

مروری بر تولید زیست‌هیدروژن و زیست‌دیزل از پسماند آلی

میترا گلگلی^۱، جلال شایگان^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۲- استاد مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

پیام‌نگار: shayegan@sharif.edu

چکیده

تولید سوخت‌های زیستی از پسماند آلی راهکاری مناسب برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی، آلودگی ناشی از آن و حل مشکل دفع پسماند به شمار می‌آید. از این‌رو تحقیقات گسترده‌ای در زمینه تولید سوخت‌های متفاوت، عوامل مؤثر و بهینه‌سازی فرایند تولید صورت گرفته است. تولید زیست‌دیزل و زیست‌اتانول از پسماند آلی در مقیاس صنعتی نیز امکان پذیر است. از پسماند آلی می‌توان اسیدهای چرب فرار تولید کرد و اسیدهای چرب فرار را می‌توان برای تولید برق و یا تولید سوخت‌های دیگری چون زیست‌گاز، زیست‌هیدروژن و زیست‌دیزل استفاده کرد. در این مقاله سعی شده است روش تولید سوخت‌های زیست‌دیزل، زیست‌هیدروژن، اسیدهای چرب فرار و تبدیل آن به زیست‌دیزل بررسی شود. با مطالعات صورت گرفته مشخص شده که روش استرفیکاسیون همراه با بهره‌گیری از کاتالیزور روش مناسبی برای تولید زیست‌دیزل از پسماند آلی است. همچنین بر اساس مطالعات اخیر، بالاترین میزان تولید هیدروژن در روش‌های زیستی با استفاده از روش تخمیر در تاریکی به دست می‌آید که از نظر اقتصادی و بازده نیز مناسب‌تر است. در این مقاله، ابتدا روش‌های تولید زیست‌دیزل و عوامل مؤثر بر آن و سپس روش‌های تولید زیست‌هیدروژن و عوامل مؤثر بر آن بررسی شده است.

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۰۵

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۵/۱۵

شماره صفحات: ۶۴ تا ۷۴

کلیدواژه‌ها: سوخت‌های زیستی، پسماند آلی، زیست‌دیزل، زیست‌هیدروژن، اسیدچرب فرار.

۱. مقدمه

عبارت‌اند از سوخت‌هایی که از منابع تجدیدپذیر به دست می‌آیند. سوخت‌های زیستی می‌توانند از طیف وسیعی از خوراکی‌ها تولید شوند و بسته به نوع خوراک، سوخت‌های زیستی به نسل اول و دوم تقسیم می‌شوند. سوخت‌های زیستی نسل اول از منابع خوراکی مانند ذرت و نشاسته و دیگر منابع خوراکی تولید می‌شوند و سوخت‌های زیستی نسل دوم از منابع غیرخوراکی مانند پسماند آلی، زباله شهری، پسماند غذایی، پسماند باقی‌مانده کشاورزی و دیگر منابع غیرخوراکی حاصل می‌شوند.

امروزه بشر برای تأمین انرژی از سوخت‌های فسیلی با مشکلات زیادی چون افزایش آلودگی هوا و رو به پایان بودن این سوخت‌ها روبه‌روست. راهکارهای زیادی برای استحصال انرژی تحقیق و بررسی شده که مشکلات سوخت‌های فسیلی را حل کرده است. یکی از این راهکارها، استفاده از سوخت‌های زیستی است. سوخت‌های زیستی،

* تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

۱-۱ پسماند آلی

پسماند آلی به بخش فسادپذیر یا ترپسماند گفته می‌شود که پسماند میوه، غذا، باقی‌مانده روغن‌های خوراکی، پسماند باغچه، کاغذ و دیگر پسماندها را دربر می‌گیرد. مصرف پسماندهای آلی برای تولید سوخت زیستی از دو نظر راهکار مناسبی خواهد بود. سوخت زیستی تولیدشده نیاز به مصرف سوخت‌های فسیلی را کاهش می‌دهد و مشکل دفع پسماند آلی را نیز حل خواهد کرد.

در ایران، پسماند آلی که تقریباً ۷۰٪ از زباله‌های شهری را شامل می‌شود منبع مناسبی برای تولید سوخت‌های زیستی است ولی باید شرایط محیطی و اقتصادی آن در نظر گرفته شود [۴].

۲-۱ تولید سوخت‌های زیستی از پسماند

اسیدهای چرب و زیست‌تخریب‌پذیر می‌توانند با استفاده از انواع فناوری به انواع مختلف سوخت مایع تبدیل شوند. امروزه متداول‌ترین سوخت‌های زیستی زیست‌دیزل و زیست‌اتانول است که هر دو می‌توانند از پسماند شهری با استفاده از فناوری‌های فعلی به‌طور کامل در صنعت تولید شوند. با این‌حال، بسیاری از سوخت‌های زیستی مایع هنوز هم از مواد اولیه غذایی تولید می‌شوند که با تولید غذا در رقابت است [۵]. علاوه بر زیست‌دیزل و زیست‌اتانول با استفاده از پسماند اسیدهای چرب فرار و سوخت‌های دیگری مانند زیست‌هیدروژن نیز می‌تواند تولید شود [۶].

۳-۱ پیشتیمار پسماندهای آلی

یکی از موانع تولید و بازیابی مواد با ارزش از پسماند، ساختار لیگنوسلولوز است که به دلیل پیوند بین پلی‌ساکاریدها (سلولز و همی سلولز) و لیگنین از طریق پیوندهای استر و اتر، به مقاومت در برابر تجزیه تبدیل شده است. بنابراین، هدف اصلی پیشتیمار، تغییر دادن یا حذف کردن ساختار و ترکیبات مانع است که شامل روش‌های فیزیکی، فیزیکی-شیمیایی، شیمیایی و زیستی است [۷].

۱-۳-۱ روش آماده‌سازی فیزیکی

آماده‌سازی فیزیکی می‌تواند سطح دسترسی و اندازه منافذ را افزایش دهد و درجه بسپارش سلولز را کاهش دهد. کاهش ذرات از ۳ تا ۵ میلی‌متر انجام می‌شود [۸]. فرایندهای فیزیکی شامل انواع مختلفی

مانند میلینگ^۱ و پرتو^۲ (از قبیل توسط پرتو گاما^۳، پرتو الکترون^۴ یا میکروموج^۵) است [۹].

۱-۳-۲ روش‌های فیزیکی-شیمیایی

آماده‌سازی‌هایی که هر دو فرایند شیمیایی و فیزیکی را شامل می‌شوند، فرایندهای فیزیکی و شیمیایی نامیده می‌شوند. مهم‌ترین فرایندهای این گروه در این بخش مرور خواهد شد:

• انفجار بخار^۶ (خود هیدرولیز^۷)

در انفجار بخار، فشار ناگهان کاهش می‌یابد و باعث می‌شود که مواد منفجر شوند. فشار و دمای بالا، معمولاً بین ۱۶۰ و ۲۶۰ درجه سلسیوس، برای چند ثانیه (مثلاً، ۳۰ ثانیه) تا چند دقیقه (مثلاً، ۲۰ دقیقه)، در انفجار بخار استفاده می‌شود [۹ و ۱۰].

• انفجار تارهای آمونیاک^۸

در این روش پسماند در معرض آمونیاک مایع در دمای نسبتاً بالا (مثلاً، ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس) و فشار بالا به مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌گیرد و پس از آن کاهش فشار پیش می‌آید [۹ و ۱۱].

• انفجار کربن‌دی‌اکسید^۹

کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی ناشی از مزایای متعددی چون دسترس‌پذیری، هزینه نسبتاً کم، عدم سمیت و غیرقابل اشتعال بودن به‌عنوان یک حلال مناسب برای آماده‌سازی در نظر گرفته شده است. بنابر نتایج بررسی‌ها، در حضور آب، CO₂ فوق بحرانی می‌تواند هضم پسماند را بهبود بخشد. لیگنین زدایی با کربن‌دی‌اکسید در فشار بالا می‌تواند به کمک حلال‌های همراه مانند آب-اتیلن یا آب-اسید استیک بهبود یابد و می‌تواند به‌طور مؤثر حذف لیگنین را افزایش دهد [۸].

1. Milling
2. Irradiation
3. Gamma Rays
4. Electron beam
5. Microwaves
6. Steam Explosion
7. Autohydrolysis
8. Ammonia Fiber Explosion (AFEX)
9. CO₂ Explosion

• آماده‌سازی با آب داغ^۱

۱۲۰ درجه سلسیوس (مثلاً، ۱۴۸ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس) به مدت ۳۰ دقیقه پردازش می‌شوند. این فرایند گرماده و در نتیجه در صورت شروع واکنش، به‌خودی‌خود پایدار است. این فرایند روشی مؤثر در جداسازی بلور سلولز از لیگنین و همی‌سلولز به شمار می‌آید [۹].

• آماده‌سازی با اسید

آماده‌سازی با اسید می‌تواند در دمای بالا با اسید رقیق و یا در دمای پایین و اسید غلیظ صورت گیرد. اگرچه حرارت پایین نیاز به انرژی کمتری دارد ولی استفاده از اسید غلیظ (مثلاً، ۳۰٪ تا ۷۰٪) بسیار خورنده و خطرناک است. بنابراین، این فرایند نیاز به ساختارهای تخصصی غیرفلزی یا آلیاژهای گران‌قیمت دارد. بازیابی اسید، که در فرایند اسید غلیظ به دلایل اقتصادی ضروری است یک فرایند خواستار انرژی است. از سوی دیگر، در روند خنثی‌سازی مقدار زیادی گچ تولید می‌کند. هزینه‌های سرمایه‌گذاری و نگهداری بالا امکان استفاده از اسید غلیظ به‌عنوان یک گزینه تجاری را کاهش می‌دهد [۹ و ۱۲].

۴-۳-۱ روش‌های زیستی

ریزاندامگان‌ها، معمولاً لیگنین و همی‌سلولز را تجزیه می‌کنند، اما بخش کوچکی از سلولز را از بین می‌برند، زیرا نسبت به سایر قسمت‌های لیگنوسلولز، سلولز مقاومت بیشتری در برابر حمله زیستی دارد. انرژی کم، دمای پایین، عدم نیاز به مواد شیمیایی و فقدان محصول نامطلوب از مزایای اصلی آماده‌سازی زیستی است [۱۳ و ۱۴]. با این حال، کارایی در بسیاری از فرایندهای زیستی بسیار پایین است و زمان طولانی نیاز دارد. قارچ‌ها، مانند قارچ ریشه قهوه‌ای و سفید برای پیش‌تیمار را می‌توان به‌کار گرفت که قارچ ریشه سفید یکی از مؤثرترین ریزاندامگان‌ها برای آماده‌سازی مواد لیگنوسلولوزی است [۸].

۲. تولید زیست‌دیزل

زیست‌دیزل، مونوالکیل استر اسیدهای چرب‌ها بلند زنجیره است که جایگزین تجدید پذیر مناسبی برای دیزل به‌دست‌آمده از نفت خام تجدیدناپذیر است [۱۵]. سوخت زیست‌دیزل به علت ویژگی‌های مناسب آن، به سوخت امیدوارکننده در بازار انرژی تبدیل شده است.

حرارت دادن مواد لیگنوسلولوزیک در آب ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس یکی از روش‌های آماده‌سازی است که برای پیش‌تیماری مواد لیگنوسلولوزیک از دهه‌های گذشته، مثلاً صنایع خمیرکاغذ به‌کار گرفته شده است. آب تحت‌فشار زیاد می‌تواند به پسماند نفوذ کند و همی‌سلولز و بخشی از لیگنین را از بین ببرد. مزایای این روش شامل عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی و مواد مقاوم در برابر خوردگی است و نیازی به کاهش اندازه در این آماده‌سازی نیز وجود ندارد [۹ و ۱۲].

۳-۳-۱ روش‌های شیمیایی

در روش شیمیایی از اسید، قلیا، ازون و هیدروژن پراکسید استفاده می‌شود. استفاده از اسید و قلیا سبب افزایش انحلال‌پذیری مواد بسیاری خارج سلولی و نیز شکستن دیواره سلولی، در نتیجه آزاد شدن مواد آلی داخل سلولی می‌شود. ازون اکسیدکننده‌ای قوی است که انحلال‌پذیری را می‌افزاید ولی بهای گزاف آن برای این کار مناسب نیست. بهای هیدروژن پراکسید نسبت به ازون مناسب‌تر ولی پتانسیل اکسایش آن کمتر از ازون است [۱].

• هیدرولیز قلیایی^۲

پیش‌تیمار قلیایی با استفاده از ترکیبات قلیایی مانند آهک یا آمونیاک، لیگنین و بخشی از همی‌سلولز را حذف می‌کند. این روش می‌تواند در دماهای پایین اما با مدت زمان نسبتاً طولانی و غلظت بالا انجام شود [۹].

• پراکسید قلیایی^۳

پراکسید قلیایی یک روش مؤثر پیش‌تیمار پسماند است. در این روش، لیگنوسلولوزها در آب با pH بالا (۱۱ تا ۱۲) با استفاده از NaOH در اتاقی حاوی H_2O_2 به مدت زمان مشخص (۶ تا ۲۴ ساعت) خیس می‌شوند [۹].

• اکسایش مرطوب^۴

در این فرایند پسماند با آب‌وهوا و یا اکسیژن در دمای بالاتر از

1. Liquid Hot Water (LHW)
2. Alkaline Hydrolysis
3. Alkaline Peroxide
4. Wet Oxidation

• اثر نوع الکل بر عملکرد تولید زیست‌دیزل

الکل متانول نسبت به الکل‌های دیگر، موجب تبدیل بیشتری از روغن به سوخت زیست‌دیزل می‌شود. نوع الکل به خوراک نیز بستگی دارد ولی در اکثر موارد متانول بیشترین بازدهی را دارد اما استفاده از اتانول از این جهت مناسب‌تر است که می‌توان از منابع تجدیدپذیر برای تولید آن استفاده کرد [۲].

• اثر مدت زمان انجام واکنش

با افزایش مدت‌زمان انجام واکنش، عملکرد تولید سوخت زیست‌دیزل افزایش می‌یابد. در ابتدا واکنش کند است ولی پس از مدتی پیشرفت واکنش سریع می‌شود که این افزایش در زمان‌های درازتر روند کندتری نسبت به زمان‌های اولیه دارد زیرا با افزایش زمان، واکنش به سمت برقراری تعادل بیشتر پیش می‌رود. بیشترین عملکرد تولید در کمتر از ۹۰ دقیقه پس از شروع واکنش به دست می‌آید [۱۹].

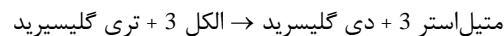
• اثر نوع کاتالیزور

غلظت کاتالیزور بر میزان تولید تأثیرگذار است؛ علاوه بر افزایش سرعت، از واکنش برگشت نیز جلوگیری می‌کند. اگرچه سرعت واکنش با استفاده از کاتالیزورهای همگن (مانند سود و پتاس) بالاست؛ اما استفاده از کاتالیزور همگن برای تولید زیست‌دیزل با مشکلاتی همراه است؛ مثلاً، دارای طبیعت خوردگی بالاست، جداسازی آن سخت است، امکان استفاده مجدد از آن وجود ندارد و مقدار زیادی فاضلاب تولید می‌شود. در مقابل، کاتالیزورهای ناهمگن نسبت به کاتالیزورهای همگن دارای مزایایی اند که از جمله می‌توان آسان بودن جداسازی از محصول زیست‌دیزل و استفاده مجدد را یاد کرد، که می‌تواند هزینه تولید زیست‌دیزل را به‌طور چشمگیری کاهش دهد. از میان انواع کاتالیزورهای ناهمگن، کاتالیزورهای مبتنی بر کلسیم اکسید^۱ توجه بیشتری به‌عنوان کاتالیزورهای ناهمگن پایه برای تولید زیست‌دیزل به علت عدم سمیت و حلالیت کم در زیست‌دیزل به دست آورده‌اند. علاوه بر این، کشف کاتالیزورهای کلسیم اکسید ارزان و کارآمد از مواد زائد طبیعی مانند پوسته تخم اردک، پوسته صدف، خاکستر چوب، پوسته حلزون و استخوان مرغ فرایند تولید زیست‌دیزل را حتی بیشتر مقرون‌به‌صرفه می‌کند [۲۳].

زیست‌دیزل نسبت به دیزل عدد ستان بیشتر [۱۶]، روانکاوای بهتر و گوگرد کمتر دارد، همچنین زیست‌دیزل ۲۰ درصد هیدروکربن، ۳۰ درصد کربن مونواکسید و ۵۰ درصد دوده کمتر تولید می‌کند. البته بازده گرمایی آن ۲ درصد کمتر و مقدار موردنیاز آن ۱۳ درصد بیشتر است [۱۷].

۲-۱ روش تولید

رایج‌ترین روش تولید زیست‌دیزل از پسماند آلی روش ترنس‌استریفیکاسیون است. در این واکنش تری‌گلیسیرید موجود با الکل واکنش می‌دهد و متیل‌استر یا همان سوخت دیزل تولید می‌کند [۱۸] و محصول جانبی آن نیز گلیسرین است [۷]. استفاده از روغن پسماند به‌عنوان منبع تولید زیست‌دیزل با وجود کاهش هزینه مواد اولیه، به دلیل وجود ناخالصی نظیر اسیدهای چرب آزاد و آب، پیچیدگی بیشتری را بر فرایند تولید تحمیل می‌کند. ولی استفاده از کاتالیزور مناسب با مقدار مشخص و در دمای معین، تأثیر بسیار زیادی بر عملکرد تولید زیست‌دیزل دارد. به‌طور خلاصه واکنش تولید دیزل را می‌توان از این قرار نشان داد [۲].



۲-۲ عوامل مؤثر در واکنش تولید زیست‌دیزل

• مقدار الکل

نسبت استوکیومتری مورد نیاز واکنش برای الکل و روغن معادل ۳:۱ است. واکنش استری شدن به‌صورت دوطرفه و بسیار کند پیش می‌رود و برای جلوگیری از واکنش برگشت باید مقدار الکل از نسبت استوکیومتری بیشتر باشد [۲]. نسبت مولی الکل به روغن ۶:۱، یک مقدار بهینه در تولید سوخت زیست‌دیزل در صورت استفاده از کاتالیزور قلیایی است ولی با افزایش نسبت مولی بیشتر از مقدار بهینه، گلیسرین و الکل بیشتری پس از مرحله جداسازی در داخل زیست‌دیزل به‌صورت محلول باقی می‌ماند و در نتیجه بر میزان خلوص زیست‌دیزل نهایی تأثیر می‌گذارد و عملکرد تولید سوخت زیست‌دیزل را پایین می‌آورد. نسبت مولی الکل به روغن، به نوع کاتالیزور نیز بستگی دارد [۱۹].

1. CaO

• اثر دمای واکنش

دمای بیشتر از نقطه جوش الکل سبب تبخیر الکل و نشت آن می شود ولی افزایش دما تا ۷۰ درجه سلسیوس موجب افزایش عملکرد تولید می شود ولی در دماهای بالاتر یعنی نزدیک نقطه جوش الکل، تری گلیسیریدهای موجود در روغن پسماند، صابونی می شود و میزان خلوص زیست دیزل نهایی را کاهش می دهد، در نتیجه عملکرد تولید زیست دیزل پایین می آید. دمای بهینه بین ۵۰ تا ۶۰ درجه سلسیوس است [۱۹].

۲-۳ فرآورده های جانبی زیست دیزل

گلیسرین به عنوان فرآورده جانبی زیست دیزل به نسبت ۱ مول به ازای هر ۳ مول زیست دیزل تولید می شود و تقریباً ۱۰ درصد وزن کل محصول را شامل می شود که مصارف زیادی در صنایع مختلف مانند آرایشی، داروسازی و غذایی دارد. گلیسرین تولید شده پس از تصفیه و خالص سازی ۹۹/۵ درصد و یا بالاتر در صنایع به کار می رود. ولی با توجه به رشد میزان مصرف زیست دیزل، مقدار گلیسرین تولید شده از مقدار مورد نیاز مصارف صنعتی بیشتر خواهد بود، از این رو می توان از آن برای مصارف دیگری مانند تولید اتانول، بوتانول، پروپانول و هیدروژن، با استفاده از روش تخمیر استفاده کرد که یکی از جدیدترین مطالعات در زمینه زیست دیزل است [۷].

۲-۴ شرایط بهینه تولید

روش استریفیکاسیون همراه با استفاده از کاتالیزور قلیایی، روش مناسبی برای تولید زیست دیزل از پسماند آلی مانند پسماند روغن های خوراکی است. همچنین، آزمایش ها و پژوهش های بسیاری برای بهینه کردن این فرایند صورت گرفته است که از جمله آنها به طور خلاصه می توان به شرایط زیر اشاره کرد:

- بهترین نسبت مولی الکل و روغن بین ۱:۶ و ۱:۱۲، و مناسب ترین آن ۱:۱۰ است.
- بهترین دما ۵۰ تا ۶۰ درجه سلسیوس است.
- بهترین مقدار کاتالیست ۱ درصد وزنی بر پایه کاتالیست سود و پتاس است [۲].

۳. تولید اسید چرب فرآر از پسماند آلی

از پسماند آلی می توان اسیدهای چرب فرآر تولید کرد و اسیدهای چرب فرآر را می توان برای تولید برق و یا تولید سوخت های دیگر مانند زیست گاز، زیست هیدروژن و زیست دیزل استفاده کرد [۱]. اسیدهای چرب فرآر، اسیدهای چرب کوتاه زنجیری (۶ کربن یا کمتر) هستند که می توانند در فشار جو بخار شوند. این اسیدها طیف گسترده ای از کاربردها مانند تولید زیست پلاستیک، زیست انرژی و حذف زیستی مواد مغذی از فاضلاب را دارا هستند. در حال حاضر، اسیدهای چرب فرآر در صنعت با استفاده از روش های شیمیایی تولید می شود. در تولید زیستی اسیدهای چرب فرآر، از قندهایی مانند گلوکوز برای منبع کربن استفاده می شود که این حالت جایگزین غذایی بودن منبع مناسب نیست. برای حل این مشکل از پسماند آلی مانند لجن تصفیه فاضلاب، پسماند غذایی و بخش آلی پسماند شهری برای تولید اسیدهای چرب فرآر پیشنهاد می شود [۱].

۳-۱ ترکیبات اسیدهای چرب فرآر

ترکیبات تشکیل دهنده اسیدهای چرب فرآر معمولاً به طور عمده متشکل از استیک^۱، بوتریک^۲، پروپیونیک^۳ اسید و مقدار کمی از سایر اسیدها (مانند والریک^۴ اسید) است. میزان هر اسید در اسیدهای چرب فرآر تشکیل شده به شرایط عملیاتی بستگی دارد و درصد هر کدام در pH های مختلف متفاوت است [۲۴].

۳-۲ انواع پسماند برای تولید اسید چرب فرآر

انواع مختلفی پسماند برای تولید اسید چرب فرآر بررسی شده اند ولی بیشترین تحقیقات راجع به لجن، پسماند غذایی و بخش آلی پسماند شهری^۶ بوده است. در حالی که پساب کشاورزی و صنایع کاغذسازی، معمولاً به عنوان خوراک این تولید استفاده شده است. در کنار این ها، تحقیقاتی راجع به مخلوطی از انواع پسماند برای تولید بیشتر اسید چرب فرآر صورت گرفته است [۱].

1. Volatile Fatty Acids
2. Acetic
3. Butyric
4. Propionic
5. Valeric
6. Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW)

۳-۳ تولید اسید چرب فرآر

پسماند آلی از طریق هیدرولیز و اسیدوژنیز به اسیدهای چرب فرآر تبدیل می‌شود. در مرحله هیدرولیز، بسپارهای آلی پیچیده در پسماند توسط آنزیم‌هایی که از ریزاندامگان‌ها هیدرولیتی^۱ جدا می‌شوند به تکپارهای آلی ساده‌تر تقسیم می‌شوند [۱]، سپس طی واکنش زیستی اسیدوژنیز^۲ تکپارهای ساده به اسیدهای چرب فرآر تبدیل خواهند شد [۲۵]. هر دو مرحله شامل انباشتی پیچیده از میکروب‌های بی‌هوازی اجباری یا اختیاری‌اند. با این حال، معمول است که هیدرولیز و اسیدوژنیز به‌طور هم‌زمان در یک راکتور صورت می‌گیرد [۱].

در مرحله اسیدوژنیز علاوه بر اسیدهای چرب فرآر، هیدروژن، آب و کربن‌دی‌اکسید نیز تولید می‌شود ولی اجزای دیگر پسماند مانند نیتروژن، کلر، گوگرد و خاکستر طی این فرایند بی‌هوازی تجزیه پذیر نیستند. لجن باقی‌مانده پس از استخراج اسیدهای چرب فرآر، برای کمیوست استفاده می‌شود. فن استخراج مایع-مایع^۳ برای استخراج اسیدهای چرب فرآر از مایع تخمیر شده روشی کارآمد، صرفه‌جویانه و از نظر زیست‌محیطی مناسب است. روش‌های دیگری نیز شامل جذب^۴، الکترودیالیز^۵ و تبادل یونی^۶ نیز می‌تواند به کار رود [۲۵]. در تولید اسیدهای چرب فرآر مرحله هیدرولیز به علت ساختار پیچیده پسماند، مرحله کنترل‌کننده است و آماده‌سازی‌های شیمیایی، زیستی، میکروموجی و حرارتی استفاده می‌شوند. در روش شیمیایی از اسید، قلیا، ازون و هیدروژن پراکسید استفاده می‌شود [۱].

۴-۳ عوامل مؤثر در واکنش تولید اسید چرب فرآر

• تأثیر pH

با آزمایش انجام شده در pHهای مختلف مشاهده شده است که pH بهینه ۶ است زیرا فعالیت آنزیم‌های هیدرولیتیک در pH ۶ است و این حالت باعث تولید بیشترین مقدار اسیدهای چرب فرآر می‌شود [۶].

• تأثیر دما

با انجام آزمایش در دماهای مختلف بهینه‌ترین دما ۴۵ درجه سلسیوس است و با افزایش دما به ۵۵ درجه، میزان تولید کاهش چشمگیری داشته است. ولی تفاوت زیادی بین دماهای ۴۵ و ۳۵ درجه سلسیوس نیست [۱۵].

• تأثیر نوع ریزاندامگان

نوع ریزاندامگان بر میزان تولید اسید چرب فرآر تأثیر می‌گذارد و میزان تولید توسط مزوفیلیک‌ها بیشتر است [۲۵].

• تأثیر زمان ماند

طولانی شدن زمان ماند باعث افزایش میزان تولید اسید چرب فرآر می‌شود زیرا ریزاندامگان‌ها زمان بیشتری برای واکنش با پسماند دارند. البته افزایش زمان ماند از حدی بیشتر، تأثیر چندانی بر تولید ندارد. مدت‌زمان بهینه به خوراک بستگی دارد، مثلاً، هنگام تولید اسید چرب فرآر از پساب لبنیات^۷ با افزایش زمان ماند از ۴ ساعت به ۱۲ ساعت میزان تولید دو برابر می‌شود ولی با افزایش تا ۲۴ ساعت فقط ۶ درصد افزایش تولید خواهیم داشت. با افزایش زمان ماند برای تولید اسید چرب فرآر از طریق پسماند میوه از ۹۶ ساعت به ۱۹۲ ساعت تولید افزایش چشمگیری خواهد داشت، ولی با افزایش تا ۲۸۸ ساعت تأثیر چندانی ندارد [۱].

۵-۳ تولید زیست‌دیزل از اسیدهای چرب فرآر

همان‌طور که در ابتدا گفته شد، از اسیدهای چرب فرآر می‌توان برای تولید سوخت‌هایی چون زیست‌دیزل استفاده کرد، در این بخش تولید زیست‌دیزل از اسیدهای چرب فرآر بررسی خواهد شد.

برای تولید زیست‌دیزل از اسیدهای چرب فرآر از زیست‌اندامگان‌هایی^۸ که حاوی بیش از ۲۰ درصد لیپیدهای میکروبی‌اند و می‌توانند بیشتر از ۲۰ درصد وزنی زیست‌توده خشک لیپید ذخیره کنند استفاده می‌شود [۲۵]. این ریزاندامگان‌ها شامل مخمرها، قارچ‌ها، باکتری‌ها و ریزجلبک‌ها می‌شوند. قارچ‌ها و مخمرها به‌این‌علت که می‌توانند لیپید بیشتری ذخیره کنند مناسب‌ترند [۲۶]. استفاده از پسماند میوه باعث تولید مقدار کمی لیپید (۰/۱۳/۸)

1. Hydrolytic Microorganisms
2. Acidogenesis
3. Liquid Liquid Extraction
4. Adsorption
5. Electrodialysis
6. Ion-Exchange

7. Dairy Wastewater
8. Oleaginous Microorganism

روش‌های تولید:

- رفرمینگ هیدروکربن‌ها
- پیرولیز هیدروکربن‌ها
- زیستی

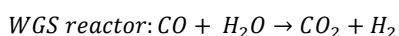
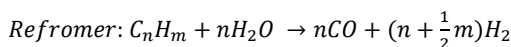
۴-۱-۱ رفرمینگ هیدروکربن‌ها

طی فرایند رفرمینگ هیدروکربن‌ها هیدروژن به دست می‌آید. فرایند رفرمینگ در حضور بخار آب یا اکسیژن صورت می‌گیرد.

• رفرمینگ با بخار آب^۱

رفرمینگ هیدروکربن‌هایی مانند متان، اتان، بوتان و نفتا، با استفاده از بخار آب به هیدروژن و گاز کربن دی‌اکسید و کربن مونواکسید تبدیل می‌شوند. این واکنش در حضور کاتالیزور نیکل صورت می‌گیرد و اگر ماده اولیه حاوی گوگرد باشد، برای جلوگیری از مسمومیت کاتالیزور، واحد سلفورزدایی^۲ قبل از رفرمینگ قرار داده می‌شود. این واکنش در دمای ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس، فشار حدوداً ۳/۵ مگا پاسکال و نسبت بخار به کربن ۳/۵ است. پس از انجام فرایند رفرمینگ مخلوط گازی وارد بخش^۳ WGS می‌شود که در این مرحله CO با بخار آب واکنش می‌دهد و CO₂ و هیدروژن بیشتر تولید می‌کند و سپس مخلوط گازی وارد واحد جداسازی هیدروژن می‌شود و با استفاده از سیستم جذب نوسان فشار^۴، هیدروژن جدا می‌شود [۳].

واکنش‌ها به صورت زیر صورت می‌گیرد:



• رفرمینگ همراه با اکسایش جزئی^۵

رفرمینگ همراه آب و اکسیژن است که می‌تواند با، یا بدون حضور کاتالیست انجام شود. در حضور کاتالیست در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس و بدون کاتالیست در دمای ۱۱۵۰ تا ۱۳۱۵ درجه

می‌شود و علت کم بودن مقدار لیپید تولیدی، نسبت کم کربن به نیتروژن (۳.۲:۱) است. پس کاهش مقدار نیتروژن در پسماند باعث افزایش تولید لیپید و در نهایت افزایش میزان زیست‌دیزل می‌شود. میزان تولید زیست‌دیزل نیز به ترکیب اسید چرب فرآر بستگی دارد و زمانی که نسبت استیک اسید: پروپیونیک اسید: بوتریک اسید، ۸:۱:۱ باشد بیشترین مقدار لیپید (۲۷/۸٪) به دست می‌آید [۱].

۴. تولید زیست‌هیدروژن از پسماند آلی

هیدروژن یک سوخت تمیز عاری از کربن است و تنها محصول جانبی حاصل از سوخت آن، آب است؛ از این رو می‌تواند در کاهش آلاینده‌ها و گرمایش جهانی مؤثر باشد. همچنین، هیدروژن کاربرد بسیار گسترده‌تری در صنعت دارد. هیدروژن بالاترین میزان انرژی بر واحد وزن را میان سوخت‌های زیستی دارد و می‌تواند به طور مستقیم سوزانده شود و یا برای تولید برق به کار رود [۲۷]. منابع زیادی مانند آب، زیست‌توده، هیدروژن سولفید و سوخت‌های فسیلی برای تولید هیدروژن وجود دارد [۲۸].

جدول ۱. ارزش حرارتی هیدروژن و سوخت‌های

فسیلی رایج [۲۸].

سوخت	HHV(kj/g)	LHV(kj/g)
هیدروژن	۱۴۱/۹	۱۱۹/۹
متان	۵۵/۵	۵۰
گازوئیل	۴۷/۵	۴۴/۵
دیزل	۴۴/۸	۴۲/۵
متانول	۲۰	۱۸/۱

۴-۱-۲ روش‌های تولید هیدروژن

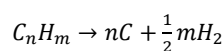
رایج‌ترین روش تولید هیدروژن رفرمینگ، گاز طبیعی است که به تولید مقادیر زیادی گاز گلخانه‌ای منجر می‌شود. حدود ۵۰ درصد هیدروژن موردنیاز از رفرمینگ گاز طبیعی، ۳۰ درصد هیدروژن موردنیاز از رفرمینگ نفت، ۱۸ درصد از گازسیون زغال، ۳/۹ درصد از الکترولیز آب و ۰/۱ درصد از سایر روش‌ها تأمین می‌شود. برای کاهش آثار سوخت‌های فسیلی، سلامتی آدمی و گرمایش جهانی، هیدروژن باید از منابع تجدید پذیر تولید شود [۲۸].

1. Steam Reforming (SR)
2. Desulphurization
3. Water-Gas Shift (WGS)
4. Pressure Swing Adsorption (PSA)
5. Partial Oxidation (POX)

سلسیوس انجام می‌شود. اکسایش جزئی بهترین روش برای تولید هیدروژن از زغال سنگ است [۳].

۴-۱-۲ پیرولیز هیدروکربن‌ها

فرایند پیرولیز هیدروکربن‌ها بدون حضور آب و یا اکسیژن در دمای بالا انجام و به تولید هیدروژن منجر می‌شود [۳].



تجزیه هیدروکربن‌های سبک در دمای ۵۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس صورت می‌گیرد ولی تجزیه هیدروکربن‌های سنگین در دمای بیشتر از ۳۵۰ درجه سلسیوس و در دو مرحله صورت می‌گیرد. این روش نیاز به مرحله WGS و جداسازی کربن دی‌اکسید ندارد؛ بنابراین هزینه سرمایه‌گذاری، کمتر از فرمینگ است ولی نقطه‌ضعف این فرایند، دشوار بودن جداسازی هیدروژن به علت فشار جزئی کم هیدروژن در مخلوط و نیاز به دوام زیاد غشا در دمای بالا برای جداسازی است [۳].

۴-۱-۳ روش‌های تولید زیستی

روش‌های تولید زیستی شامل زیست‌نورکافت، تخمیر در نور و تخمیر در تاریکی است. هیدروژن می‌تواند از روش‌های زیستی تولید شود که از نظر زیست‌محیطی و تولید کربن دی‌اکسید مناسب‌تر است؛ با بهره‌گیری از پسماند آلی زباله شهری، پسماندهای کشاورزی و پساب‌ها که از نظر اقتصادی به‌صرفه‌تر است نیز تولید می‌شود. زیست‌هیدروژن می‌تواند با استفاده از ریزاندامگان‌های خودخوراک‌ساز و دگرخوراک‌ساز^۱ تولید شود. در تبدیل خودخوراک‌سازی، انرژی خورشید توسط ریزاندامگان‌هایی چون ریزجلبک‌ها، پروتیبست‌ها و باکتری‌های فوتوسینتیک مستقیماً به هیدروژن تبدیل خواهد شد که به همین علت به این روش، روش مستقیم هم گفته می‌شود. در شرایط دگرخوراک‌سازی مواد آلی به مواد ساده‌تری تبدیل و هم‌زمان هیدروژن نیز تولید می‌شود. دو روش برای تبدیل دگرخوراک‌سازی وجود دارد تخمیر در نور^۲ و تخمیر در تاریکی^۳ است. تخمیر در نور توسط باکتری‌های

فوتوسینتیک^۴ و تخمیر در تاریکی توسط باکتری‌های بی‌هوازی^۵ صورت می‌گیرد [۲۷].

• زیست‌نورکافت

در روش زیست‌نورکافت آب به روش زیستی به مولکول‌های هیدروژن و اکسیژن تبدیل می‌شود.

• تخمیر در نور

در این روش باکتری‌های نورخوراک‌سازی ماده آلی را به هیدروژن و اکسیژن تبدیل می‌کنند.

• تخمیر در تاریکی

روش تخمیر در تاریکی، ماده آلی در غیاب نور و به واسطه باکتری‌های دگرخوراک‌ساز هیدروژن، کربن دی‌اکسید و اسید تولید می‌کنند.

۴-۲ مقایسه روش‌های تولید هیدروژن

روش‌های متداول تولید هیدروژن مانند فرمینگ سوخت‌های فسیلی و گازسیون زغال از نظر بازده و انرژی مناسب‌اند، ولی از نظر تولید گازهای گلخانه‌ای و گرمایش جهانی مناسب نیستند؛ اما روش‌های زیستی و تخمیر، بازده کم و هزینه نسبتاً بالاتری دارند ولی از نظر زیست‌محیطی مناسب‌ترند [۲۸]. همچنین، روش زیستی را می‌توان در دمای و فشار محیط انجام داد و فرایندی کربن خنثی^۶ هستند؛ بنابراین نسبت به روش‌های دیگر برتری دارند [۲۹ و ۳۰].

در بین روش‌های زیستی، با وجودی که تولید هیدروژن توسط باکتری‌های فوتوسینتیک فرایند نظری کاملی است، ولی در عمل به دلیل بهره‌وری کم، استفاده از نور و مشکلات طراحی راکتور برای این فرایند دشوار است، در صورتی که، تولید هیدروژن از طریق تخمیر در تاریکی دارای مزایای سرعت بالاتر تولید هیدروژن، بازده بیشتر، عملیات ساده‌تر، عدم نیاز به نور و هزینه کمتر است [۲۹ و ۳۲]. همچنین، در روش تخمیر در تاریکی می‌توان از پسماند آلی مختلفی مانند زیست‌توده‌های نسل اول (نشاسته، ذرت، گندم و امثال اینها) و همچنین زیست‌توده‌های نسل دوم (باقی‌مانده کشاورزی، پسماند آلی و پساب) بهره گرفت و این روش قابلیت کاربرد بیشتری

4. Photosynthetic Bacteria
5. Anaerobic Bacteria
6. Carbon-Neutral

1. Heterotrophs
2. Photo-Fermentation
3. Dark Fermentation

رشد اقتصاد ایران سبب افزایش نیاز به مصرف انرژی شده است. در سال ۲۰۰۹ در ایران ۳۱۸۰۰ میلیون لیتر سوخت دیزل برای حمل و نقل مصرف شده است. یک پیشنهاد مناسب برای کاهش مصرف سوخت، برنامه‌ریزی برای تولید سوخت‌های زیستی در ایران است [۳۵]. پسماندهای کشاورزی، پسماند جامد شهری و پسماند دام‌ها می‌توانند منبع اصلی برای تولید سوخت‌های زیستی در ایران باشند [۳۶]. سالیانه مقدار زیادی پسماند کشاورزی که تقریباً ۱۷ تا ۳۰ درصد میزان تولید محصولات کشاورزی است، تولید می‌شود و این پسماندهای کشاورزی می‌توانند برای تولید سوخت‌های زیستی به کار می‌روند [۳۷].

مراجع

- [1] Shen Lee, W., Seak May Chua, H. Koon Yeoh, A., Cheng Ngoh, G., "A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids", *Chem. Eng. J.*, Vol. 235, pp. 83–99, (2014).
- [2] Verma, P., Sharma, M. P., "Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 62. pp. 1063–1071, (2016).
- [3] Nikolaidis, P., Poullickas, A., "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 67. pp. 597–611, 2017.
- [۴] حسنونند، م. ص.، نبی زاده، ر.، حیدری، م.، "آنالیز پسماندهای جامد شهری در ایران. سلامت و محیط زیست"، ۹-۱۸، ۱ (۱)، (۱۳۸۷).
- [5] Pimiä, T., Kakko, M., Tulinemi, E., Törylä, N., "Organic waste streams in energy and biofuel production", (2014).
- [6] Zhang, Y., Li, M., Li, K., Gong, C., Jiang, J., Wang, Q., "Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate", *Bioresour. Technol.*, Vol. 143, pp. 525–530, (2013).
- [7] Mtui, G., *African journal of biotechnology.*, Vol. 8, no. 8. Academic Journals, (2002).
- [8] Saini, J. K., Saini, R., Tewari, V., "Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments", *3 Biotech*, Vol. 5, no. 4, pp. 337–353, Aug. (2015).
- [9] Taherzadeh, M., Karimi, K., Taherzadeh, M. J., Karimi, K., "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review", *Int. J. Mol. Sci.*, Vol. 9, no. 9, pp. 1621–1651, Sep. (2008).

دارد [۲۷ و ۱۲]. به دلیل مزایای ذکر شده، بیشترین تحقیقات برای تولید زیست‌هیدروژن در روش تخمیر در تاریکی صورت گرفته است [۳۴ و ۳۳]. البته در حال حاضر تولید زیست‌هیدروژن از این روش محدود شده است زیرا بازده تولید از بازده محاسبه شده نظری کمتر است. با بهینه کردن طراحی و عملکرد راکتور، استفاده از مواد آلی پسماند و همچنین با پیشتیمار خوراک قبل از واکنش، می‌توان این روش را به روش اقتصادی‌تری مبدل کرد [۳۰ و ۲۷].

۵. نتیجه‌گیری کلی

به علت افزایش آلاینده‌های هوا، رو به پایان بودن سوخت‌های فسیلی و نیز به خاطر حل مشکل پسماندها، تحقیقات زیادی راجع به کاربرد بهینه پسماندها برای تولید سوخت‌های زیستی انجام شده است. سوخت‌های زیستی گزینه مناسبی برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی‌اند و از سوی دیگر استفاده از پسماند برای تولید سوخت‌های زیستی به علت عدم نیاز به زمین و آب برای تولید خوراک، مناسب است زیرا سوخت‌های زیستی نسل اول که از مواد خوراکی تولید می‌شوند، برای تولید نیاز به زمین و آب زیادی دارند و همچنین منبعی غذایی‌اند و ممکن است از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نباشد. از سوی دیگر خاکچال کردن پسماند نیاز به زمین دارد و از این رو بهره‌گیری از آن برای تولید سوخت مناسب است. صرفه اقتصادی تولید سوخت از پسماند و مزیت‌های زیست‌محیطی آن در هر روش باید بررسی و امکان صنعتی شدن آن واکاوی شود.

با استفاده از پسماندهای آلی مانند پسماند آلی زباله شهری، پسماند غذایی، روغن‌های خوراکی مصرف شده، باقی‌مانده کشاورزی، پسماندهای میوه مانند موز و امثال اینها می‌توان سوخت‌های مختلفی مانند زیست‌اتانول، زیست‌دیزل، زیست‌گاز، زیست‌هیدروژن و اسیدهای چرب فرآر تولید کرد. برای تبدیل به هر یک از این سوخت‌ها باید آماده‌سازی‌هایی برای پسماند به عمل آید که بسته به نوع سوخت تولیدی می‌تواند متفاوت باشد.

فراوان‌ترین نوع سوخت‌های زیستی زیست‌اتانول و زیست‌دیزل‌اند اما تحقیقات بسیار زیادی نیز راجع به سوخت‌های دیگر صورت گرفته است. انتظار می‌رود مصرف سوخت‌های زیستی تولید شده از پسماند برای ملاحظات زیست‌محیطی و به اتمام رسیدن منابع سوخت‌های فسیلی افزایش یابد.

- [10] Shanmugam, S. R., Chaganti, S. R., Lalman, J. A., Heath, D., "Using a statistical approach to model hydrogen production from a steam exploded corn stalk hydrolysate fed to mixed anaerobic cultures in an ASBR", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, no. 19, pp. 10003–10015, Jun. (2014).
- [11] Hendriks, A. T. W. M., Zeeman, G., "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass", *Bioresour. Technol.*, Vol. 100, no. 1, pp. 10–18, Jan. (2009).
- [12] Keskin, T., Nalakath Abubackar, H., Arslan, K., Azbar, N., "Biohydrogen Production From Solid Wastes", in *Biohydrogen*, Elsevier, pp. 321–346, (2019).
- [13] Cheng, X. -Y., Liu, C. -Z., "Fungal pretreatment enhances hydrogen production via thermophilic fermentation of cornstalk", *Appl. Energy*, Vol. 91, no. 1, pp. 1–6, Mar. (2012).
- [14] Ravindran, R., Jaiswal, A. K., "A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities", *Bioresour. Technol.*, Vol. 199, pp. 92–102, Jan. (2016).
- [15] Ferreira-Leitão, V., Cammarota, M., Gonçalves Agueiras, E., Vasconcelos de Sá, L., Fernandez-Lafuente, R., Freire, D., "The Protagonism of Biocatalysis in Green Chemistry and Its Environmental Benefits", *Catalysts*, Vol. 7, no. 12, p. 9,(2017).
- [16] Chen, L., Wang, Z., Li, B., Wang, J., Ma, X., Liu, H., "Combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine fueled with biodiesel and PODE/biodiesel fuel blends", *Fuel*, Vol. 209, pp. 62–68, 2017.
- [17] Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Ghanavati, H., "A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 72, pp. 445–464, (2017).
- [18] Stephen, J. L., Periyasamy, B., "Innovative developments in biofuels production from organic waste materials: A review", *Fuel*, Vol. 214, pp. 623–633, 2018.
- [19] Dash, S. K., Lingfa, P., "A review on production of biodiesel using catalyzed transesterification", in *AIP Conference Proceedings*, 2017, Vol. 1859.
- [20] Meher, L. C., Vidya Sagar, D., Naik, S. N. "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol. 10, no. 3, pp. 248–268, Jun. (2006).
- [21] Rashid, U., Anwar, F., "Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil", *Fuel*, Vol. 87, no. 3, pp. 265–273, Mar.(2008).
- [22] Leung, D. Y. C., Wu, X., Leung, M. K. H., "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", *Appl. Energy*, Vol. 87, no. 4, pp. 1083–1095, Apr.(2010).
- [23] Maneerung, T., Kawi, S., Dai, Y., Wang, C. -H., "Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure", *Energy Convers. Manag.*, Vol. 123, pp. 487–497, Sep. (2016).
- [24] Wang, K., Yin, J., Shen, D., Li, N., "Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: Effect of pH", *Bioresour. Technol.*, Vol. 161, pp. 395–401, 2014.
- [25] Parente, V., Usp, P., "Organic municipal solid waste (MSW) as feedstock for biodiesel production: A financial feasibility analysis", *Renew. Energy*, Vol. 86, pp. 1422–1432, (2016).
- [26] Meng, X., Yang, J., Xu, X., Zhang, L., Nie, Q., Xian, M., "Biodiesel production from oleaginous microorganisms", *Renew. Energy*,(2009).
- [27] Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., Trably, E., Escudie, R., Lens, P. N. L., Esposito, G., "A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products", *Appl. Energy*, Vol. 144, pp. 73–95, Apr. (2015).
- [28] Dincer, I., Acar, C., "Review and evaluation of hydrogen production methods for sciencedirect Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 40, no. 34, pp. 11094–11111,(2016).
- [29] Wang, J., Wan, W., "Factors influencing fermentative hydrogen production: A review", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, no. 2, pp. 799–811, Jan. (2009).
- [30] Saratale, G. D., Saratale, R. G., Banu, J. R., Chang, J. -S., "Biohydrogen Production From Renewable Biomass Resources", in *Biohydrogen*, Elsevier, pp. 247–277,(2019).
- [31] Yasin, N. H. M., Mumtaz, T., Hassan, M. A., Abd Rahman, N., "Food waste and food processing waste for biohydrogen production: A review", *J. Environ. Manage.*, Vol. 130, pp. 375–385, Nov. (2013).
- [32] Sreela-Or, C., Imai, T., Plangklang, P., Reungsang, A., "Optimization of key factors affecting hydrogen production from food waste by anaerobic mixed cultures", in *International Journal of Hydrogen Energy*, , Vol. 36, no. 21, pp. 14120–14133,(2011).
- [33] Pan, J., Zhang, R., El-Mashad, H. M., Sun, H., Ying, Y., "Effect of food to microorganism ratio on biohydrogen production from food waste via anaerobic fermentation", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, no. 23, pp. 6968–6975, Dec.(2008).

- [34] Wang, C. H., Lin, P. J., Chang, J. S., "Fermentative conversion of sucrose and pineapple waste into hydrogen gas in phosphate-buffered culture seeded with municipal sewage sludge", *Process Biochem.*, Vol. 41, no. 6, pp. 1353–1358, Jun. (2006).
- [35] Safieddin Ardebili, M., Ghobadian, B., Najafi, G., Chegeni, A., "Biodiesel production potential from edible oil seeds in Iran", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, no. 6. pp. 3041–3044, (2011).
- [36] Hosseini, S. E., Andwari, A. M., Wahid, M. A., Bagheri, G., "A review on green energy potentials in Iran", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 27. pp. 533–545, 2013.
- [37] Taghizadeh-Alisarai, A., Assar, H. A., Ghobadian, B., Motevali, A., "Potential of biofuel production from pistachio waste in Iran", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 72. pp. 510–522, (2017).