DOI : 10.52547/jrenew.10.2.206

Review Article

Received: 03/18/20

Accepted: 11/10/20

Volume 10, Issue 2, Autumn & Winter 2023, p. p. 221-206

Journal of Renewable and New Energy

jrenew.ir

Online ISSN 2676-2994 Print ISSN 2423-4931

A review of potential innovations in the biogas production process

Javad Tarighi[1], Alireza Kolouri[2]*

1- Assistant Professor, Department of Biosystem, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
2- PhD Student in Renewable Energy, Department of Biosystem, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
* P.O.B. 5175747416. Ardabil, Iran Alirezakolouri@uma.ac.ir

Received: 18 March 2020 Revised: 17 October 2020 Accepted: 10 November 2020

Abstract

With the increase in energy consumption and the production of waste, anaerobic digestion, the technology that converts waste into bioenergy, has received more attention in the world. Biogas is a renewable, clean and relatively mature energy, but most commercial biogas power plants still require a lot of financial incentives. In addition, the lack of very cheap local digestible materials reduces the productivity of biogas, especially for large biogas plants (larger than 1 MW). Therefore, innovations that can improve the cost efficiency and affordability of biogas energy technology resources are needed. Over the past few years, a number of potentially innovative processes for biogas technology have been proposed and investigated. However, most of these new concepts have had little impact on the development of technology. Therefore, review reports that regularly compare, analyze, and evaluate the appropriateness of these emerging methods are needed, emphasizing their technological superiority and real commercialization potential. In this paper, the latest innovations, inventions and articles related to biogas production have been reviewed and an attempt has been made to analyze the selected methods and their limitations and perspectives. It also provides ideas for new innovations by identifying future research needs.

Keywords: biogas, renewable energy, biogas production, nanoparticles

1. Introduction

Although biogas technology seems to be relatively mature and complete, it is not yet fully economically viable and requires financial incentives to compete with fossil fuels [1]. The three main factors that limit the use and adoption of biogas technology are 1- High costs of digestible raw materials. 2- Limited local access to raw materials. 3- Limited innovations that make biogas technology more economically attractive. In general, the purpose of this research is to highlight and evaluate as much as possible the potential innovations of the biogas production process that have recently been influential in scientific writings and patents.

2. Lignocellulose biomass pretreatment to increase digestion

Lignocellulose biomass pretreatment can reduce cell crystallinity. As a result, the lignin content is reduced, which makes it easier to access microorganisms. Pretreatment includes various physical, chemical and biological methods. Biological pretreatment methods are very slow. Pretreatment methods are optimal require low Capital expenditures, and operating and maintenance costs and are also fast enough to reduce the volume of pretreatment units [2].

Although chemical pretreatment methods such as concentrated acids, wet oxidation, metal complexes and solvents were effective, they were economically very expensive [3]. The proposed priority is as follows:

1- (AFEX) Ammonia fiber explosion 2- Ammonia recycle percolation (ARP) 3-Dilute acid. 4- Flow through pretreatment. 5- Lime. 6- PH control methods [4]. Low-intensity chemical pretreatments such as mechanical, biological, high pressure, and sound wave degradation often only increase the amount of anaerobic digestion. High-intensity pretreatment, such as thermal hydrolysis, is required to increase the conversion rate and kinetics of anaerobic digestion [5].

3. Enhanced Anaerobic Digestion

3.1. Enhanced Anaerobic Digestion processes

Improved anaerobic digestion is achieved using improved bacteria, fungi and enzymes. Genetic engineering and nanotechnology are the two main ways to provide enhanced anaerobic digestion. Techniques such as heat treatment, process monitoring and control are other upgrade methods that can potentially generate

This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.

more profit in terms of cost-effective anaerobic digestion.

3.2. Enhanced Anaerobic Digestion Reactors

Reactors such as up flow anaerobic sludge blanket (UASB), fixed bed or fluidized bed, textile, and membrane were developed to increase microbiological reactions in return. In addition, reactor operating techniques such as multi-stage operation or recirculation of the effluent can further improve anaerobic digestion reactors [6].

In recent years, Kubota Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor (KSAMBR) has been fully implemented in the food and beverage industries. This digestion consists of two main parts: (1) a solution tank and (2) a thermophilic anaerobic digestion reactor consisting of immersed membranes. The invention of an enhanced membrane anaerobic digestion reactor (EMBADR) in which biogas escapes as a bubble through the membrane surface and prevents fouling was made by Hong et al [7]. Biofilm reactors (BR) have the benefits of providing high cell density, increasing productivity, reducing the risk of leaching, eliminating inoculation operations, resisting long-term fermentation and increasing the resistance of microorganisms in severe conditions [8].

3.3. Solid-state Anaerobic Digestion

Conventional anaerobic digestion, which operates at solid concentrations between 0.5%wt and 15% wt, is called liquid anaerobic digestion. Solid concentrations above 15% wt to about 40% wt are called solid-state anaerobic digestion (SSAD) [9].

3.4. Two-stage Anaerobic Digestion

when AD is split into two stages: (1) hydrolysis and acidogenesis in which the organic matter is decomposed into liquid phase organic acids and other intermediates and (2) acetogenesis and methanogenesis in which methane gas is produced from the liquid phase intermediates, the resulting two AD reactors can be independently optimized and thus biomass conversion efficiency can be improved[10]. In a study by Castro et al. using a two-stage system, the organic charge was reduced by 50% and biogas was produced with a higher methane content than the single-stage reactor, resulting in a 20% increase in methane.

4. Greenhouse gas mitigation in AD

Anaerobic digestion can generally be used to reduce the intensity of greenhouse gases. In some cases, such carbon management has the potential for added value. By adding or recycling CO_2 the biomass conversion ability can be improved and thus increase biogas production. The ability of anaerobic digestion to utilize excess CO_2 is clearly an emerging new development that needs more attention [11].

CO_2 reduction was estimated for food waste (up to 11%) and for sewage sludge (up to 34%). High-pressure anaerobic digestion has the potential to improve biogas digestion.

5. Biohydrogen

Biohydrogen is another carrier of gaseous energy that can be obtained from biomass and often uses techniques similar to anaerobic digestion. There are three major routes to produce biohydrogen: (1) fermentative (dark and photo), (2) enzymatic, and (3) electrolysis of biocatalysts [12].

The purity of biohydrogen may be an insignificant parameter because biohydrogen-rich streams can be exploited substantially in integrated biorefinery, e.g. for injection into anaerobic digestion to upgrade biogas to Biomethane which has high CO_2 and methane contents in biohydrogen is not a disadvantage.

6. Unconventional feedstock's for Anaerobic Digestion

High-methane content biogas can be produced through anaerobic digestion of coal, including coal residues or abandoned mines (the process of anaerobic digestion of coal). This coal-Anaerobic Digestion process might have commercialization potential as non-thermal and thus low energy-intensive coal gasification technology enabling underground coal gasification to methane rich biogas [13].

7. Use of nanoparticles to increase biogas production

Various nanoparticles are used as additives in the anaerobic digestion process. In a general classification, these nanoparticles can be divided into the following three categories:

1- Zero-valent metal nanoparticles (ZVI)
2- Metallic and metal oxides nanoparticles
3- Carbon-based nanoparticles

7.1. Zero-valent metal nanoparticles (ZVI)

Zero-valent Iron (ZVI) NPs have been characterized as a proper low-release electron donor during the methanogenesis process leading to enhanced biogas production yields [14]. It has been reported that ZVI NPs were capable of optimizing the microbial population and consequently, enhancing hydrolysis fermentation. More specifically, the strong reductant property of iron could facilitate hydrolysis-acidification steps [15]. Enhancement of biogas production in the presence of ZVI NPs could also be attributed to their influence on the physical and chemical properties of the environment surrounding methanogenic microorganisms by controlling pH, ammonia nitrogen concentration, and volatile fatty acids content.

7.2. Metallic and metal oxide NPs

Some trace metals such as Co, Cu, Fe, Mo and Ni can play an important role in stimulating as well as stabilizing the anaerobic digestion of waste organic matter when in low concentrations [16]. In fact, the presence of these heavy metal ions is essential for enzymes and cofactors and is essential for the various reactions that occur during anaerobic digestion.

Unlike the metal nanoparticles and metal oxides mentioned above, which have positive effects at certain concentrations, nanoparticles containing Cr, Cd and Zn interfered with biogas production. These metal species can inhibit or kill microorganisms in anaerobic digestion, so they can prevent the whole process [17].

7.3. Carbon-based nanomaterials

Carbon nanotubes (CNTs), graphene and fullerenes are the most important carbon nanomaterials in various industrial applications. Among carbon-based nanomaterials, carbon nanotubes are in a wide range of applications due to their remarkable thermal, mechanical, and electronic properties. Similarly, their potential applications in renewable energy and biogas production have recently been investigated [18].

8. Conclusion

There were five more promising innovations in biogas production:

1- GICON process in which raw materials are used in a flexible two-stage digester without a stirrer.
2- The AHPD process uses the high pressure produced spontaneously in the reactor (up to about 20 atmospheres) to reduce the amount of CO2 in the biogas, which increases the solubility of CO2 relative to methane.
3- The EMBADR process uses an anaerobic digestion membrane reactor that produces a small amount of self-generating excess pressure to supply penetration. In addition, biogas was removed from the membrane surface in the form of bubbles in order to prevent sedimentation of the membrane surface.
4- Anaerobic digestion of coal wastes, including underground microbiological coal mines.
5- Regarding nanoparticles, it should be noted that in fact, nanoparticles show a surface-to-volume ratio with a high reactivity potential, which makes them suitable for different reactions.

9. References

[1] W.M. Budzianowski, Sustainable biogas energy in Poland: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, No. 1, pp. 342-349, 2012

[2] Y. Sun and J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, Vol. 83, No. 1, pp. 1-11, 2002.

[3] A.T.W.M. Hendriks and G. Zeeman, Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, Vol. 100, No. 1, pp.10-18, 2009.

[4] C.E. Wyman, B.E. Dale, R.T. Elander, M. Holtzapple, M.R. Ladisch, Y.Y. Lee, Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource technology*, Vol. 96, No. 18, pp. 1959-1966, 2005.

[5] H. Carrère, C. Dumas, A. Battimelli, D.J. Batstone, J.P. Delgenes, J.P. Steyer, I. Ferrer, Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *Journal of hazardous materials*, Vol. 183, No. 1-3, pp.1-15, 2010.

[6] W.M. Budzianowski, A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 54, pp.1148-1171 2016.

[7] Y. Hong, R.A. Bayly, D. Salasso, J.R. Cumin, D.E. Sproule, S. Chang, *Zenon Technology Partnership, Method for utilizing internally generated biogas for closed membrane system operation*. US Patent No. 8.580.113, 2013.

[8] M. Germec, A. Demirci, I. Turhan, Biofilm reactors for value-added products production: an in-depth review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Vol. 27, p. 101662, 2020.

[9] M. Franchetti, Economic and environmental analysis of four different configurations of anaerobic digestion for food waste to energy conversion using LCA for: A food service provider case study. *Journal of environmental management*, Vol. 123, pp. 42-48, 2013.

[10] H. Hahn, B. Krautkremer, K. Hartmann, M. Wachendorf, Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 29, pp. 383-393, 2014.

[11] W.M. Budzianowski, K.J. Budzianowska, and D.S. Budzianowska, Analysis of solutions alleviating CO_2 emissions intensity of biogas technology. *International Journal of Global Warming*, Vol. 9, No. 4, pp. 507-528, 2016.

[12] A.N. Kumar, A.K. Bandarapu, and S.V. Mohan, Microbial electro-hydrolysis of sewage sludge for acidogenic production of biohydrogen and volatile fatty acids along with struvite. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 374, pp. 1264-1274, 2019.

[13] S.J. Self, B.V. Reddy, and M.A. Rosen, Review of underground coal gasification technologies and carbon capture. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, Vol. 3, No. 1, pp. 1-8, 2012.

[14] D. Ma, J. Wang, T. Chen, C. Shi, S. Peng, Z. Yue, Iron-oxide-promoted anaerobic process of the aquatic plant of curly leaf pondweed. *Energy & Fuels*, Vol. 29, No. 7, pp. 4356-4360, 2015.

[15] M.A. Ganzoury and N.K. Allam, Impact of nanotechnology on biogas production: a mini-review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 50, pp. 1392-1404, 2015.

[16] E. Abdelsalam, M. Samer, Y.A. Attia, M.A. Abdel-Hadi, H.E. Hassan, Y. Badr, Comparison of nanoparticles effects on biogas and methane production from anaerobic digestion of cattle dung slurry. *Renewable Energy*, Vol. 87, pp. 592-598, 2016.

[17] J. Hamedi, M. Dehhaghi, and F. Mohammdipanah, Isolation of Extremely Heavy Metal Resistant Strains of Rare Actinomycetes from High Metal Content Soils in Iran. *International Journal of Environmental Research*, Vol. 9, No. 2, pp. 475-480, 2015.

[18] M.A. Rajaeifar, H. Ghanavati, B.B. Dashti, R. Heijungs, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, Electricity generation and GHG emission reduction potentials through different municipal solid waste management technologies: a comparative review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 79, pp. 414-439, 2017.

سال دهم، شماره دوم، پاییز و زمستان 1402، ص ص 206- 221
فصل‌نامه علمی انرژی‌های تجدیدپذیر و نو
jrenew.ir
مقاله ترویجی
تاریخ دریافت: 98/12/28
تاریخ پذیرش: 99/08/20

مروری بر نوآوری‌های بالقوه فرآیند تولید بیوگاز

جواد طریقی[1]، علیرضاکلوری[2*]

1- استادیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
2- دانشجوی دکتری انرژی‌های تجدیدپذیر، مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
* اردبیل، 5175747416، Alirezakolouri@uma.ac.ir

چکیده

با افزایش مصرف انرژی و تولید ضایعات ناشی از فعالیت‌های انسانی، هضم بی هوازی، فناوری که زباله ها را به انرژی زیستی تبدیل می‌کند، بیش از پیش در جهان مورد توجه قرار گرفته است. بیوگاز انرژی‌ای تجدید پذیر، پاک و نسبتاً بالغ است، اما هنوز هم بیشتر نیروگاه‌های تجاری بیوگاز نیازمند مشوق‌های مالی فراوانی هستند. علاوه بر این کمبود مواد قابل هضم بسیار ارزان محلی باعث کاهش بهره‌وری بیوگاز، بویژه برای نیروگاه‌های بزرگ بیوگازی (بزرگ‌تر از 1 مگاوات) می‌شود. بنابراین نوآوری‌هایی که بتواند هزینه بهره‌وری و مقرون به صرفه بودن منابع فن‌آوری انرژی بیوگاز را بهبود بخشد، مورد نیاز است. در طی چند سال گذشته تعدادی از فرآیندهای بالقوه نوآورانه برای تکنولوژی بیوگاز پیشنهاد و مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، اکثر این مفاهیم نوین بر روی توسعه تکنولوژی تأثیر کمی داشته است. بنابراین مرور گزارش‌هایی که مرتباً مقایسه، تحلیل و ارزیابی مناسب بودن این روش‌های در حال ظهور را با تأکید بر برتری تکنولوژیکی و پتانسیل تجاری سازی واقعی انجام می‌دهد مورد نیاز است. در این مقاله آخرین نوآوری‌ها، اختراعات و مقاله‌هایی در رابطه با تولید بیوگاز بررسی شده است و سعی شده تا حدی روش‌های انتخاب شده تحلیل شود و محدودیت‌ها و دورنمای آن‌ها بررسی شود. همچنین با مشخص کردن نیازهای تحقیقاتی آینده ایده‌هایی را برای نوآوری‌های جدید ارائه دهد.

کلیدواژگان: بیوگاز، انرژی‌های تجدید پذیر، تولید بیوگاز، نانو ذرات

A review of potential innovations in the biogas production process

Javad Tarighi [1], Alireza Kolouri [2*]

1- Assistant Professor, Department of Biosystem, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
2- PhD Student in Renewable Energy, Department of Biosystem, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
* P.O.B. 5175747416. Ardabil, Iran Alirezakolouri@uma.ac.ir
Received: 18 March 2020 Accepted: 10 November 2020

Abstract

With the increase in energy consumption and wastes generation due to human activities, anaerobic digestion (AD), a technology which turns wastes into bio-energy, is receiving more and more attention in the world. Biogas is renewable, clean and relatively mature energy, but most biogas commercial plants still need significant financial incentives. In addition, a shortage of locally available, cheaper and digestible materials reduces biogas productivity, especially for large biogas plants (larger than 1 MWat). Therefore, innovations that can improve the cost and efficiency of biogas energy technology resources are needed. Over the past few years, a number of potentially innovative processes for biogas technology have been proposed and explored. However, most of these new concepts have had little impact on technology development. Therefore, it is necessary to review the reports that compare, analyze and evaluate the appropriateness of these methods and the technological superiority and real commercialization potential. This article reviews the latest innovations and articles related to biogas production. It also provides ideas for new innovations by identifying future research needs.

Keywords: biogas, renewable energy, biogas production, nanoparticles

مالکیت معنوی این مقاله تحت گواهی بین المللی تخصیص 4 کریتیو کامنز محفوظ است

1- مقدمه

هرچند به نظر می‌رسد که تکنولوژی بیوگاز نسبتاً بالغ و کامل شده است اما هنوز از لحاظ اقتصادی به طور کامل مقرون به صرفه نیست و نیاز به مشوق‌های مالی برای رقابت با سوخت‌های فسیلی دارد [1]. سه عامل اصلی که استفاده و پذیرش تکنولوژی بیوگاز را محدود می‌سازد عبارت‌اند از:

1- هزینه‌های بالای مواد اولیه قابل هضم.

2- محدود بودن دسترسی محلی به مواد اولیه.

3- محدود بودن نوآوری‌هایی که تکنولوژی بیوگاز را از لحاظ اقتصادی جذاب‌تر کند.

در برخی کشورها مانند آلمان، حمایت‌های مالی منجر به گسترش این تکنولوژی در سال‌های اخیر شده است. در برخی کشورهای دیگر از قبیل دانمارک، سوئد، اتریش و ایتالیا نیز قوانین و حمایت‌های مالی در جهت گسترش سرمایه‌گذاری در این بخش در نظر گرفته شده است [2]. توانایی تولید بیوگاز در یران از پسماندهای مختلف و فاضلاب‌ها حدودا 16146/35 میلیون متر مکعب است که تقریبا معادل 323 پتاژول انرژی است. با وجود پتانسیل بالای بیوگاز و فن آوری‌های ساده ژنراتورها و راکتورهای بیوگاز، متأسفانه استفاده از این منابع در ایران محدود است. به دلیل عدم عملکرد مناسب و کارآمد، واحدهای موجود در این بخش خروجی کارآمد ندارند. این بدان معناست که در این زمینه توجه و تحقیق بیشتری لازم است [3]. البته تصفیه بیوگاز و جداسازی گاز H_2S و CO_2 و بخار آب از آن ضرورت دارد، در غیر این صورت مقدار ناخالصی گاز متان زیاد بوده و از ارزش سوختی آن کاسته می‌شود [4]. به طور کلی هدف این تحقیق برجسته کردن و تا حد امکان ارزیابی نوآوری‌های بالقوه فرآیند تولید بیوگاز است که اخیراً در نوشته‌های علمی و اختراعات ثبت شده تأثیر گذار بوده است. ارزیابی نوآوری‌های بالقوه فرآیند بیوگاز معمولاً در چهار دسته اصلی مورد بررسی قرار می‌گیرد: 1- تولید بیوگاز. 2- بهبود شرایط بیوگاز. 3- بهره‌برداری از بیوگاز. 4- بیوگاز در همزیستی صنعتی. در این مقاله صرفاً به مورد اول یعنی تولید بیوگاز پرداخته شده است [5].

2- نوآوری‌های بالقوه فرآیند تولید بیوگاز

از نکات بسیار مهم در بهبود اثر بخشی تولید بیوگاز که اغلب در همه نوشته‌های علمی بر آن‌ها تأکید می‌شود و مربوط به دسترسی آسان مواد خام ارزان است عبارت‌اند از: 1- ضایعات کشاورزی و نواحی صنعتی و شهری. 2- فضولات دامی. 3- بقایای مواد لیگنوسلولزی. 4- برخی محصولات ارزان که جهت تولید انرژی[1] کشت می‌شوند. بعلاوه پیش تیمار[2] مواد اولیه‌ای که دارای قابلیت هضم پایین هستند توسط فرآیندهای مختلفی از قبیل آسیاب کردن، خرد کردن، تجزیه، هیدرولیز، تیمار شیمیایی و گرمایی باعث افزایش دسترسی به مواد خام ارزان‌تر می‌شود. همچنین فرآیندهای مرتبط با عملکرد هضم بی‌هوازی[3] از قبیل عملکرد همزن، تکنیک‌های مخلوط کردن، افزودنی‌ها (آنزیم‌ها و عناصر کم مصرف) و تکنیک‌های اندازه‌گیری و کنترل در حال حاضر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [6].

3- پیش تیمار زیست توده لیگنوسلولزی[4] به منظور افزایش هضم

زیست توده لیگنوسلولزیک اغلب ارزان است و از مواد اولیه موجود و در دسترس به دست می‌آید [7]. هرچند ساختار پیچیده، سخت و پلیمری آن موجب می‌شود برای فرآیند هضم بی‌هوازی نامناسب باشد. پیش تیمار زیست توده لیگنوسلولزی، بلورینگی [5] سلول‌ها را می‌تواند کاهش دهد. در نتیجه محتوای لیگنین کاهش می‌یابد که موجب می‌شود دسترسی به میکروارگانیسم‌ها آسان شود. پیش تیمار شامل روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است. فاکتورهای اصلی محدود کننده در هضم همی سلولز و سلولز در زیست توده شامل : محتوای لیگنین، بلورینگی سلولز و اندازه ذرات است. روش‌های موفق پیش‌تیماری که موجب هضم بیشتر مواد می‌شود باید دارای فاکتورهای زیر باشد: 1- نیاز به انرژی کم. 2- جلوگیری از تخریب یا تجزیه (به خصوص اکسیداسیون) یا از دست دادن کربوهیدرات. 3- نیاز به مواد شیمیایی کم و ارزان و نیز مقدار کم آب. 4- اجتناب از وسایل گران، جهت پیش تیمار. 5- اجتناب از نیاز به دفع زباله. 6- اجتناب از ایجاد موانع بازدارنده هضم بی‌هوازی. 7- قابل انعطاف با انواع زیست توده‌های لیگنوسلولزی. 8- از همه مهمتر مقرون به صرفه بودن و سازگاری با محیط زیست [5]. هنوز هم توصیه روش خاصی که هم مقدار بیوگاز تولید شده را افزایش دهد و هم از لحاظ اقتصادی قابل قبول باشد دشوار است. با این وجود روش‌های پیش تیمار شامل اسید سولفوریک رقیق، هیدروکسید سیدیم، آب گرم و انفجار بخار [6] را نمی‌توان از لحاظ اقتصادی قابل قبول توصیف کرد. برای بررسی روش‌های پیش تیمار هضم بی‌هوازی موارد زیر باید مورد بررسی قرار گیرد: 1- بهبود عملکرد بیوگاز. 2- هزینه مواد شیمیایی. 3- دمای مورد نیاز [7]. طاهرزاده و کریمی مواد ضایعاتی لیگنوسلولزی را مورد بررسی قرار دادند. آنها به این نتیجه رسیدند که روش‌های پیش تیمار مانند آب گرم، اسید رقیق، انفجار فیبر آمونیا (AFEX) و آهک زدن نیازمند به سرمایه گذاری قابل توجهی است [8] و از سوی دیگر روش‌های پیش تیمار بیولوژیکی خیلی آهسته پیش می‌روند. روش‌های پیش تیماری بهینه هستند که نیاز به سرمایه و هزینه‌های عملیات و نگهداری پایینی داشته باشند و همچنین به اندازه کافی سریع باشند تا موجب کاهش حجم واحدهای پیش تیمار شوند [9].

هندرسیک و زیمن اثرات مختلف چندین روش پیش تیماری را روی سه جز اصلی زیست توده‌های لیگنوسلولزی (لیگنین، سلولز و همی سلولز) بررسی کردند تا بتوانند قابلیت هضم آن‌ها را افزایش دهند. مشخص شد که بخار، آهک، آب داغ و محلول آمونیاک دارای پتانسیل بالایی هستند. آنها ادعا کردند که حل کردن همی‌سلولز و تغییر ساختار لیگنین، مکانیسم‌های پیش تیماری اصلی هستند زیرا موجب می‌شوند سلولز دسترسی بیشتری به آنزیم‌های هیدرولیتیکی داشته باشد. همچنین تائید شد که اگرچه روش‌های پیش تصفیه شیمیایی مانند اسیدهای غلیظ، اکسیداسیون مرطوب، کمپلکس‌های فلزی[7] و حلال‌ها مؤثر بودند ولی از لحاظ اقتصادی بسیار گران

1. Energy crops
2. pretreatment
3. anaerobic digestion

4. lignocellulosic
5. crystallinity
6. steam-explosion
7. metal complexes

بودند [10]. اکثر نتایج امیدوار کننده اقتصادی توسط اسید رقیق و انفجار رشته‌های آمونیاک به دست آمد. اولویت پیشنهادی به صورت زیر است:

1- انفجار فیبر آمونیا (AFEX) 2- چرخه تراوش آمونیا(ARP) 3- اسید رقیق. 4- پیش تیمار جریانی(flowthrough) 5- آهک. 6- روش‌های کنترل PH [11]. پیش تیمار شیمیایی با شدت کم از قبیل مکانیکی، بیولوژیکی، فشار بالا و تخریب توسط امواج صوتی اغلب تنها مقدار هضم بی‌هوازی را افزایش می‌دهد. برای اینکه میزان تبدیل و سینتیک هضم بی‌هوازی افزایش پیدا کند به پیش تیمار با شدت بالا نیاز است، مانند هیدرولیز حرارتی [12]. ژو و همکاران با پیش تیمار قلیایی گرمابی ترکیبی با 8 درصد NaOH در دمای 175 درجه سلسیوس، افزایش عملکرد بیوگاز را تا 57 درصد گزارش دادند [13]. حذف لیگنین به عنوان عامل اصلی افزایش عملکرد متان در این کار معرفی شد. در مطالعه‌ای دیگر، 122٪ افزایش در عملکرد متان در پاسخ به اختلاط پیش تصفیه قلیایی-فتوکاتالیستی (با 1/5% w/v سدیم هیدروکسید، 25/ گرم در لیتر TiO_2 در 37 درجه سانتیگراد به مدت 3 ساعت) ثبت شد. نویسندگان دلایل عمده بهبودهای مشاهده شده را جدا سازی لیگنین و افزایش محتوای سلولز عنوان کردند [14].

رافیک و همکاران پیش تیمار شیمیایی-حرارتی را بر روی فضولات خوک توسط هیدروکسید کلسیم انجام دادند. آن‌ها متوجه شدند که ترکیب پیش تیمار حرارتی و شیمیایی مزایای قابل توجهی در ارتباط با تولید بیوگاز دارد. آن‌ها دمای 70 درجه سلسیوس را به عنوان دمای بهینه برای پیش تیمار شیمیایی-حرارتی[1] پیشنهاد کردند. بنابراین از گرمای تولید شده در سوختن بیوگاز باید استفاده شود [15]. با پیش تیمار شیمیایی-حرارتی می‌توان از مواد شیمیایی ارزان‌تر استفاده کرد که موجب پایداری بیشتر می‌شود[16].

چاندرا و همکاران پیش تیمار شیمیایی-حرارتی و پیش تیمار NaOH کلش(کاه) گندم را با هم مقایسه کردند. از مواد اولیه پیش تیمار شده با NaOH در مقایسه با مواد اولیه بدون پیش تیمار 87/5 درصد بیوگاز بیشتری تولید شد. پیش تیمار هیدروترمال(گرمابی) مواد اولیه موجب افزایش 9/2 درصدی در عملکرد بیوگاز نسبت به مواد اولیه تیمار نشده شد. این نتایج تاکید می‌کند که پیش تیمار بخار-آب ممکن است تأثیرات مهاری (مانع شدن) بر روی محصول بیوگاز داشته باشد. بنابراین پیش تیمار با NaOH بهتر از پیش تیمار هیدروترمال است [17].

پیش تیمار اولتراسونیک توسط سسارو و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها نشان دادند که اولتراسونیک مخصوصاً برای زیست توده‌های لیگنوسلولزی مفید است زیرا به پیشرفت‌هایی در قابلیت حل این مواد رسیدند. نتایج تجربی نشان داد هنگامی که شدت انرژی اولتراسونیک بین 31 تا 93 افزایش یابد تولید بیوگاز تا 71 درصد افزایش می‌یابد [18]. با این وجود اولتراسونیک یک انرژی با مصرف بالا است و معمولاً نمی‌تواند هزینه‌های بهره‌وری و تولید بیوگاز را بهبود بخشد [19].

پیش تیمار الکتروشیمیایی[2] (EP) با یک جفت الکترود صفحه‌ای مشبکِ Ti / RuO_2 که منجر به افزایش قابلیت هضم لجن شد، توسط یو و همکارانش پیشنهاد شده است [20]. به طور کلی، EP میزان تبدیل مواد آلی را بهبود می‌بخشد و امکان استفاده از راکتورهای کوچکتر را با کاهش زمان ماند فراهم می‌کند. با این حال، قبل از بکارگیریEP در یک مقیاس بزرگتر، بهینه سازی مصرف برق لازم است. پیش تیمار مکانیکی زیست توده جلبک توسط تدسکو و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها نشان دادند با پیش تیمار مکانیکی تنها با یک ضربه زننده بهبود قابل توجهی در قابلیت هضم زیست توده‌ی جلبک (حدود 50٪) می‌تواند به دست آید [21]. اگر بتوان پیش تیمار مکانیکی را با برداشت جلبک‌های درشت همزمان و ترکیب کرد تا انرژی کمتری مصرف کند، مزایای بهبود عملکرد بیوگاز جالب خواهد بود. سیلوکسان‌ها[3] مهمترین ناخالصی‌ها در بیوگاز هستند که از هضم بی‌هوازی لجن فاضلاب از تأسیسات تصفیه خانه شهری (WWTP) حاصل می‌شود. سیلوکسان‌ها می‌توانند مبدل‌های حرارتی را مسدود کنند [22] و به این ترتیب هزینه‌های عملیات و تعمیر و نگهداری را افزایش می‌دهند. فرآیند حذف سیلوکسان‌ها از لجن فاضلاب با استفاده از پیش تیمار حرارتی با فرآیند gas stripping توسط اوشیتا و همکاران ارائه شده است [23]. 90٪ سیلوکسان‌ها توسط روش حرارتی با gas stipping در دمای 80 درجه سانتیگراد با دبی جریان هوا 0/5 لیتر در دقیقه در 48 ساعت حذف شدند. علاوه بر این، عملکرد بیوگاز تا 60٪ افزایش یافت. هرچند، خروجی گاز از فرآیند تصفیه لجن حاوی سیلوکسان و بو است. با این حال، خروجی گاز مانند فرآیند سوزاندن می‌تواند به عنوان عامل اکسید کننده احتراق به منظور تجزیه سیلوکسان‌ها و کاهش بو بکار رود. به طور کلی، پیش تیمار تمام مواد اولیه با یک تکنولوژی واقع بینانه نیست و بنابراین باید روش پیش تیمار مناسب با توجه به هزینه‌های انرژی اولیه انتخاب شود. از آنجایی که پیش تیمار نیاز به هزینه‌های سرمایه گذاری بالا دارد، تنها روش‌هایی که باعث افزایش بسیار زیاد در میزان تولید بیوگاز می‌شود، می‌تواند پیش تیمار را از لحاظ مالی قابل اجرا سازد [24].

۴- هضم بی‌هوازی ارتقا یافته

4-1- فرآیندهای هضم بی‌هوازی ارتقا یافته

هضم بی‌هوازی ارتقا یافته با استفاده از باکتری‌ها، قارچ‌ها و آنزیم‌های بهبود یافته قابل دسترسی است. مهندسی ژنتیک و مهندسی نانو، دو راه اصلی برای تأمین هضم بی‌هوازی ارتقا یافته هستند. با این حال، تکنولوژی‌های فعلی اغلب تنها در آزمایشگاه (TRL 4[4]) ثابت شده است و توزیع تکنولوژی بیشتر به علت محدودیت‌های هزینه‌های تولید و کاربرد مواد زیستی و مواد نانو مواد محدود می‌شود. در بسیاری از موارد مشخص نیست که تا چه حد افزایش میزان بیولوژیک / نانو مقیاس می‌تواند هزینه بهره برداری بیوگاز را بهبود بخشد. تکنیک‌هایی مانند عملیات حرارتی، نظارت و کنترل فرآیند، روش‌های دیگر ارتقاء هستند که می‌توانند به طور بالقوه سود بیشتری را از لحاظ مقرون به صرفه بودن هضم بی‌هوازی تولید کنند [5]. مرلین کریستی و همکاران هضم بی‌هوازی ارتقا یافته را از طریق میکروارگانیسم‌ها و آنزیم‌ها بررسی کردند. تحقیقات انجام گرفته در مورد تغییر شکل میکروبی تجزیه کننده سلولزی، کنسرسیوم‌های (جوامع) مخلوط و آنزیم‌های افزایش هضم بی‌هوازی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. گونه های مشتق شده و غربال شده ژنتیکی به عنوان عوامل امیدوار کننده‌ای که می‌توانند تولید بیوگاز از منابع ارزان، از جمله زیست توده سختی مانند لیگنوسلولز را افزایش دهند، بیان شده‌اند.

1. thermo-chemical pretreatment
2. Electrochemical pretreatment
3. Siloxanes
4. technology readiness level

همچنین تأکید شد که استفاده از هیدرولیز آنزیمی در دستگاه‌های بیوگاز در مقیاس وسیع با هزینه‌های بالای تولید آنزیم محدود می‌شود و احتمال کمی برای کاهش هزینه‌های آن وجود دارد. از این رو به نظر می‌رسد که توسعه یک فرآیند نوین مقرون به صرفه برای افزایش هضم بی‌هوازی بر اساس دانش به روز بیوشیمی، سخت خواهد بود و پیشرفت‌های بعدی نیازمند تحقیقات بیشتری به وضوح در مسائل مربوط به اثربخشی خواهد بود[25].

کادزا و همکاران ادعا کردند که به ویژه قارچ ها فرصت‌های جدیدی را برای هضم بی‌هوازی از مواد زائد آلی سرشار از فیبر ایجاد می‌کنند. با توجه به دمای بهینه بالاترِ آنزیم‌های سلولی قارچی، فرآیند ترموفیلیک برای هضم بی‌هوازی از بیوماس غنی از فیبر پیشنهاد شده است [26]. وید و همکاران نشان دادند که تأثیر اصلی افزودن آنزیم تک مرحله‌ای در فرآیند تولید بیوگاز با استفاده از ضایعات کشاورزی، در تخریب سریع بستر است که منجر به تسریع تولید متان و بیوگاز می‌شود. برای چمن، ذرت علوفه‌ای، ذرت علوفه‌ای با محتوای فیبر بالا، کود اسب و گاو و مخلوط کود حیوانی و ذرت علوفه‌ای، حداکثر بازده متان بین 0.3٪ تا 6.4 ٪ بود. برای یونجه ، کود مرغ و کاه تریتیکاله ، بازده بین 8/1 تا 21/2 درصد بود [27]. یک نقص مهم در هضم بی‌هوازی، فقدان حسگرهای مطمئن کافی برای نظارت بر پارامترهای کلیدی عملیات است. علاوه بر این، فاقد سامانه‌هایی هستند که عملکرد مداوم هضم بی‌هوازی در شرایط بهینه را تضمین کنند. بنابراین سنسورهای مدرن و کنترل کننده‌های قدرتمند که قادر به حل این مشکلات هستند مورد نیاز است [28]. جلیلیان و همکاران هاضم بیوگازی را ابداع کردند که از قسمت‌های الکترونیکی و مکانیکی جدید ساخته شده که صرفه اقتصادی نیز دارد. این قسمت‌ها عبارتند از: 1- قسمت الکترونیک و نظاره‌گر متغیرهای دما، رطوبت و متان ۲- مخزن گاز انعطاف پذیر چند لایه و ۳- دریچه الکترونیکی ایمنی با قطر قابل تنظیم به منظور خروج گازهای اضافی. نتایج به دست آمده از این دستگاه نشان داد که می‌تواند کارایی تولید متان را تا ۲۵ درصد بالا ببرد [29].

آوهانگ بو و همکاران نشان دادند استفاده از رگرسیون حداقل مربعات جزئی متوالی و متعامد (SO-PLS) از طریق پیش‌بینی شاخص‌های حالت مانند اسیدهای چرب فرار، اسیدهای چرب زنجیره بلند و آمونیم ، نظارت بر روند هضم بی‌هوازی را بهبود بخشید. علاوه بر این، کاوشگر از راه دور در مقایسه با غوطه‌وری دارای توانایی جلوگیری از اشباع و مشکلات رسوب گذاری است که در هضم بی هوازی بسیار رایج است [30].

افزایش هضم بی‌هوازی توسط اسپری کردن بیوگاز از طریق کود گاوی خام مایع توسط سانچز هرناندز و همکارانش پیشنهاد شد. افزایش تولید بیوگاز و کاهش میزان CO_2 و H_2S در بیوگاز به دست آمد. این فرآیند باعث بهبود و خالص سازی بیوگاز شد و به‌طور مفیدی باعث کاهش pH در هضم بی‌هوازی شد، اما مهم‌ترین مزیتی که می‌توان انتظار داشت با ترکیب پاشیدن بیوگاز در راکتورهای غشایی پیشرفته برای جلوگیری از رسوب غشا حاصل شد [31].

4-2- راکتورهای هضم بی‌هوازی ارتقا یافته

یکی از نقاط ضعف تکنولوژی‌های پیشرفته هضم بی‌هوازی، هزینه‌های بالای سرمایه‌ای است که در ارتباط با راکتورها وجود دارد. راکتورها معمولاً از مواد گران قیمت مانند فولاد و یا بتن ساخته می‌شوند. از آنجایی که هضم بی‌هوازی زمان ماند هیدرولیکی طولانی دارد، راکتورهایی با ظرفیت بالا برای نگهداری از میکروب‌هایی که به آرامی رشد می‌کنند نیاز است. علاوه بر این، مصرف زیاد انرژی برای هم زدن به طور نامطلوب بر هزینه بهره وری سیستم تأثیر می‌گذارد. راکتورهایی مانند پوشش لجنی بی‌هوازی جریان بالایی[1](UASB)، بستر ثابت یا بستر روان، پارچه‌ای، و غشایی به وجود آمدند تا بتوانند در اقدامی متقابل واکنش‌های میکروبیولوژیک را افزایش دهد. علاوه بر این، تکنیک‌های عملیاتی راکتور مانند عملیات چند مرحله‌ای یا گردش مجدد سیال خروجی می‌تواند باعث ارتقا بهتر راکتورهای هضم بی‌هوازی شود [5].

علیدادی و همکاران با مخلوط شیرابه فاضلاب و کود گاوی در هاضمی که طراحی کرده بودند توانستند به کاهش 70 درصدی در مقدار COD در مدت 52 روز برسند، در حالی که shin و همکاران در یک هاضم UASB پس از 160 روز حداکثر تا 40٪ توانستند COD را کاهش دهند[32].

در سال‌های اخیر، Kubota Submerged Anaerobic (KSAMBR) Membrane Bioreactor به طور کامل در صنایع غذایی و آشامیدنی اجرا شده است. این هاضم شامل دو قسمت اصلی است: (1) یک مخزن محلول سازی و (2) یک راکتور هضم بی‌هوازی ترموفیلی که شامل غشاهای غوطه ور است. این غشاء باکتری‌های متان‌زا را درون راکتور هضم بی‌هوازی نگهداری می‌کند و اجازه می‌دهد تا مواد باقیمانده از هضم از بین برود. علاوه بر این، بازدارنده‌های میکروارگانیسم‌های تولید کننده متان که در طی هضم بی‌هوازی تولید شده، مانند آمونیاک، در یک جریان نفوذی جدا می‌شوند. این امر موجب تضمین ثبات بیشتر و عملکرد بیشتر CH_4 در هضم بی‌هوازی است و باعث می‌شود KSAMBR به خصوص برای هضم بی‌هوازی مواد اولیه با محتوای نیتروژن بالا، مثلاً در مواد غنی از پروتئین‌ها مناسب باشد. علاوه بر این، با توجه به افزایش عملکرد، KSAMBR پتانسیل کاربرد برای رآکتورهای هضم بی‌هوازی مقیاس کوچک و استفاده از مواد جامد افزایش یافته (هضم بی‌هوازی حالت جامدات) را دارد. از آنجایی که KSAMBR در چندین دستگاه در مقیاس کامل به کار رفته است دارای تکنولوژی با سطح بلوغ (TRL) نزدیک به 9 است. با این وجود،پیشرفت‌های بیشتر بر اساس مفاهیم اساسی بکار برده شده توسط KSAMBR امکان پذیر است و باید در آینده مورد بررسی قرار گیرد [31].

یانگسوکاسم [2] و همکاران عملکرد بیوراکتور غشایی را برای هضم بی‌هوازی با تمرکز بر روی نوع غشا که موضوعی مهم در بیوراکتورهای غشایی است، مورد بررسی قرار دادند. سنتز هیدروفیلیک پلی آمید هیدروکسی اتیل شده (HPA[3]) و غشاهای پلی ولینیدین فلوراید PVDF[4] تجاری به طور مؤثر قادر به تأمین مواد مغذی و جدا کردن متابولیت‌های محلول بوده و میکروب‌ها را به آرامی رشد می‌دهند. عملکرد بیوگاز برای غشای PVDF در مقایسه با غشای HPA کمی بیشتر بود. به هیچ نیروی محرکه فشاری خارجی برای کار کردن سیستم MBR-AD[5] نیازی نبود زیرا فشار مازاد که به طور خودکار تولید می‌شود کافی است [33]. مزایای عمده بیوراکتورهای غشایی برای هضم بی‌هوازی عبارت‌اند از: حفظ سلول‌های میکروبی، جداسازی

1. upflow anaerobic sludge blanket
2. Youngsukkasem
3. hydroxyethylated polyamide
4. polyvinylidene fluoride
5. membrane bioreactor

بازدارنده‌های هضم بی‌هوازی، بهبود کنترل فرآیند و کاهش تخریب زیست توده، در حالی که نقص اصلی شامل: رسوب غشایی، مرطوب شدن غشاء، افزایش هزینه‌های عملیاتی و نگهداری. در یک سیستم MBR-AD، تخریب غشاء می‌تواند تا حدودی توسط بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، به ویژه HRT و SRT (زمان ماند مواد جامد)کنترل شود [34].

بیوراکتور غشایی بی‌هوازی (AnMBR) یک فناوری مناسب و امیدوار کننده برای تصفیه کارآمد آلاینده‌های در حال ظهور(ECs) در فاضلاب‌های مختلف صنعتی و شهری است. در مقایسه با فرآیندهای سنتی هضم بی‌هوازی، AnMBR می‌تواند به میزان قابل توجهی میزان حذف EC و تولید بیوگاز را بهبود بخشد. جداسازی جامد/ مایع از طریق غشا، زیست توده را حفظ کرده و ثبات عملکردی جوامع میکروبی را در سیستم AnMBR بهبود می‌بخشد. تجزیه بیولوژیکی مکانیسم اصلی است که AnMBR توسط آنECs را حذف می‌کند. رسوب غشایی برای بهبود حذف ECها مفید است [38].

اختراع یک راکتور هضم بی‌هوازی غشایی بهبود یافته (EMBADR[1]) که در آن بیوگاز به صورت حباب از طریق سطح غشا بیرون می‌آید و باعث جلوگیری از رسوب می‌شود توسط هونگ و همکاران صورت گرفت. EMBADR نیز کمی بالاتر از فشار اتمسفر عمل می‌کرد و بنابراین نیروی محرک خودبخودی کافی را برای نفوذ از طریق سطح غشا فراهم می‌کرد [**35**]. با استفاده از EMBADR، نیاز انرژی کل سیستم بیوگاز در مقایسه با MBR-AD کاهش می‌یابد. بیوگاز حبابی نه تنها می‌تواند در جلوگیری از رسوب غشایی بلکه همچنین بر ویژگی‌های مواد اولیه تأثیرات سودمندی بگذارد [36].

راکتورهای بیوفیلم(BR) از مزایای تأمین تراکم بالا برای سلول، افزایش بهره‌وری، کاهش خطر شستشو، حذف عملیات تلقیح مجدد، مقاومت در برابر تخمیر طولانی مدت و افزایش مقاومت میکروارگانیسم‌ها در شرایط شدید هستند. بنابراین، آنها به طور گسترده‌ای در بسیاری از کاربردها مانند تصفیه فاضلاب، حذف مواد شیمیایی سمی ،تصفیه بیولوژیکی و تولید محصولات با ارزش افزوده(VAP) بالا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که تولید محصولات با ارزش افزوده بالا در BR در مقایسه با تصفیه فاضلاب، حذف مواد شیمیایی سمی و تصفیه بیولوژیکی ناقص است. به دلیل تجمع حاصل از چسبندگی ماده کمکی در هنگام تخمیر، سلول‌های زیادی در طول تولید غیرفعال می‌شوند و پخش مواد یا انتقال جرم محدود می‌شود. بنابراین مواد کمکی جدید باید تولید شود تا این مشکل به حداقل برسد. با این حال، ترکیب و ساختار بیوفیلم نقشی اساسی در بیحرکتی سلول‌ها دارد و این باید مورد توجه قرار گیرد [36].

تکنولوژی گردش مجدد سیال خروجی در راکتورهای هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای توسط اصلان‌زاده و همکارانش پیشنهاد شده است. آن‌ها متوجه شد که گردش مجدد سیال خروجی، مرحله هیدرولیز را پشتیبانی می‌کند و همچنین باعث جلوگیری از، از دست دادن مواد مغذی در نرخ‌های بارگذاری بالاتر مواد آلی شده که این امر منجر به بهبود عملکرد و ثبات هضم بی‌هوازی می‌شود. با گردش مجدد سیال خروجی اسیدهای چرب زنجیر کوتاه که در هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای اثر بازدارندگی دارند کمتر مشاهده شد که این امر به علت رقیق سازی و تنظیم PH بود. راکتورهای هضم بی‌هوازی مینیاتوری که در آن هزینه‌های حمل و نقل مواد اولیه کاهش می‌یابد به عنوان یک راه حل مناسب برای تولید بیوگاز مورد توجه قرار گرفته است. راکتورهای هضم بی‌هوازی مینیاتوری به دلیل کاهش هزینه‌های سرمایه‌ای برای کشورهای کم درآمد می‌تواند مناسب باشد[37].

۴-۳- هضم بی‌هوازی حالت جامد

هضم بی‌هوازی متعارف که در غلظت های جامد بین 0.5 تا 15 درصد وزنی عمل می‌کند، هضم بی‌هوازی مایع نامیده می‌شود. در غلظت‌های جامد بالاتر از 15٪ wt تا حدود 40wt ٪ اصطلاحاً هضم بی‌هوازی حالت جامد (SSAD) نامیده می‌شود. کود حیوانی، لجن فاضلاب و زباله‌های مواد غذایی [39] معمولاً مواد اولیه‌ای هستند که از طریق هضم بی‌هوازی مایع، هضم می‌شوند، در حالی که بخش‌های آلی ضایعات جامد شهری و زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی که با استفاده از هضم بی‌هوازی حالت جامد می‌توانند تیمار شوند نیاز به راکتورهای کوچکتر دارد و شدت مصرف انرژی مربوط به گرم کردن و هم زدن را کاهش داده است. مواد باقیمانده از SS-AD با محتوای آب پایین‌تر مشخص می‌شود و از این رو ساده‌تر از هضم بی‌هوازی مایع مدیریت می‌شوند. از سوی دیگر، SS-AD نیازمند مقادیر بالاتری از ماده تلقیح و اثرات خود بازدارنده است که به طور بالقوه منجر به بی‌ثباتی فرآیند می‌شود و دارای زمان ماند طولانی‌تر است. بنابراین، برای عملکرد موفقیت آمیز SS-AD نیاز به روش‌های مختلفی برای بهبود عملکرد است. کارایی راکتورهای SS-AD توسط لی و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [40]. این مطالعه با تمرکز بر تأثیر محتوای مواد جامد، دما، نسبت C/N و ماده تلقیح صورت گرفت. یافته‌ها تأکید می‌کنند که عملکرد بیوگاز در دمای کار بالاتر بیشتر است. نسبت بهینه ای از C/N لازم است تا تجمع SCFA در راکتور به حداقل برسد زیرا SCFA اضافی مانع فعالیت متان‌زایی می‌شود. علاوه بر این، تلقیح توسط ماده باقیمانده از هضم یا شیره همچنین کاهش محتوای جامد هر دو تأثیر منفی بر تولید بیوگاز دارند.

لیو و همکاران تغییر در تولید بیوگاز در شرایط SS-AD را برای کاه برنج تحت شرایط مزوفیل و ترموفیل بررسی کردند. هضم بی‌هوازی حالت جامد ترموفیل منجر به تخریب شدیدتر و استفاده کارآمدتر از کاه برنج شد و داده‌ها با معادله اصلاح شده گومپرتز سازگارتر از شرایط هضم بی‌هوازی حالت جامد مزوفیل بودند. همچنین در شرایط ترموفیل میزان تولید و عملکرد بالای متان حاصل شد. دما با تغییر فراوانی باکتری‌ها ، به ویژه باکتری‌های Firmicutes ، بر کارایی تولید متان تأثیر می گذارد [41].

شیتوفیتا و همکاران گزارش دادند که تولید بیوگاز از طریق SS-AD عملکرد بالاتری نسبت به L-AD داشت. میزان بالای بیوگاز در طی SS-AD به دلیل غنی سازی میکروب‌ها در مراحل اولیه است. همچنین مقدار pH بر عملکرد فعالیت‌های میکروبی و هاضم تأثیر می‌گذارد. pH نهایی بیشتر از pH اولیه است که نشانگر مهار آمونیاک است [42].

۴-۴- هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای

هیدرولیز، اسیدزایی، استات زایی و متان‌زایی، مراحل هضم بی‌هوازی هستند که به طور معمول در یک راکتور به طور هم‌زمان انجام می‌شود. با این وجود این فرآیندها متفاوت هستند و نیاز به گونه‌های مختلف میکروبی و شرایط عملیاتی متفاوت دارند. ترکیب این چهار مرحله در یک راکتور، توانایی تبدیل زیست توده میکروبیولوژیک را کاهش می‌دهد. ایجاد میکروارگانیسم‌های

1. enhanced membrane AD reactor

متان‌زا به آرامی اتفاق می‌افتد و از این رو، راکتورهای تک مرحله‌ای معمولی باید دارای ابعاد بزرگ باشند تا شستشو و خارج شدن میکروارگانیسم‌ها از هاضم را تا حدی جبران کند. در راکتورهای هضم بی‌هوازی بزرگ تک مرحله‌ای، سامانه‌های مصرف کننده انرژی مانند همزن و همچنین نیاز به افزایش حرارت در نرخ پایین تبدیل مواد ، باعث می‌شود این هاضم‌ها از لحاظ هزینه کمتر مقرون به صرفه باشد. با این حال، زمانی که هضم بی‌هوازی به دو مرحله تقسیم می‌شود: (1) هیدرولیز و اسیدزایی که در آن مواد آلی در فاز مایع به اسید آلی و سایر مواد واسطه‌ای تبدیل می‌شوند و (2) استات‌زایی و متان‌زایی که در آن گاز متان از واسطه‌های فاز مایع تولید می‌شود، در نتیجه دو راکتور هضم بی‌هوازی به طور مستقل بهینه می‌شود و بنابراین توانایی تبدیل زیست توده می‌تواند بهبود یابد. علاوه بر این، هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای باعث افزایش انعطاف پذیری تولید بیوگاز می‌شود که برای تثبیت سامانه‌های انرژی با تغییرات طبیعی مهم است[43]. یکی از راهکارهایی که این ملاحظات را مورد استفاده قرار می‌دهد هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای خشک-مرطوب با دو مرحله هیدرولیز و متان سازی جدا (فرآیند GICON) است که چند سال پیش تجاری شد[44]. فرآیند GICON توانست بر چندین عیب طرح‌های دستگاه‌های معمولی بیوگاز غلبه کند. این فرآیند، عملیات دو مرحله‌ای هضم بی‌هوازی را مقرون به صرفه تر و تطبیق پذیر ساخته است. مهم‌ترین مزایای ادعا شده عبارتند از: (1) فرآیند هضم بی‌هوازی با ثبات است زیرا زمان نگهداری مواد اولیه در سیستم از تشکیل متان جدا شده است؛ (2) کاهش شدت مصرف انرژی از آنجایی که هم زدن دیگر مورد نیاز نیست؛ (3) بهبود انعطاف پذیری مواد اولیه (4) محتوای متان بالاتر در بیوگاز تولید شده نسبت به آن که از دستگاه‌های معمولی بیوگاز (حدود 15 تا 20 درصد) حاصل می‌شود، زیرا بخشی از CO_2 در طی هیدرولیز حذف می‌شود؛ (5) باقیمانده جامد به دست آمده از هاضم‌های percolators هم حمل و نقل و هم عملیات هضم را مقرون به صرفه‌تر کرد. به نظر می‌رسد فرآیند GICON یک فرآیند نوآورانه جالب در سال‌های اخیر است که قادر به بهبود هزینه‌های تکنولوژی انرژی بیوگاز خواهد بود. هان و همکاران، یک مفهوم مشابه با تقسیم جداگانه دو مرحله هیدرولیز و متان‌زایی پیشنهاد کردند[45]. (فرآیند ReBi). فرآیند ReBi در تولید بیوگاز قابل انعطاف هدف گذاری شده است که از طریق تغذیه هدفمند از محصول هیدرولیز مایع در یک راکتور بستر ثابت جُدا حاصل می‌شود. در اولین راکتور در طول هیدرولیز، ترکیبات پلیمری غیر محلول توسط اگزوآنزیم‌ها به مونومرهای محلول در آب شکافته می‌شوند. مواد حاصل از هیدرولیز از مرحله اول به یک پیچ فشاری فرستاده می‌شود تا بخش‌های جامد و مایع جدا شود. قسمت جامد در CSTR برای تولید بیوگاز پردازش می‌شود. بخش مایع حاوی مواد قابل هضم حل شده به مخزن ذخیره‌سازی ارسال می‌شود. علاوه بر این، یک راکتور بستر ثابت هر موقع که نیاز باشد با مواد قابل هضم ذخیره شده برای تولید بیوگاز تغذیه می‌شود. مشارکت میکروبی در راکتورهای بستر ثابت به طور سودمندی در راکتور از طریق یک فیلم ساخته شده بر روی یک محیط کشت بسته باقی می‌ماند که از شستشوی باکتری‌ها جلوگیری می‌کند و نرخ بارگذاری‌های بالا را ممکن می‌سازد. مرحله هیدرولیز و استات‌زایی به ویژه در مایع سازی مواد آلی از ضایعات جامد شهری مفید هستند[46]. مایع زیستی به دست آمده در مرحله اول هضم بی‌هوازی برای تولید بیوگاز با نرخ بالا و جریان کم در مرحله دوم هضم بی‌هوازی مناسب است. هر ماده غیر قابل هضم از ضایعات جامد شهری در اولین مرحله هضم بی‌هوازی حفظ و جدا می‌شود و بنابراین هیچ تأثیر مضری بر مرحله دوم هضم بی‌هوازی ندارد.

امکان ترکیب هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای با فناوری جذب غشای گاز توسط شی و همکاران بررسی شد. برای این منظور یک راکتور بی‌هوازی جذب غشای گاز دو مرحله‌ای (GAMAR) برای کاهش مهار آمونیاک و تجمع اسیدهای چرب فرار در طی هضم بی‌هوازی ضایعات مواد غذایی ایجاد شد. با توجه به سطح پایین‌تر غلظت آمونیاک و جداسازی اسیدوژن‌ها و متانوژن‌ها، GAMAR دو مرحله‌ای می‌تواند در نرخ بارگذاری آلی 6/1 کیلوگرم در متر مکعب روزانه به طور پایدار کار کند و نرخ تولید بهینه بیوگاز 3/21 متر مکعب در روز بود [47]. افزایش تولید بیوگاز از هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای ذرت سیلو کردنی نیز توسط Colussi و همکاران نشان داده شده است [48]. در مقابل، Ganesh و همکاران [49] دریافت که فرآیند هضم بی‌هوازی یک مرحله‌ای برای ضایعات میوه و سبزی بیش از هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای مؤثر بود. آن‌ها از یک فرآیند تصحیح هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای متفاوت از آنچه در فرآیند GICON استفاده می‌شود استفاده کردند. فرآیند دو مرحله‌ای آن‌ها بر روی اصل بازیافت مواد جامد داخلی پس از جداسازی جامد و مایع توسط سانتریفیوژ، کار می‌کرد. مزیت ادعا شده، حلالیت بسیار بالای سوبسترا بود. در این تحقیق هیچ توجهی به کاهش مصرف انرژی داخلی به دلیل کاهش هم زدن مورد نیاز و غیره صورت نگرفت. نتایج تأکید می‌کنند که مزیت‌های ادعا شده درطرح‌های دو مرحله‌ای هضم بی‌هوازی برای همه مواد موجود و تمامی حالات صادق نیست. بنابراین، فرآیند هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای بایستی با دقت طراحی شده و بهینه‌سازی شود تا مزایا به حداکثر برسد. مواد مختلف ممکن است در حین انتقال از هضم یک مرحله‌ای به دو مرحله‌ای عملکرد متفاوت را نشان دهند. هضم بی‌هوازی زباله‌های پوست پرتقال در راکتورهای یک و دو مرحله‌ای توسط کاسترو و همکاران ارزیابی شد. سیستم دو مرحله‌ای بار آلی را 50٪ کاهش داد و بیوگازی با محتوای متان بالاتر از راکتور یک مرحله ای تولید کرد و در نتیجه متان نیز 20٪ افزایش یافت. به نظر می‌رسد راکتور اسیدزا در کاهش ترکیبات سرسخت یا مهاری نقش دارد و منجر به تولید متان بیشتر در راکتور متان‌زا بدون نیاز به پیش تیمارهای دیگر و در نتیجه تولید متان انباشته به میزان 79 L / gSVT/. می‌شود [50].

۵- کاهش گاز گلخانه‌ای در هضم بی‌هوازی

هضم بی‌هوازی می‌تواند بطور کلی برای کاهش میزان شدت گازهای گلخانه‌ای [51] به کار رود. در برخی موارد، چنین مدیریت کربنی دارای پتانسیل ارزش افزوده است. با افزودن یا بازیافت CO_2 توانایی تبدیل زیست توده می‌تواند بهبود یابد و بنابراین موجب افزایش تولید بیوگاز می‌شود. توانایی هضم بی‌هوازی برای بهره‌برداری از CO_2 اضافی به وضوح یک پیشرفت جدید در حال ظهور است که نیاز به توجه بیشتری دارد.

یک روش جالب هضم بی‌هوازی دو مرحله‌ای با مدیریت CO_2 توسط سالومونی و همکارانش پیشنهاد شد [52]. در این فرآیند CO_2 به راکتور هضم بی‌هوازی تزریق شد تا تولید CO_2 کاهش یابد و به افزایش تولید متان کمک کند. فرآیند تزریق CO_2 که باعث میزان تخریب زیاد زیست توده و کاهش 58٪ جامدات معلق فرار شد، با افزایش تولید SCFA در طی مرحله اسیدزایی توجیه می‌شود و باعث افزایش عملکرد بیوگاز می‌شود. علاوه بر این،

جدول 1 ارزیابی چند معیاره نوآوری های بالقوه بیوگاز در تولید بیوگاز

نوآوریهای بالقوه فرآیند بیوگاز	سطح آمادگی تکنولوژی (0/2)	پتانسیل تجاری سازی (0/3)		تاثیرات انرژی،محیط زیست و آب و هوا (0/3)		امتیاز کلی ارزیابی چند معیاره
		پتانسیل تکنیکی فرآیند	پتانسیل اقتصادی/بازار/مدیریت/آگاهی	اثر انرژی	تاثیرات آب و هوا و محیط زیست	
GICON	TRL 8	بسیار خوب، هنوز بهینه سازی دقیق فرآیند نیاز است	بسیار خوب، از انواع ضایعات ارزان می‌تواند استفاده کند	خوب، بدون نیاز به همزن	بسیار خوب، از ضایعات مواد آلی می‌تواند استفاده کند	0/83
AHPD	TRL 4	خوب، هنوز ثبات PH نیاز است	خوب، به اثبات بیشتری در محیط صنعتی نیاز دارد	خوب، دارای مزیت تولید خودکار فشار ثابت	عالی، عدم انتشار گازهای گلخانه‌ای	0/63
EMBADR	TRL 2	خوب، هنوز رسوب غشا مشکل ساز است	خوب، ترکیب ساده آن یک مزیت است	بسیار خوب، عملکرد با حداقل مصرف انرژی	بسیار خوب، ترکیب ارتقا یافته بیوگاز	0/60
Coal-AD	TRL 3	خوب، می‌تواند در معادن رها شده اجرا شود	خوب، به اثبات بیشتر در محیط کاری نیازمند است	خوب، احتمال معدن کاری کنتر و مصرف کمتر انرژی	متوسط، در معادن رها شده می‌تواند اجرا شود	0/48

CO_2 ورودی باعث تأثیر مثبتی بر کلیه اثرات گازهای گلخانه‌ای تولید بیوگاز شد. تزریق CO_2 در دما و pH پایین فعالیت استات‌زایی را نسبت به فعالیت متان‌زایی تحریک می‌کند. باجون فرناندز و همکاران [53] نشان داد که با تزریق CO_2 به یک راکتور هضم بی‌هوازی تولید متان افزایش می‌یابد. افزایش میزان تولید متان برای زباله‌های مواد غذایی (تا 13 درصد) و لجن فاضلاب (تا 138 درصد)، به وضوح نشان دهنده قابلیت هضم بی‌هوازی برای استفاده از CO_2 اضافی است. کاهش CO_2 برای ضایعات غذایی (تا 11 درصد) و برای لجن فاضلاب (تا 34 درصد) تخمین زده شد. هضم بی‌هوازی با فشار بالا، پتانسیل بهبود تعادل گازهای گلخانه‌ای هاضم بیوگاز را دارد. فرآیند هضم بی‌هوازی موجب به حداقل رساندن کاهش CO_2 گازی با افزایش حلالیت CO_2 در فاز مایع تحت شرایط فشار بالا می‌شود. پس از آن محتوای متان در بیوگاز را افزایش می‌یابد و انتشار CO_2 از بیوگاز کاهش می‌یابد. لیندلبوم و همکاران [54] فرآیند هضم فشار بالای خود تولید شونده (AHPD) را که به طور مستقیم از راکتورهای هضم بی‌هوازی با فشار بالا برای تولید متان مناسب بود مورد بررسی قرار دادند. فشارهای عملیاتی تا حدود 20 بار برای غنی سازی متان کافی بود. شیرزاد و همکاران [55]، پتانسیل‌های تولید برق و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای از طریق هضم بی هوازی زباله‌های کشاورزی و دامی تولید شده در هر استان ایران را به عنوان یک مطالعه موردی به طور جامع مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند. همچنین نتایج LCA پتانسیل بزرگی را برای کاهش سهم گرمایش زمین در ایران نشان داد. به عنوان مثال، با مدیریت مواد اولیه در ایران می توان از انتشار حداقل 10693/5 هزار تن CO_2eq / yr جلوگیری کرد. این به معنای کاهش 1/5 درصدی انتشار سالیانه گازهای گلخانه‌ای ایران است (که فقط از تولید انرژی و مصرف آن ناشی می شود) و با توجه به تعهدات بین المللی کاهش گازهای گلخانه‌ای در کشور، یک موفقیت امیدوار کننده است.

۶- بیوهیدروژن

بیوهیدروژن یکی دیگر از حامل‌های انرژی گاز است که می‌تواند از زیست توده بدست آید و اغلب از تکنیک‌های مشابه هضم بی‌هوازی استفاده می‌شود. زیست توده لیگنوسلولزی به عنوان یک بستر ایده آل برای تولید بیوهیدروژن در نظر گرفته می‌شود، با این وجود ترکیب آن همراه با در دسترس بودن و هزینه از عمده‌ترین عوامل تعیین کننده کاربرد آن برای تولید بیوهیدروژن است [56]. سه راه اصلی برای تولید بیوهیدروژن وجود دارد: (1) تولید تخمیری (تاریک و نوری)، (2) آنزیمی و (3) الکترولیز کاتالیزور زیستی. تخمیر تیره (DF) تبدیل مواد آلی به H_2 زیستی از طریق تخمیر است. تخمیر تیره یک فرآیند شامل چند گروه از باکتری‌ها و واکنش‌های مختلف بیوشیمیایی با استفاده از مراحل مشابه هضم بی‌هوازی است. بر خلاف تخمیر نوری، تخمیر تیره در تاریکی حاصل می‌شود. در تخمیر تاریک بیوهیدروژن در pH کمتر از آنچه در هضم بی‌هوازی استفاده می‌شود تولید می‌شود. تخمیر تیره امروز مهمترین روش تولید بیوهیدروژن است. با این حال، تولید بیو هیدروژن از تخمیر تیره بسیار کمتر از عملکرد بیوگاز از هضم بی‌هوازی برای مواد(سوبستراهای) مشابه است [57] بنابراین، DF را می‌توان تنها به عنوان یک گام اولیه در تبدیل انرژی زیست توده استفاده کرد و معمولا نیاز به هضم بی‌هوازی دارد. تولید هیدروژن تخمیری تیره از زیست توده لیگنوسلولزی نیاز به پیش تصفیه برای از بین بردن لیگنین دارد. به کارگیری نانومواد برای

پیش تیمار زیست توده لیگنوسلولزی میتواند با امکان انجام پیش تصفیه در شرایطی با شدت کمتر و به حداقل رساندن استفاده از مواد شیمیایی، افزایش عملکرد کاهش قند آزاد شده باعث مقرون به صرفه شدن فرآیند شود [58]. مطالعه دیگری توسط خالد و همکاران [59] نشان داد که پیش تصفیه قلیایی کاه برنج لیگنوسلولزی با استفاده از NaOH 2٪ در حضور نانوذره مغناطیسی 120 ppm در حذف لیگنین کارآمدتر بوده و بنابراین می توان به ترتیب عملکرد بیوگاز و متان را به ترتیب 100٪ و 120٪ افزایش دهد. نتایج حاصل از تولید H_2 زیستی نرخ بالا با استفاده از میکرو فلور(ریز گیاهان) مخلوط توسط لین و همکاران ارائه شده است. تکنولوژی DF نرخ بالا در یک مقیاس آزمایشی با استفاده از یک هاضم 0/4مترمکعبی نشان داده شده است. *C. pasteurianum* و sp *Bifidobacteria* به عنوان گونه‌های میکروبی ترجیحی نشان داده شدند. ثابت شد که فاکتور انرژی خروجی در مقایسه با انرژی ورودی (Ef) در حدود 14 تا 29 در H_2 زیستی متغیر است. Ef به دست آمده از نمونه‌های بیودیزل و اتانول ذرت / نیشکر بالاتر بود اما مانند اتانول سلولزی بود. خلوص بیوهیدروژن ممکن است یک پارامتر کم اهمیت باشد زیرا جریان‌های غنی از هیدروژن زیستی می‌توانند به طور قابل ملاحظه‌ای در پالایشگاه‌های یکپارچه مورد بهره برداری قرار گیرند، مثلاً برای تزریق به هضم بی‌هوازی برای ارتقاء بیوگاز به بیومتان که محتویات بالا CO_2 و متان در بیوهیدروژن یک نقطه ضعف نیست. یک فرآیند با دمای پایین (50 درجه سانتیگراد) با استفاده از 13 آنزیم برای تبدیل گسیلور (قند متبلور و غیر قابل تخمیر) به هیدروژن زیستی که تقریباً به بازده کامل تئوری رسیده بود توسط مارتین دلکمپو و همکاران [60] پیشنهاد شد. از آنجایی که گسیلور یکی از اجزای اصلی بیوماس لیگنوسلولزی است (گیاهان حاوی 30٪ وزنی گسیلور)، این روش جدید تولید هیدروژن زیستی در آینده ممکن است امیدوار کننده باشد. اما امروزه، فرآیندهایی که دارای TRL 1 یا 2 هستند، نیاز به چند آنزیم گران قیمت دارد و بنابراین پتانسیل تجاری سازی محدودی دارند.

۷- مواد اولیه غیر معمول برای هضم بی‌هوازی

برخی محققان نشان دادند که چگونه فرآیندهای نوآورانه برای افزایش انعطاف پذیری منابع با استفاده از هضم بی‌هوازی مواد اولیه‌ای که به نظر غیر معمول به نظر می‌رسد، استفاده می‌شود. برای مثال زغال سنگ یا زباله‌های صنعتی آلی. همچنین پروسه‌هایی که خودشان پسماند حاصل از هضم بی‌هوازی را تبدیل می‌کنند، مورد توجه قرار می‌گیرند. بیوگاز با محتوای متان بالا می‌تواند از طریق هضم بی‌هوازی از زغال سنگ، از جمله بقایای زغال سنگ یا معادن رها شده (فرآیند هضم بی‌هوازی زغال سنگ) تولید شود. میکروب‌های مورد استفاده در این مطالعه از آب معدنی زغال سنگ گاز دار جدا شده‌اند. زغال سنگ مورد استفاده در این مطالعه زغال سنگ سخت معدن جیپور بود. در شرایط بهینه بیوگاز با خلوص متان 90٪ با مقدار کمی CO_2 به دست آمد. فرآیند هضم بی‌هوازی زغال سنگ می‌تواند در بهبود بهره برداری از معادن زغال سنگی که معمولاً تنها 60-70 درصد از زغال سنگشان استخراج می‌شود مفید باشد. همچنین فرآیند هضم بی‌هوازی زغال سنگ ممکن است پتانسیل تجاری سازی را به عنوان یک تکنولوژی بدون حرارت داشته باشد و همچنین با مصرف کم انرژی جهت گازی سازی زغال سنگ این توانایی را دارد که گازی سازی زغال سنگ زیرزمینی [61] به بیوگاز غنی از متان تبدیل شود. فرآیند هضم بی‌هوازی زغال سنگ به ویژه برای معادن زغال سنگی که در آن روش استخراج مرسوم زغال سنگ از لحاظ اقتصادی امکان پذیر نیست می‌تواند مفید باشد. از آنجایی که زغال سنگ در حال حاضر بسیار ارزان است، زغال سنگ بدون هیچ سودی فروخته می‌شود، از این رو به دنبال راه حل‌های جایگزین مناسب هستند. با در نظر گرفتن نسبت مولی C:H متان (1:4)، فرآیند هضم بی‌هوازی زغال سنگ ممکن است گذار معادن زغال سنگ معمولی به معادل کم کربن را ممکن سازد.

با افزایش درجه هوازدگی در زغال سنگ، چگالی شکست و تخلخل زغال سنگ بیشتر می‌شود و تولید تجمعی گاز به طور مداوم افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که زغال سنگ فرسوده دارای پتانسیل تبدیل به بیومتان است و درجه بالاتری از هوازدگی منجر به توانایی بیشتری برای تبدیل مواد می‌شود. با توجه به داده‌های تجربی و نتایج شبیه‌سازی گومپرتز، پتانسیل انتشار CH_4 از زغال سنگی که به صورت سطحی دچار هوازدگی است در دو استان مغولستان به ترتیب بین 3/3 تا 11/5 تراگرم و 3/3 تا 24/3 می‌باشد[62].

از بقایای هضم بی‌هوازی نیز می‌توان به عنوان سوخت، کود و دیگر محصولات با ارزش افزوده استفاده کرد. در کار ابوباکر و همکاران [63] نشان داده شد که مواد باقیمانده از هضم غذای خانگی برای بهبود کود کشاورزی در کاشت گندم بسیار مفید بود و نتایج کود دهی درمقایسه با کود نیتروژن معمولی بهبود یافته بود. کیم و همکاران [64] پیشنهاد کردند که از فرآیند کربن‌سازی هیدروترمال برای تبدیل بقایای هضم بی‌هوازی به سوخت غنی از کربن استفاده شود. براساس این مطالعه دمای مطلوب برای کربن سازی هیدروترمال 220 درجه سلسیوس تعیین گردید.

نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان یک الکترون دهنده مناسب با رهاسازی کم در طی فرایند متان‌زایی که منجر به افزایش بازده تولید بیوگاز می‌شود ، مشخص شده‌اند. این نانو ذرات همچنین می‌توانند در سنتز آنزیم‌های میکروبی کلیدی که برای فرآیند هضم بی‌هوازی ضروری هستند شرکت کنند. به عنوان مثال، فعالیت کوآنزیم F_{420} در حضور نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی افزایش می‌یابد، زیرا آهن یک بخش اساسی از این کوآنزیم است [65].

گزارش شده است که نانو ذرات ZVI قادر به بهینه سازی جمعیت میکروبی و در نتیجه، افزایش تخمیر هیدرولیز بودند. به ویژه، خاصیت کاهندگی آهن می‌تواند مراحل هیدرولیز-اسیدزایی را تسهیل کند [66]. حل شدن نانو ذرات ZVI در آب باعث آزاد شدن H_2 می‌شود. این پدیده ممکن

۸- استفاده از نانو ذرات برای افزایش تولید بیوگاز

نانو ذرات مختلفی به عنوان افزودنی به فرآیند هضم بی‌هوازی استفاده می‌شود. در یک تقسیم بندی کلی این نانو ذرات را می‌توان به سه دسته زیر تقسیم کرد:

1- نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی(ZVI)
2- نانو ذرات فلزی و اکسید فلزی
3- نانو ذرات بر پایه کربن

۸-۱- نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی(ZVI)

است با غنی سازی باکتری‌های هیدروژنتروفیک (ارگانیسم‌هایی که قادر به متابولیزه کردن هیدروژن مولکولی به عنوان منبع انرژی هستند) باعث اثرات منفی برای تولید متان شود و همچنین ممکن است از طریق فعالیت به عنوان الکترون دهنده برای آرکیا هیدروژنتروفیک ها باعث اثرات مثبت برای تولید متان شود. مخصوصا، انتشار سریع H_2 تولید متان را کاهش می‌دهد در حالی که انتشار آهسته آن تولید آن را بهبود می‌بخشد. جالب توجه است که وجود مواد پلیمری خارج سلولی (EPS) در بستر می‌تواند تولید متان را از طریق مهار نسل H_2 و همچنین با محافظت از میکروارگانیسم‌ها در برابر سمیت بهبود بخشد [67].

افزایش تولید بیوگاز در حضور نانو ذرات ZVI را همچنین می‌توان به تاثیر آنها بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محیط اطراف میکروارگانیسم‌های متان‌زا از طریق کنترل pH، غلظت نیتروژن آمونیاک و میزان اسیدهای چرب فرار نسبت داد. اثرات اعمال شده از طریق اصلاح pH می‌تواند به اکسیداسیون Fe^0 به Fe^{2+} توسط آب یا برخی ترکیبات آلی به عنوان یک اکسیدکننده در طیفرآیند هضم بی‌هوازی تولید اکسید آهن یا پوشاندن سطح نانو ذرات توسط اکسی هیدروکسید نسبت داده شود. نانوذرات ZVI همچنین می‌توانند میکروارگانیسم‌های مصرف کننده هیدروژن و مصرف اسیدهای چرب فرار تولید شده را تحریک کنند و همچنین نیتروژن آمونیاکی می تواند توسط اکسی هیدروکسید تولید شده در حضور نانو ذرات ZVI جذب شود [67]. بر این اساس ، جیا و همکاران (2017) غلظت‌های مختلفی از نانوذرات ZVI (1-4 گرم در لیتر) با اندازه قطر متوسط 50-70 نانومتر را به راکتورهای تولید بیوگاز اضافه کردند پارامترهای عملکرد بهینه مانند حجم تولید بیوگاز (بیش از 600 میلی لیتر) ، محتوای متان (68/75٪) و نیتروژن آمونیاکی (کمتر از 600 میلی گرم در لیتر) با 1 گرم در لیتر از نانو ذرات ZVI به دست آمد. نویسندگان نتیجه گرفتند که در حضور نانو ذرات ZVI تولید بیوگاز تجمعی در طول 35 روز و محتوای متان به ترتیب 18/11 درصد و 6/93 درصد در حضور در مقایسه با شاهد افزایش یافته است (بیوگاز 500 میلی لیتر و محتوای متان حدودا 61٪ بود) [69].

نانو ذرات ZVI می‌توانند از طریق تشکیل کمپلکس‌های سطحی غیرفرار و پایدار ، محتوای H_2S را کاهش دهند و بنابراین می توانند کیفیت و کمیت بیوگاز تولید شده را بهبود بخشند. حضور نانوذرات ZVI (0/1 درصد وزنی) به ترتیب باعث افزایش حذف COD ، افزایش تولید متان و محتوای متان به مقدار 17.8٪ ، 25.2٪ و 3.1٪ شد [68]. در حقیقت، حضور این یون‌های فلزات سنگین برای آنزیم‌ها و کوفاکتورها ضروری است و برای واکنش‌های مختلفی که در طول هضم بی‌هوازی اتفاق می افتد، اساسی است. به طور خاص‌تر، کبالت (به عنوان کوفاکتور پروتئین ویتامین B12) برای تخریب متانول توسط باکتری های متان‌زا ضروری است، در حالی که آرکیاهای متان‌زا به نیکل به عنوان کوآنزیم F430 نیاز دارند.

8-2- نانو ذرات فلزی و اکسید فلزی

بعضی از عناصر فلزی کم مقدار مانند Co ، Cu، Fe، Moو Ni می‌توانند نقش مهمی در تحریک و همچنین تثبیت هضم بی‌هوازی مواد آلی زباله هنگامی که در غلظت های پایین باشند ایفا می‌کنند [70]. در حقیقت، حضور این یون‌های فلزات سنگین برای آنزیم ها و کوفاکتورها ضروری است و برای واکنش‌های مختلفی که در طول هضم بی‌هوازی اتفاق می‌افتد، اساسی است. برای مثال، کبالت (به عنوان کوفاکتور پروتئین ویتامین B12) برای تخریب متانول توسط باکتری‌های متان‌زا ضروری است، در حالی که آرکیاهای متان‌زا به نیکل به عنوان کوآنزیم F430 نیاز دارند [71]. روی در آنزیم‌ها و همچنین به عنوان یون‌های ساختاری در فاکتور تبادل استری نقش کلیدی دارد، در حالی که مس برای کوآنزیم و انتقال الکترون بیولوژیکی ضروری است [72]. در نهایت آهن با فعالیت به عنوان عامل اکسایش_کاهش، کوآنزیم و ترمینال گیرنده الکترون، برای رشد مناسب و فعالیت‌های میکروارگانیسم‌های هضم بی‌هوازی مورد نیاز است [71]. برای مثال عبدالسلام و همکاران تاثیرات نانوذرات کبالت و نیکل را بر روی هضم بی‌هوازی فضولات گاوی در یک سیستم بسته بررسی کردند. در مقایسه با شاهد (بیوگاز، 26.7 لیتر ؛ متان، 13 لیتر) ، تیمار مواد اولیه با نانو ذرات Co (1 میلی گرم در لیتر) ، آهن (20 میلی‌گرم در لیتر) ، Fe3O4(20 میلی‌گرم در لیتر) و نیکل (2 میلی‌گرم) بیوگاز تجمعی را به ترتیب (1.7 ، 1.5 ، 1.7 و 1.8 برابر) و تولید متان را به ترتیب (2 ، 1.67 ، 2.16 و 1.86 برابر) در زمان ماند هیدرولیکی 40 روز افزایش داده است. علاوه بر این ، افزودن این نانوذرات زمان تاخیر تا رسیدن به حداکثر تولید بیوگاز و متان را کاهش می‌دهد [70]. در آزمایشی که با نانوذرات Fe3O4 برای هضم بی‌هوازی جامد شهری صورت گرفت به این نتیجه رسیدندکه مقدار 75 گرم در لیتر، مقدار بهینه است و اگر مقدار نانو ذرات از این بیشتر شود تولید متان کاهش می‌یابد [73]. لازم به ذکر است که این اکسیدهای فلزی در غلظت‌های بالاتر می‌توانند مانع از فعالیت میکروارگانیسم‌های متان‌زا شوند [74].

برخلاف نانوذرات فلزی و اکسید فلزی که بالاتر به آن‌ها اشاره شد که در غلظت‌های خاصی تأثیرات مثبتی دارند، نانوذرات حاوی Cr ، Cd و Zn در تولید بیوگاز تداخل ایجاد می‌کردند. این گونه‌های فلزی می‌توانند میکروارگانیسم‌های موجود در هضم‌بی‌هوازی را مهار کنند یا از بین ببرند، بنابراین می توانند مانع از انجام کل فرآیند شوند [75].

8-3- نانو ذرات بر پایه کربن

تمام نانو ترکیبات با اتم‌های کربن در ساختارشان به عنوان نانو مواد بر پایه کربن در نظر گرفته می‌شوند. این ترکیبات به طور عمده بر اساس ساختار هندسی آن‌ها طبقه بندی می‌شوند. نانولوله‌های کربنی (CNTs) ، گرافن و فولرن‌ها مهمترین نانومواد کربنی در کاربردهای مختلف صنعتی هستند [76]. در میان نانومواد‌های مبتنی بر کربن، نانو لوله‌های کربنی به دلیل ویژگی‌های قابل توجه حرارتی، مکانیکی، الکترونیکی و جذب آن‌ها در طیف گسترده‌ای از کاربردها قرار گرفته‌اند. به طور مشابه، اخیرا کاربردهای بالقوه آن‌ها در انرژی‌های تجدید پذیر و تولید بیوگاز نیز مورد بررسی قرار گرفته است [77].

نانولوله‌های کربنی تک دیواره‌ای (SWCNTs) می‌توانند انتقال مستقیم سلول به سلول الکترونهای متقابل (DIET)را در طی فرایند هضم بی‌هوازی تسهیل کنند. در مقایسه با شاهد، میزان مصرف مواد اولیه و تولید متان در واکنش به افزودن SWCNTها سرعت گرفت اما عملکرد تولید متان بدون تغییر باقی ماند (14 میلی لیتر پس از 180 ساعت) [78].

دیگر ماده رسانا الکتریکی، نانولوله کربنی چند جداره (MWCNT) است که می‌تواند با انتقال الکترون به سمت متان‌زاها، میزان تولید بیوگاز و متان را افزایش دهد. وانگ و همکاران اثرات طولانی مدت نانو لوله‌های کربنی چند

جداره را در فعالیت و ساختار جمعیت میکروبی، در لجن دانه‌ای بی‌هوازی را برای 110 روز بررسی کردند[79].

نانو مواد مبتنی بر خاکستر، انتخاب دیگری از افزودنی‌های مبتنی بر کربن برای افزایش تولید بیوگاز است. لو و همکاران خاکستر ابعاد میکرو / نانو را از یک دستگاه سوزاندن زباله جامد شهری به دست آوردند و آن را برای افزایش تولید بیوگاز به کار بردند. افزایش قابل توجهی در تولید بیوگاز در حضور غلظت‌های مختلف این خاکسترها در طول 90 روز هضم بی‌هوازی در 35 درجه سانتیگراد مشاهده شد[80].

9- نتیجه‌گیری

در این مقاله خلاصه‌ای از نوآوری‌هایی که می‌تواند موجب ارتقا تکنولوژی تولید بیوگاز شود مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، نوآوری‌های نویدبخش فرآیند تولید بیوگاز با استفاده از ارزیابی چند معیاره (MCA) مورد ارزیابی قرار گرفتند. معیارهای ارزیابی توسعه یافته شامل: (1) سطح آمادگی فناوری (TRL)، (2) پتانسیل تجاری سازی (CP)، (3) انرژی، محیط زیست و تأثیر آب و هوایی (EECI) و (4) وضعیت ثبت اختراع یا عملکرد علمی (PSAP) است. در نهایت، محتمل‌ترین نوآوری‌های بالقوه، به صورت جدول (1) ، رتبه بندی شده و بر اساس نمره کل MCA، ارائه شده است. در تولید بیوگاز پنج نوآوری امیدوار کننده‌تر بودند:

- فرآیند GICON که در آن مواد اولیه در یک هاضم دو مرحله‌ای انعطاف پذیر بدون همزن به کار می‌رود.

2- فرایند AHPD که از فشار بالای تولید شده خود به خودی در راکتور (تا حدود20 اتمسفر) استفاده می‌کند تا میزان گاز CO2 در بیوگاز را کاهش دهد، که این امر سبب افزایش حلالیت CO_2 نسبت به متان می‌شود.

3- فرآیند EMBADR که از یک راکتور غشایی هضم بی‌هوازی که مقدار کمی فشار مازاد خود تولید شونده برای تأمین نیروی محرکه نفوذ تولید می‌کند، بهره می‌برد. علاوه بر این بیوگاز به منظور جلوگیری از رسوب سطح غشا به صورت حباب از سطح غشا خارج می‌شد.

4- هضم بی‌هوازی ضایعات زغال سنگ، از جمله معادن زغال سنگ میکروبیولوژیک زیر زمینی.

5- در رابطه با نانو ذرات باید ذکر کرد که در حقیقت، نانو ذرات نسبت سطح به حجم با پتانسیل واکنش پذیری بالایی را نشان می‌دهند که آنها را برای واکنشهای مختلف مناسب می‌کند. در میان نانوذرات اشاره شده، امیدوار کننده‌ترین نانوذرات برای افزایش تولید بیوگاز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی هستند.

10- مراجع

[1] W.M. Budzianowski, Sustainable biogas energy in Poland: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, No. 1, pp. 342-349, 2012

[2] W.M. Budzianowskiand, and D.A. Budzianowska, Economic analysis of biomethane and bioelectricity generation from biogas using different support schemes and plant configurations. *Energy*, Vol. 88, pp. 658-666, 2015.

[3] M.M. Maghanaki, B. Ghobadian, G. Najafi, R.J. Galogah, Potential of biogas production in Iran. *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 28, pp.702-714. 2013.

[4] M. Saeedi Nicheran, Biogas biofuel production. *Bi-Quarterly Journal of Renewable and New Energy*, Vol. 2, No. 1, pp. 41-46, 2015. (in Persian) 80

[5] W.M. Budzianowski, A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 54, pp.1148-1171 2016.

[6] Y.P. Zhang, Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, Vol. 35, No. 5, pp. 367-375, 2008.

[7] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, and Y. Li, Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in energy and combustion science*, Vol. 42, pp. 35-53, 2014.

[8] M.J. Taherzadeh and K. Karimi, Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International journal of molecular sciences*, Vol. *9*, No. 9, pp.1621-1651, 2008.

[9] Y. Sun and J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, Vol. 83, No. 1, pp. 1-11, 2002.

[10]A.T.W.M. Hendriks and G. Zeeman, Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, Vol. 100, No. 1, pp.10-18, 2009.

[11]C.E. Wyman, B.E. Dale, R.T. Elander, M. Holtzapple, M.R. Ladisch, Y.Y. Lee, Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource technology*, Vol. 96, No. 18, pp. 1959-1966, 2005.

[12]H. Carrère, C. Dumas, A. Battimelli, D.J. Batstone, J.P. Delgenes, J.P. Steyer, I. Ferrer, Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *Journal of hazardous materials*, Vol. 183, No. 1-3, pp.1-15, 2010.

[13]Y. Xue, Q. Li, Y. Gu, H. Yu, Y. Zhang, X. Zhou, Improving biodegradability and biogas production of miscanthus using a combination of hydrothermal and alkaline pretreatment. *Industrial Crops and Products*, Vol. 144, p.111985, 2020.

[14]M. Sabeeh, R. Liaquat, A. Maryam, Effect of alkaline and alkaline-photocatalytic pretreatment on characteristics and biogas production of rice straw. *Bioresource Technology*, Vol. 309, p.123449, 2020.

[15]R. Rafique, T.G. Poulsen, A.S. Nizami, J.D. Murphy, G. Kiely, Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production. *Energy*, Vol. 35, No 12, pp. 4556-4561, 2010.

[16]J. Dach, P. Boniecki, J. Przybył, D. Janczak, A. Lewicki, W. Czekała, K. Witaszek, P.C.R. Carmona, M., Cieślik, Energetic efficiency analysis of the agricultural biogas plant in 250kWe experimental installation. *Energy*, Vol. 69, pp. 34-38, 2014.

[17]M. Krishania, V.K. Vijay, and R. Chandra, Methane fermentation and kinetics of wheat straw pretreated substrates co-digested with cattle manure in batch assay. *Energy*, Vol. 57, pp. 359-367, 2013.

[18]A. Cesaro, S. Velten, V. Belgiorno, K. Kuchta, Enhanced anaerobic digestion by ultrasonic pretreatment of organic residues for energy production. *Journal of cleaner production*, Vol. 74, pp. 119-124, 2014.

[19]S. Pilli, P. Bhunia, S. Yan, R.J. LeBlanc, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, Ultrasonic pretreatment of sludge: a review. *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. *18*, No. 1, pp. 1-18, 2011.

[20]B. Yu, J. Xu, H. Yuan, Z. Lou, J. Lin, N. Zhu, Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by electrochemical pretreatment. *Fuel*, Vol. 130, pp. 279-285, 2014.

[21]S. Tedesco, T.M. Barroso, and A.G. Olabi, Optimization of mechanical pre-treatment of Laminariaceae spp. biomass-derived biogas. *Renewable Energy*, Vol. 62, pp. 527-534, 2014.

[22]A.A. Turkin, M. Dutka, D. Vainchtein, S. Gersen, V.M. van Essen, P. Visser, A.V. Mokhov, H.B. Levinsky, J.T.M. De Hosson, Deposition of SiO_2 nanoparticles in heat exchanger during combustion of biogas. *Applied Energy*, Vol. 113, pp. 1141-1148, 2014.

[23]K. Oshita, K. Omori, M. Takaoka, T. Mizuno, Removal of siloxanes in sewage sludge by thermal treatment with gas stripping. *Energy conversion and management*, Vol. 81, pp.290-297, 2014.

[24]L.F. Montgomery and G. Bochmann, *Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production*, pp. 1-20, Ireland: IEA Bioenergy, 2014.

[42]L.M. Shitophyta, M. Hanafi, Y.E. Nugroho, Optimization of biogas from corn stover using liquid and solid-state anaerobic digestion. *Jurnal Program Studi Teknik Mesin*, Vol. 9, No. 1, pp. 1-5. 2020.
[43]H. Hahn, B. Krautkremer, K. Hartmann, M. Wachendorf, Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 29, pp. 383-393, 2014.
[44]J. Großmann, *Method and system for the gas-tight process control of percolators in a biogas method having two or more stages*, US Patent No. 8.969.032, 2015.
[45]H. Hahn, B. Krautkremer, K. Hartmann, M. Wachendorf, Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 29, pp. 383-393, 2014.
[46]J.W. Jensen, G.Ø. RØnsch, and S.B. Antonsen, Methods of processing municipal solid waste (msw) using concurrent enzymatic hydrolysis and microbial fermentation. *Renescience A/S*, 2013.
[47]M.P. Jimenez-Castro, L.S. Buller, A. Zoffreo. M.T. Timko, T. Forster-Carneiro, Two-stage anaerobic digestion of orange peel without pre-treatment: Experimental evaluation and application to São Paulo state. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 8. No. 4, p. 104035, 2020.
[48]I. Colussi, A. Cortesi, C. Del Piccolo, V. Gallo, A.S. Rubesa Fernandez, R. Vitanza, Improvement of methane yield from maize silage by a two-stage anaerobic process. *ICheaP-11, 11th International Conference on Chemical & Process Engineering*, The Italian Association of Chemical Engineering, Milan, Italy, 2013.
[49]R. Ganesh, M. Torrijos, P. Sousbie, A. Lugardon, J.P. Steyer, J.P. Delgenes, Single-phase and two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: comparison of start-up, reactor stability and process performance. *Waste management*, Vol. 34, No. 5, pp. 875-885, 2014.
[50]M.P. Jimenez-Castro, L.S. Buller, A. Zoffreo, M.T. Timko, T. Forster-Carneiro, Two-stage anaerobic digestion of orange peel without pre-treatment: Experimental evaluation and application to São Paulo state. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 8, No. 4, p. 104035, 2020.
[51]W.M. Budzianowski, K.J. Budzianowska, and D.S. Budzianowska, Analysis of solutions alleviating CO_2 emissions intensity of biogas technology. *International Journal of Global Warming*, Vol. 9, No. 4, pp. 507-528, 2016.
[52]C. Salomoni, A. Caputo, M. Bonoli, O. Francioso, M.T. Rodriguez-Estrada, D. Palenzona, Enhanced methane production in a two-phase anaerobic digestion plant, after CO2 capture and addition to organic wastes. *Bioresource Technology*, Vol. 102, No. 11, pp. 6443-6448, 2011.
[53]Y.B. Fernández, A. Soares, R. Villa, P. Vale, E. Cartmell, Carbon capture and biogas enhancement by carbon dioxide enrichment of anaerobic digesters treating sewage sludge or food waste. *Bioresource technology*, Vol, 159, pp. 1-7, 2014.
[54]R.E. Lindeboom, J. Weijma, and J.B. van Lier, High-calorific biogas production by selective CO_2 retention at autogenerated biogas pressures up to 20 bar. *Environmental science & technology*, Vol. 46, No. 3, pp. 1895-1902, 2012.
[55]M. Shirzad, H.K.S. Panahi, B.B. Dashti, M.A. Rajaeifar, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, A comprehensive review on electricity generation and GHG emission reduction potentials through anaerobic digestion of agricultural and livestock/slaughterhouse wastes in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 111, pp. 571-594, 2019.
[56]A.N. Kumar, A.K. Bandarapu, and S.V. Mohan, Microbial electro-hydrolysis of sewage sludge for acidogenic production of biohydrogen and volatile fatty acids along with struvite. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 374, pp. 1264-1274, 2019.
[57]A. Xia, J. Cheng, R. Lin, L. Ding, J. Zhou, K. Cen, Combination of hydrogen fermentation and methanogenesis to enhance energy conversion efficiency from trehalose. *Energy*, Vol. 55, pp. 631-637, 2013.
[58]R. Amin, A. Khorshidi, A.F. Shojaei, S. Rezaei, M.A. Faramarzi, Immobilization of laccase on modified Fe_3O_4@ SiO_2@ Kit-6
[25]P.M. Christy, L.R. Gopinath, and D. Divya, A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 34, pp. 167-173, 2014.
[26]M. Kazda, S. Langer, and F.R. Bengelsdorf, Fungi open new possibilities for anaerobic fermentation of organic residues. *Energy, Sustainability and Society*, Vol. 4, No. 1, pp. 1-9, 2014.
[27]T. Weide, C.D. Baquero, M. Schomaker, E. Brügging, C. Wetter, Effects of enzyme addition on biogas and methane yields in the batch anaerobic digestion of agricultural waste (silage, straw, and animal manure). *Biomass and Bioenergy*, Vol. 132, p. 105442, 2020.
[28]G. Piechota and R. Buczkowski, Development of chromatographic methods by using direct-sampling procedure for the quantification of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in biogas as perspective for application in online systems. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 94, No. 8, pp. 837-851, 2014.
[29]A. Amirkhani, M. Azizi Jalilian, R. Amini, A. Amirkhani, K. Ashtari, F. Azizi Jalilian, Design and construction of a semi-automatic green biogas and fertilizer producer. *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*, Vol. 22, No. 2, pp. 10-16, 2014.(in persian)
[30]L. Awhangbo, R. Bendoula, J.M. Roger, F. Béline, Multi-block SO-PLS approach based on infrared spectroscopy for anaerobic digestion process monitoring. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 196, p. 103905, 2020.
[31]E.P. Sánchez-Hernández, P. Weiland, and R. Borja, The effect of biogas sparging on cow manure characteristics and its subsequent anaerobic biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 83, pp. 10-16, 2013..
[32]H. Alidadi, S. Etemadi Mashhadi, A. Najafpour, B. Moheb Rad, Study of biogas production process using a mixture of municipal waste leachate and animal waste. *Journal of Community Health Research*, Vol. 3, No. 2, pp. 44-54, 2017, (in Persian)..
[33]S. Youngsukkasem, H. Barghi, S.K. Rakshit, M.J. Taherzadeh, Rapid biogas production by compact multi-layer membrane bioreactor: efficiency of synthetic polymeric membranes. *Energies*, Vol. *6*, No. 12, pp. 6211-6224, 2013.
[34]Z. Huang, S.L. Ong, and H.Y. Ng, Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling. *Water research*, Vol. 45, No. 2, pp.705-713, 2011.
[35]Y. Hong, R.A. Bayly, D. Salasso, J.R. Cumin, D.E. Sproule, S. Chang, *Zenon Technology Partnership, Method for utilizing internally generated biogas for closed membrane system operation*. U.S. Patent No. 8.580.113, 2013.
[36]M. Germec, A. Demirci, I. Turhan, Biofilm reactors for value-added products production: an in-depth review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Vol. 27, p. 101662, 2020.
[37]S. Aslanzadeh, K. Rajendran, A. Jeihanipour, M.J. Taherzadeh, The effect of effluent recirculation in a semi-continuous two-stage anaerobic digestion system. *Energies*, Vol. 6, No. 6, pp. 2966-2981, 2013.
[38]J. Ji, A. Kakade, Z. Yu, A. Khan, P. Liu, X. Li, Anaerobic membrane bioreactors for treatment of emerging contaminants: A review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 270, p. 110913, 2020.
[39]M. Franchetti, Economic and environmental analysis of four different configurations of anaerobic digestion for food waste to energy conversion using LCA for: A food service provider case study. *Journal of environmental management*, Vol. 123, pp. 42-48, 2013.
[40]Y. Li, S.Y. Park, and J. Zhu, Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 15, No. 1, pp. 821-826. 2011.
[41] Y. Liu, J. Fang, X. Tong, C. Huan, G. Ji, Y. Zeng, L. Xu, Z. Yan, Change to biogas production in solid-state anaerobic digestion using rice straw as substrates at different temperatures. *Bioresource Technology*, Vol. 293, p. 122066, 2019.

applications. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, Vol. 3, No. 1, pp. 1-26, 2016.
[77]M.A. Rajaeifar, H. Ghanavati, B.B. Dashti, R. Heijungs, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, Electricity generation and GHG emission reduction potentials through different municipal solid waste management technologies: a comparative review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 79, pp. 414-439, 2017.
[78] L.L. Li, Z.H. Tong, C.Y. Fang, J. Chu, H.Q. Yu, Response of anaerobic granular sludge to single-wall carbon nanotube exposure. *Water Research*, Vol. 70, pp. 1-8, 2015.
[79]Y. Wang, D. Wang, and H. Fang, Comparison of enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge through adding nano-zero valent iron and zero valent iron. *RSC advances*, Vol. 8, No. 48, pp. 27181-27190, 2018.
[80]H.M. Lo, H.Y. Chiu, S.W. Lo, F.C. Lo, Effects of micro-nano and non micro-nano MSWI ashes addition on MSW anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, Vol. 114, pp. 90-94, 2012.

magnetite nanoparticles for enhanced delignification of olive pomace bio-waste. *International journal of biological macromolecules*, Vol. 114, pp. 106-113, 2018.
[59]M.J. Khalid, A. Waqas, and I. Nawaz, Synergistic effect of alkaline pretreatment and magnetite nanoparticle application on biogas production from rice straw. *Bioresource technology*, Vol. 275, pp. 288-296, 2019.
[60]J.S. Martín del-Campo, J. Rollin, S. Myung, Y. Chun, S. Chandrayan, R. Patiño, M.W. Adams, Y.H.P. Zhang, High-yield production of dihydrogen from xylose by using a synthetic enzyme cascade in a cell-free system. *Angewandte Chemie*, Vol. 125, No. 17, pp. 4685-4688, 2013.
[61]S.J. Self, B.V. Reddy, and M.A. Rosen, Review of underground coal gasification technologies and carbon capture. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, Vol. 3, No. 1, pp. 1-8, 2012.
[62] H. Guo, Y. Li, Q. Wang, W. Zhao, J. Jia, J. Lv, S. Liu, D. Xia, Feasibility analysis of the in situ conversion of biomethane in surface weathered coal. *Fuel*, Vol. 268, p. 117273, 2020.
[63]J. Abubaker, K. Risberg, and M. Pell, Biogas residues as fertilisers–Effects on wheat growth and soil microbial activities. *Applied Energy*, Vol. 99, pp. 126-134, 2012.
[64]D. Kim, K. Lee, and K.Y. Park, Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel*, Vol. 130, pp. 120-125, 2014.
[65]D. Ma, J. Wang, T. Chen, C. Shi, S. Peng, Z. Yue, Iron-oxide-promoted anaerobic process of the aquatic plant of curly leaf pondweed. *Energy & Fuels*, Vol. 29, No. 7, pp. 4356-4360, 2015.
[66]M.A. Ganzoury and N.K. Allam, Impact of nanotechnology on biogas production: a mini-review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 50, pp. 1392-1404, 2015.
[67]C.E.P. Cerri, X. You, M.R. Cherubin, C.S. Moreira, G.S. Raucci, B.D.A. Castigioni, P.A. Alves, D.G.P. Cerri, F.F.D.C. Mello, C.C. Cerri, Assessing the greenhouse gas emissions of Brazilian soybean biodiesel production. *PLoS One*, Vol. 12, No. 5, p. 0176948, 2017.
[68]F. Suanon, Q. Sun, M. Li, X. Cai, Y. Zhang, Y. Yan, C.P. Yu, Application of nanoscale zero valent iron and iron powder during sludge anaerobic digestion: Impact on methane yield and pharmaceutical and personal care products degradation. *Journal of hazardous materials*, Vol. 321, pp. 47-53, 2017.
[69]T. Jia, Z. Wang, H. Shan, Y. Liu, L. Gong, Effect of nanoscale zero-valent iron on sludge anaerobic digestion. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 127, pp. 190-195, 2017.
[70]E. Abdelsalam, M. Samer, Y.A. Attia, M.A. Abdel-Hadi, H.E. Hassan, Y. Badr, Comparison of nanoparticles effects on biogas and methane production from anaerobic digestion of cattle dung slurry. *Renewable Energy*, Vol. 87, pp. 592-598, 2016.
[71]J. Roussel, *Metal behaviour in anaerobic sludge digesters supplemented with trace nutrients*, Doctoral dissertation, University of Birmingham, Birmingham, 2013.
[72]J. Bartacek, F.G. Fermoso, A.M. Baldó-Urrutia, E.D. Van Hullebusch, P.N. Lens, Cobalt toxicity in anaerobic granular sludge: influence of chemical speciation. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Vol. 35, No. 11, pp. 1465-1474, 2008.
[73]A. Ali, R.B. Mahar, R.A. Soomro, S.T.H. Sherazi, Fe3O4 nanoparticles facilitated anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste for enhancement of methane production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 39, No. 16, pp. 1815-1822, 2017.
[74]L. Otero-González, J.A. Field, R. Sierra-Alvarez, Fate and long-term inhibitory impact of ZnO nanoparticles during high-rate anaerobic wastewater treatment. *Journal of environmental management*, Vol. 135, pp. 110-117, 2014.
[75]J. Hamedi, M. Dehhaghi, and F. Mohammdipanah, Isolation of Extremely Heavy Metal Resistant Strains of Rare Actinomycetes from High Metal Content Soils in Iran. *International Journal of Environmental Research*, Vol. 9, No. 2, pp. 475-480, 2015.
[76]O. Zaytseva and G. Neumann, Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental