



مروری بر روش‌های پیش‌آوری مواد لیگنوسلولزی جهت بهبود تولید بیوگاز

اعظم طادی بنی^۱، مصطفی کیانی ده کیانی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه شهید چمران اهواز (azam_tadibeni@stu.scu.ac.ir)

۲. استادیار، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه شهید چمران اهواز (mostafa_kyani@yahoo.com)

چکیده

امروزه تامین انرژی و آلودگی محیط زیست دو نگرانی شدید جوامع بشری است. براساس پیش‌بینی‌های به عمل آمده، منابع فعلی تولید انرژی که عمدتاً تجدید ناپذیر می‌باشند طی چند دهه ی آینده به پایان می‌رسند. امیدوارکننده‌ترین منابع تجدیدپذیر انرژی عبارتند از بیوگاز و بیواتانول. تولید بیوگاز یکی از فرایندهای مقرون به صرفه و رقابتی برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای از مواد زاید قابل هضم است. محصول نهایی این فرآیند بیومتان است، که یک سوخت تمیز است و در درجه اول برای تولید گرما و برق مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه اتانول در سراسر جهان به عنوان ماده افزودنی سوخت یا سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. از طرفی مواد لیگنوسلولزی جز منابع تجدیدپذیر می‌باشند که به صورت عمده تولید می‌شوند و ارزان و قابل دسترس هستند. این مواد عمدتاً از لیگنین، سلولز و همی سلولز تشکیل شده‌اند، که به دلیل وجود این مواد، تجزیه ی مواد لیگنوسلولزی توسط باکتری‌ها دچار مشکل می‌شود. بنابراین برای بهبود تولید بیواتانول و بیوگاز باید فرآیند پیش‌آوری روی مواد لیگنوسلولزی انجام شود.

کلمات کلیدی: بیوگاز، مواد لیگنوسلولزی، پیش‌آوری

نویسنده مسئول: azam_tadibeni@stu.scu.ac.ir

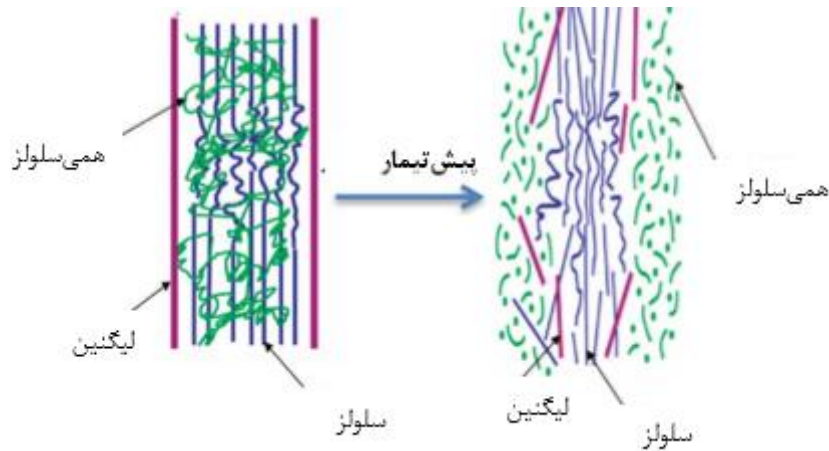
مروری بر روش‌های پیش‌فرآوری مواد لیگنوسلولزی جهت بهبود تولید بیوگاز

مقدمه

امروزه تامین انرژی و آلودگی محیط زیست دو نگرانی شدید جوامع بشری است. براساس پیش‌بینی‌های به عمل آمده، منابع فعلی تولید انرژی که عمدتاً تجدید ناپذیر می‌باشند طی چند دهه ی آینده به پایان می‌رسند. بنابراین، تحقیقات در مورد منابع جدید انرژی (انرژی‌های تجدیدپذیر) قابل توجه می‌باشد. امیدوارکننده‌ترین منابع تجدیدپذیر انرژی عبارتند از بیوگاز و بیواتانول. پیش‌بینی‌ها نشان می‌دهد که تا سال 2050 تولید سوخت‌های زیستی، چهار برابر افزایش می‌یابد و تولید CO₂ با کاهش 50 درصدی رو به رو خواهد شد [8]. هضم بی‌هوایی یکی از فرآیندهای تولید سوخت‌های زیستی است که توجه قابل توجهی را به خود جلب می‌کند. این یکی از فرایندهای مقرون به صرفه و رقابتی برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای از مواد زائد قابل هضم است. محصول نهایی این فرآیند بیومتان است، که یک سوخت تمیز است و در درجه اول برای تولید گرما و برق مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه اتانول در سراسر جهان به عنوان ماده افزودنی سوخت یا سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد [15]. این ماده عمدتاً از بسترهای نشاسته یا قند تولید می‌شود. از طرفی مواد لیگنوسلولزی جز منابع تجدیدپذیر می‌باشند که به صورت عمده تولید می‌شوند و ارزان و قابل دسترس هستند. منابع اصلی تولید مواد لیگنوسلولزی، زباله‌های جنگلی و پسماندهای کشاورزی می‌باشند. گیاه نیشکر در بسیاری از مناطق برای تولید قند کشت می‌شود و عمده‌ترین محصول آن باگاس است. لیگنوسلولزها از کربوهیدرات‌های مختلف تشکیل شده‌اند. سلولز و همی‌سلولز، که قابلیت تبدیل به قندهای ساده‌تر دارند و متعاقباً برای تولید انواع مختلف سوخت‌های زیستی استفاده می‌شوند [13]. با این حال مواد لیگنوسلولزی دارای ساختارهای متقاطع و پیچیده با دسترسی محدود میکروارگانیزم‌ها و آنزیم‌ها برای فرآیند هضم می‌باشند. بنابراین، پیش‌فرآوری یک فرآیند ضروری برای افزایش تولید بیوگاز از مواد لیگنوسلولزی می‌باشد. پیش‌فرآوری باعث کاهش بلوریت، کاهش درجه‌ی پلیمریزاسیون و همچنین افزایش سطح دسترسی برای آنزیم‌ها و میکروارگانیزم‌ها می‌شود. به طور کلی روش‌های پیش‌فرآوری عبارتند از: فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی. معمولاً عمده‌ی روش‌های پیش‌فرآوری پرهزینه می‌باشد که تحقیق برای یافتن روش‌های ارزان و در دسترس ادامه دارد [12].

پیش‌فرآوری ترکیبات لیگنوسلولزی

هدف از پیش‌فرآوری آماده‌سازی مواد لیگنوسلولزی برای فرآیند تخریب آنزیمی می‌باشد. پیش‌فرآوری می‌تواند قابلیت تجزیه‌پذیری مواد را افزایش دهد. این پدیده موجب افزایش سطح دسترسی آنزیم‌های تجزیه‌کننده به سلولز و همی‌سلولز به واسطه شکسته شدن پیوند-های محکم هیدروژنی می‌شود که هضم پذیری بیولوژیک ضایعات را افزایش داده و راندمان تولید بیوگاز و بیواتانول را بهبود می‌بخشد [13].



شکل (1): تاثیر پیش‌فراوری بر مواد لیگنوسلولوزی [1]

به طور کلی روش های پیش‌فراوری عبارتند از:

فیزیکی: مکانیکی (استفاده از آسیاب) پرتوافکنی، پیرولیز
فیزیکی شیمیایی: بخار آب، اسیدی، قلیایی، اکسیداسیون
بیولوژیک: آنزیم و قارچ

مکانیکی

در این روش برای کاهش درجه کریستالی سلولوز و کاهش اندازه‌ی مواد، از روش‌هایی نظیر رنده کردن، خرد کردن و آسیاب کردن استفاده می‌شود [7]. آسیاب می‌تواند تخریب پذیری در هیدرولیز آنزیمی را با کاهش اندازه مواد و کاهش درجه‌ی کریستالی، افزایش دهد. لازم به ذکر است که عملکرد این روش نسبت به هزینه‌ی بالای آن کم است [18].

پرتوافکنی

این روش، با استفاده از پرتوهای گاما، پرتوهای الکترونی، اولتراسوند و میکروویو انجام می‌شود. تکنولوژی میکروویو می‌تواند جایگزین موثری برای گرمایش مرسوم باشد [3]. این تکنولوژی می‌تواند به سرعت حجم زیادی را گرم کند، زمان درمان را کاهش دهد، که می‌تواند منجر به صرفه‌جویی انرژی قابل توجهی شود. پرتوافکنی موجب تسریع فرآیند تجزیه به گلوکز می‌شود [6]. با این حال روش‌های پرتوافکنی گران‌قیمت هستند و در کاربردهای صنعتی مشکل‌ساز می‌باشند [15].

پیرولیز

در این روش مواد لیگنوسلولوزی در دمای بالاتر از 300 درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرند، که نتیجه‌ی این فرآیند زغال و محصولات گازی شکل می‌باشد. در دماهای پایین‌تر این فرآیند آهسته‌تر انجام می‌شود و مواد کمتری در فاز گازی تشکیل می‌شوند. لازم به ذکر است حضور اکسیژن موجب افزایش بازده فرآیند می‌شود. و همچنین روی کلرید و سدیم کربنات به عنوان کاتالیست موجب انجام فرآیند در دمای پایین می‌شوند [1].



بخار آب

در بین فرآیندهای فیزیکی شیمیایی، پیش‌فرآوری بخار آب در تولید بیوگاز و بیواتانول مورد توجه واقع شده است. در این روش، مواد اولیه تحت بخار اشباع با فشار بالا قرار می‌گیرند و پس از سپری کردن زمان ماند مشخص، فشار به طور ناگهانی کاهش می‌یابد و باعث می‌شود که مواد تحت فشار قرار بگیرند. فشار بالا و در نتیجه دمای بالا، به طور معمول بین ۱۶۰ تا ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد، برای چند ثانیه (مثلاً ۳۰ ثانیه) تا چند دقیقه (مثلاً ۲۰ دقیقه)، در انفجار بخار مورد استفاده قرار می‌گیرد [13]. افزایش دما تا یک سطح مشخص می‌تواند به طور موثر قند همی سلولز را آزاد کند از جمله عواملی که در این فرآیند تاثیر گذار هستند عبارتست از: دما، زمان ماند مواد، اندازه‌ی ذرات و نیز میزان رطوبت مواد. این روش نسبت به سایر روش‌ها ارزاتر و در دسترس‌تر می‌باشد [10].

اسیدی

پیش‌فرآوری اسیدی را می‌توان تحت اسید غلیظ و دمای پایین و یا تحت اسید رقیق و دمای بالا انجام داد. در این روش هم از اسیدهای آلی و هم غیر آلی استفاده نمود. اسید سولفوریک بیشترین کاربرد را در این روش دارد. هدف اصلی این روش حل کردن قسمت همی سلولزی زیست توده و در دسترس قراردادن سلولز برای هیدرولیز است [2]. در این روش از اسیدهای رقیق به منظور آماده‌سازی مواد برای بیش لیگنوسلولزی به طور موثری استفاده نمود. در فرآیند استفاده از اسید رقیق با پیشرفت فرآیند درصد تبدیل زیلان به زایلوز افزایش یافته و شرایط عملیاتی آسان‌تر می‌شود [13]. عوامل موثر در این روش عبارتند از: غلظت اسید، نوع اسید، دما، فشار، زمان ماند و نوع لیگنوسلولز [18].

اگرچه این روش یک روش قوی برای پیش‌فرآوری مواد لیگنوسلولزی است، اما اسیدهای قوی خطرناک و خورنده می‌باشد و می‌بایست از مواد مقاوم در برابر خوردگی در فرآیندها استفاده نمود. علاوه بر این برای اینکه فرآیند مقرون به صرفه باشد، اسید مورد استفاده باید به فرآیند بازگشت داده شود [1].

قلیایی

با توجه به میزان لیگنین در مواد لیگنوسلولزی، از برخی بازها می‌توان در فرآیند پیش‌فرآوری استفاده نمود [2]. در میان این روش‌ها پیش‌فرآوری قلیایی کارایی بالایی دارد. سدیم کربنات جز مواد مناسب برای پیش‌فرآوری مواد لیگنوسلولزی می‌باشد که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. معمولاً برای این روش از سدیم کربنات رقیق استفاده می‌شود. در بین مواد قلیایی سدیم بیشترین تاثیر را در کاهش ساختار بلوری مواد لیگنوسلولزی دارد. استفاده از هیدروکسید سدیم رقیق موجب ورم کردن مواد سلولزی می‌شود که باعث افزایش سطح داخلی می‌شود. علاوه بر این سود رقیق موجب کاهش درجه‌ی پلیمریزاسیون و درجه کریستالی مواد می‌شود و پیوند بین لیگنین و هیدرات‌های کربن را از بین می‌برد و ساختار لیگنین را نفوذ پذیر می‌کند [9].

اکسیداسیون

ازن یک اکسید کننده‌ی بسیار قوی است که می‌تواند به عنوان پیش‌تیمار برای زیست توده لیگنوسلولزی مورد استفاده قرار گیرد، که دارای اثر لیگنین زدایی قوی می‌باشد. این عنصر قابل حل در آب و در دسترس می‌باشد [14]. هنگامی که ازن در طول پیش‌فرآوری به کار می‌رود، مولکول‌های ازن به رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در آب تبدیل می‌شوند، که منجر به ترکیبی از اکسیداسیون توسط خود ازن و رادیکال‌های OH می‌شود [5]. زمان ماند ازن در مخلوط نسبتاً محدود است در نتیجه تنها بخشی از ازن در طول این فرآیند مصرف می‌شود. از ازن می‌توان برای تغییر ساختار لیگنین و همی سلولز در مواد لیگنوسلولزی استفاده نمود. از جمله مزایای استفاده از این روش



حذف کامل لیگنین، عدم تولید مواد سمی طی فرآیند و همچنین امکان انجام فرآیند در دما و فشار اتاق می‌باشد. زمان ماند ازن در مخلوط نسبتاً محدود است در نتیجه تنها بخشی از ازن در طول این فرآیند مصرف می‌شود. بنابراین برای انجام کامل فرآیند پیش‌فرآوری به ازن زیادی نیازمند است از این رو این روش صرفه‌ی اقتصادی ندارد [11]

آنزیم

آنزیم‌ها یا همان کاتالیزورهای بیولوژیک در واکنش پیش‌تیمار شرکت می‌کنند و در پایان واکنش، هر گونه تغییر فیزیکی و شیمیایی برای آنزیم‌ها برگشت پذیر. در این روش بیشترین آنزیمی که مورد استفاده قرار می‌گیرد آنزیم‌های زایلاز و سلولاز و می‌باشند، که منجر به تجزیه‌ی سلولز و همی سلولز موجود در مواد لیگنوسلولزی به گلوکز و زایلوز می‌شوند، که این ترکیبات ساده تر و در دسترس تر برای باکتری‌های متان ساز می‌شود. لازم به ذکر است که هزینه‌ی تهیه‌ی آنزیم بسیار بالا بوده و این روش از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد [15].

قارچ

در این روش از میکروارگانیسم‌هایی نظیر قارچ سفید یا قهوه‌ای نرم استفاده می‌شود. از این میکروارگانیسم‌ها برای تغییر ساختار لیگنین و همی سلولز استفاده می‌شود. قارچ‌های قهوه‌ای به مولکول‌های سلولز حمله می‌کنند، در حالی که قارچ‌های سفید روی مواد لیگنوسلولزی مختلف، لیگنین زدایی قوی از خود نشان دادند [4]. از جمله مزایای استفاده از این روش نیاز به سرمایه‌ی کم و شرایط عملیاتی در دسترس و عدم استفاده از مواد شیمیایی می‌باشد، اما در مقابل سرعت کم فرآیند پیش‌فرآوری از معایب این روش نسبت به سایر روش‌ها است [2]

نتیجه‌گیری

به طور کلی روش‌های پیش‌فرآوری عبارتند از: فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی. معمولاً عمده‌ی روش‌های پیش‌فرآوری پرهزینه می‌باشد که تحقیق برای یافتن روش‌های ارزان و در دسترس ادامه دارد. در میان این روش‌ها پیش‌فرآوری قلیایی، کارایی بالایی دارد. در بین مواد قلیایی، سدیم بیشترین تاثیر را در کاهش ساختار بلوری مواد لیگنوسلولزی دارد. در صورتی که روش‌های مکانیکی، مایکروویو، بیولوژیک، پیرولیز و اکسیداسیون از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیستند. علاوه بر روش پیش‌فرآوری قلیایی، روش پیش‌فرآوری بخارآب نیز مورد توجه واقع شده است. این روش علاوه بر اینکه ارزان و در دسترس است، از لحاظ زیست محیطی نیز مناسب است در صورتی که روش اسیدی موجب ایجاد سمیت و خوردگی می‌شود.

منابع:

1. اقرء، ن. مقایسه‌ی سه روش پیش‌فرآوری بخاردهی، ازن‌دهی، پرتودهی مایکروویو باگاس نیشکر به منظور تولید اتانول. 1390. دانشکده‌ی کشاورزی. دانشگاه تبریز
2. Alvira, P., E. Tomas, M. Ballestros and M.J. Negro, 2010. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technol*, 101(13): 4851-4861
3. Eskicioglu, C. Terzian . Kennedy KJ, Droste RL, Hamoda M. 2007. Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Res.* 41:2457-2466
4. Fan, I.T., M.M., Gharpuray and Y.H. Lee, 1987. Cellulose hydrolysis biotechnology monographs. Springer Berlin, 57:119-132

5. Impe JV, Dewil R. 2012. Oxidizing agents and organic solvents as pretreatment for anaerobic digestion. In: Mudhoo A, editor. Biogas production: pretreatment methods in anaerobic digestion. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. 7: 199-214
6. Mamar, S.A.S.; Hadjadj, A. 1990. Radiation pretreatments of cellulose materials for the enhancement of enzymatic hydrolysis. Radiat. Phys. Chem. 35: 451-455
7. Mais, U.; Esteghlalian, A.R.; Saddler, J.N.; Mansfield, S.D. 2002. Enhancing the enzymatic hydrolysis of cellulosic materials using simultaneous ball milling. Appl. Biochem. Biotechnol. 98:815-832
8. Mohapatra, S., Dandapat, S.J., Thatoi, H., 2017. Physicochemical characterization, modeling and optimization of ultrasono-assisted acid pretreatment of two Pennisetum sp. Using Taguchi and artificial neural networking for enhanced delignification. J.
9. Nosratpour, M.J., Karimi, K., Sadeghi, M. 2018. Improvement of ethanol and biogas production from sugarcane bagasse using sodium alkaline pretreatments. Journal of Environmental Management, 256:329-339
10. Ruiz, E.; Cara, C.; Manzanares, P.; Ballesteros, M.; Castro, E. 2008. Evaluation of steam explosion pretreatment for enzymatic hydrolysis of sunflower stalks. Enzyme Microb. Tech. 42: 160-166
11. Silverstein, R.A., Y. Chen, R.R. Sharma-Shivappa, M D Boyette and J Osborne, 2007. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. Bioresour. Technol. 98:3000-3011.
12. Shafiei, M., Kumar, R., Karimi, K., 2015. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Karimi, K. (Ed.), Lignocellulose-based Bioproducts. Springer. 85-154
13. Taherzadeh, M.J., Karimi, K., 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. Int. J. Mol. Sci. 9:1621-1651.
14. Teresa, M.G.C., G. González-Benito, M. Irune Indacochea and S.B. Coca, 2009. Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. Bioresource Technology, 100:1608-1613.
15. Wang J, Yue ZB, Chen TH, Peng SC, Yu HQ, Chen HZ. 2010. Anaerobic digestibility and fiber composition of bulrush in response to steam explosion. Bioresour Technol. 101:6610-6614.
16. Victor, A., Pulidindi, I.N., Gedanken, A., 2015. Assessment of holocellulose for the production of bioethanol by conserving Pinus radiata cones as renewable feedstock. Environ. Manag. 162, 215-220.
17. Vidal PF, Molinier J. 1988. Ozonolysis of lignin-improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust. Biomass. 16:1-17.
18. Xiang, Q., Kim, J.S. and Lee, Y. 2003. A comprehensive kinetic model for dilute-acid hydrolysis of cellulose, in Biotechnology for fuels and chemicals.
19. Zeng, M. Mosier, N.S. Huang, C.P. Sherman, D.M. Ladisch, M.R. 2007. Microscopic examination of changes of plant cell structure in corn stover due to hot water pretreatment and enzymatic hydrolysis. Biotechnol. Bioeng. 97: 265-278.



A review of lignocellulosic pretreatment methods to improve biogas production

Azam Tadibeni¹ Mostafa Kiyani^{2*}

1. M.Sc.Student, Department of Biosystems Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz
2. Assistant Professor, Department of Biosystems Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz

Abstract

Today, energy supply and environmental pollution are two major concerns of human societies. Forecasts suggest that current sources of energy production, which are largely non-renewable, will end in the next few decades. The most promising renewable energy sources are biogas and bioethanol. Biogas production is one of the cost-effective and competitive processes to reduce greenhouse gas emissions from digestible wastes. The end product of this process is biomethane, which is a clean fuel used primarily to generate heat and electricity. Ethanol is used today as a fuel or fuel additive worldwide. Lignocellulosic materials, on the other hand, are renewable sources that are largely manufactured and inexpensive and accessible. . They are mainly composed of lignin, cellulose and hemicellulose, which due to their presence makes it difficult for bacteria to break down lignocellulosic material. Therefore, to improve bioethanol and biogas production, the pretreatment process on the material must be Lignocellulose.

Key words: Biogas, Lignocellulose, Pretreatment

*Corresponding author

E-mail: mostafa_kyani@yahoo.com