaneous coproduction of hydrogen and methane from sugary wastewater by an “ACSTRH–UASBMet” system. Int J Hydrogen Energy. 2013;38(19):7774–79.

90. Park MJM, Jo JHJ, Park D, and et al. Comprehensive study on a two-stage anaerobic digestion process for the sequential production of hydrogen and methane from cost-effective molasses. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(12):6194–202.

Journal of Environmental Health Engineering, November 2020; Vol. 7: 103-119

Biohydrogen Production of Vinasse Derived from Bioethanol Processing Industry Wastewater: A Review

Seyyed Nadali Alavi Bakhtiarvand[1], Anoushiravan Mohseni- Bandpey[2], Hajar Sharifi Maleksari[3], Majid. Rashidi[4], Fayyaz. Mahdipuor[5]*, Amanollah. Zamani[6]

1. Professor, Environmental Health Engineering Department, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti of University Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Professor, Environmental Health Engineering Department, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti of University Medical Sciences, Tehran, Iran
3. M.SC, Environmental Health Engineering Department, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti of University Medical Sciences, Tehran, Iran
4. M.SC Student, Environmental Health Engineering Department, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti of University Medical Sciences, Tehran, Iran
5. Ph.D Student, Environmental Health Engineering Department, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti of University Medical Sciences, Tehran, Iran
6. Ph.D Student, Health in Disasters and Emergencies Department, School of Management and Information Sciences, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran

**** E-mail: tex_fayyaz@yahoo.com***

Received: 24 Jun 2019 ; Accepted: 19 Oct 2019

ABSTRACT

Background: Increasing global consumption of fossil fuels leads to greenhouse gas emissions, climate change and environmental pollution. Agricultural, animal and food industrial waste is one of the main sources of pollution. The bioethanol industry is one of 17 highly polluted industries. In the process of producing bioethanol, vinasse is produced, and so far 22.4 Giga litter of vinasse has been produced worldwide.
With fossil fuel resources running out, energy production from renewable sources, including organic waste, has been considered in recent years and has transformed biological hydrogen production into a new approach to replace it with fossil fuels. The purpose of this study was to evaluate Biohydrogen production from Vinasse bioethanol processing industry as clean and renewable energy.
Methods: In this review study conducted in 1398, 150 indexed articles from the past 15 years were used in the databases of ProQuest, Science Direct, Pubmed, Google Scholar and Scopus.
Results: The results showed that vinasse is the most effective organic material for high-efficiency Biohydrogen production and dark fermentation hydrogen is the most promising biological hydrogen production method. Microbial species, reactor type, pH, temperature, substrate type and concentration, organic loading rate (OLR), hydraulic retention time (HRT), nitrogen, phosphate and iron concentrations are among the parameters influencing the process to maximize biohydrogen productivity and efficiency and concentration. High volatile fatty acids are also a major inhibitor of Biohydrogen production.
Conclusion: Compared to the thermal energy content of methane, ethanol and gasoline, hydrogen thermal energy is high (142 kj/g) and water is the only by-product of hydrogen burning. Anaerobic treatment is the most effective way to reduce the pollution of Vinasse. In addition to reducing environmental pollution, the economical result of Biohydrogen production as a clean energy source is that by optimizing the operating conditions of the process we can achieve maximum efficiency and productivity of Biohydrogen production.

Keywords: Vinasse , Biohydrogen, Bioethanol, Wastewater