DOI : 10.22034/jrenew.2024.200573

سال یازدهم، شماره دوم، پاییز و زمستان 1403، ص ص 213- 203

فصل‌نامه علمی انرژی‌های تجدیدپذیر و نو

jrenew.ir

Online ISSN 2676-2994 Print ISSN 2423-4931

مقاله ترویجی

تاریخ دریافت: 1402/10/04

تاریخ پذیرش:
1403/02/26

مروری بر بهینه‌سازی تولید بیوگاز با استفاده از پیش تیمار و کاهش آلایندگی

جواد طریقی[1]، هیمن خودکام[2*]، علی قربانی

1- استادیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل. ایران
2- دانشجوی دکتری انرژی‌های تجدیدپذیر، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
3- دانشجوی دکتری انرژی‌های تجدیدپذیر، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
* بوکان، 5951994946، h.khodkam@uma.ac.ir

چکیده

تکنولوژی بیوگاز علاوه بر تولید انرژی، به کاهش اثرات زیست‌محیطی نیز کمک می‌کند. یکی از مزایای اصلی بیوگاز این است که با منابع غذایی انسان رقابت نمی‌کند. لیگنین که به‌وفور در چوب‌های نرم یافت می‌شود، دارای ساختار پیچیده‌ای است که جداسازی آن یکی از مسائلی است که محققان در حال تلاش برای حل آن هستند. در زمینه افزایش بهره‌وری و صرفه‌جویی اقتصادی در تولید بیوگاز، اقدامات زیادی صورت‌گرفته است که استفاده از پیش تیمار یکی از روش‌ها بشمار می‌آید. پیش تیمار به روش‌های فیزیکی، شیمیایی یا بیولوژیکی روی هضم قابل اجراست. در این مرحله باید از روش و موادی استفاده شود که کارآمد و مقرون‌به‌صرفه باشند. تکه‌تکه کردن، بلورینگی زیست‌توده را با افزایش سطح زیست‌تخریب‌پذیر کاهش می‌دهد. پیش تیمار اسیدی به دلیل هزینه و اثرات محیطی زیستی استفاده نمی‌شود درحالی‌که پیش تیمارهای بیولوژیکی دوستدار محیط‌زیست و مصرف انرژی پایینی دارند. بیشترین میزان اثرگذاری مربوط به پیش تیمار قلیایی است و در بین آنها NaOH نقش ویژه‌ای دارد. در هاضم‌های کوچک از پیش تیمار قلیایی شدید و در هاضم‌های بزرگ‌تر از پیش تیمار اسیدی متوسط استفاده گردد. استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی امیدوارکننده‌ترین ماده برای افزایش تولید بیوگاز بشمار می‌آید. نانوذرات بر پایه کربن با ارسال الکترون، افزایش قابل‌توجهی از بیوگاز را نشان داد. همچنین برای اقتصادی نمودن تولید بیوگاز و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌توان از دی‌اکسیدکربن و هیدروژن تولیدی ناشی از بیوگاز در صنعت نیز استفاده کرد.

کلیدواژگان: انرژی‌های تجدیدپذیر، بیوگاز، پیش تیمار، سلولز، گازهای گلخانه‌ای، نانوذرات، لیگنین.

A review of optimizing biogas production through pretreatment and pollution reduction

Javad Tarighi [1], Himan khodkam [2*], Ali Ghorbani[3]

1- Assistant Professor, Department of Biosystems Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
2- PhD Student in Renewable Energy, Department of Biosystem Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
3- PhD Student in Renewable Energy, Department of Biosystem Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
* P.O.B. 5951994946 Boukan, Iran, h.khodkam@uma.ac.ir

Received: 25 December 2023 Accepted: 15 May 2024

Abstract

Aside from energy production, biogas technology also contributes to mitigating environmental impacts. One of the key advantages of biogas is that it does not compete with human food sources. Lignin, abundant in softwoods, poses a complex structure, and its isolation remains a challenging issue that researchers are endeavoring to address. In the realm of enhancing productivity and achieving cost savings in biogas production, various measures have been implemented, with pretreatment emerging as a viable approach. Pretreatment involving physical, chemical, or biological methods can be applied to the digestion process. At this juncture, the emphasis should be on utilizing efficient and cost-effective methods and materials. Shredding biomass reduces its crystallinity by increasing the biodegradable surface area. Acidic

pretreatment, avoided due to its cost and negative environmental impact, contrasts with the environmentally friendly and low energy consumption associated with biological pretreatments. Among the alkaline pretreatments, NaOH plays a significant role. Strong alkaline pretreatment is recommended for small digesters, while medium acid pretreatment is more suitable for larger digesters. The utilization of zero-valent iron nanoparticles is deemed as the most promising approach for enhancing biogas production. Furthermore, carbon-based nanoparticles have demonstrated a significant capability to enhance biogas production through electron transmission. Additionally, in order to make biogas production more cost-effective and to mitigate greenhouse gas emissions, the carbon dioxide and hydrogen produced from biogas can be utilized in industrial applications.

Keywords: Renewable energies, biogas, pretreatment, cellulose, greenhouse gases, nanoparticles, Lignin.

1- مقدمه

رشد فعالیت‌های اقتصادی و ازدیاد جمعیت منجر به انباشت پسماند ناشی از فعالیت‌های خانگی و کشاورزی مانند ضایعات لیگنوسلولزی می‌شود. از سوی دیگر افزایش فعالیت‌های انسانی و استفاده از سوخت‌های فسیلی که تقریباً 80 درصد انرژی جهان را تولید می‌کند باعث تحولاتی در اکوسیستم و آب‌وهوای کره زمین شده است [1]. این امر نیاز روزافزونی به کشف سوخت‌های زیستی پاک و تجدیدپذیر مانند بیوگاز را موردتوجه قرار می‌دهد که نه‌تنها پایدار است بلکه می‌تواند مشکلات ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای را نیز کاهش دهد. از میان انواع مختلف سوخت‌های زیستی، تولید بیومتان از طریق فرایند هضم بی‌هوازی یک گزینه امیدبخش است که نه‌تنها مشکلات زیست‌محیطی را کاهش می‌دهد، بلکه می‌تواند کود آلی عاری از آلایندگی طی تخمیر بی‌هوازی به دست آورد. این کود شامل مقدار زیادی ماده آلی تثبیت شده و انواع مواد مغذی گیاهی از جمله N، P، K و ریز مغذی‌ها می‌باشد [2]. هضم بی‌هوازی یک فناوری بیولوژیکی است که برای مقابله با پسماند آلی استفاده می‌شود و نتایج آن شامل تولید متان و دی‌اکسیدکربن است. هضم بی‌هوازی امیدوارکننده‌ترین روش از نظر اقتصادی، زیست‌محیطی و اجتماعی بشمار می‌رود [3]. یکی از بهترین منابع مواد آلی برای تولید بیوگاز، مواد لیگنوسلولزی هستند. زیست‌توده لیگنوسلولزی که به‌وفور در پسماند کشاورزی و صنعتی یافت می‌شود، یک منبع تجدیدپذیر فراوان و ارزان است [4].

منابع بیوگاز شامل پسماند کشاورزی، فاضلاب صنعتی و شهری، فضولات دامی، بقایای مواد لیگنوسلولزی و کشت برخی محصولات ارزان جهت تولید انرژی هستند که دسترسی آسان به این منابع باعث ترغیب جامعه به این سوخت شده است [5]. مزیت اصلی آن تبدیل مواد زائدی است که با غذای انسان رقابت نمی‌کند [6] و باعث حداقل شدن اثرات زیست‌محیطی دفع مستقیم می‌گردد [7]. یکی از مزایای زیست‌توده چوبی نسبت به سایر مواد لیگنوسلولزی (به‌عنوان‌مثال، بقایای کشاورزی مانند ذرت و کاه گندم) وجود ماهیت غیر فصلی آن است. چوب‌ها به دو دسته چوب‌های نرم و چوب‌های سخت تقسیم می‌شوند و به‌طورکلی، محتوای لیگنین در چوب‌های نرم به‌مراتب بالاتر از چوب‌های سخت است. لیگنین در چوب‌های نرم پیچیده‌تر است که به همین دلیل جداسازی آن دشوار و نیاز به پیش تیمارهای شدیدتر برای افزایش قابلیت هضم آنها وجود دارد. ضایعات چوب کاج که نرم است دارای یک ترکیب لیگنوسلولزی است که به‌عنوان بستری برای تولید بیوگاز استفاده می‌شود [8].

زیست‌توده کشاورزی حاوی حجم کم و تاخیر زمانی در تولید بیوگاز است. ازاین‌رو جهت بهبود عملکرد و ارتقا، نیاز به پیش‌تصفیه اولیه قبل از وارد کردن آن به فرایند هضم بی‌هوازی است [9]. فاکتورهای اصلی محدودکننده در هضم همی سلولز و سلولز در زیست‌توده شامل: محتوای لیگنین، بلورینگی سلولز و اندازه ذرات است [10]. به‌منظور امکان جذب کربوهیدرات‌ها در زیست‌توده لیگنوسلولزی در فرایندهای تخمیر، مهم است که سفتی فیبر سلولی کاهش یابد و باعث تخریب لیگنین، هیدرولیز سلولز و همی سلولز و در نتیجه تبدیل به پلی‌ساکاریدها و مونومرها شود [11]؛ بنابراین، استفاده از پیش تیمارهای مبتنی بر روش‌های فیزیکی، شیمیایی یا بیولوژیکی برای هیدرولیز اجزای لیگنوسلولزی ممکن است ضروری باشد [12]. اما هیچ اتفاق‌نظری در مورد مناسب‌ترین نوع پیش تیمار برای کاربردهای ضایعات لیگنوسلولزی وجود ندارد؛ زیرا تاثیرات آنها ممکن است بسته به منبع آن متفاوت باشد [13].

علاوه بر پیش تیمار مواد اولیه که دارای قابلیت هضم پایین هستند، روش‌های دیگری نیز وجود دارد که از طریق فرایندهای مختلفی از قبیل آسیاب‌کردن، خردکردن، تجزیه، هیدرولیز، تیمار شیمیایی و گرمایی باعث افزایش دسترسی به مواد خام ارزان‌تر می‌شود [14]. علاوه بر نوع پسماند و پیش تیمار، چندین متغیر دیگر مانند دما، pH، نسبت C/N و غلظت مواد ورودی در عملیات هضم بی‌هوازی وجود دارد. برای دستیابی به شرایط اقتصادی مطلوب و افزایش تولید بهینه، می‌توان از حالات بهینه این متغیرها استفاده نمود؛ اما در مورد ضایعات لیگنوسلولزی اتفاق‌نظر وجود ندارد [15]. متداول‌ترین روش برای انتخاب متغیرهای عملیاتی، روش تک‌بعدی یا (یک عامل در زمان) است که در آن یک متغیر در یک‌زمان تغییر می‌کند و بقیه به‌صورت ثابت نگه داشته می‌شوند [16،17]. نیاز جامعه به انرژی دارای شیب تندی است اما منابع تامین انرژی بصورت هضم بی‌هوازی با شیب ملایمی در حال رشد است. این ناهماهنگی در رشد، کمبود منابع نیروگاه را به دنبال دارد. برای جبران این کمبود باید اقداماتی صورت گیرد که با همین میزان منابع نیاز جامعه براورده شود که در این تحقیق راهکارهای متنوع جهت افزایش میزان بیوگاز و کاهش هزینه تولید ارائه گردید. در این مقاله فرآیندهای لازم جهت تسریع و بهبود مطالعه می‌گردد و در نهایت با توجه به ویژگی‌ها و شرایط بهینه‌ترین حالت جهت تولید بیوگاز ارائه خواهد شد.

2- پیش تیمار

با افزایش ظرفیت و تعداد نیروگاه‌های بیوگاز، ضایعات زیست‌توده ممکن است کمیاب شوند، بنابراین پیش تیمارها ممکن است راهی برای افزایش پتانسیل تولید بیوگاز و حفظ اقتصادی نیروگاه‌های بیوگاز باشد. محققان راه‌های مختلفی را برای تقویت رقابت‌پذیری فرایند هضم بی‌هوازی، از جمله پیش تیمار زیست‌توده بررسی کرده‌اند [18،19]. برای تجزیه مواد آلی و تسریع فرایند نیاز

به پیش تیمار است [20]. برای کاهش سفتی ساختار لیگنوسلولزی، مرحله پیش‌تصفیه مهم است؛ زیرا امکان هیدرولیز سلولز و نیم سلولز و در نتیجه تبدیل کربوهیدرات‌های پلیمری به مونومرهای قابل تخمیر را فراهم می‌کند [21]. کارایی این مرحله به بودجه بالایی بستگی دارد؛ زیرا تبدیل زیست‌توده به قندهای قابل تخمیر پرهزینه تلقی می‌شود، بنابراین کارآمدترین و کم‌هزینه‌ترین روش باید انتخاب شود. بااین‌حال، هیچ توافقی در مورد مناسب‌ترین روش پیش تیمار برای پسماندهای آلی با لیگنوسلولزی وجود ندارد [22]. پیش تیمارها که موجب هضم بیشتر مواد می‌شوند باید فاکتورهای زیر را تحت پوشش قرار دهند:

- نیاز به انرژی کم
- جلوگیری از تخریب یا تجزیه (به‌خصوص اکسیداسیون) یا ازدست‌دادن کربوهیدرات
- نیاز کم به مواد شیمیایی و درعین‌حال با قیمت پایین
- مقرون‌به‌صرفه بودن
- اجتناب از دفع پسماند
- پیشگیری از عوامل بازدارنده هضم بی‌هوازی
- سازگار با محیط‌زیست
- نرخ تولید بیوگاز به نوع پیش تیمار اعمال شده، شرایط، نوع بستر و پارامترهای عملیاتی AD بستگی دارد [23،24].

نتایج تجربی اخیر نشان داده‌اند که روش‌های پیش تیمار می‌توانند فرایند تخمیر کودهای لبنی را افزایش داده و به طور قابل‌توجهی بازده بیوگاز را (2 تا 3 برابر) افزایش دهند [25،26].

3- پیش تیمار زیست‌توده لیگنوسلولزی به‌منظور افزایش هضم

مواد اولیه زیست‌توده لیگنوسلولزیک در دسترس و ارزان‌قیمت است [27] اما به دلیل وجود لیگنین برای فرایند هضم بی‌هوازی خیلی مناسب نیست؛ زیرا دارای ساختار پیچیده، سخت و پلیمری است. پیش تیمار زیست‌توده لیگنوسلولزی و بلورینگی با افزایش تجزیه‌پذیری زیستی، لیگنین را کاهش می‌دهد تا قابلیت هضم توسط میکروارگانیسم‌ها افزایش پیدا کند [28]. پس می‌توان اذعان داشت موفقیت تبدیل زیستی، به اختلال لیگنین و کاهش بلورینگی سلولز بستگی دارد [29،30]. به‌طورکلی می‌توان گفت پیش تیمار فرایند هضم را تسهیل، محتوای آلی زیرلایه را برای میکروارگانیسم‌ها قابل‌دسترس‌تر، اثر مانع برای هضم بی‌هوازی را حداقل، زمان ماند در مرحله هیدرولیز (مرحله محدودکننده سرعت) را کاهش و راندمان تبدیل را افزایش می‌دهد [31]. برخی از رویکردهای پیش‌تیمارها از جمله فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و ترکیبی از اینها در طول سال‌ها توسعه یافته است [32].

3-1- پیش تیمار فیزیکی

در این روش هیچ میکروارگانیسم یا ماده شیمیایی برای ترویج لیگنوسلولزی بکار گرفته نمی‌شود و تنها با افزایش سطح، بخش زیست‌تخریب‌پذیر زیست‌توده را بیشتر در معرض AD قرار می‌دهند تا بلورینگی زیست‌توده کاهش پیدا کند [33]. پرکاربردترین تیمارهای فیزیکی عبارت‌اند از: تکه‌تکه کردن (مانند خردکردن) [34]، انفجار بخار (هیدرولیز خودکار) [35،36]، استفاده از آب مایع در دماهای بالا (هیدروترمولیز) [37]، پیرولیز، اکستروژن و در نهایت، تابش (اولتراسوند و مایکروویو) [38]. پیش تیمارهای فیزیکی برای تولید متان از پسماندهای کشاورزی و صنعتی مطلوب هستند [29]. روش تکه‌تکه کردن معمولاً به‌عنوان یک مرحله قبل از سایر انواع پیش تیمار استفاده می‌شود و تا کنون اتفاق نظر وجود ندارد که آیا می‌توان آن را به‌خودی‌خود نوعی پیش تیمار در نظر گرفت یا خیر. این روش با کاهش اندازه ذرات سبب افزایش سطح و تسهیل روند هضم می‌شود که هدف نهایی افزایش میزان تولید است [29،39].

محققان بیان کردند که کاهش اندازه ذرات باگاس نارگیل از 5 میلی‌متر به 0/85 میلی‌متر باعث افزایش متان تا 30 درصد شد [40]. با این حال پژوهشگران دیگری، کاهش تولید متان را متناسب با کاهش اندازه ذرات (ضایعات دانه آفتابگردان) گزارش کردند، زیرا زمانی که اندازه ذرات بین 1/4 تا 2/0 میلی‌متر بود، بالاترین عملکرد تولید متان را مشاهده کردند [34]. در قطعات بزرگ به دلیل کم بودن سطح، میکروارگانیسم‌ها شانس تجزیه کمتری دارند و در صورت کاهش بیش از اندازه قطعات به دلیل تجمع اسیدهای چرب فرار، افت چشمگیر تولید متان مشهود است.

اولتراسونیک مخصوصاً برای زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی مفید است؛ زیرا به پیشرفت‌هایی در قابلیت حل این مواد رسیدند. نتایج تجربی نشان داد اگر شدت انرژی اولتراسونیک از 31 تا 93 افزایش یابد امکان افزایش تولید بیوگاز تا 71 درصد وجود دارد [41]. معمولاً اولتراسونیک نمی‌تواند هزینه‌های بهره‌وری و تولید بیوگاز را بهبود بخشد؛ زیرا یک انرژی پر مصرف است [28]. میان پیش تیمارهای فیزیکی، اولتراسونیک معمولاً برای بهبود انتقال جرم در پیش تیمارهای شیمیایی استفاده شده است [42]. این روش سبب بهبود سیستم تولید بیوگاز خواهد شد ولی مقدار انرژی مصرفی با افزایش تولید سیستم رقابت می‌کند و در بعضی موارد مصرف انرژی بیشتر از میزان تولید است که به همین دلیل استفاده از این روش توصیه نمی‌شود.

پژوهشگران در پژوهشی با استفاده از پیش تیمار با تشعشعات مایکروویو، افزایش 28 درصدی در تولید متان از کاه گندم با افزودن لجن فاضلاب و کود شاهد بودند [29]. فراصوت با ایجاد حباب و حفره تغییرات ساختاری بیشتری را در لیگنوسلولزها ایجاد می‌کند که باعث تجزیه لجن هوازی می‌شود [43]. پیش تیمار آب داغ مایع یک پیش تیمار فیزیکی و شیمیایی است که از تکنیک ایجاد فشار بالا استفاده می‌کند تا آب در دماهای بالا، فاز مایع خود را حفظ کند [44]. فرایند ترکیب آب و زیست‌توده در دما و فشار بالا انجام می‌شود تا تخریب سلولز و استخراج قند (گلوکز) زیست‌توده افزایش یابد [45]. پیش تیمار هیدروترمال (HP) به دلیل مزایای زمان کوتاه‌تر و نرخ تبدیل بالاتر به‌تدریج به موضوع داغ تحقیقات فناوری مواد اولیه لیگنوسلولزی تبدیل شده است [46]. تیمار ذرت با پیش تیمار هیدروترمال (در دمای 95 درجه سانتیگراد به مدت 6 ساعت) عملکرد متان را 6/2 درصد افزایش داد [47]. وانگ و همکاران (2021) یک فرایند هضم بی‌هوازی با استفاده از پیش تیمار هیدروترمال انجام دادند که 70 تا 77 درصد از مواد آلی موجود در مدت پنج روز به بیوگاز تبدیل شود [48]. هزینه بالای اجرا باعث کاهش رواج این روش شده است و از معایب این روش بشمار می‌رود.

علاوه بر این، هیدروترمولیز می‌تواند به‌دست‌آوردن متان از بسترهای مختلف را افزایش دهد [49]. پژوهشگران در پژوهشی نشان دادند میزان متان از کاه گندم پس از پیش تیمار هیدروترمولیز (200 درجه سانتیگراد و 1.55 مگاپاسکال به مدت 10 دقیقه) 20 درصد افزایش یافت [50]. در تحقیقی دیگر، شرایط مشابهی را که قبلاً ذکر شد با استفاده از کاه برنج به‌عنوان بستر

به‌جای کاه گندم مقایسه کرد. در این شرایط، نویسندگان نتایج بهتری کسب کردند [22]. در پژوهشی افزایش 76/6 درصدی در عملکرد متان را پس از هیدروترمولیز تفاله چغندرقند گزارش کردند [51]. باتوجه‌به نتایج پژوهش‌های صورت‌گرفته می‌توان نتیجه گرفت که تکه‌تکه کردن آسان‌ترین و ارزان‌ترین روش در افزایش بهره‌وری تولید بیوگاز است؛ اما بر اساس ماده اولیه محدودیت-هایی در اندازه وجود دارد. این روش بیشترین میزان تأثیر مثبت در تولید بیوگاز را دارد و دوستدار محیط‌زیست است.

3-2- پیش تیمارهای شیمیایی

پیش تیمارهای شیمیایی معمولاً شامل افزودن معرف‌هایی مانند انفجار فیبر آمونیاکی، انفجار CO_2، اسیدهای غلیظ و قلیایی [52،53]، تیمار اکسیداتیو [52]، افزودن مواد یونی و افزودن حلال‌های آلی برای تغییر است. این روش ها اثرات مثبت دارند ولی از نظر اقتصادی بسیار گران قیمت هستند [55]. نتایج امیدوار کننده اقتصادی توسط اسید رقیق و انفجار رشته‌های آمونیاک به دست آمد. اولویت پیشنهادی برای مصرف پیش تیمارهای شیمیایی باتوجه‌به هزینه و قدرت به شرح ذیل است:

- (AFEX) انفجار فیبر آمونیا
- چرخه تراوش آمونیا[1]
- اسید رقیق
- پیش تیمار جریانی[2]
- آهک
- روش‌های کنترل PH [56].

پیش تیمار شیمیایی میزان هضم بی‌هوازی را افزایش می‌دهد و در صورت نیاز به افزایش تبدیل و سینتیک هضم بی‌هوازی لازم است از پیش تیمار با شدت بالا مانند هیدرولیز حرارتی استفاده گردد [57].

انفجار CO_2 جایگزینی برای روش انفجار فیبر آمونیاک شیمیایی است که از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه‌تر است [11]. پیش تیمار اسیدی یکی از موثرترین‌ها در نظر گرفته می‌شود و همانطور که از نام آن پیداست شامل افزودن اسید به هاضم می‌شود [22]. اسیدهای آلی یا معدنی، پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌های سلولزی را در جریان هیدرولیز اسیدی به حالت کاملاً بی‌شکل تبدیل می‌کنند. بنابراین سلولز مستعد تجزیه به گلوکز است [58]. شکمبه به‌عنوان یک جایگزین سازگارتر با محیط‌زیست نسبت به اسید رقیق است. همه پیش تیمارهای شیمیایی روند تولید بیوگاز را افزایش می‌دهند. در بین کلیه پیش تیمارهای موجود، پیش تیمار اسیدی بیشترین تاثیر را در میزان بیوگاز تولیدی ایفا می‌کند اما از نظر اقتصادی مقرون‌به صرفه نیست و مضراتی برای محیط زیست ایجاد می‌نماید.

3-3- پیش تیمار قلیایی

پیش تیمار قلیایی عمدتاً از طریق هیدرولیز، تجزیه زیستی را بهبود می‌بخشد که یکی از امیدوارکننده‌ترین پیش تیمارها بشمار می‌آید [59]. اما باید به این نکته توجه داشت که افزایش غلظت قلیایی باعث صابونی‌شدن می‌شود [24]. مطالعات قبلی گزارش کردند که پیش تیمارهای ازن، Na_2CO_3، H_2SO_4 رقیق و KOH باعث ایجاد حفره و ازهم‌پاشیدگی میکرو الیاف در WS شده است [60،61] و ازاین‌رو سلولز بیشتری را در معرض حمله آنزیمی میکروب‌ها قرار می‌دهد و منجر به نرخ تولید بیوگاز بالاتری خواهد شد.

بازهایی مانند NaOH، هیدروکسید پتاسیم (KOH)، هیدروکسید کلسیم ($Ca(OH)_2$) یا همچنین هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH) با افزایش تخلخل مواد و کاهش درجه پلیمریزاسیون لیگنین [29]، سبب ترویج حل شدن لیگنین و همچنین همی سلولز است [11]. پیش تیمار قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم (NaOH) یکی از پیش تیمارهای ترموشیمیایی پرکاربرد لیگنوسلولز است [62]. این پیش تیمار می‌تواند محتوای لیگنین و بلورینگی سلولز را کاهش دهد که همین امر سبب افزایش تخلخل زیست‌توده می‌شود که قابلیت هضم زیست‌توده را افزایش می‌دهد [63،64]. نویسندگان حذف لیگنین را عامل اصلی بهبود عنوان کردند. همچنین با دادن NaOH می‌تواند به فرایند تخریب ساختار لیگنین کمک کند که معمولاً فرایند جداسازی نامیده می‌شود [65،66]. چاندرا و همکاران افزایش 111/6 درصدی متان تولید شده از کاه گندم پیش تیمار شده با NaOH (4 درصد NaOH در دمای 37 درجه سانتیگراد به مدت 120 ساعت) را گزارش کرند که بسیار کمتر از عملکرد پیش تیمارهای ترکیبی است [67]. با توجه به نتایج مقالات می‌توان به این نتیجه دست یافت که پیش تیمار قلیایی بیشترین تاثیر را در بین پیش تیمارهای موجود دارد. از بین آنها پیش تیمارقلیایی، پیش تیمار NaOH بیشترین میزان اثر گذاری را در تولید بیوگاز دارد زیرا با حذف لیگنین سبب افزایش تخلخل در مواد بارگزاری می‌شود. پیش تیمار قلیایی سازگار با محیط زیست نیست ولی اثرات کمتری نسبت به پیش تیمار اسیدی دارد.

3-4- پیش تیمار بیولوژیکی

پیش تیمار بیولوژیکی علاوه بر تغییر در ساختار زیست‌توده، با مکانیسم هضم هم‌زمان باعث افزایش بازده متان می‌شود [43]. از مزایای این روش می‌توان مصرف انرژی پایین و عدم خطرات زیست‌محیطی نام برد که برگه برنده این پیش تیمار محسوب می‌شود [49]. پیش تیمار بیولوژیکی معمولاً به دو دسته پیش تیمار میکروبی و پیش تیمار آنزیمی تقسیم می‌شود. اولی در درجه اول شامل استفاده از یک یا چند ارگانیسم برای درمان لیگنوسلولز است، درحالی‌که دومی به‌صورت مقیاس‌بندی نشده است. تخریب مولکول‌های لیگنوسلولزی با استفاده از کشت‌های خالص (سویه‌ها)، کنسرسیوم‌های میکروبی یا همچنین آنزیم‌های هیدرولیتیک (سلولازها، همی سلولازها و لاکازها) تولید شده توسط میکروارگانیسم‌ها صورت می‌گیرد [68]. پیش تیمار میکروبی با وجود مزایای زیادی که نسبت با آنزیمی دارد؛ اما سرعت عمل آن کم است و چند هفته برای روند خروج گاز نیاز دارد. زمان انجام آزمایش پارامتری مهم در روند خروج بیوگاز بشمار می‌رود [69،70].

پراکسیدها در محل به رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) تبدیل می‌شوند که از خود پراکسید قوی‌تر هستند. ترکیبی از روش‌های قلیایی زدایی با پیش‌تصفیه اکسیداتیو با استفاده از H_2O_2 یکی از موثرترین روش‌های شیمیایی برای ضایعات کشاورزی است؛ زیرا علاوه بر کمک به تجزیه لیگنین، از نظر زیست‌محیطی فرایندی سودمندتر در نظر گرفته می‌شود [54]. نتایج مقالات نشان داد که میزان اثرگذاری این پیش تیمار کمتر از اسیدی و قلیایی است؛

1. ARP
2. flowthrough

اما از لحاظ محیط زیستی بالاترین امتیاز را به خود اختصاص داد و هیچ اثر سویی ندارد.

3-5- پیش تیمار حرارتی

پیش تیمارها، حلالیت کربوهیدرات‌ها را بهبود می‌بخشد و منجر به قابلیت هضم بی‌هوازی بیشتر و تولید متان (CH_4) می‌شود. افزایش دما باعث ایجاد شکاف و حفره می‌شود [24]. همان‌طور که در مطالعه قبلی گزارش شده است، تیمار حرارتی باعث دفلوکولاسیون ماکرو مولکول از طریق افزایش سطح زیرلایه‌ها می‌شود. این امر تخریب ترکیبات پیچیده، افزایش مواد آلی محلول و تعامل با جمعیت میکروبی را بهبود می‌بخشد که نتیجه آن تبدیل بیشتر مواد آلی به بیومتان است [71]. مطالعات اخیر گزارش داده‌اند که هضم بی‌هوازی از نظر اقتصادی با پیش تیمارهای حرارتی سودمند نبود [72] اما می‌تواند با افزایش راندمان انرژی، ظرفیت عملیاتی بیشتر و با پیشرفت‌های فناوری سودآور باشد [73].

3-6- پیش تیمار حرارتی- قلیایی

پیش تیمارهای قلیایی یا حرارتی - قلیایی ابتدا حذف لیگنین و به دنبال آن تخریب همی سلولز را هدف قرار می‌دهد. میزان تخریب سلولز به شرایطی همچون نوع پیش تیمار، مواد اولیه و روش مورد استفاده بستگی دارد. پیش تیمار حرارتی - قلیایی به دلیل ظرفیت بافری بالا، انحلال COD و لایه‌زدایی، سودمند است و در نتیجه عملکرد فرایند AD افزایش می‌یابد. پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد پیش تیمار حرارتی - قلیایی در دمای 150 درجه سانتیگراد تا 1 درصد NaOH امکان‌پذیرتر و مقرون‌به‌صرفه می‌باشد [24].

3-7- پیش تیمار حرارتی- شیمیایی

روش پیش تیمار ترموشیمیایی که ترکیبی هم‌افزایی از روش‌های حرارتی و شیمیایی است، به‌عنوان یک روش پیش تیمار بسیار سودمند گزارش شده است [32]. پیش تیمار حرارتی - شیمیایی شامل هیدروکسید سدیم بود. پژوهشگران پس از امتحان پیش تیمار شیمیایی- حرارتی بر روی فضولات خوک توسط هیدروکسید کلسیم، متوجه شدند ترکیب پیش تیمار حرارتی- شیمیایی مزایای قابل‌توجهی در ارتباط با تولید بیومتان دارد. دمای 70 درجه سلسیوس را به‌عنوان دمای بهینه برای پیش تیمار شیمیایی-حرارتی پیشنهاد کردند؛ بنابراین از گرمای تولید شده در سوختن بیوگاز باید استفاده شود [74]. با پیش تیمار شیمیایی-حرارتی می‌توان از مواد شیمیایی ارزان‌تر استفاده کرد که موجب پایداری بیشتر می‌شود [75].

پیش تیمار الکتروشیمیایی[1](EP) با یک جفت الکترود صفحه‌ای مشبک Ti/RuO_2 منجر به افزایش قابلیت هضم پسماند گردید [76]. به‌طورکلی، EP امکان استفاده از راکتورهای کوچک با کاهش زمان ماند را مقدور نمود و میزان تبدیل مواد آلی جهت تولید بیوگاز را بهبود بخشید. بااین‌حال، قبل از به‌کارگیری EP در یک مقیاس بزرگ‌تر، ضروری است بهینه‌سازی مصرف برق صورت گیرد. از هضم بی‌هوازی فاضلاب تصفیه‌خانه شهری (WWTP) سیلوکسان‌ها[2] حاصل می‌شود که به‌عنوان مهم‌ترین ناخالصی و مسدودکننده مبدل‌های حرارتی در تولید بیوگاز محسوب می‌شود. بنا به دلایل ذکر شده هزینه‌های عملیات، تعمیر و نگهداری این نوع پسماندها افزایش می‌یابد [77].

نود درصد سیلوکسان‌ها با استفاده از روش حرارتی gas stipping (در دمای 80 درجه سانتیگراد با دبی جریان هوا 0/5 لیتر در دقیقه در مدت 48 ساعت) حذف شدند و عملکرد بیوگاز تا 60 درصد افزایش یافت [78].

ازآنجایی‌که کشت مخلوط توانایی بیشتری در تجزیه آنزیم‌های لیگنوسلولزی در مقایسه با کشت تک دارد به طور مؤثرتری در نظر گرفته شد [79]. بااین‌حال، زمان پیش تیمار کشت مخلوط هنوز بسیار طولانی‌تر از پیش تیمار فیزیکی یا شیمیایی بود. اکثر پیش تیمار کشت مخلوط به چندین روز یا هفته نیاز دارند، اگرچه بسیاری از آنها کوتاه‌تر از پیش تیمار کشت تک هستند [80]. بااین‌حال، ساختار میکروبی کشت مخلوط می‌تواند در بازه زمانی طولانی تغییر کند و در نتیجه توانایی تخریب را کاهش دهد. مزیت نهایی پیش تیمار تک کشت نسبت به پیش تیمار کشت مخلوط به این دلیل است که کنترل شرایط رشد تک کشت آسان‌تر است [79]. نتایج پژوهش‌های اخیر نشان داد که پیش تیمارهای ترکیبی نسبت به تکی موثرتر عمل می‌کنند درحالی‌که کنترل شرایط آنها سخت‌تر است. به همین دلیل استفاده از پیش تیمار تکی پیشنهاد می‌شود.

4- استفاده از نانوذرات برای افزایش تولید بیوگاز

نانوذرات زیادی به‌عنوان افزاینده به فرایند اضافه می‌گردد که به‌طورکلی می‌توان به سه دسته تقسیم کرد:

1- نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (ZVI)

2- نانوذرات فلزی و اکسید فلزی

3- نانوذرات بر پایه کربن

در زیر به طور تفصیلی به این سه مورد پرداخته شده است.

4-1 نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (ZVI)

آهن که به‌عنوان آهن صفر نام‌گذاری شده است قادر به تسریع روند هیدرولیز در هضم بی‌هوازی به‌عنوان اهداکننده الکترون است [81]. تولید متان نسبت به نمونه شاهد به میزان 69 درصد افزایش داشت [82]. نانوذرات آهن ناپایدار است و یون‌های آهن را به آرامی حل و باعث افزایش فعالیت میکروارگانیسم متانوژن می‌شود [83]. اضافه شدن آهن موجب تحریک و ثبات در AD خواهد شد که نتیجه آن بهبودی عملکرد تولید بیوگاز است [84]. افزودن نانوذرات آهن به هاضم باعث افزایش تولید بیوگاز تا 48 ساعت اولیه شد، اما غلظت بالا سبب مسمومیت باکتری‌ها شده و به مرور به کاهش تولید بیوگاز می‌انجامد [85].

افزایش تولید بیومتان با حضور نانوذرات آهن را می‌توان به تاثیر روی شرایط میکروارگانیسم‌های متان‌زا از طریق کنترل pH، میزان اسیدهای چرب فرار و غلظت نیتروژن آمونیاک نسبت داد [86]. پژوهشگران گزارش کردند که آهن در غلظت بالا تأثیر خوبی بر عملکرد AD دارد [87]. علاوه بر این، قیمت آهن کمتر از قیمت آلومینیوم است. علاوه بر این، EC با استفاده از الکترودهای آهن منجر به راندمان حذف COD بالاتر از الکترودهای آلومینیومی می‌شود [88]. در پیش‌تصفیه EC برای فرایند AD استفاده از آهن به‌عنوان الکترود مناسب‌تر از آلومینیوم است. در پژوهشی مشخص گردید که پیش تیمار EC می‌تواند بازده بیوگاز پساب کارخانه زیتون را از 370 به 740 میلی‌لیتر بر گرم

1. Electrochemical pretreatment

2. Siloxanes

COD افزایش دهد [89]. درموچی و همکاران دریافتند که استفاده از پیش تیمار EC در امولسیون روغن بازده متان را از 94 به 270 میلی‌لیتر بر گرم COD افزایش داد [90]. از نتایج پژوهش‌های اخیر می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات آهن اثر مثبتی در عملکرد بیوگاز دارند. میزان ترکیب نانوذرات بستگی به ماده بارگذاری شده دارد؛ ولی در حالت کلی می‌توان گفت در غلظت‌های بالا نسبت عکس دارد و حتی توقف فرایند نیز قابل‌پیش‌بینی است.

4-2- نانوذرات فلزی و اکسید فلزی

فلزات، به‌عنوان مواد مغذی نقش مهمی در عملکرد و پایداری هضم‌های زیستی کشاورزی دارند [91]. افزودن عناصر فلزی در هضم بی‌هوازی می‌تواند عملکرد آن را به طور قابل‌توجهی بهبود بخشد. اضافه نمودن نوعی مواد، وابستگی شدیدی به نوع بستر داد و باید مناسب با آن انتخاب شود [92]. عناصر فلزی مانند Co، Cu، Fe، Mo و Ni می‌توانند نقش مهمی در تحریک و تثبیت AD در غلظت‌های پایین ایفا نمایند [93]. روی به‌عنوان یون‌های ساختاری در فاکتور تبادل استری نقش اساسی دارد، در حالی که مس برای انتقال الکترون بیولوژیکی ضروری است [94]. اثر چهار نوع نانوذرات از اکسیدهای فلزی (TiO_2، Al_2O_3، SiO_2، ZnO) بر هضم بی‌هوازی را بررسی کرد و تنها Zno اثر بازدارندگی بر تولید متان داشت اما در غلظت پایین‌تر از 6 mg/g TS هیچ اثری بر تولید متان نداشت [95]. اثر نانوذرات CuO (30-15 میکرومتر) و ZnO (70-50 میکرومتر) در تولید بیوگاز توسط هضم بی‌هوازی از کود گاو برای مدت 14 روز در دمای 36 درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار گرفت و به این نتیجه رسیدند که هر دو تاثیر منفی بر میزان تولید بیوگاز دارد [96] که کاهش تولید بیوگاز در حضور نانوذرات در آزمایشی که با نانوذرات ZnO را به انتشار Zn^{2+} نسبت دادند [97]. در پژوهش اخیر نشان دادند که افزایش نانوذرات اکسید آهن و روی و کاهش نانوذرات اکسید کبالت تاثیر مثبتی در بازده متان تولیدی دارد. غلظت مناسب نانوذرات برای استحصال حداکثر نرخ تولید بیوگاز برای نانوذرات آهن 20-28 میلی‌گرم، برای نانوذرات روی 0/8-1/5 میلی‌گرم و برای نانوذرات اکسیدکبالت 0/25-0/35 میلی‌گرم اعلام شده است [98]. از نانوذرات Fe_3O_4 برای هضم بی‌هوازی پسماند شهری استفاده شد و پژوهشگران مقدار 75 گرم در لیتر را بهینه حالت ثبت نمودند و تجاوز از این مقدار سبب کاهش تولید متان می‌گردد [99]. با بررسی مطالعات پژوهشگران می‌توان نتیجه گرفت، در حالت کلی نانو ذرات فلزی و اکسیدهای فلز تاثیر مثبت بر عملکرد AD دارند. استفاده از این عناصر در غلظت‌های بالا توصیه نمی‌شود زیرا اکثراً حالت عکس دارد و غلظت مورد استفاده وابستگی شدیدی به ماده اولیه بارگزاری شده دارد.

4-3- نانوذرات بر پایه کربن

ترکیباتی که در ساختارشان اتم‌های کربن دارند را به‌عنوان نانوذرات بر پایه کربن شناخته می‌شوند که به‌طورکلی بر اساس ساختار هندسی آنان طبقه‌بندی می‌گردد.

گرافن، فولرن‌ها و نانولوله‌های کربن[1] از مهم‌ترین نانوذرات بر پایه کربن در صنعت محسوب می‌شوند. نانولوله‌های کربنی (CNT_S) لوله‌هایی حلقوی توخالی و متشکل از اتم‌های کربن هستند که قطرهایی در حد نانومتر دارند و می‌توانند به‌صورت تک یا چند جداره آرایش یابند. این مواد بنا به ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود (مکانیکی، جذب، الکترونیکی و حرارتی) در طیف وسیعی از کارهای صنعتی موردتوجه واقع شده‌اند که اخیراً در تولید بیوگاز که یکی از شاخه‌های انرژی تجدیدپذیر بشمار می‌آید ورود پیدا کرده است.

نانولوله‌های کربنی تک‌جداره[2] ($SWCNT_S$) را می‌توان به‌عنوان برش‌هایی از یک شبکه شش‌ضلعی اتم‌های کربنی که در امتداد یکی از بردارهای شبکه براوه قرار گرفته‌اند تصور کرد تا یک استوانه‌ای توخالی شکل بگیرد [100] این دسته از مواد قابلیت انتقال مستقیم الکترون متقابل (DIET) را در فرایند AD تسهیل می‌نماید. با بررسی تغییرات آن با شاهد می‌توان دریافت که میزان مصرف مواد بارگذاری و فرایند تولید متان تسریع یافته است؛ ولی عملکرد تولید متان ثابت است [101].

نانولوله‌های کربنی چند جداره[3](MWCNT) متشکل از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره تودرتو هستند [100] که تحت اثر نیروهای ضعیف واندروالس در یک ساختار حلقه‌ای شکل درختی به هم متصل شده‌اند. این دسته از مواد با انتقال الکترون به سمت میکروارگانیسم‌های متان‌زا سبب افزایش تولید بیوگاز می‌شوند.

نانومواد بر پایه خاکستر یکی دیگر از روش‌های مؤثر در تولید بیوگاز نقش مثبت ایفا نموده است. در پژوهشی با افزودن خاکستر با ابعاد نانو/ میکرو که از یک دستگاه زباله‌سوز پسماندهای جامد شهری استحصال شده است به دستگاه هاضم AD افزایش قابل‌توجهی از تولید بیوگاز را شاهد بودند [102].

5- کاهش گاز گلخانه‌ای در هضم بی‌هوازی

درصد بیشتر بیوگاز را متان تشکیل می‌دهد که اگر کود دامی را در حالت بی‌هوازی قرار دهیم مقدار زیادی بیومتان حاصل می‌شود. کل گازهای گلخانه‌ای انتشار یافته از کود دامی جهان برابر 7/1 GT است. اگر تمام فضولات حیوانی اعم از گاو، گاومیش، خوک و مرغ و در معرض هضم بی‌هوازی قرار گیرد موجب کاهش انتشار حدود 1GT CO_2 گاز گلخانه‌ای جهانی در سال می‌شود که بیش از 13 درصد کاهش انتشار ناشی از دام را خواهیم داشت. گوشت و شیر گاو بیشترین میزان انتشار (به ترتیب 41 و 20 درصد) از کل انتشار گازهای گلخانه‌ای را به خود اختصاص می‌دهند [103]. استفاده از کود دامی به‌عنوان ورودی نیروگاه‌های بیوگاز باعث ازبین‌رفتن ارزش کوددهی آن نمی‌شود؛ زیرا تمام عناصر ماکرو و میکرو، به جز کربن، در مواد هضمی وجود دارند [104].

بیوگاز معمولی شامل حداکثر 75 درصد متان و 25 درصد دی‌اکسیدکربن حجمی با محتوای انرژی حدود 35846 کیلوژول بر متر مکعب است [15]. بیوگاز را می‌توان به‌عنوان مولد برق، گرما و سوخت وسیله نقلیه استفاده کرد [106]. بیوگاز تولیدی از هضم بی‌هوازی حاوی سولفید هیدروژن (H_2S) است و به‌عنوان یکی از آلاینده‌های اصلی بیوگاز محسوب می‌شود. گازی ترش، بد بو و سمی است که بسته به ماده اولیه در غلظت‌های بین 80 و4000 ppm وجود دارد [107]. این گاز نه‌تنها برای تجهیزات خورنده است بلکه، در هنگام احتراق منجر به تشکیل و انتشار دی‌اکسید گوگرد (SO_2) می‌شود که سلامت انسان و اکوسیستم را تهدید می‌کند [108] پس ضروری است با استفاده از

1. Carbon-nanotube transistors
2. Single-Walled Carbon Nanotub
3. Multi-Walled Carbon Nanotube

فرآیندهای گوگردزدایی از ترکیبات بیوگاز حذف شود. پنج روش مختلف برای حذف گوگرد زدایی وجود دارد اعم از: شستشوی کاتالیزور، شستشوی بیوشیمیایی، استفاده از کربن فعال، پاکسازی اکسیداتیو شیمیایی و حذف بیولوژیکی H_2S [109]. پس از حذف H_2S، گازی که برای به‌دست‌آوردن گاز متان با خلوص بالا باید حذف شود CO_2 است.

همچنین شایان ذکر است که حجم CO_2 تولیدی در فرایند AD اکثراً در جو منتشر می‌شود. جذب و استفاده از CO_2 می‌تواند درآمد اضافی از تاسیسات نیروگاه بیوگاز به ارمغان آورد و به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای کمک کند. در شرایط ژئوپلیتیک فعلی و افزایش قابل‌توجه قیمت گاز طبیعی، کمبود CO_2 مورد استفاده صنعت وجود دارد، به‌عنوان مثال برای سیستم‌های خنک‌کننده مواد غذایی، کربناته‌سازی نوشابه‌ها و تسریع‌کننده رشد در گلخانه‌ها [110]؛ بنابراین، فرایند AD پایدار و کاملاً قابل‌کنترل است و می‌توان از مقدار زیاد CO_2 تولیدی که آلاینده محسوب می‌شود در صنعت استفاده نمود [111].

علاوه بر این، بیوگاز می‌تواند به‌عنوان ماده خام برای تولید هیدروژن و در سلول‌های سوختی برای تبدیل مستقیم به برق استفاده شود [112]. در کشورهای کمتر توسعه یافته و با آب‌وهوای مساعد، بیوگاز در مخازن کوچک در مقیاس داخلی تولید می‌شود و مستقیماً برای پخت‌وپز، گرمایش و روشنایی استفاده می‌شود. بدون تصفیه، بیوگاز می‌تواند به طور مستقیم سوزانده شود یا به‌عنوان سوخت در فرایند تکنولوژیکی تولید همزمان برق و گرما استفاده گردد. با استفاده از سیستم ارتقای بیوگاز، می‌توان آن را به بیومتان خالص تبدیل و به روش‌های مختلفی استفاده کرد [103].

بیشتر فناوری‌های ارتقای بیوگاز هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی بالایی دارند؛ اما روش شستشوی آب هزینه نسبتاً کمی دارد [113]. شستشوی آب پرکاربردترین فناوری ارتقای بیوگاز است که می‌تواند به طور مؤثر CO_2 را حذف کرده و بیومتان باکیفیت به شبکه (یعنی بیش از 95 درصد متان) تحویل داد [107]. پس از ارتقای بیوگاز، بیومتان خالص را می‌توان فشرده و به شبکه گاز فشار کم یا متوسط تزریق یا به‌عنوان بیومتان مایع ذخیره کرد [114]. با بررسی مطالعات صورت‌گرفته می‌توان دریافت که بیشترین گازهای تولیدی متان و دی‌اکسیدکربن است که به‌طورکلی می‌توان اذعان داشت که حدود 40 درصد بیوگاز تولیدی را دی‌اکسیدکربن تشکیل می‌دهد. این گاز برای محیط‌زیست مضر است اما می‌توان به‌جای رهاسازی در جو، از آن در صنعت استفاده نمود.

6- نتیجه‌گیری

برای بهبود وضعیت هاضم‌ها و افزایش میزان بیومتان روش‌های متعددی ارائه شده است و حالت‌های مختلفی برای دستیابی به بیشینه تولید مورد بررسی قرار گرفته است؛ ولی به دلیل متنوع بودن ماده اولیه و تفاوت ساختاری نمی‌توان به‌طور قطع حالت بهینه و روش کار را پیشنهاد داد. با این اوصاف نمی‌توان نتیجه قطعی در انتخاب نوع پیش تیمار گرفت؛ ولی به‌طورکلی باتوجه‌به پژوهش‌های پیشین و مقایسه بین پیش تیمارها، می‌توان به این نتیجه رسید که روش تکه‌تکه کردن دسترسی به سطوح سلولزی را افزایش، تجزیه و انحلال را بهبود می‌بخشد؛ اما در صورت کاهش بیش از اندازه باعث تجمیع اسیدهای چرب فرار خواهد شد و نتیجه عکس می‌دهد و حتی امکان توقف فرایند هم وجود دارد. پیش تیمارهای اولتراسوند، هیدروکسید سدیم و آب داغ مایع به ترتیب به‌عنوان پیش تیمارهای فیزیکی، شیمیایی و فیزیک و شیمیایی پرکاربرد می‌توانند انتخاب شوند.

پیش تیمار قلیایی یکی از بهترین‌ها محسوب می‌شود و در بیشتر آزمایشات و مطالعات کاربرد دارد؛ در بین پیش تیمارهای قلیایی، پیش تیمار NaOH با افزایش تخلخل در مواد بارگذاری بیشترین میزان تاثیر را دارد. پیش تیمار قلیایی اثرات منفی بر محیط‌زیست دارد و کاملاً سازگار نیست؛ اما نسبت به پیش تیمار اسیدی اثرات ناچیز هستند. اما پیش تیمار اسیدی از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست و بر محیط‌زیست اثرات منفی دارد. پیش تیمارهای بیولوژیکی نسبت به پیش تیمارهای ترموشیمیایی انرژی کمتری دارند؛ اما با محیط‌زیست سازگار هستند. از سوی دیگر اکثر پیش تیمارهای ترموشیمیایی در افزایش تبدیل بیولوژیکی زیست‌توده لیگنوسلولزی بسیار مؤثر هستند، اما معمولاً انرژی و سرمایه زیادی نیاز دارند. تجزیه‌وتحلیل فنی - اقتصادی نشان داد که پیش تیمار قلیایی شدید برای واحدهای کوچک‌تر بهتر عمل می‌کنند درحالی‌که پیش تیمار اسیدی متوسط برای تأسیسات هاضم بزرگ‌تر نتیجه بهتری داشتند. تجزیه‌وتحلیل زنجیره تامین نشان داد که استفاده از پیش تیمار قلیایی شدید و استفاده از بیوگاز به‌عنوان برق اقتصادی‌ترین گزینه است.

ازآنجایی‌که کشت مخلوط توانایی بیشتری در تجزیه آنزیم‌های لیگنوسلولزی در مقایسه با کشت تک دارد. اما کنترل شرایط پیش تیمار تکی آسان‌تر از ترکیبی است. با این اوصاف، زمان پیش تیمار کشت مخلوط از پیش تیمار فیزیکی یا شیمیایی بیشتر بود. پیش تیمار ترموشیمیایی ترکیبی از پیش تیمارهای حرارتی و شیمیایی است که به‌عنوان یک روش سودمند مطرح می‌باشد.

نانوذرات فلزی و اکسید فلزی در غلظت‌های خاصی تاثیرات مثبتی دارند، نانوذرات حاوی Cr، Cd و Zn در تولید بیوگاز اختلال ایجاد نمودند و امکان توقف کل فرایند وجود دارد. باید اذعان داشت امیدوارکننده‌ترین نانوذرات برای افزایش تولید بیوگاز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی هستند. با استفاده از فناوری‌های در دسترس نرخ تولید بیوگاز به پایین‌ترین میزان می‌رسد و از طرف دیگر علاوه بر استفاده بیومتان می‌توان، دی‌اکسیدکربن و هیدروژن موجود را در کارهای صنعتی بکار گرفت.

گرافن، فولرن‌ها و نانولوله‌های کربن از مهم‌ترین نانوذرات بر پایه کربن در صنعت محسوب می‌شوند. این مواد باتوجه‌به شرایط بخصوصی اعم از مکانیکی، جذب، الکترونیکی و حرارتی در بازه‌ای در صنعت واقع شده است. اکنون در صنعت تولید بیوگاز ورود پیدا کرده و با انتقال مستقیم الکترون متقابل (DIET) به سمت میکروارگانیسم‌های متانوژن، میزان تولید متان را تحت‌تأثیر مثبت قرار داده است. افزودن نانومواد بر پایه خاکستر به دستگاه هاضم AD افزایش قابل‌توجهی از تولید بیوگاز را نشان داده است. بیوگاز حاوی مقدار زیادی کربن‌دی‌اکسید است که برای مقرون‌به‌صرفه نمودن طرح و کاهش بیشتر میزان آلایندگی محیط‌زیست می‌توان در صنعت بکار گرفت.

7- منابع

[1] W. M. Budzianowski, Sustainable biogas energy in Poland: Prospects and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, No. 1, pp. 342-379, 2012.

[2] S. Wei, The application of biotechnology on the enhancing of biogas production from lignocellulosic waste, *Applied microbiology and biotechnology*, Vol. 100, No. 23, pp. 9821-9836, 2016.

waste, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 52, No. 1, pp. 142-154, 2015.
[21] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, Y. Li, Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, *Progress in energy and combustion science*, Vol. 42, No. 1, pp. 35-53, 2014.
[22] F. P. Camargo, C. A. Rabelo, I. C. Duarte, E. L. Silva, M. B. A. Varesche, Biogas from lignocellulosic feedstock: A review on the main pretreatments, inocula and operational variables involved in anaerobic reactor efficiency, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
[23] 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, No. 1, pp. 1148-1171, 2016.
[24] A. M. Rahmani, V. K. Tyagi, N. Gunjyal, A. A. Kazmi, C. S. P. Ojha, K. Moustakas, Hydrothermal and thermal-alkali pretreatments of wheat straw: Co-digestion, substrate solubilization, biogas yield and kinetic study, *Environmental Research*, Vol. 216, No. 1, pp. 114436-114448, 2023.
[25] J. R. Kim and K. G. Karthikeyan, Effects of severe pretreatment conditions and lignocellulose-derived furan byproducts on anaerobic digestion of dairy manure, *Bioresource Technology*, Vol. 340, pp. 125632-125643, 2021.
[26] J. R. Kim and K. G. Karthikeyan, Solubilization of lignocellulosic biomass using pretreatments for enhanced methane production during anaerobic digestion of manure, *ACS ES&T Engineering*, Vol. 1, No. 4, pp. 753-760, 2021.
[27] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, Y. Li, Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, *Progress in energy and combustion science*, Vol. 42, No. 1, pp. 35-53, 2014.
[28] M. Mischopoulou, P. Naidis, S. Kalamaras, T. A. Kotsopoulos, P. Samaras, Effect of ultrasonic and ozonation pretreatment on methane production potential of raw molasses wastewater, *Renewable energy*, Vol. 96, No. 1, pp. 1078-1085, 2016.
[29] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, Y. Li, Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, *Progress in energy and combustion science*, Vol. 42, pp. 35-53, 2014.
[30] M. S. Noori and K. Karimi, Chemical and structural analysis of alkali pretreated pinewood for efficient ethanol production, *RSC advances*, Vol. 6, No. 70, pp. 65683-65690, 2016.
[31] G. Quiroga, L. Castrillon, Y. Fernandez-Nava, E. Marañon, L. Negral, J. Rodríguez-Iglesias, P. Ormaechea, Effect of ultrasound pre-treatment in the anaerobic co-digestion of cattle manure with food waste and sludge, *Bioresource technology*, Vol. 154, No. 1, pp. 74-79, 2014.
[32] A. Yeneneh, T. Sen, S. Chong, H. M. Ang, A. Kayaalp, Effect of combined microwave-ultrasonic pretreatment on anaerobic biodegradability of primary, excess activated and mixed sludge, *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, Vol. 2, No. 1, pp. 7-11, 2013.
[33] A. M. Rahmani, P. Gahlot, K. Moustakas, A. A. Kazmi, C. S. P. Ojha, V. K. Tyagi, Pretreatment methods to enhance solubilization and anaerobic biodegradability of lignocellulosic biomass (wheat straw): Progress and challenges, *Fuel*, Vol. 319, pp. 123726-123737, 2022.
[34] M. A. De la Rubia, V. Fernandez-Cegrí, F. Raposo, R. Borja, Influence of particle size and chemical composition on the performance and kinetics of anaerobic digestion process of sunflower oil cake in batch mode, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 58, No. 1, pp. 162-167, 2011.
[35] N. Jacquet, N. Quievy, C. Vanderghem, S. Janas, C. Blecker, B. Wathelet. M. Paquot, Influence of steam explosion on the thermal stability of cellulose fibres, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 96, No. 9, pp. 1582-1588, 2011.
[36] G. Forgacs, M. Pourbafrani, C. Niklasson, M. J. Taherzadeh, I. S. Hovath, Methane production from citrus wastes: process development and cost estimation, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 87, No. 2, pp. 250-255, 2012.
[37] F. Ahmad, I. K. Sakamoto, M. A. T. Adorno, F. Motteran, E. L. Silva, M. B. A. Varesche, Methane production from hydrogen
[3] K. Kusmiyati, D. K. Wijaya, B. R. Hartono, G. F. Shidik, A. Fudholi, Harnessing the power of cow dung: Exploring the environmental, energy, and economic potential of biogas production in Indonesia, *Results in Engineering*, Vol. 20, No. 1, pp. 101431-101440, 2023.
[4] E. Tumusiime, J. B. Kirabira, W. B. Musinguzi, Optimization of substrate mixing ratios for wet anaerobic digestion of selected organic waste streams for productive biogas systems, *Energy Reports*, Vol. 8, No. 1, pp. 10409-10417, 2022.
[5] J. Tarighi and A. R. Kalori, An overview of the potential innovations of the biogas production process, *Journal of renewable and new energies*, Vol. 10, No. 2, pp. 206-22, 2023. (in Persian)
[6] C. E. Onu, C. N. Nweke, J. T. Nwabanne, Modeling of thermo-chemical pretreatment of yam peel substrate for biogas energy production: RSM, ANN, and ANFIS comparative approach, *Applied Surface Science Advances*, Vol. 11, No. 1, pp. 100299-100309, 2022.
[7] W. D. Nugraha, A. Bahrani, H. H. A. Matin, The Effect of Grinding on Biogas Production from Rice Husk Waste During Solid State Anaerobic Digestion (SS-AD), In *E3S Web of Conferences*, EDP Sciences, Vol. 202, pp. 8004-8015, 2020.
[8] V. Faraco, Lignocellulose conversion, *Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.* Vol. 10, No. 1, pp. 978-990, 2013.
[9] R. J. Patinvoh, O. A. Osadolor, K. Chandolias, I. S. Horváth, M. J. Taherzadeh, Innovative pretreatment strategies for biogas production, *Bioresource Technology*, Vol. 224, No. 1, pp. 13-24, 2017.
[10] P. D. Nganyira, D. J. Mahushi, J. G. Balengayabo, G. N. Shao, J. K. Emmanuel, Quality of biogas generated through co-digestion of Brewer's spent grain and cattle dung, *Energy Reports*, Vol. 10, No. 1, pp. 2330-2336, 2023.
[11] M. Sundberg, *Pretreatment of Biomass Investigation of suitable pretreatment of Icelandic biomass for biofuel production,* N, 2010.
[12] F. Ahmad, I. K. Sakamoto, M. A. T. Adorno, F. Motteran, E. L. Silva, M. B. A. Varesche, Methane production from hydrogen peroxide assisted hydrothermal pretreatment of solid fraction sugarcane bagasse, *Waste and Biomass Valorization*, Vol. 11, No. 1, pp. 31-50, 2020.
[13] M. Balat, Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review, *Energy conversion and management*, Vol. 52, No. 2, pp. 858-875, 2011.
[14] 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.
[15] H. Khodkam, B. Najafi, The impact of wealth on the amount and type of waste produced and type of waste produced and choosing the best place it build a biogas plant using hierarchical analysis (A case study of Boukan city), *Journal of Renewable and New Energy*, Vol. 8, No. 2, pp. 43-49, 2021.
[16] A. S. Korayem, A. A. Abdelhafez, M. M. Zaki, E. A. Saleh, Optimization of biosurfactant production by Streptomyces isolated from Egyptian arid soil using Plackett–Burman design, *Annals of Agricultural Sciences*, Vol. 60, No. 2, pp. 209-217, 2015.
[17] X. Wu, L. Zhang, A. Sui, B. Qu, S. Wang, Optimization of fermentation process parameters for ginsenoside re bioconversion by Plackett-Burman and Box-Benhnken design, *In MATEC Web of Conferences*, EDP Sciences, Vol. 238, No. 1, pp. 4001-4011, 2018.
[18] S. Bolado-Rodríguez, C. Toquero, J. Martín-Juárez, R. Travaini, P. A. García-Encina, Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse, *Bioresource technology*, Vol. 201, No. 1, pp. 182-190, 2016.
[19] L. J. Jönsson and C. Martín, Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects, *Bioresource technology*, Vol. 199, No. 1, pp. 103-112, 2016.
[20] S. Jain, S. Jain, I. T. Wolf, J. Lee, Y. W. Tong, A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid

[54] E. Cabrera, M. J. Munoz, R. Martín, I. Caro, C. Curbelo, A. B. Díaz, Alkaline and alkaline peroxide pretreatments at mild temperature to enhance enzymatic hydrolysis of rice hulls and straw, *Bioresource Technology*, Vol. 167, No. 1, pp. 1-7, 2014.
[55] A. T. W. M. Hendriks and G. Zeeman, Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass, *Bioresource technology*, Vol. 11, No. 1, pp. 10-18, 2009.
[56] 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. 8, pp. 1959-1966, 2005.
[57] H. Carrere, 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, pp. 1-15, 2010.
[58] P. Binod, K. U. Janu, R. Sindhu, A. Pandey, Hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioethanol production, *Biofuels*, Academic Press, pp. 229-250, 2011.
[59] N. M. Yasin, S. Akkermans, J. F. Van Impe, Enhancing the biodegradation of (bio) plastic through pretreatments: A critical review, *Waste Management*, Vol. 150, pp. 1-12, 2022.
[60] Y. Deng, Y. Qiu, Y. Yao, M. Ayiania, M. Davaritouchaee, Weak-base pretreatment to increase biomethane production from wheat straw, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 27, pp. 37989-38003, 2020.
[61] R. M. Korai and X. Li, Effect of ultrasonic assisted KOH pretreatment on physiochemical characteristic and anaerobic digestion performance of wheat straw, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28, No. 9, pp. 2409-2416, 2020.
[62] G. D. Saratale and M. K. Oh, Improving alkaline pretreatment method for preparation of whole rice waste biomass feedstock and bioethanol production, *RSC advances*, Vol. 5, No. 118, pp. 97171-97179, 2015.
[63] Y. S. Cheng, Y. Zheng, C. W. Yu, T. M. Dooley, B. M. Jenkins, J. S. VanderGheynst, Evaluation of high solids alkaline pretreatment of rice straw, *Applied biochemistry and biotechnology*, Vol. 162, pp. 1768-1784, 2010.
[64] H. P. Vu, L. N. Nguyen, M. T. Vu, M. A. H. Johir, R. McLaughlan, L. D. Nghiem, A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks, *Science of the Total Environment*, Vol. 743, pp. 140630-140642, 2020.
[65] S. Syafrudin, W. D. Nugraha, H. H. A. Matin, E. S. Saputri, B. Budiyono, The effectiveness of biogas method from rice husks waste: Liquid anaerobic digestion and solid-state anaerobic digestion, In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, Vol. 448, No. 1, pp. 12007-12017, 2020.
[66] S. Sumardiono, H. H. A. Matin, I. I. Hartono, L. Choiruly, Biogas production from corn stalk as agricultural waste containing high cellulose material by anaerobic process, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 63, pp. S477-S483, 2022.
[67] G. Zhen, X. Lu, H. Kato, Y. Zhao, Y. Y. Li, Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 69, pp. 559-577, 2017.
[68] M. R. Atelge, A. E. Atabani, J. R. Banu, D. Krisa, M. Kaya, C. Eskicioglu, F. A. T. I. H. Duman, A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery, *Fuel*, Vol. 270, pp. 117494, 2020.
[69] R. Intasit, P. Khunrae, W. Meeinkuirt, N. Soontorngun, Fungal pretreatments of Napier grass and sugarcane leaves for high recovery of lignocellulosic enzymes and methane production, *Industrial Crops and Products*, Vol. 180, pp. 114706-114716, 2022.
[70] S. S. Ali, A. M. Mustafa, M. Kornaros, J. Sun, M. Khalil, M. El-Shetehy, Biodegradation of creosote-treated wood by two novel constructed microbial consortia for the enhancement of methane production, *Bioresource Technology*, Vol. 323, pp. 124544-124555, 2021.
[71] G. Esposito, L. Frunzo, A. Giordano, F. Liotta, A. Panico, F. Pirozzi, Anaerobic co-digestion of organic wastes, *Reviews in* peroxide assisted hydrothermal pretreatment of solid fraction sugarcane bagasse, *Waste and Biomass Valorization*, Vol. 11, No. 1, pp. 31-50, 2020.
[38] D. Jackowiak, D. Bassard, A. Pauss, T. Ribeiro, Optimisation of a microwave pretreatment of wheat straw for methane production, *Bioresource technology*, Vol. 102, No. 12, pp. 6750-6756, 2011.
[39] P. S. Calabro, L. Pontoni, I. Porqueddu, R. Greco, F. Pirozzi, F. Malpei, Effect of the concentration of essential oil on orange peel waste biomethanization: Preliminary batch results, *Waste management*, Vol. 48, No. 1, pp. 440-447, 2016.
[40] A. K. Kivaisi and S. Eliapenda, Pretreatment of bagasse and coconut fibres for enhanced anaerobic degradation by rumen microorganisms, *Renewable energy*, Vol. 5, No. 5, pp. 791-795, 1994.
[41] J. H. El Achkar, T. Lendormi, D. Salameh, N. Louka, R. G. Maroun, J. L. Lanoiselle, Z. Hobaika, Influence of pretreatment conditions on lignocellulosic fractions and methane production from grape pomace, *Bioresource technology*, Vol. 247, No. 1, pp. 881-889, 2018.
[42] 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, pp. 105442-105455, 2020.
[43] K. Karami, K. Karimi, S. Mirmohamadsadeghi, R. Kumar, Mesophilic aerobic digestion: An efficient and inexpensive biological pretreatment to improve biogas production from highly-recalcitrant pinewood, *Energy*, Vol. 239, pp. 122361-123377, 2022.
[44] T. Rogalinski, T. Ingram, G. Brunner, Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 47, No. 1, pp. 54-63, 2008.
[45] Q. Yu, R. Liu, K. Li, R. Ma, A review of crop straw pretreatment methods for biogas production by anaerobic digestion in China, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 107, pp. 51-58, 2019.
[46] D. Wang, F. Shen, G. Yang, Y. Zhang, S. Deng, J. Zhang, Z. Mei, Can hydrothermal pretreatment improve anaerobic digestion for biogas from lignocellulosic biomass?, *Bioresource Technology*, Vol. 249, pp. 117-124, 2018.
[47] Y. Lu, H. Yuan, B. Yan, X. Zuo, X. Li, Improved performance of corn stover anaerobic digestion by low-temperature hydrothermal pretreatment with urea enhancement, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 164, pp. 106553-106567, 2022.
[48] Y. Wang, Y. Wang, Z. Zhang, Y. Turap, Y. Wang, I. Wang, W. Wang, Combined hydrothermal treatment, pyrolysis, and anaerobic digestion for removal of antibiotic resistance genes and energy recovery from antibiotic fermentation residues, *Bioresource Technology*, Vol. 337, pp. 125413-125428, 2021.
[49] R. Chandra, H. Takeuchi, T. Hasegawa, R. Kumar, Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments, *Energy*, Vol. 43, No. 1, pp. 273-282, 2012.
[50] R. Chandra, H. Takeuchi, T. Hasegawa, Hydrothermal pretreatment of rice straw biomass: a potential and promising method for enhanced methane production, *Applied Energy*, Vol. 94, pp. 129-140, 2012.
[51] K. Zieminski, I. Romanowska, M. Kowalska-Wentel, M. Cyran, Effects of hydrothermal pretreatment of sugar beet pulp for methane production, *Bioresource technology*, Vol. 166, pp. 187-193, 2014.
[52] R. C. Leitao, A. G. Costa, A. R. Cassales, L. C. Alexandre, F. G. C. Pinheiro, G. C. Pinheiro, M. D. F. Rosa, Biodegradabilidade anaeróbia dos resíduos provenientes das cadeias produtivas dos biocombustíveis, *bagaço de cana-de-açúcar*, 2013.
[53] I. Kim and J. I. Han, Optimization of alkaline pretreatment conditions for enhancing glucose yield of rice straw by response surface methodology, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 46, No. 1, pp. 210-217, 2012.

[89] F. Sounni, H. Aissam, O. Ghomari, M. Merzouki, M. Benlemlih, Electrocoagulation of olive mill wastewaters to enhance biogas production, *Biotechnology letters*, Vol. 40, pp. 297-301, 2018.
[90] A. Dermouchi, T. Lendormi, S. Arris, J. L. Lanoiselle, M. Bencheikh-Lehocine, Cutting oil emulsion anaerobic biodegradation: electrocoagulation pretreatment effect, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 64, pp. 565-570, 2018.
[91] M. Rasouli, Y. Ajabshirchi, S. M. Mousavi, M. Nosrati, S. Yaghmaei, Process optimization and modeling of anaerobic digestion of cow manure for enhanced biogas yield in a mixed plug-flow reactor using response surface methodology, *Biosci Biotech R Asia*, Vol. 12, No. 1, pp. 2333-2344, 2015.
[92] T. R. Sreekrishnan, S. Kohli, V. Rana, Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review, *Bioresource technology*, Vol. 95, No. 1, pp. 1-10, 2004.
[93] J. Roussel, *Metal behaviour in anaerobic sludge digesters supplemented with trace nutrients*, Doctoral dissertation, University of Birmingham, 2013.
[94] 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.
[95] H. Mu, Y. Chen, N. Xiao, Effects of metal oxide nanoparticles (TiO2, Al2O3, SiO2 and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion, *Bioresource technology*, Vol. 102, No. 22, pp. 10305-10311, 2011.
[96] 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.
[97] M. Luna-delRisco, K. Orupõld, H. C. Dubourguier, Particle-size effect of CuO and ZnO on biogas and methane production during anaerobic digestion, *Journal of hazardous materials*, Vol. 189, No. 1, pp. 603-608, 2011.
[98] S. Khaledian, H. Haji Agha Alizadeh, M. Rasouli, B. Shafti, Investigating the effect of Co2O3, ZnO and Fe3O4 nanoparticles on methane yield during anaerobic digestion of urban solid organic waste using BMP test, *Fuel and Combustion*, Vol. 14, No. 3, pp. 1-15, 2021. (in Persian)
[99] 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, , No. 1, pp. 110-117, 2014.
[100] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *nature*, Vol. 354, No. 6348, pp. 56-58, 1991.
[101] 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.
[102] 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.
[103] P. Pochwatka, S. Rozakis, A. Kowalczyk-Jusko, W. Czekała, W. Qiao, H. J. Nägele, J. Dach, The energetic and economic analysis of demand-driven biogas plant investment possibility in dairy farm, *Energy*, Vol. 283, pp. 129165, 2023.
[104] T. L. Vergote, S. Bode, A. E. De Dobbelaere, J. Buysse, E. Meers, E. I. Volcke, Monitoring methane and nitrous oxide emissions from digestate storage following manure mono-digestion, *Biosystems engineering*, Vol. 196, pp. 159-171, 2020.
[105] M. Badshah, D. M. Lam, J. Liu, B. Mattiasson, Use of an automatic methane potential test system for evaluating the biomethane potential of sugarcane bagasse after different treatments, *Bioresource technology*, Vol. 114, pp. 262-269, 2012.
[106] F. Monlau, E. Latrille, A. C. Da Costa, J. P. Steyer, H. Carrère, Enhancement of methane production from sunflower oil cakes by dilute acid pretreatment, *Applied Energy*, Vol. 102, pp. 1105-1113, 2013.
[107] J. R. Kim, Y. Hu, V. M. Zavala, K. G. Karthikeyan, Techno-economic analysis of pretreatments to dairy manure biomass for enhanced biogas production, *Bioresource Technology Reports*, Vol. 20, pp. 101275-101289, 2022.
Environmental Science and Bio/Technology, Vol. 11, pp. 325-341, 2012.
[72] M. C. de Oliveira, I. D. Bassin, M. C. Cammarota, Microalgae and cyanobacteria biomass pretreatment methods: A comparative analysis of chemical and thermochemical pretreatment methods aimed at methane production, *Fermentation*, Vol. 8, No. 10, pp. 497-509, 2022.
[73] A. H. Bhatt and L. Tao, Economic perspectives of biogas production via anaerobic digestion, *Bioengineering*, Vol. 7, No. 3, pp. 74-85, 2020.
[74] J. Dach, P. Boniecki, J. Przybył, D. Janczak, A. Lewicki, W. Czekala, M. Cieslik, Energetic efficiency analysis of the agricultural biogas plant in 250 kWe experimental installation, *Energy*, Vol. 69, pp. 34-38, 2014.
[75] M. Krishania, V. K. Vijay, 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.
[76] 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.
[77] A. A. Turkin, M. Dutka, D. Vainchtein, S. Gersen, V. M. van Essen, P. Visser, J. T. M. De Hosson, Deposition of SiO2 nanoparticles in heat exchanger during combustion of biogas, *Applied energy*, Vol. 113, pp. 1141-1148, 2014.
[78] L. F. Montgomery and G. Bochmann, *Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production*, Ireland: IEA Bioenergy, pp. 1-20, 2014.
[79] S. Wei, The application of biotechnology on the enhancing of biogas production from lignocellulosic waste, *Applied microbiology and biotechnology*, Vol. 100, No. 23, pp. 9821-9836, 2016.
[80] X. Jin and S. Wei, Efficient short time pretreatment on lignocellulosic waste using an isolated fungus Trametes sp. W-4 for the enhancement of biogas production, *Heliyon*, Vol. 9, No. 3, 2023.
[81] S. Karri, R. Sierra-Alvarez, J. A. Field, Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 92, No. 7, pp. 810-819, 2005
[82] M. Ahmadi-Pirlo, T. Misri Gandashmin, M. Rasakh, Effects of different concentrations of zero-valent iron nanoparticles on biogas production from co-digestion of urban solid waste and sewage sludge, *Environmental Science Studies*, Vol. 8, No. 1, pp. 5910-5921, 2023. (in Persian)
[83] H. Hao, Y. Tian, H. Zhang, Y. Chai, Copper stressed anaerobic fermentation: biogas properties, process stability, biodegradation and enzyme responses, *Biodegradation*, Vol. 28, pp. 369-381, 2017.
[84] O. Hanay, H. Hasar, N. N. Kocer, Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic, *Journal of hazardous materials*, Vol. 169, No. 1, pp. 703-710, 2009.
[85] Y. He, Y. Pang, Y. Liu, X. Li, K. Wang, Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production, *Energy & Fuels*, Vol. 22, No. 4, pp. 2775-2781, 2008.
[86] 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, No. 1, pp. 47-53, 2017
[87] C. A. Jackson-Moss and J. R. Duncan, The effect of iron on anaerobic digestion, *Biotechnology letters*, Vol. 12, No. 1, pp. 149-154, 1990.
[88] S. B. Karmankar, A. Sharma, R. C. Ahirwar, S. Mehra, D. Pal, A. K. Prajapati, Cost cutting approach of distillery effluent treatment using solar photovoltaic cell driven electrocoagulation: Comparison with conventional electrocoagulation, *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 54, pp. 103982-103997, 2023.

[108] S. Chaiprapat, B. Charnnok, D. Kantachote, S. Sung, Bio-desulfurization of biogas using acidic biotrickling filter with dissolved oxygen in step feed recirculation, *Bioresource technology*, Vol. 179, pp. 429-435, 2015.
[109] T. Kvist, *Establishment of a biogas grid and interaction between a biogas grid and a natural gas grid*, 2011.
[110] R. Feiz, G. S. Metson, J. Wretman, J. Ammenberg, Key factors for site-selection of biogas plants in Sweden, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 354, pp. 131671-131687, 2022.
[111] P. Pochwatka, S. Rozakis, A. Kowalczyk-Jusko, W. Czekała, W. Qiao, H. J. Nägele, J. Dach, The energetic and economic analysis of demand-driven biogas plant investment possibility in dairy farm, *Energy*, Vol. 283, pp. 129165-129177, 2023.
[112] M. J. B. Kabeyi and O. A. Olanrewaju, Biogas production and applications in the sustainable energy transition, *Journal of Energy*, Vol. 2022, pp. 1-43, 2022.
[113] S. O'Connor, E. Ehimen, S. C. Pillai, A. Black, D. Tormey, J. Bartlett, Biogas production from small-scale anaerobic digestion plants on European farms, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 139, pp. 110580-110595, 2021.
[114] F. Ardolino, G. F. Cardamone, F. Parrillo, U. Arena, Biogas-to-biomethane upgrading: A comparative review and assessment in a life cycle perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 139, pp. 110588-110599, 2021.