

بررسی فرایندهای جدید هضم بی‌هوازی برای بازیابی انرژی از پسماندهای مختلف غذایی

زهرا ضمیرایی^{۱*}، سمیه باقی پور^۱، روحان رخشایی^۲

۱- رشت، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، گروه فراوری پسماند

۲- رشت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت

پیام نگار: zamiraei@gmail.com

چکیده

فرایند حذف کامل بی‌هوازی مواد آلی (CARP) در پساب‌های رقیق مانند لجن یا خروجی یک هاضم تخمیر متان، تحت شرایط بی‌هوازی به منظور تصفیه نهایی انجام شد. اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) در پساب از ۴۰۰۰ ppm به کمتر از ۲۰ ppm کاهش یافت. فرایند تخمیر خشک دو مرحله‌ای (متان- آمونیاک) (فرایند (Met-Am)) برای تصفیه بی‌هوازی پسماندهای نیتروژنی مانند لجن پسماند و پسماند غذایی، بدون نیاز به رقیق کردن آمونیاک تولید شده مناسب است. در این دستگاه، بیوگاز با تجزیه جامدات فرار (VS) با سرعت حدود 820 N m^3 به ازای هر تن تولید شد. تخمیر دو مرحله‌ای (هیدروژن- متان) (فرایند (Hy-Met)) برای تصفیه پساب‌های مواد قندی مناسب است که از $2/6$ تن ضایعات نان، 145 m^3 هیدروژن در روز معادل با 214 kwh با بازدهی تبدیل ۵۰٪ سیستم پیل سوختی و همچنین 514 m^3 متان در روز معادل 530 لیتر مواد روغنی در روز تولید شد.

کلمات کلیدی: فرایند حذف کامل بی‌هوازی مواد آلی (CARP)، راکتور UASB، تخمیر متان، تخمیر هیدروژن،

تخمیر خشک

۱- مقدمه

هضم بی‌هوازی فاضلاب‌ها و پسماندهای آلی منجر به تولید گازهای متان و دی‌اکسید کربن می‌شود. با وجود اینکه فرایندهای هضم بی‌هوازی، دهها سال به اجرا درآمده، علاقه به بازیافت اقتصادی گاز سوختی متان از مازاد صنعتی و کشاورزی اخیراً مورد توجه فراوان قرار گرفته است.

برای دستیابی به هضم سریع و موثر بی‌هوازی، برخی از فرایندها از جمله فرایند فیلتری بی‌هوازی رو به بالا^۱ (UAFP) [۱]، راکتور بستر

بی‌هوازی لجن با جریان رو به بالا^۲ (UASB) [۲]، راکتور بستر بی‌هوازی گسترده متصل به فیلم^۳ (AAFEB) [۳] و راکتور بستر بی‌هوازی تبدیل مایع^۴ (AFBR) [۴] برای بهبود نگهداری سلول و فرایند هضم دو فازی [۵] به منظور بهینه کردن اسیدسازی و متان سازی توسعه یافته‌اند. با این حال، به منظور ارتقای این فرایندها، لازم است کاربرد آنها به انواع دیگری از پساب‌ها مانند مواردی که حاوی ترکیبات سمی و سخت و مواد جامد آلی بالا هستند تعیین

2. Upflow Anaerobic Sludge Blanket
3. Anaerobic Attached Film Expanded Bed Reactor
4. Anaerobic Fluidized Bed Reactor

1. Upflow Anaerobic Filter Process

بی‌هوازی، مهاجرت یا مرگ و میر آبزیان، ممانعت از نفوذ نور خورشید برای انجام عمل فتوسنتز، ورود مقادیر زیادی مواد مغذی مانند ترکیبات ازت‌دار و فسفات‌دار و ورود عوامل بیماری‌زا به آب را اشاره کرد. این بررسی اولیه بیان‌کننده آن است که برای دستیابی به توسعه پایدار و حفظ محیط زیست، استفاده از فناوری‌های مدرن که از نظر محیط زیست پاک تر و قابل دسترس تر می‌باشند و پایداری بالاتری دارند ضروری به نظر می‌رسد. در این مقاله مروری، فرایندهای تصفیه ای جدید بی‌هوازی پسماند و پساب‌های میکروبی برای بازیابی انرژی معرفی می‌شوند که این فرایندها بطور خلاصه در جدول (۱) آورده شده است.

۲. مواد و روش ها

سیستم نوین تصفیه فاضلاب با استفاده از واکنش کاهش-اکسایش میکروبی گوگرد به همراه اسید سازها و متان سازها در واحدهای مختلف UASB در یک راکتور در مقیاس پایلوت با فاضلاب واقعی به مدت بیش از ۶۰۰ روز در یک مرکز تصفیه فاضلاب مورد بررسی قرار گرفت [۹]. سیستم راکتور شامل یک راکتور نیترات‌زدایی (با حجم $1/4 \text{ m}^3$)، یک راکتور UASB (با حجم $8/4 \text{ m}^3$) و یک راکتور DHS (با حجم $13/9 \text{ m}^3$) با یک خط جریان برگشتی می‌باشد. همچنین محیط کشت برای رشد میکروارگانیسم‌های تخمیری و فتوسنتزی برای مواد مختلف از جمله مواد سلولوزی و ضایعات نان مورد استفاده قرار گرفت.

شود. برای مثال، پسماند سس سویا که محصول جانبی در کارخانه‌های ساخت سس سویا است [۶]، حاوی ۱۰٪ کلرید سدیم می‌باشد. رسوبات داخلی دریا در بعضی از نقاط در جهان با مواد آلی حاوی ۳٪ کلرید سدیم آلوده شده است [۷]. بنابراین، لازم است امکان و پتانسیل تولید متان در چنین مواد آلی حاوی نمک بالا بررسی شود. در سراسر جهان، مقدار زیادی لجن فعال پسماند وجود دارد، که شامل تخلیه از مراکز تصفیه فاضلاب شهری و مدفوع گاوها و مرغ‌هاست. برخی از این مدفوع‌ها شامل ترکیبات غنی از نیتروژن مانند پروتئین‌ها، نوکلئوتیدها و اسید اوریک می‌باشند که مانع تولید متان پس از تبدیل به آمونیاک می‌شود. روش دستیابی به هضم بی‌هوازی کارآمد در شرایط خشک (حاوی آب کمتر از ۸۰٪) نیاز به توسعه دارد [۸]. در حال حاضر میزان تولید پسماندهای شهری در کل کشور ایران با توجه به اینکه حدود ۶۵ درصد از کل جمعیت را جمعیت شهری تشکیل می‌دهد، معادل ۳۷ میلیون کیلوگرم در روز و معادل ۱۳۵۰۰ هزار تن در سال برآورد می‌شود. بررسی میانگین درصد اجزای تشکیل‌دهنده پسماندهای شهری در کشور نشان می‌دهد که بیشترین درصد از اجزای پسماندهای تولید شده در شهرها، یعنی ۶۳ درصد را، مواد آلی و فساد پذیر تشکیل می‌دهد. در حال حاضر به طور متوسط ۲۹ میلیارد متر مکعب پسابهای کشاورزی، شهری و صنعتی وارد پیکره‌های آبی کشور می‌شود. همچنین از مهمترین اثرات ورود پساب به رودخانه می‌توان به کاهش اکسیژن محلول، پیدایش بوهای زننده در اثر اکسایش

جدول ۱- خلاصه فرایندهای توضیح داده شده در این مقاله

فرایند	زمینه	اصلاحات	اجرا
CARP	مشکلاتی در کاهش COD و BOD به کمتر از ۲۰ ppm در فرایندهای بی‌هوازی	استفاده از باکتریهای نیتروژن زدا و کاهنده سولفات علاوه بر متان سازها	کاهش BODs از ppm (۲۰۰-۱۰۰) به ppm (۲۰-۱۰) در UASB متان‌سازی
(AM-MET)	مشکلاتی در تصفیه پسماندهای جامد حاوی مقدار زیادی نیتروژن آلی به صورت پسماند آبیگری شده لجن فعال در فرایند بی‌هوازی	تخمیر آمونیاک و حذف فیزیکی و شیمیایی آمونیاک آزاد از پسماند آلی	تولید متان از لجن فعال آبیگری شده و آمونیاک حذف شده
(HY-MET)	نیاز به هیدروژن و بکارگیری خروجی حاوی محصولات جانبی بعد از تخمیر هیدروژن	استفاده از فرایند تخمیر متان در مرحله بعدی تخمیر هیدروژن	بهبود بازیابی انرژی توسط اتصال تخمیر هیدروژن با حل کردن مواد جامد

۳-۱ استفاده جایگزین از راکتور UASB برای تصفیه فاضلاب

در تصفیه فاضلاب، اکسیژن مورد نیاز واکنشهای شیمیایی (COD، حدود ۴۰۰ ppm) و اکسیژن مورد نیاز واکنشهای زیست‌شیمیایی (BOD) در جریان ورودی، تحت شرایط هوازای با استفاده از فرایند لجن فعال به کمتر از ۲۰ ppm کاهش یافت. با این حال، از معایب این فرایند این است که (i) نیاز به انرژی هوادهی دارد، که برای عرضه هوا، برق مورد نیاز است و (ii) لجن فعال اضافی (به عنوان مثال، ۵۰ گرم لجن از ۱۰۰ گرم کربن آلی) تولید می‌شود. روش UASB به عنوان فرایند تصفیه پساب بی‌هوازی کارآمد، توسعه یافته است. با وجود این، حذف کربن آلی به کمتر از ۲۰ ppm توسط این فرایند بی‌هوازی دشوار است. برای غلبه بر این مشکل، یک سیستم نوین که متشکل از یک واحد پیش تصفیه بی‌هوازی UASB و یک واحد تصفیه نهایی هوازی DHS^۱ (مکعب اسفنجی آویزان با جریان رو به پایین) توسط هارادا و همکارانش برای کاهش هزینه و آسان شدن نگهداری فرایند پیشنهاد شد [۱۰]؛ این سیستم نیاز به ورودی‌های هوادهی خارجی و پسماند لجن مازاد ندارد.

عملکرد فرایند فوق با یک سیستم نوین تصفیه فاضلاب با استفاده از واکنش (اکسایش-کاهش) گوگردی میکروبها در واحد پیش تصفیه UASB در یک راکتور در مقیاس پایلوت با فاضلاب واقعی در یک دوره ۶۰۰ روزه انجام شد [۹]. این سیستم راکتور در بخش مواد و روشها آورده شده است.

در این سیستم، BOD کل ورودی (۱۲۸ ppm) به ۳۹ ppm خروجی UASB و ۷ ppm در خروجی DHS با درجه اندکی از تجمع مواد جامد معلق^۲ (SS)، یعنی ۲ تا ۳٪ از سطح SS ورودی، در شرایط کلی زمان‌های ماند هیدرولیکی^۳ (HRTs) از ۱۲ تا ۲۴ ساعت و نسبت‌های بازگردانی ۲-۳٪ در کل دوره آزمایش کاهش یافت. این نتایج نشان داد که باکتری‌های کاهش‌دهنده سولفات، نه متان سازها، به تجزیه مواد آلی در راکتور UASB حتی در دماهای پایین (کمتر از ۱۰°C) کمک می‌کنند.

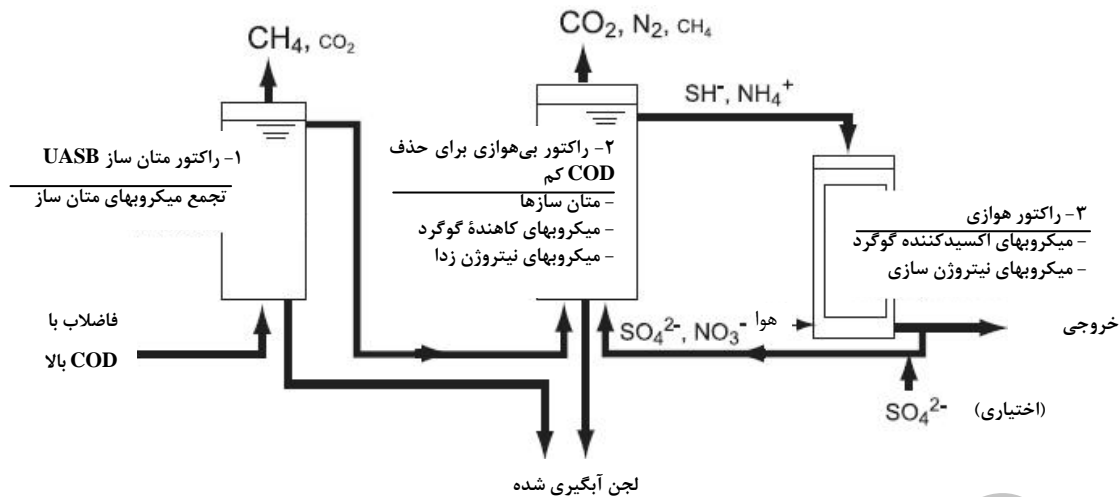
۳-۲ تصفیه کامل بی‌هوازی پساب‌های مقاوم به تصفیه

(فرایند CARP)^۴

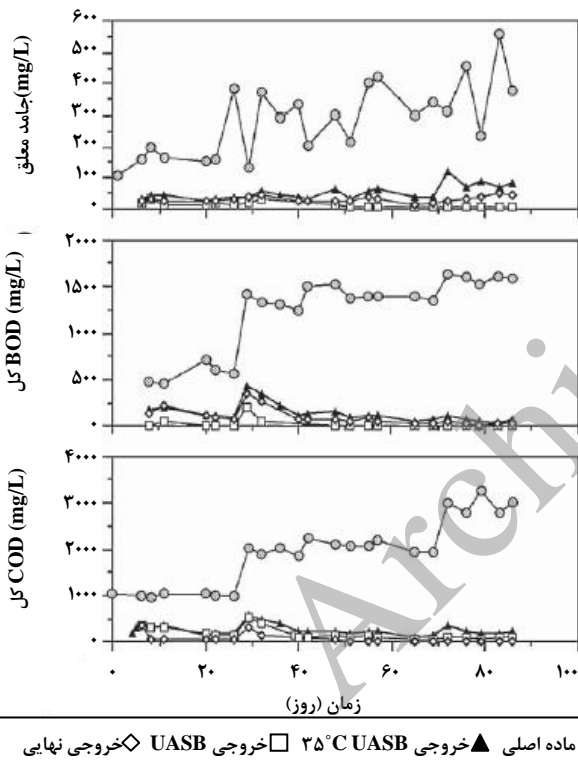
در فرایندهای متداول تصفیه پساب‌ها، فرایندهای تخمیر متان مانند UASB معمولاً برای تصفیه زیست‌شناختی پساب‌ها با مقاومت بالا (به عنوان مثال، COD = ۴۰۰۰ ppm) و بازیابی انرژی آنها با بازیابی متان استفاده می‌شود [۱۱]. چنین فرایندهایی به طور گسترده در برخی کشورها برای پساب‌هایی از کارخانجات فرآوری غذایی که کالاهایی مانند قند، نوشیدنی‌ها و سیب زمینی تولید می‌کنند استفاده می‌شود. با این حال، با توجه به کم بودن بازدهی‌های حذف BOD و COD چنین فرایندهایی (کمتر از ۹۰٪)، تصفیه هوازای (فرایند لجن فعال) به طور کلی به عنوان تصفیه نهایی برای کاهش بیشتر سطح COD و BOD به کمتر از ۲۰ ppm استفاده می‌شود. با این حال، این فرایند لجن فعال، همانطور که در بالا ذکر شده است، به مصرف بالای انرژی برای هوادهی نیاز دارد. بنابراین، تخمیر متان به دنبال فرایند تصفیه نهایی بی‌هوازی (فرایند حذف کامل بی‌هوازی مواد آلی، CARP) انجام شد. در CARP همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است، سه نوع میکروارگانیسم باید عمل کنند. این میکروارگانیسم‌ها میکروب‌های تولیدکننده متان هستند که می‌توانند COD و BOD را به گاز متان و دی‌اکسید کربن در راکتور ۱ متان‌سازی تبدیل کنند. میکروب‌های نیتروژن زدا که نیترات را به گاز نیتروژن [۱۲] و میکروب‌های کاهش‌دهنده سولفات که سولفات را به سولفید تبدیل می‌کنند [۱۳] به طور عمده به عنوان حذف‌کننده‌های BOD و COD در راکتور بی‌هوازی ۲ عمل می‌کنند. این فرایند، با این حال، به راکتور ۳ هوازای برای تصفیه نهایی به منظور بازگردانی سولفات از سولفید تولید شده توسط میکروب‌های اکسیدکننده گوگرد و بازیافت نیترات از آمونیاک تولید شده توسط میکروب‌های نیتروژنی نیاز دارد: این تصفیه نهایی به حذف آمونیاک کمک می‌کند. میکروب‌های کاهش‌دهنده سولفات و اکسیدکننده سولفور هم می‌توانند تحت شرایط یوتروفیک و هم الیگوتروفیک عمل کنند [۱۴]. آنها به حذف مواد آلی در BODs و CODs کم (کمتر از ۲۰ ppm) کمک کرده و همچنین می‌توانند در دماهای پایین کارایی داشته باشند [۱۵].

1. Down-flow Hanging Sponge Cube
2. Suspended Solid
3. Hydraulic Retention Times

4. Complete Anaerobic Organic Matter Removal Process



شکل ۱- نمای اجمالی از فرایند حذف کامل بی‌هوازی مواد آلی (CARP) [۱۶]



شکل ۲- اجرای فرایند CARP (سیستم UASB-UASB/DHS) برای تصفیه پساب قندی

۳-۳ تولید متان از مواد سلولوزی

اگرچه مواد سلولوزی و شبه سلولوزی، ترکیبات اصلی توده‌های زیستی هستند، اما تصفیه مستقیم آنها با استفاده از فرایند تخمیر با سرعت بالای تولید متان، دشوار به نظر می‌رسد. ناکاشیمادا و

CARP برای تصفیه پساب تخلیه شده از کارخانجات فراوری مواد غذایی با استفاده از سه راکتور متوالی مورد استفاده قرار گرفت. راکتور ۱ یک راکتور UASB متان سازی مزوفیلیک می‌باشد (۳۵°C)، که در آن، متان می‌تواند تولید شود. راکتور ۲، دومین راکتور UASB زیر دمای محیط است که به طور عمده در آن، کاهش نیترات یا سولفات رخ می‌دهد اما تولید متان انتظار نمی‌رود. راکتور ۳ یک راکتور هوازی DHS است که برای تبدیل آمونیاک به نیترات و سولفید به سولفات مورد استفاده قرار می‌گیرد. بخشی از خروجی راکتور ۳ به راکتور ۲ بازگردانی شده، که در آن COD در نتیجه کاهش نیترات به نیتروژن کاهش یافته است. سولفات می‌تواند به جریان بازگردانی سولفات به باکتریهای فعال کاهش دهنده سولفات به صورت اختیاری اضافه شود. سطح BOD و SS ورودی به ترتیب حدود ۲۰۰۰ ppm و ۵۰۰ ppm تنظیم شد. دما در راکتور ۲ (نیتروژن زدایی/کاهش سولفات) و راکتور ۳ (نیتروفیکاسیون/اکسیدکننده سولفات) زیر ۱۰°C و گاهی نزدیک به ۱°C (در زمستان) در طی روزهای ۱۵۰ تا ۳۵۰ روز عملیات بود. با این حال، BOD به ترتیب در حدود (۲۰۰-۱۰۰) ppm در خروجی UASB متان سازی و محدوده (۲۰-۱۰) ppm در خروجی نهایی کاهش یافت (شکل (۲)). علاوه بر این، حتی در فصل زمستان، BOD نهایی به ۱ ppm کاهش یافت. بازدهی تبدیل متان حدود ۸۰٪ تعیین شد. در نتیجه، CARP برای تصفیه پساب بدون نیاز به انجام فرایند لجن فعال به عنوان تصفیه نهایی بسیار مفید است.

۳-۴ تخمیر خشک متان از پسماندهای جامد آلی (فرایند (Am-Met))^۴

از آنجا که بازگردانی پسماند به سرعت در حال رشد بوده و نیاز به بازیابی انرژی از پسماندهای جامد آلی رو به رشد دارد، یک دستگاه هاضم خشک برای فرایند کامپوگاز (KOMPOGAS) توسعه یافته است [۲۱]. آزمایش‌ها در یک دستگاه پایلوت به حجم خالص ۱۵m³ انجام شد. سه نوع پسماند انتخاب شد: زباله و پسماند هتل‌ها، پسماندهای خانگی و کاغذهای باطله. این پسماند با نسبت‌های متفاوت، مخلوط شده و نسبت (C/N) (کربن به نیتروژن) آنها کنترل گردید. بیوگاز در این دستگاه، با تجزیه جامدات فرار^۵ (VS) با سرعت حدود ۸۲۰ N m³ به ازای هر تن VS تولید شد.

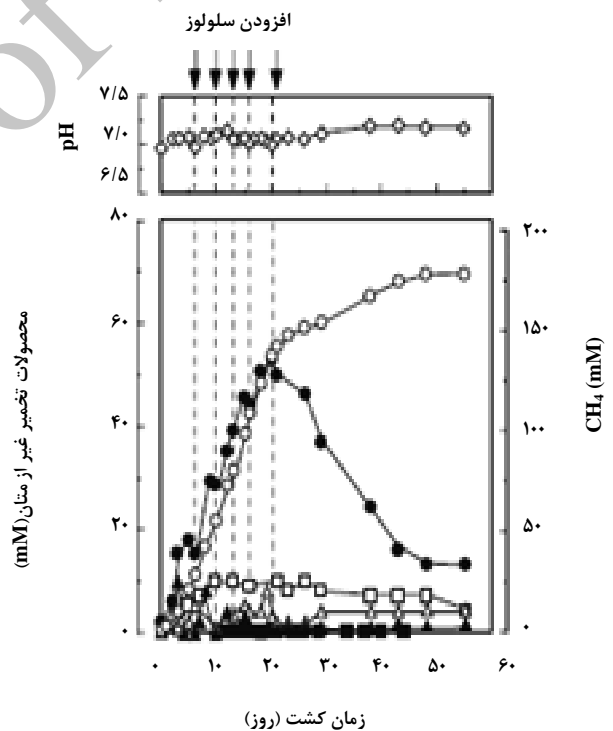
اگر لجن اضافی آبیگری شده (بعد از هضم بی‌هوازی لجن) مستقیماً توسط تخمیر متان تصفیه و تجزیه شود، فرایند تخمیر خشک متان (با محتوی آب ۸۰٪)، بسیار آسانتر و مفیدتر خواهد بود، زیرا مقیاس واحدهای اجرایی، به یک پنجم (۱/۵) کاهش می‌یابد.

در این حالت، متان به مقدار ۶۱۰ میلی مول به ازای هر کیلوگرم جرم مرطوب حاصل گردید اما تولید متان به تدریج کاهش یافت و سرانجام متوقف شد (شکل (۴)). به همین دلیل تخمیر خشک لجن اضافی تاکنون با موفقیت انجام نشده است. باید توجه داشت که تخمیر آمونیاک تقریباً به طور ثابت رخ می‌دهد که ممکن است علت توقف تخمیر متان، تجمع آمونیاک باشد.

لجن اضافی آبیگری شده که آمونیاک آن حذف شده است، تحت همان شرایط خشک (محتوی آب ۸۰٪) با تغییر زمان ماند پسماند جامد^۶ (SRT) تخمیر شد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، تولید متان حتی در یک SRT، ۲۰ روزه آغاز شد. غلظت آمونیاک کمتر از ۲۰۰۰ (mg-N) به ازای هر کیلوگرم وزن مرطوب پسماند نگهداری شد و بازدهی‌های حذف کل کربن آلی^۷ (TOC) برای متان و دی اکسید کربن به ترتیب ۳۳٪ و ۲۰٪ بدست آمد.

این نتایج نشان می‌دهد که تخمیر خشک متان برای لجن اضافی آبیگری شده، در یک SRT نسبتاً کوتاه امکانپذیر است که مربوط به HRT برای تخمیر متان مرطوب می‌باشد، البته بایستی آمونیاک حاصله حذف شود.

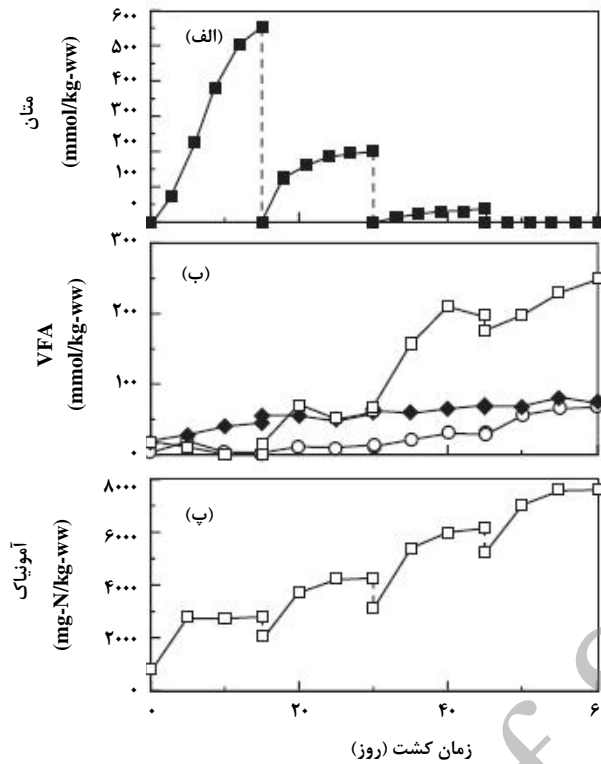
همکارانش تبدیل مستقیم سلولوز به متان به کمک متان سازها و قارچ‌های بی‌هوازی نوکالیمستیکس فرونتالی^۱ [۱۷]، از طریق مکانیسم آنزیمی را بررسی کردند [۱۸]. این قارچ می‌تواند توده‌های زیستی را تجزیه و استات، فرمات، (H₂/CO₂)، لاکتات و مقدار کمی اتانول تولید کند که همگی در فرایند متان سازی مفید می‌باشند [۱۹ و ۲۰]. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، محیط کشت این قارچ با متان باکتریوم فورمیسیسیوم^۲ و متانیتا کنسیلی^۳ برای تولید متان، با موفقیت انجام شد. وقتی محلول سلولوز طی ۵ مرحله به زیست‌راکتور با مقدار کلی ۲۴ g l⁻¹ اضافه شد، تجمع فرمات و هیدروژن مشاهده نشدند. بعد از ۲۴ روز، ۱۵۰ میلی مولار متان تولید شده و ۵۷ میلی مولار استات در محیط کشت، باقی ماند. سپس استات تجمع یافته، به مصرف فرایند تخمیر متان رسیده و پس از ۵۵ روز غلظت متان تولیدی به ۱۷۸ میلی مولار رسید.



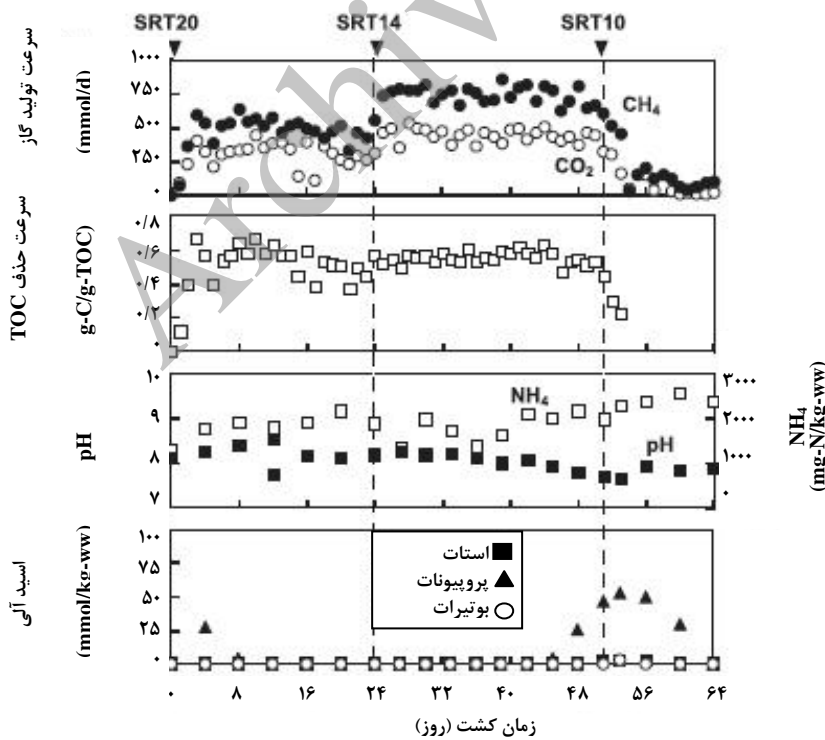
شکل ۳- محیط کشت تولید متان با محیط کشت سه تایی *M. concilii* و *M. formicicum*, *N. frontalis* در محیط سلولوزی در ۳۹°C [۲۰] (●: هیدروژن، ○: متان، □: لاکتات، ●: استات، ▲: اتانول، ▲: فرمات، ◇: pH).

4. Ammonia-Methane Process
5. Volatile Solid
6. Solid Waste Retention Time
7. Total Organic Carbon

1. Neocallimastix Frontali
2. Methanobacterium Formicicum
3. Methanotheraeta Concilii



شکل ۴- تخمیر متان تکرار شده از لجن فعال اضافی در شرایط شبه خشک (محتوای ۸۰٪ آب وزنی/وزنی) [۲۱]. (الف) تولید متان. (ب) تولید VFA (□: اسید استیک، ◆: اسید پروپیونیک، ○: اسید بوتیریک). (پ) تولید آمونیاک. (ww: وزن مرطوب لجن).



شکل ۵- تخمیر پیوسته متان خشک از لجن اضافی آبگیری شده با حذف آمونیاک بدست آمده پس از تخمیر آمونیاک [۲۱].

مرحله وجود دارد. اگر محصولات هیدروژن با سرعت و بازدهی بالا به دست آید، این امکان وجود دارد که گاز هیدروژن تولید شده بتواند مستقیماً به سیستم پیل سوختی بدون نیاز به هیچ بهسازی ضروری، متصل شود. علاوه بر این، متان می‌تواند از اسیدهای چرب مانند استات، پروپیونات و بوتیرات که در مایع برات بعد از تخمیر هیدروژن جمع می‌یابد تولید شود [۳۲ و ۳۱].

این فرایند به عنوان یک فرایند تخمیر دو مرحله‌ای (هیدروژن-متان) (Hy-Met) پیشنهاد شده است. در این فرایند، انرژی هیدروژن تولید شده توسط سیستم‌های پیل سوختی به برق تبدیل شده و متان تولید شده برای تولید انرژی حرارتی برای گرم کردن دو راکتور و تامین تجهیزات حرارتی، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۳].

۳-۶ فرایند (Hy-Met) برای ضایعات نان

در ایران، سالانه ۶۰۰،۰۰۰ تن ضایعات نان دفع می‌شود. برای این پسماند می‌توان فرایند (Hy-Met) را بکار برد. در کشورهای پیشرفته این فرایند برای پسماند نان انجام شد [۳۴ و ۳۵]. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، در یک محیط کشت بسته، ۱۰۰ گرم وزن مرطوب پسماند نان (حاوی ۴۳٪ آب، وزنی/وزنی) در ۵۵°C با ۱۰٪ (وزنی/حجمی) از لجن گرمادوست جمع آوری شده از هاضم بی‌هوازی لجن تصفیه خانه فاضلاب، مورد تصفیه قرار گرفت. pH محیط کشت، یک پارامتر اساسی در طول فرایند اسیدوژنیز با توجه به پیامدهای آن بر اسیدهای چرب فرار (VFA) و اثرات بازدارندگی شناخته شده آن است. pH می‌تواند به شدت، تجمع VFA را کاهش دهد، به طوری که کنترل آن از اهمیت حیاتی برخوردار باشد [۳۶]. ون گینکل و همکارانش [۳۷] تولید هیدروژن در pHهای مختلف را مورد مطالعه قرار دادند. بهترین نتایج با استفاده از ساکاروز به عنوان منبع کربن با pH بین ۵/۵ و ۶/۰ به دست آمد.

ارزیابی دسته ای توسط اوه و همکارانش انجام شد [۳۸]، و بهترین نتایج در pH برابر با ۶/۲ گزارش شده است. همچنین با استفاده از فاضلاب قندی (ساکاروز)، سرعت بهینه تولید هیدروژن در pH بین ۶/۵ و ۷/۵ در راکتور UASB مشاهده شد [۳۹].

پسماند به هیدروژن و اسیدهای چرب فرار تحت شرایط pH کنترل نشده (pH اولیه = ۷) و pH کنترل شده در ۷ و ۵ تخمیر شد. اگر چه

تخمیر خشک (متان - آمونیاک) (فرایند (Am-Met))، برای تصفیه بی‌هوازی پسماندهای غنی از نیتروژن نظیر مدفوع گاو، مرغ و پسماندهای غذایی مناسب می‌باشد.

۳-۵ تولید (هیدروژن-متان) از پساب آلی (فرایند (HY-MET))^۱

هیدروژن یک حامل انرژی مفید و مهم است که می‌تواند توسط فرایندهای تجدیدپذیر تولید شود که مزایای فراوانی دارد، از جمله این که طی احتراق آن، حداقل سطح گازهای گلخانه‌ای تولید می‌شود (آب محصول نهایی است) و بازدهی انرژی بسیار ویژه‌ای دارد (۳/۳ برابر بیشتر از متان) [۲۲].

هیدروژن به طور کلی توسط میکروارگانیسم‌های فتوسنتز و تخمیر تحت شرایط بی‌هوازی در کشت خالص تولید می‌گردد [۲۴ و ۲۳]. هیدروژن یک ترکیب حدواسط در فرایند هضم بی‌هوازی است. این ماده همزمان با سایر محصولات طی تبدیل اسیدوژنیک مونوساکاریدها، آمینواسیدها یا چربی‌ها و متعاقباً توسط میکروارگانیسم‌های متانوژیک هیدروژن دوست مصرف می‌شوند که متان را از H_2 و CO_2 تولید می‌کند. تصفیه زیست‌شناختی پسماندها و پسابها با هضم بی‌هوازی یک تکنولوژی اقتصادی و زیست محیطی محسوب می‌شود که در دو دهه اخیر رشد کرده است [۲۶ و ۲۵]. با تولید هیدروژن از طریق تبدیل بی‌هوازی نه تنها انرژی تجدید پذیر تولید می‌شود بلکه سیستمی مناسب برای تصفیه پربازده پسابها به شمار می‌رود.

بسیاری از واکنش‌هایی که طی هضم بی‌هوازی هیدروژن تولید می‌شوند دور از معادلات ترمودینامیکی نیستند [۲۷] و بنابراین به منظور جلوگیری از بازدارنده فرایند غلظت محصولات واکنش‌ها در فاز مایع را باید پایین نگه داشت [۲۸]. علاوه بر این، غلظت‌های هیدروژن در مایع بسیار بالاتر از حالت تعادل گزارش شده است [۲۹]. در واقع، فشار جزئی یا غلظت هیدروژن به منظور متوقف کردن فعالیت آنزیم یافت شده است [۳۰].

با این حال، اکوسیستم متان سازی شامل سه مرحله: هیدرولیز (مرحله اول)، اسیدسازی (مرحله دوم) و متان سازی (مرحله سوم) می‌باشد. گرچه هیدروژن می‌تواند در مراحل هیدرولیز و اسیدوژنیز تولید شود، گزارشات اندکی تا کنون درباره تولید هیدروژن در این

1. Hydrogen-Methane Process

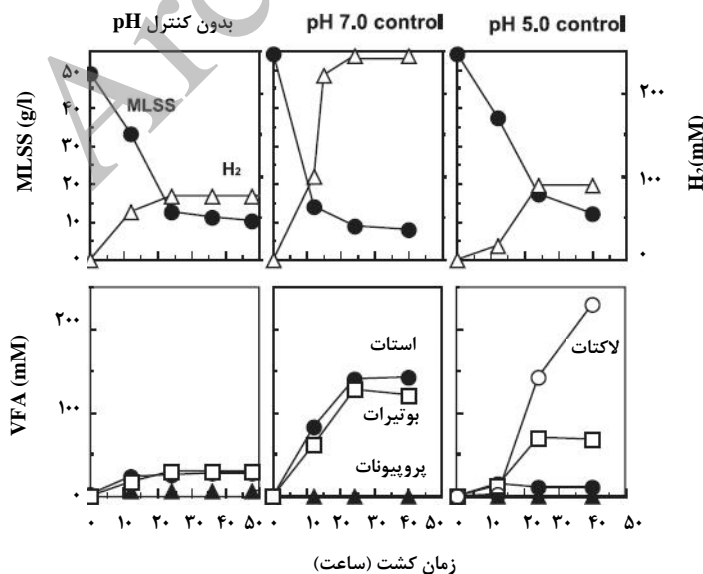
کیلوگرم وزن مرطوب پسماند نان خواهد بود. مقدار انرژی بازیافت شده فرایند (Hy-Met) با استفاده از ضایعات نان بر اساس این نتایج ارزیابی شد. برای تصفیه ۲/۶۷ تن در روز ضایعات تخلیه شده از یک کارخانه، راکتور تخمیر هیدروژن $26/7 \text{ m}^3$ حجمی ضروری است که در آن 145 m^3 هیدروژن در روز تولید خواهد شد، و معادل با ۲۱۴ kwh با بازدهی تبدیل ۵۰٪ سیستم پیل سوختی است و همچنین یک راکتور تخمیر متان 56 m^3 لازم می‌باشد که در آن 514 m^3 متان در روز تولید خواهد شد که معادل ۵۳۰ لیتر مواد روغنی در روز است [۱۶].

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، فرایند هضم بی‌هوازی برای بدست آوردن بیشترین بازیابی انرژی از پساب‌ها و پسماندهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. روش UASB به عنوان فرایند تصفیه پساب بی‌هوازی کارآمد تعیین شد. در این روش با استفاده از فرایند CARP بازیابی انرژی از مواد مقاوم به تصفیه انجام شد. فرایند تخمیر خشک دو مرحله‌ای (متان- آمونیاک) (فرایند Met-Am) برای تصفیه بی‌هوازی پسماندهای غنی از نیترژن با کنترل آمونیاک تولید شده صورت گرفت. تخمیر دو مرحله‌ای (هیدروژن- متان) (فرایند Hy-Met) برای تصفیه پساب‌های غنی از مواد قندی، و تخمیر هیدروژن نیز در کنار تولید متان به منظور تامین انرژی پیل‌های سوختی بررسی شد.

در شرایط pH کنترل نشده تنها ۷۰ میلی مولار H_2 با ۸۰٪ کاهش سطح SS بدست آمد، شرایط pH کنترل شده ۲۴۰ میلی مولار H_2 با کاهش ۹۱٪ سطح SS بعد از ۲۴ ساعت بدست آمد. محیط کشت مایع برات حاوی ۱۵۰ میلی مولار استات و بوتیرات و غلظت TOC حدود ۲۰،۰۰۰ ppm بود. از سوی دیگر، تحت شرایط کنترل شده در $\text{pH}=5$ ، تنها ۱۰۰ میلی مولار H_2 تولید شد و لاکتات (حدود ۲۲۰ میلی مولار) محصول اصلی در این محیط کشت مایع برات بود. مطالعات نشان دادند که کاهش pH باعث می‌شود که بافر تولید شده در محیط کشت در محدوده مؤثر کار نکند و در نتیجه تولید هیدروژن تا حدودی مهار می‌شود [۴۰].

سپس، محیط کشت مایع برات تخمیر هیدروژن از ضایعات نان حاوی حدود ۲۰،۰۰۰ ppm غلظت TOC برای تولید متان بکار برده شد. این محیط کشت برات تا غلظت TOC به (۵۰۰۰-۲۰۰۰) ppm رقیق شد و در ادامه به راکتور متان UASB تزریق گردید، جایی که با گرانول متانوژنیک مخلوط می‌شوند. وقتی سرعت تزریق آلی با افزایش گام به گام سرعت رقت افزایش یافت، سرعت تزریق بهینه $9/5 \text{ (g-TOC)/d}$ ، با ۸۰٪ حذف TOC و سرعت تولید متان 400 (mmol/l.d) ، با بازدهی متان حدود ۰/۶ بر اساس کربن، بدست آمد. این نتایج نشان می‌دهند که زمانی که حجم راکتور برای تخمیر هیدروژن و متان با نسبت ۲/۱ تنظیم شود، سطح SS ۹۱٪ با سرعت بارگذاری 29 (g-wet./l.d) کاهش خواهد یافت و بازدهی هیدروژن و متان به ترتیب $2/4 \text{ mol}$ و $8/6 \text{ mol}$ به ازای هر



شکل ۶- اثرات pH بر روی مایع‌سازی و تخمیر هیدروژن ضایعات نان [۴۱].

- [1] Young, J.C., McCarty, P.L., "The anaerobic filter for waste treatment". *Journal Water Pollution Control Federation*, 41,160-173, (1969).
- [2] Lettinga, G., van Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., de Zeeuw, W., Klapwijk, A., "Use of the upflow sludge blanket (USB) concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment". *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 699-734, (1980).
- [3] Jewell, W.J., Switzenbaum, M.S., Morris, J.W., "Municipal wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded bed process". *Journal Water Pollution Control Federation*, 53, 482-490, (1981).
- [4] Frostell, B., "Anaerobic fluidized bed experimentation with a molasses wastewater". *Process Biochemistry*, 17, 37-40, (1982).
- [5] Pohland, F.G., Gosh, S., "Anaerobic stabilization of organic wastes: the two phase concept". *Environmental letters*, 1, 255-266, (1971).
- [6] Yokotsuka, T., "Soy sauce biochemistry". *Advances in Food Research*, 30, 195-329, (1986).
- [7] Takeno, K., Nakashimada, Y., Kakizono, T., Nishio, N., "Methane fermentation of coastal sediment by a two-stage upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor system". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 280-285, (2001).
- [8] Nishio, N., Nakashimada, Y., "High rate production of hydrogen/methane from various substrates and wastes". *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, 90, 63-87, (2004).
- [9] Takahashi, M., Yamaguchi, T., Abe, K., Araki, N., Sumino, H., Yamazaki, S., Nishio, N., "Process performance and ecological significance of a pilot-scale sewage treatment system by combining of UASB and DHS reactor system enhancing a sulfur-redox cycle action". In *Proceedings of the 1st IWA-ASPIRE, Conference, Singapore*, (2005).
- [10] Machdar, I., Sekiguchi, Y., Sumino, H., Ohashi, A., Harada, H., "Combination of a UASB reactor and a certaintype DHS (down flow hanging sponge) reactor as a cost-effective sewage treatment system for developing countries". *Water Science and Technology*, 42, 83-88, (2000).
- [11] Pette, K.C., Versprille, A.I., "Application of the U.A.S.B. concept for wastewater treatment", In Hughes, D. E. (ed.), *Anaerobic digestion*. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, 121-133, (1982).
- [12] United States Environmental Protection Agency (USEPA): "Manual for nitrogen control. U.S. Environmental protection agency technical report", epa/625/r-93/010. Office of Research and Development and Office of Water, Washington, D.C. (1993).
- [13] Fauque, G.D., "Ecology of sulfate-reducing bacteria", In Barton, L. L. (ed.), *Sulfate reducing bacteria*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 217-242, (1995).
- [14] Holmer, M., Storkholm, P., "Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review". *Freshwater Biology*, 46, 431-451, (2001).
- [15] Yamaguchi, T., Bungo, Y., Takahashi, M., Sumino, H., Nagano, A., Araki, N., Imai, T., Yamazaki, S., Harada, H., "Low strength wastewater treatment under low temperature conditions by a novel sulfur redox action process". *Water Science and Technology*, 53, 99-105, (2006).
- [16] Nishio, N., Nakashimada, Y., "Recent development of anaerobic digestion processes for energy recovery from wastes". *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 103, 105-112, (2007).
- [17] Kartikeyan, S., Murakami, M., Nakashimada, Y., Nishio, N., "Efficient production of cellulolytic and xylanolytic enzymes by the rumen anaerobic fungus, *Neocallimastix frontalis*, in a repeated batch culture". *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 191, 153-158, (2001).
- [18] Nakashimada, Y., Kartikeyan, S., Murakami, M., Nishio, N., "Direct conversion of cellulose to methane by anaerobic fungus *Neocallimastix frontalis* and defined methanogens". *Biotechnology Letters*, 22, 223-227, (2000).
- [19] Fukuzaki, S., Chang, Y.-J., Nishio, N., Nagai, S., "Characteristics of granular methanogenic sludge grown on lactate in a UASB reactor". *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 72, 465-472, (1991).
- [20] Fukuzaki, S., Nishio, N., Nagai, S., "High rate performance and characterization of granular methanogenic sludges in upflow anaerobic sludge blanket reactors fed with various defined substrates". *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 79, 354-359, (1995).
- [21] Wellinger, A., Wyder, K., Metzler, A.E., "KOMPOGAS-a new system for the anaerobic treatment of source separated waste". *Water Science and Technology*, 27, 153-158, (1993).
- [22] Park, W., Hyun, S.H., Oh, S.-E., Logan, B.E., Kim, I.S. "Removal of headspace CO₂ increases biological hydrogen production". *Environmental Science and Technology*, 39, 4416-4420 (2005).
- [23] Markov, S.A., Bazin, M.J., Hall, D.O., "The potential of using cyanobacteria in photobioreactors for hydrogen production". *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, 52, 59-86 (1995).
- [24] Tsygankov, A. A., Hirata, Y., Miyake, M., Asada, Y., and Miyake, J. "Photobioreactor with photosynthetic

- bacteria immobilized on porous glass for hydrogen photoproduction". *Journal of Fermentation Bioengineering*, 77, 575–578 (1994).
- [25] Noike, T., Mizuno, O., "Hydrogen fermentation of organic municipal wastes". *Water Science and Technology*, 42, 155-162 (2000).
- [26] Cubillos, G., Arrue, R., Jeison, D., Chamy, R., Tapia, E., Rodriguez, J., Ruiz-Filippi, G., "Simultaneous effects of pH and substrate concentration on hydrogen production by acidogenic fermentation". *Electronic Journal of Biotechnology*, 13(1), (2010).
- [27] Valdez-Vazquez, I., Rios-Leal, E., Esparza-Garcia, F., Cecchi, F., Poggi-Varaldo, H.M., "Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H₂ production from organic waste: mesophilic versus thermophilic regime". *International Journal Hydrogen Energy*, 30, 1383-1391(2005).
- [28] Speece, R.E., "Anaerobic Biotechnology: For Industrial Wastewater". Nashville, TN., Archae Press, p. 416 (1996).
- [29] Kraemer, J.T., Bagley, D.M., "Optimisation and design of nitrogen-sparged fermentative hydrogen production bioreactors". *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6558-6565 (2008).
- [30] Logan, B.E., Oh, S.-E., Kim, I.S., Van Ginkel, S., "Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers". *Environmental Science & Technology*, 37, 1055 (2003).
- [31] Rachman, M.A., Nakashimada, Y., Kakizono, T., Nishio, N., "Hydrogen production with high yield and high evolution rate by self-flocculated cells of *Enterobacter aerogenes* in a packed-bed reactor". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 49, 450–454, (1998).
- [32] Ito, T., Nakashimada, Y., Kakizono, T., Nishio, N., "High yield production of hydrogen by *Enterobacter aerogenes* mutants with decreased α -acetoacetate synthase activity". *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 97, 227–232, (2004).
- [33] Mitani, Y., Takamoto, Y., Atsumi, R., Hiraga, T., Nishio, N., "Hydrogen and methane two-stage production directly from brewery effluent by anaerobic fermentation". *Master Brewers Association of the Americas, Technical Quarterly*, 42, 283–289, (2005).
- [34] Nakashimada, Y., Nishio, N., "Hydrogen and methane fermentation of solid wastes from food industry". *Foods and Food Ingredients Journal of Japan*, 208, 703–708, (2003).
- [35] Nishio, N., Nakashimada, Y., Mitani, Y., Hiraga, T., "Hydrogen-methane two-stage fermentation (Hy-Met Process) for anaerobic waste treatment". In *Proceedings of 15th World Hydrogen Energy Conference*, Yokohama, Japan, (2004).
- [36] Oh, Y.-K., Seol, E.-H., Lee, E.Y., Park, S., "Fermentative hydrogen production by a new chemoheterotrophic bacterium *Rhodospseudomonas Palustris P4*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1373- 1379 (2002).
- [37] Van Ginkel, S., Sung, Sh., Lay, J.-J., "Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration". *Environmental Science and Technology*, 35, 4726-4730 (2001).
- [38] Oh, S.-E., Van Ginkel, S., Logan, B.E., "The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production". *Environmental Science & Technology*, 37, 5186-5190 (2003).
- [39] Zhao, Q., Yu, H., "Fermentative H₂ production in an upflow anaerobic sludge blanket reactor at various pH values". *Bioresource Technology*, 99, 1353-1358 (2008).
- [40] Khanal, S.K., Chen, W.-H., Li, L., Sung, Sh., "Biological hydrogen production: effects of pH intermediate products". *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1123-1131 (2004).
- [41] Nishio, N., Nakashimada, Y., Mitani, Y., and Hiraga, T., "Hydrogen-methane two-stage fermentation (Hy-Met Process) for anaerobic waste treatment". In *Proceedings of 15th World Hydrogen Energy Conference*, Yokohama, Japan, (2004).