

تولید بیو هیدروژن از ضایعات محصولات کشاورزی

حسام الدین سالاریان^{۱*} خاتون هادیپور فیروز

^۱- استادیار دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نور*(مسئول مکاتبات).
^۲کارشناس ارشد. مهندسی شیمی، آموزشکده فنی و حرفه ای سما ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نور*، نور، ایران

چکیده

هیدروژن مهمترین منبع انرژی می باشد که به نوعی دارای مزیت بازگشت پذیری بوده، مسئله آلودگی هوا و دیگر مشکلات زیست محیطی را ندارد. تولید بیولوژیکی هیدروژن با استفاده از میکروارگانیسم ها یک فضای جدید در پیشرفت تکنولوژی است که هیدروژن را از طریق منابع تجدیدپذیر تولید می کند. تولید بیولوژیکی هیدروژن به صورت طبیعی در همه جا تحت شرایط بی هوازی قابل انجام است. طیف گسترده ای از باکتری ها در مردابها، فاضلابها و چشممه های آب گرم، قادرند مواد آلی را به هیدروژن، دی اکسید کربن، الکل و متابولیتهای دیگر تبدیل کنند.

مطالعات و بررسی ها نشان داد که تولید بیوهیدروژن از ضایعات کشاورزی در ایران تاکنون انجام نشده است. با توجه به منابع موجود، بیشترین ضایعات در بین تمام انواع محصولات در ایران مربوط به تفاله نیشکر (باگاس) است لذا این تحقیق می تواند نقطه آغازی برای تولید بیوهیدروژن از منبع باگاس باشد.

واژه های کلیدی: باگاس نیشکر، بیوهیدروژن، تخمیر، باکتری، ضایعات کشاورزی

مقدمه: گاز هیدروژن می تواند هم از منابع اولیه تجدید پذیر و هم از منابع تجدید ناپذیر تولید شود. امروزه تولید گاز هیدروژن از منابع تجدید پذیر به سرعت مراحل توسعه و رشد خود را می پیماید. این در حالی است که تولید گاز هیدروژن از منابع تجدید ناپذیر به ویژه منابع فسیلی به علت محدود بودن این منابع روز به روز کاهش می یابد. گاز هیدروژن در اثر واکنش های تخمیری میکروارگانیسم های زنده، به ویژه باکتری ها و مخمرها روی زیست توده که از منابع اولیه تجدید پذیر است بدست می آید. زیست توده از موادی مانند علوفه، ضایعات گیاهان و فضولات حیوانات و محصولات کشاورزی قابل تامین است.

^۱- استادیار دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نور*(مسئول مکاتبات).

در روند تولید گاز هیدروژن، باکتری های بی هوازی با استفاده از پدیده تخمیر، مواد آلی را به گاز هیدروژن تبدیل می کنند. دو نوع تخمیر وجود دارد: یک نوع تخمیر نوری است که در آن به منبع نور نیاز است و نوع دیگر، تخمیر در تاریکی است که نیازی به نور ندارد.

اصلأً هیدروژن در حالت گازی تولید می شود و در همین حالت نیز آن را ذخیره و نگهداری می نمایند و از آنجایی که هیدروژن سبکترین عنصر است، میزان انرژی واحد حجم آن ناچیز است در حالیکه انرژی واحد جرم آن 3 kJ/g برابر بنزین است [۲۱].

درین تمام انوع تولید کننده های هیدروژن اور گانیسم های گروه *Clostridium* مانند *Clostridium butyricum* اور گانیسم های *C. acetobutylicum* [۲۲]، *C. pasteurianum* [۲۳]، *C. saccharoperbutylacetonicum* [۲۴]، *C. acetobutylicum* [۲۵]، اغلب برای تولید هیدروژن استفاده شده است. گونه های *Clostridium* اور گانیسم هایی هستند که توانایی تبدیل هگروز به *Entrobacter* را با بازده $2\text{ mol hydrogen/mol hexose}$ دارند که این مقدار بیشتر از مقدار تولیدی باکتری هیدروژن را با $1\text{ mol hydrogen/mol hexose}$ که به مقدار [۸] است، می باشد.

در تحقیقی، تولید بیو هیدروژن از تخمیر با گاس نیشکر هیدرولیز شده توسط باکتری *Clostridium butyricum* به مقدار $1.73\text{ mol H}_2/\text{mol substrate}$ بود و مقدار شدت تولید هیدروژن برابر با 67 mL/h گزارش شد [۹]. در مطالعه دیگری که به منظور تولید بیوهیدروژن از تفاله نیشکر هیدرولیز شده توسط سرگین فیل صورت گرفته میزان تولید برابر با $109.55\text{ mol H}_2/\text{mol total sugar}$ بود [۱۰].

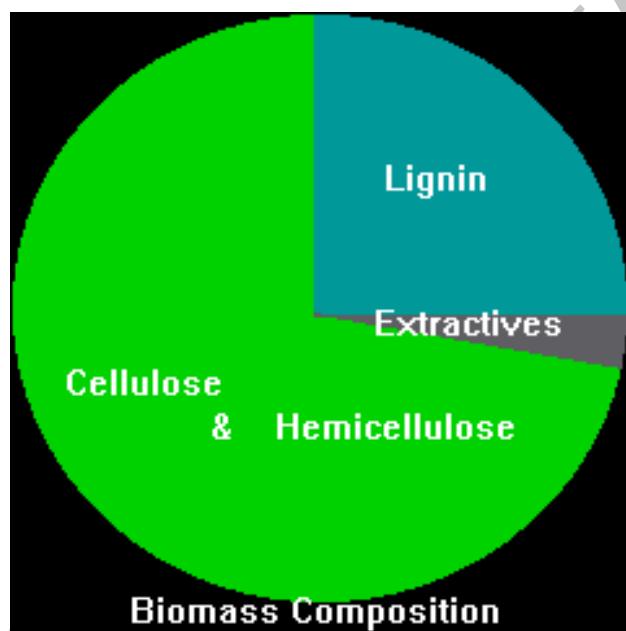
تولید هیدروژن از زباله در سالهای اخیر بطور قابل ملاحظه ای مورد توجه قرار گرفته و تحقیق های زیادی در این زمینه به انجام رسید همانند تولید هیدروژن از لجن فاضلاب [۱۱]، تولید هیدروژن از زباله کارخانجات [۱۲]، تولید هیدروژن از زباله مواد غذایی [۱۳]، تولید هیدروژن از آب پنیر [۱۴]، تولید هیدروژن از سیب [۱۵]، تولید هیدروژن از مواد خوارکی [۱۶].

در تحقیقات مختلف، تعداد زیادی از سوبستراها از طریق تخمیر تاریک با اور گانیسم های متفاوت مورد آزمایش قرار گرفته و نتایج قابل قبولی را ارائه نمود [۱۷]. برخی از نتایج، به شدت بالایی از تولید بیوهیدروژن از طریق تخمیر تاریک را نشان می دهد [۱۸] و تحقیق دیگری مراحل مختلف فرآیند تخمیر تاریک را نشان می دهد [۱۹] و دیگری امکان پذیری اقتصادی فرآیندهای آن را توجیه می نماید [۲۰]. تعیین مزیتها و محدودیتهای مربوط به میکرو اور گانیسم های بی هوازی در باکتریهای *Clostridia* [۱۱]، *Bacillus* [۲۳]، *Entrobacter* [۲۲]، *Citrobacter* [۲۱]، *Genera Escherichia* [۲۴] مورد بررسی قرار گرفت.

ضایعات کشاورزی منبع تولید بیوهیدروژن

نگرانیهای محیط زیستی و نگرانیهای موجود در باره افزایش قیمت انرژی های تجدیدناپذیر توجه همگان را به تولید انرژی از منابع تجدیدپذیر و به خصوص از ضایعات به منظور کنترل آلودگی جلب می نماید. ضایعات بیولوژیکی دارای پتانسیل برای تولید هیدروژن می باشند. این ضایعات مستقیماً تبدیل به انرژی نمی شوند بلکه لازم است ابتدا به حاملهای انرژی مانند اتانول و برخی از بیوسوختها مانند متان یا هیدروژن تبدیل شوند.

زیست توده با عنوان چهارمین منبع اصلی انرژی بشر و به عنوان بزرگترین منبع انرژی تجدید پذیر در جهان در تامین حدود ۱۴٪ از برق و ۱۷٪ از کل انرژی اولیه جهان در سال ۱۹۹۸ مشارکت داشته است. ترکیبات سازنده بیومس همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شد عبارت است از سلولز، همی سلولز و لیگنین [۲۶].



شکل ۱ ترکیبات سازنده بیومس [۲۶]

برمبانی مطالعات انجام شده، منابع زیست توده حدود ۶۴ درصد از منابع اولیه انرژیهای نو در اتحادیه اروپا را به خود اختصاص داده است و حدود ۹ درصد از انرژی الکتریکی تولیدی و ۹۸ درصد از انرژی حرارتی تولیدی از طریق منابع انرژیهای نو به منابع انرژی زیست توده تعلق دارد (با در نظر گرفتن منابع برق آبی) [۲۷].

محصولات و ضایعات کشاورزی

این دسته از منابع زیست توده، شامل گیاهان مختلفی مانند ذرت، برنج، سیب زمینی ترشی (سورگم)، نیشکر، انواع میوه، گیاهان روغنی و ضایعات آنها مانند سبوس برنج، کاه و غیره است. هر سال که در سراسر جهان مقدار زیادی محصولات کشاورزی تولید می شود ضایعات فراوانی نیز ایجاد می گردد که اکثرًا بطور کامل مورد استفاده قرار نمی گیرد.

زادات کشاورزی عبارتند از قسمتهایی از محصولات کشاورزی مانند ساقه و برگ. فرق زائدات و ضایعات کشاورزی در این است که ضایعات کشاورزی به محصولات کشاورزی پوسیده شده گویند و می توان از آن انرژی گرفت اما زائدات پوسیده نیستند.

همانگونه که در جدول ۱ نشان داده شد میزان ضایعات انواع متفاوت محصولات کشاورزی در ایران در سال ۲۰۰۶ بیان می نماید که بیشترین ضایعات مربوط به باگاس نیشکر می باشد. مشخص است که ۱۰۰٪ باگاس نیشکر ضایعات محسوب می شود. بنابراین تولید هیدروژن از این منبع کربنی علاوه بر تولید سوخت در دفع ضایعات ایران نیز راهکار ارائه می نماید.

جدول ۱ میزان ضایعات محصولات کشاورزی از منابع داخلی [۲۵]

محصول	میزان تولید(تن)	درصد ضایعات	میزان ضایعات(تن)
سیب زمینی	۵۰۰۰۰۰	۳۰	۱۵۰۰۰۰۰
ملاس چندرقند	۲۵۰۰۰	۱۰۰	۲۵۰۰۰
ملاس نیشکر	۳۰۰۰۰	۱۰۰	۳۰۰۰۰
باگاس نیشکر	۴۰۰۰۰	۱۰۰	۴۰۰۰۰
ذرت دانه ای	۲۰۰۰۰۰	۲۵	۵۰۰۰۰

وضعیت نیشکر در ایران و جهان کشت نیشکر طی سالهای ۱۹۸۰ تا ۲۰۰۲ از رشدی برابر با حدود ۳/۴۷٪ برخوردار بود. بطوریکه سطح مذکور از ۱۳۰۲۸۵ میلیون هکتار در سال ۱۹۸۰ به ۱۹۰۵۸۰ میلیون هکتار در سال ۲۰۰۲ رسید. تولید نیشکر از ۲۹/۵۵ تن در سال ۱۹۸۰ به ۸۰/۶۵ تن در سال ۲۰۰۲ میلادی رسید که ۱۹ درصد افزایش داشت [۲۸].

تولیدکنندگان عمده نیشکر جهان

بیش از ۷۰ درصد از شکر جهان از طریق مزارع نیشکر تامین می شود که در این میان کشورهایی چون برزیل، هند، مکزیک، تایلند، استرالیا، اروگوئه و آفریقای جنوبی در رده های بالای جدول تولید کنندگان نیشکر می باشند. بزرگترین تولید کننده نیشکر کشور برزیل می باشد که قسمت اعظم تولیدات نیشکر خود را به تولید اтанول اختصاص داده است. دومین کشور عمدۀ و بزرگ تولید کننده شکر از نیشکر کشور هندوستان می باشد. این کشور نه تنها محصولات و فرآوردهای متعدد و متنوعی از نیشکر به دست می آورد بلکه ارزش افزوده تولیدات را افزایش داده است. چین نیز یکی دیگر از تولید کنندگان بزرگ شکر از نیشکر می باشد که علت اصلی افزایش تولیدات آن استفاده از قلمه های گونه های جدید پر بازده می باشد [۲۸].

باگاس

باگاس یکی از تولیدات جانبی نیشکر است که حدوداً ۳۰-۴۰ درصد وزن آن را تشکیل می دهد. این محصول باقیمانده فیبری به جای مانده پس از عصاره گیری از شکر است که به صورت قطعات ریز تراشه چوب و به رنگ زرد کاهی می باشد. تولید متوسط نیشکر در هر هکتار حدود یکصد تن می باشد و بر اساس تجربیات به دست آمده در خوزستان پس از استحصال شربت از نیشکر حدود ۳۲ تن باگاس با رطوبت حدود ۵۰ درصد از هر هکتار به دست می آید [۲۸].

مصارف باگاس در ایران و جهان

در راستای استفاده از بقایای حاصل از تصفیه نیشکر به عنوان موارد ارزان قیمت در تغذیه دام شرکت تهیه و تولید خوراک دام کارون متعلق به بانک کشاورزی با استفاده از ترکیب باگاس و ملاس و اوره اقدام به تولید محصولی به نام خوراک دام کارون کرده است که کاربرد آن در تغذیه نشخوار کنندگان بخصوص گاو و گوسفند پروراری و گاو شیری می باشد [۲۹].

در گذشته، باگاس به عنوان یک مشکل برای کارخانه های شکر و اتانول دیده میشد. هم اکنون باگاس در کشور برزیل یک منبع ارزشمند است که با استفاده از تجهیزات کافی و بویلهای با فشار ۹۲ بار، الکتریسیته زیستی تولید می کنند [۳۰]. از جمله روش‌های موثر در حذف ترکیبات کروم روش جذب سطحی می باشد. بعلت هزینه بالای استفاده از کربن فعال محققین همواره در جستجوی جایگزین مناسبی برای این ماده بوده‌اند. باگاس نیشکر از ضایعات صنایع قند بوده که شامل مقادیر متنابهی سولز، پنتوزان و لیگنین می باشد [۳۱].

نتیجه گیری

در حال حاضر اغلب هیدروژن تولیدی از منابع انرژی تجدید ناپذیر مانند نفت، گاز طبیعی و زغال سنگ است در حالیکه می‌توان هیدروژن را از منابع تجدیدپذیر مانند بیومس نیز می‌توان هیدروژن تولید نمود با این تفاوت که بازده کمتری خواهد داشت.

در تحقیقات مختلف، تعداد زیادی از سویستراها از طریق تخمیر تاریک با اورگانیسم‌های متفاوت مورد آزمایش قرار گرفته و نتایج قابل قبولی را ارائه نمود برخی از نتایج، به شدت بالایی از تولید بیوهیدروژن از طریق تخمیر تاریک را نشان می‌دهد و تحقیقات دیگری مراحل مختلف فرآیند تخمیر تاریک را نشان می‌دهد و دیگری امکان پذیری اقتصادی فرآیندهای آن را توجیه می‌نماید تعیین مزیتها و محدودیتهای مربوط به میکرواورگانیسم‌های بی‌هوایی در باکتریهای مربوط بررسی گرفت. استحصال بیو هیدروژن از باگاس نیشکر در کشور ایران که با مشکل دفع ضایعات مربوط به کارخانجات نیشکر روبروست موجب تولید انرژی پاک نیز خواهد شد. تولید بیوهیدروژن از باگاس نیشکر با فرآیند تخمیر تاریک و با باکتریهای متفاوتی انجام شده است.

مراجع

- [1] K.Vijayaraghavan, Mohd Amin Mohd Soom , “Trends in biological hydrogen production – a review ”,International Journal of Hydrogen Energy. 2004.
- [2] H.Yokoi, S.Mori, J.Hirose, S. Hayashi, Y.Takasaki, “Hydrogen production from starch by a mixed culture of *Clostridium butyricum* and *Rhodobacter sp.M-19”*.Biotechnol let;2:895-9.1998
- [3] W. M.Chen, Z. J.Tseng, K. S.Lee, J. S.Chang, “Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* GCS5 isolated from anaerobic sewage sludge”.Int J Hydrogen Energy;30:1063-70.2005
- [4] H. L.Chin, Z. S.Chen, C. PChou,“Fed-bath operation using *Clostridium acetobutylicum* suspension culture as biocatalyst for enhancing hydrogen production”. Biotechnol prog;19:383-8.2003
- [5] M.Ferchichi, E.Crabbe, G. H.Gil, W.Hintz, A.Almadidy,“Influence of initial PH on hydrogen production from cheese whey”. J Biothecnol;120:402-9.2005
- [6] G. Shen,“Effect of culture medium and medium conditions on hydrogen production from starch using anaerobic bacteria”. J Biotechnol;98:251-6. 2004
- [7] C.Y.Lin, C.H.Lay,“Carbon /Nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora”. Int J Hydrogen Energy;29:41-5. 2004

- [8] L. K.Kapdan, F. Kargi , “Bio–hydrogen production from waste materials”. Enzyme Microb Technol;38:569-82.2006
- [9] P.Sakchai,S.Suksaman, B.Mallika , R.Allisa, “Biohydrogen production from the fermentativeof sugarcan bagasse hydrolysate by *clostridium butyricum*”.international jornal of hydrogen energy, 33, 5256-65,2008.
- [10] F.Arnsri, R. Alissara, “Biohydrogen production from sugarcane bagasse hydrolysate by elephant dung: Effects of initial pH and substrate concentration”. International Journal of Hydrogen Energy;8687-8696.4th Asian Bio-Hydrogen Symposium,2011
- [11] S.M.Kotay, D.Das, “Bacillus coagulans IIT-BT S1 isolated from anaerobic sewage sludge”. Bioresour. Technol. 98, 1183–1190,2007
- [12] T.M.Vatsala, S.M.Raj, A.Manimaran, “A pilot-scale study of biohydrogen production from distillery effluent using defined bacterial co-culture”. Int. J.Hydrogen Energy 33, 5404–5415,2008
- [13] L.Ming, Z.Youcai, G.Qiang, Q.Xiaoqing, , N.Dongjie, “Bio-hydrogen production from food waste and sewage sludge in the presence of aged refuse excavated from refuse landfill”. Renew. Energy 33, 2573–2579,2008
- [14] G.Antonopoulou, K.Stamatelatou, N.Venetsaneas, M.Kornaros, G.Lyberatos,“Biohydrogen and methane production from cheese whey in a two-stage anaerobic process”. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 5227–5233.2008
- [15] I.Ismail, M.A.Hassan, N.A.A.Rahman, C.S.Soon, “Thermophilic biohydrogen production from palm oil mill effluent (POME) using suspended mixed culture”. Biomass Bioenergy. 34, 42–47,2010
- [16] J.Blackburn, Y.Liang, D.Das, “Biohydrogen from complex carbohydrate wastes as feedstocks—cellulose degraders from a unique series enrichment”. International Jurnal of Hydrogen Energy. 34, 7428–7434,2009
- [17] P.C.Hallenbeck, J.R.Benemann, “Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes”. International Jurnal of Hydrogen Energy, 27, 1185–1193,2002
- [18] H.S.Lee, W.F.J.,Vermaas, B.E.Rittmann, “Biological hydrogen production: prospects and challenges”, Trends Biotechnol. 28, 262–271,2010

- [19] Y.Li, J.Zhu, X.Wu, C.Miller, L.Wang, “The effect of pH on continuous biohydrogen production from swine wastewater supplemented with glucose”, *Appl. Biochem Biotechnol*, 162, 1286–1296, 2010
- [20] P.A.M.Classen, J.W.van Groenestijn, A.J.H.Janssen, E.J.W.van Niel, R.H.Wijffels, “Feasibility of biological hydrogen production from biomass for utilization in fuel cells”, In: Proceedings of the 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Sevilla Spain, 2000
- [21] M.D.Redwood, I.P.Mikheenko, F.Sargent, L.E.Macaskie, “Dissecting the roles of *Escherichia coli* hydrogenases in biohydrogen production”. *FEMS Microbiol. Lett.*, 278, 48–55, 2008
- [22] L.J.Thompson, V.M.Gray, B.Kalala, D.Lindsay, K.Reynolds, A.V. Holy, “Biohydrogen production by *Enterobacter cloacae* and *Citrobacter freundii* in carrier induced granules”, *Biotechnol. Lett.*, 30, 271–274, 2008.
- [23] N.Kumar, D.Das, “Continuous hydrogen production by immobilized *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08 using lignocellulosic materials as solid matrix”, *Enzyme Microbial Technol.*, 29, 280–287, 2001
- [24] S.D.Chen, K.S.Lee, Y.C.Lo, W.M.Chen, J.F.Wu, C.Y.Lin, et al, “Batch and continuous biohydrogen production from starch hydrolysate by *Clostridium* species”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1803–1812, 2008
- [25] Fao, 2006
- [26] www.daneshname.roshd.ir
- [27] www.suna.org.ir
- [28] www.agron.agri.jahad.ir
- [29] Naeimco.epage.ir

[۳۰] چغدر قند و نیشکر، ماهنامه کشاورزی، صنعتی و اقتصادی، شماره ۲۰۴، سال ۱۳۹۰

[۳۱] مهرداد نیاکوثری، شهرام جوادیان، باگاس نیشکر پتانسیل بالقوه جهت حذف ترکیبات کروم از فاضلابهای صنعتی،

دانشگاه شیراز، مرکز تحقیقات فارس