

مسیر سوخت و ساز تولید بیوگاز از مخلوط ضایعات لیگنوسلولزی و کود حیوانی

محمود محمودی اشکفتکی^{۱*} و محمد اسماعیل پور^۲

چکیده

در این تحقیق از ضایعات گندم، برنج و ذرت دانه‌ای به عنوان بستر تولید بیوگاز استفاده شد. با توجه به بالا بودن میزان لیگنین در هر سه بستر (بالتر از ۹/۹) و به منظور افزایش تجزیه‌پذیری این بسترها، قبل از شروع فرایند هضم آزمایشی از پیش تیمار فراصوت با توان ۱۵۰W در ۱۵ دقیقه استفاده شد. بعضی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی شامل ذرات جامد و فرار و حجم لیگنین، سلولز و شبه سلولز قبل و بعد از هضم مواد اندازه‌گیری شد و به علاوه ترکیبات بیوگاز تولیدی شامل هیدروژن، متان، سولفید هیدروژن و منواکسید کربن در حین هضم اندازه‌گیری شدند. مسیرهای سوخت و ساز تبدیل گلوکز به عنوان ماده اصلی تشکیل دهنده هر سه بقایای گیاهی به بیوگاز جهت تعیین عوامل اثرگذار بر ترکیبات بیوگاز مطالعه شد. نتایج نشان داد استفاده از پیش تیمار فراصوت در هر سه نوع ضایعات، شکست ساختارهای لیگنینی را افزایش می‌دهد و موجب کاهش حجم این ساختارها در ماده اولیه نسبت به بستر می‌شود. مقدار ذرات جامد و فرار ماده اولیه حاصل از بستر ضایعات گندم به ترتیب ۳۵/۱٪ و ۹۵/۳٪ بود که بیشتر از مقادیر مربوط به دو بستر دیگر بود. بیشترین مقادیر کاهش ذرات جامد (۱۹/۶٪)، ذرات فرار (۱۸٪)، سلولز (۱۲/۶٪)، شبه سلولز (۴/۴٪) و لیگنین (۳/۶٪) مربوط به ماده اولیه حاصل از ضایعات گندم بود. تحلیل و بررسی ترکیبات بیوگاز نشان داد بیشترین تولید بیوهیدروژن با بستر گندم به وجود آمد (۱۸۰۰ ppm)، اما میزان تولید بیومتان آن نسبت به بسترهای دیگر کمتر بود. بیشترین میزان تولید بیوهیدروژن در هر سه بستر پس از هفت روز به دست آمد که مربوط به مرحله اسیدسازی بوتیرات بود. با افزایش زمان هضم، تولید هیدروژن کاهش یافت در حالی که تولید سایر ترکیبات بیوگاز افزایش داشت. یکی از دلایل آن مصرف شدن هیدروژن تولید شده در مرحله‌های آبکافت، اسیدسازی و استات‌سازی در مراحل الکل‌سازی و متان‌سازی بود. بیشترین میزان تولید هیدروژن مربوط به مرحله بوتیرات‌زایی و بعد از آن استات‌سازی بود. تولید بالای بیوهیدروژن توسط ضایعات گندم به خاطر حجم بالای ترکیبات فرار، هیدروکربنی و شبه سلولزی آن است. درحالی‌که تولید کم هیدروژن توسط ضایعات ذرت به خاطر سوق پیدا کردن واکنش‌ها به سمت تولید اتانول و مصرف کردن هیدروژن بود.

واژه‌های کلیدی: بیوهیدروژن، ضایعات لیگنوسلولزی، روابط استوکیومتری، مسیرهای سوخت و ساز، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، هضم بی‌هوازی.

ارجاع: محمودی اشکفتکی م. و اسماعیل پور م. ۱۴۰۳. مسیر سوخت و ساز تولید بیوگاز از مخلوط ضایعات لیگنوسلولزی و کود حیوانی. نشریه پژوهش‌های مکانیک ماشین‌های کشاورزی. ۳۱: ۲۰-۱۱. <https://dx.doi.org/10.22034/JRMAM.2024.14256.652>

۱- دانشیار گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه چهرم.

۲- استادیار گروه مهندسی تولید و ژنتیک گیاهی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه چهرم.

* نویسنده مسئول: m.mahmoodi5@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۶

مقدمه

رسیدن به توسعه پایدار، نیازمند منابع بیشتر انرژی است. برای تأمین منابع کافی انرژی دو راه حل وجود دارد: افزایش بازدهی انرژی دستگاه‌های مورد استفاده و استفاده از منابع جدید انرژی. از طرف دیگر با افزایش جمعیت و سطح رفاه جامعه، مقدار استفاده از منابع غذایی (گیاهی و جانوری) افزایش یافته و در نتیجه برای جبران تقاضا، میزان تولید آنها با رشد روبرو بوده است. به علاوه، با توسعه صنایع دامپروری و کشاورزی و همچنین استفاده بیشتر از منابع غذایی، آلودگی حاصل از ضایعات گیاهی و فضولات دامی افزایش یافته است. در جهت تصفیه این فضولات می‌توان از روش تجزیه بی‌هوازی یا تجزیه هوازی استفاده نمود. روش بی‌هوازی در مقایسه با روش دیگر نه تنها انرژی بر نیست، بلکه مقداری انرژی به صورت بیوگاز تولید می‌نماید (Monzavi, 2002). سوخت‌های گیاهی به دست آمده از پسماندهای جنگلی و محصولات کشاورزی جهان، به نوعی بزرگترین منبع ذخیره‌ی انرژی خورشیدی به شمار می‌آیند و می‌توانند سالانه به اندازه ۷۰ میلیارد تن نفت خام، انرژی در دسترس بشر قرار دهند. این میزان ۱۰ برابر مصرف سالانه انرژی در جهان است (Mahmoodi-Eshkaftaki, 2022).

ضایعات لیگنوسلولزی، پسماندهای کم استفاده ضایعات کشاورزی بوده و بخش اصلی ضایعات کارخانه‌های مربوط به فراوری محصولات کشاورزی را شامل می‌شوند (Mahmoodi-Eshkaftaki & Ghani, 2022). به عنوان مثال سالانه حدود ۶۰۰ تا ۹۰۰ میلیون تن کاه در مزارع برنج در دنیا تولید می‌شود که بخش اعظم آن به علت بی‌مصرف بودن ناچاراً سوزانده یکه این نیز به نوبه خود سبب آلودگی هوا و انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌گردد (Deshavath et al., 2019). بعد از برداشت ذرت دانه‌ای نیز پیکره گیاه در مزرعه بی‌استفاده می‌ماند. این درحالی‌است که بخش اعظم پیکره‌ی باقی مانده این گیاهان لیگنوسلولز است که در واقع دیواره‌ی سلول‌های گیاهی بوده و دارای درصد بالایی لیگنین، سلولز و شبه سلولز هستند. سلولز، یک پلیمر کریستالی و بدون انشعاب، از واحدهای D-گلوکز تشکیل شده که توسط پیوندهای گلیکوزیدی بتا ۱ و ۴ به یکدیگر متصل شده‌اند. سلولز در آب و حلال‌های آلی نامحلول است، زیرا پیوندهای هیدروژنی مولکول‌های آن را در کنار هم نگه

می‌دارند. شبه سلولز، یک پلیمر آمورف، از پنتوزها و هگروزهای مختلف تشکیل شده است. شبه سلولز نسبت به سلولز در برابر آبکافت آسیب‌پذیرتر است. لیگنین به‌عنوان پیچیده‌ترین بخش لیگنوسلولز، به صورت یک چسب جامد برای سلولز و شبه سلولز با پر کردن شکاف‌های بین و اطراف آنها عمل می‌کند (Bussemaker et al., 2013; Kim, 2018; Sabeeh et al., 2020). به طور کلی ضایعات کشاورزی شامل ۱۰-۳۰٪ لیگنین، ۴۰-۵۰٪ سلولز و ۲۰-۴۰٪ شبه سلولز است (Chandra et al., 2007). قابلیت تجزیه‌پذیری و هضم یک بستر^۱ در شرایط بی‌هوازی توسط عواملی مانند میزان لیگنین، میزان دسترسی آنزیم سلولاز به سلولز و بلورینگی سلولز تعیین می‌شود (Ali Shah et al., 2018). ضایعات کشاورزی به خاطر درصد بالای لیگنین، تجزیه‌پذیری کمی دارند و معمولاً ساختار اولیه این مواد باید با استفاده از روش‌های پیش تیمار فیزیکی، گرمایی، آنزیمی یا شیمیایی شکسته شوند.

سه مرحله کلیدی تولید سوخت‌های زیستی از مواد لیگنوسلولزی شامل پیش تیمار مواد، تبدیل سلولز و شبه سلولز به قندهای قابل تخمیر و تخمیر قندها به سوخت‌های زیستی هستند. چالش‌های بیفنوارانه زیادی در فرآیند تبدیل مواد لیگنوسلولزی، به ویژه در مرحله پیش تیمار وجود دارد. هدف از روش‌های پیش تیمار، بهبود آبکافت سلولز از طریق کاهش اثر عوامل محدودکننده از جمله درجه پلیمری شدنی، بلورینگی سلولز، محتوای لیگنین و محتوای فنل و تانن است (Hendriks & Zeeman, 2009; Easson et al., 2011; Ali Shah et al., 2018). روش‌های پیش تیمار، شیمیایی (مانند عامل اکسید کننده)، فیزیکی (مانند تشعشع، فراصوت، حرارتی)، بیژیستی (مثلاً هیدرولاز)، یا ترکیبی از چندین پیش تیمار، می‌توانند زیست تخریب‌پذیری ساختارهای پیچیده مواد را بهبود بخشند (Mahmoodi-Eshkaftaki, 2022). در بین این گونه پیش تیمارها، فراصوت به دلیل کارایی، عملکرد ساده و سازگاری با محیط زیست، به طور گسترده به عنوان یک روش قوی و تأییدکننده برای تجزیه لجن در نظر گرفته شده و توجه زیادی را به خود جلب کرده است (Yang & Wang, 2020).

سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت، تا حد امکان آسیاب و پودر شدند (Mahmoodi-Eshkaftaki & Ghani, 2022). طبق تحقیقات ذرات آسیاب‌شده بر روی آب شناور نخواهند ماند و در سراسر محلول معلق می‌شوند (Meenakshisundaram *et al.*, 2021) و از طرف دیگر هر چه اندازه ذرات بستر کوچک‌تر باشد، بازدهی تولید بیوگاز نیز بیشتر خواهد بود (Amo-Duodu *et al.*, 2021). اندازه ذرات ضایعات گندم کمتر از $280 \mu m$ ، ضایعات برنج کمتر $120 \mu m$ و ضایعات ذرت کمتر از $1000 \mu m$ بودند. اندازه ذرات با الکاها با مش مشخص اندازه‌گیری شد. ۵۰ گرم از هر کدام از این سه بستر با ۵۰ گرم کود گاوی مخلوط شده سپس با ۴۰۰ میلی‌لیتر آب رقیق شد. این مخلوط برای هر کدام از مواد در سه تکرار فراهم شد. مخلوط‌های تهیه شده با استفاده از همزن دور بالا با سرعت ۱۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه به هم زده شدند. برای هر بستر، مخلوط یکنواخت حاصل از کود، آب و ضایعات، داخل بشری به حجم ۸۰۰mL توسط دستگاه فراصوت مدل JY 92-IIDN, Scientz ساخت چین، تحت پیش تیمار فراصوت قرار گرفت. برای این منظور نفوذگر فراصوت با اندازه نوک ۶mm استفاده شد. پیش تیمار فراصوت با تناوب زمانی ۵s روشن و ۱۵s خاموش استفاده شد. توان و زمان کلی پیش تیمار ۱۵۰W و ۱۵ min بود (Mahmoodi-Eshkaftaki & Ghani, 2022). مخلوط حاصل تحت پیش تیمار گرمایی در آن به مدت ۱۰ min در دمای ۹۵ درجه سلسیوس قرار داده شد تا باکتری‌های مصرف کننده هیدروژن کاهش یابند (Mockaitis *et al.*, 2020). این مخلوط به عنوان ماده اولیه^۱ در آزمون‌های قابلیت تولید هیدروژن (BHP^۲) مورد استفاده قرار گرفت. به منظور افزایش فعالیت باکتری‌های آبکافت کننده و افزایش تولید هیدروژن، محیط هضم باید اندکی اسیدی باشد (Mockaitis *et al.*, 2020)، به همین دلیل pH ماده اولیه با استفاده از اسید سولفوریک در حدود ۵/۵ تنظیم شد.

به منظور اندازه‌گیری BHP، راکتورهای شیشه‌ای بدون هوا (۱ لیتر) با درپوش‌های لاستیکی برای انجام آزمون‌های تخمیر ناپیوسته استفاده شدند (شکل ۱). به منظور ایجاد شرایط بی‌هوازی، فضای بالای راکتورها با گاز

با کاهش سوخت‌های فسیلی، تولید سوخت‌های زیستی از ضایعات کشاورزی در سراسر جهان روز به روز در حال افزایش است. محققین در سراسر دنیا تلاش می‌کنند بازدهی تولید سوخت‌های زیستی از ضایعات را بالا ببرند.

بهبود تولید بیوگاز حاصل از ضایعات کشاورزی با استفاده از پیش تیمارهای مناسب در سال‌های اخیر به شدت مورد توجه محققین است (Ali Shah *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2019; Mahmoodi-Eshkaftaki & Houshyar, 2020; Mahmoodi-Eshkaftaki & Ghani, 2022). از پر کاربردترین پیش تیمارها برای شکستن ساختارهای ضایعات کشاورزی و افزایش تولید بیوگاز، پیش تیمارهای فراصوت (Ali Shah *et al.*, 2018; Mahmoodi-Eshkaftaki & Ghani, 2022) شیمیایی (Yang & Wang, 2020) و آنزیمی (Mockaitis *et al.*, 2020; Mahmoodi-Eshkaftaki & Mockaitis, 2022) معرفی شد. در این تحقیقات با تغییر عامل‌های پیش تیمار و بررسی میزان تولید بیوگاز و ترکیبات آن، بهترین مقادیر عامل‌های پیش تیمار تعیین شدند. این تحقیقات اعلام می‌کند یک پیش تیمار فراصوت با توان و زمان نسبتاً کم به عنوان پیش تیماری مناسب برای بهبود تولید بیوگاز اعلام شده است. ضایعات مختلف دارای ساختارهای لیگنین متفاوت بوده (Buranov & Mazza, 2008). بنابراین اثرپذیری متفاوتی از پیش تیمار فراصوت خواهند داشت. در ضمن میزان تولید سوخت زیستی از ضایعات مختلف متفاوت خواهد بود و انتخاب ضایعات مناسب برای تولید سوخت زیستی بسیار مهم است (Chandra *et al.*, 2007; Easson *et al.*, 2011). در بین ضایعات کشاورزی مانند غلات، میزان ضایعات ذرت، گندم و برنج چشم‌گیر است. بنابراین هدف از این تحقیق مطالعه ظرفیت تولید بیوگاز ضایعات گندم، برنج و ذرت تحت پیش تیمار فراصوت یکسان و مقایسه ترکیبات بیوگاز تولیدی حاصل از این مواد تحت هضم بی‌هوازی است.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی مواد

ضایعات گندم رقم شیراز، ضایعات برنج رقم محلی کامفیروزی و ضایعات ذرت رقم دهقان (سینگل کراس ۴۰۰) از محدوده استان فارس جمع‌آوری شدند. این ضایعات پس از خشک‌شدن در آن در دمای ۷۰ درجه

1- Feedstock

2- Biohydrogen potential

کند (Mahmoodi-Eshkaftaki & Ghani, 2022). ترکیبات دیگر بیوگاز شامل CH_4 ، CO و H_2S با استفاده از آشکارساز چند گازی Honeywell BW Max XT II ساخت آمریکا در محدوده دمایی ۵۰-۲۰ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۱۰-۱۰۰٪ اندازه‌گیری شدند (Mahmoodi-Eshkaftaki & Houshyar, 2020). در این دستگاه CH_4 بر حسب ppm و % Vol قابل اندازه‌گیری است و CO و H_2S بر حسب ppm اندازه‌گیری می‌شود.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هر کدام از بسترهای ضایعات و مواد اولیه مورد استفاده در آزمون‌های BHP در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که جدول نشان می‌دهد استفاده از پیش تیمار فراصوت در هر سه ماده موجب شکست ساختارهای لیگنینی شده و حجم آن در ماده اولیه نسبت به خود بستر کاهش یافته است. در ضمن علی‌رغم مخلوط شدن بستر با کود حیوانی و آب، مقادیر هر کدام از ترکیبات سلولز و شبه سلولز همچنان بالاست. این امر ممکن است به خاطر حجم بالای ترکیبات لیگنوسلولزی در ضایعات و کود حیوانی باشد. زیرا ساختارهای لیگنوسلولزی براحتی قابل هضم و شکست توسط آنزیم‌های موجود در شکمبه دام نیست. مقایسه مقادیر TS و TVS بستر و ماده اولیه نشان می‌دهد، این دو ویژگی در هر کدام از بسترها مقادیر بسیار بالاتری از ماده اولیه حاصل از آن بسترها دارد. با توجه به رقیق بودن ماده اولیه نسبت به بسترها، این مقادیر توجیه پذیر است. البته مقدار TS و TVS ماده اولیه حاصل از ضایعات گندم به نسبت بیشتر از دو ماده اولیه دیگر بود و این مقادیر بالا، ظرفیت بالاتر این ماده را برای تولید بیوهیدروژن و بیومتان نشان می‌دهد (Mahmoodi-Eshkaftaki & Ghani, 2022). در ضمن حجم سلولز، شبه سلولز و لیگنین هر سه ماده بالا است و بنابراین برای بهبود BHP حتماً نیاز به پیش تیمار برای شکستن ساختارها دارد (Kumar & Sharma, 2017; Ali Shah et al., 2018).

نیترژن ۹۹٪ پاکسازی شد. راکتورها به مدت ۳۵ روز در دمای 1 ± 35 درجه سلسیوس داخل حمام آب گرم نگهداری شدند (Mahmoodi-Eshkaftaki & Mockaitis, 2022). ترکیبات بیوگاز تولید شده در راکتورها هر هفته اندازه‌گیری شد.



شکل ۱- راکتورهای استفاده شده جهت آزمون‌های BHP

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شده

ذرات مواد، ذرات جامد کل (TS) و ذرات فرار کل (TVS)، قبل و بعد از تخمیر اندازه‌گیری شدند. علاوه بر این، برای هر کدام از مواد، اجزای لیگنوسلولزی مواد، محتوای سلولز، محتوای شبه سلولز و محتوای لیگنین قبل و بعد از تخمیر اندازه‌گیری شدند. ترکیبات بیوگاز تولیدی شامل هیدروژن (H_2)، متان (CH_4)، سولفید هیدروژن (H_2S) و منواکسید کربن (CO) به صورت هفته‌ای در طول تخمیر برای نقاط آزمایش اندازه‌گیری شدند.

برای اندازه‌گیری TS، نمونه‌ها در آون در دمای ۷۵ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. برای اندازه‌گیری TVS، نمونه‌های خشک شده در کوره قرارداده شده و در دمای ۵۷۵ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت حرارت‌دهی شدند (Mahmoodi-Eshkaftaki, 2022). برای تعیین حجم سلولز، شبه سلولز و لیگنین از روش استاندارد AOAC استفاده شد (Thiex, 2000). H_2 با استفاده از آشکارساز گاز چند منظوره GMI Ltd مدل GT43 (استاندارد شده برای H_2) ساخت انگلستان استفاده شد این دستگاه قادر است در محدوده دمایی ۲۰-۵۰ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۰-۹۵٪، بر حسب ppm برای مقادیر اندک و % Vol برای مقادیر زیاد اندازه‌گیری

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بستر و ماده اولیه مورد استفاده در آزمون‌های BHP

ماده	ذرات جامد کل (%)	ذرات فرّار کل (%)	حجم سلولز (%)	حجم شبه سلولز (%)	حجم لیگنین (%)
قبل از هضم					
بستر ضایعات گندم (۵۰ گرم)	۸۵/۵	۹۸/۵	۴۳/۱	۲۲/۳	۱۳/۵
بستر ضایعات ذرت (۵۰ گرم)	۷۵/۸	۷۵/۶	۲۸/۶	۱۲/۸	۹/۹
بستر ضایعات برنج (۵۰ گرم)	۸۱/۷	۸۵/۹	۴۰/۸	۱۹/۹	۱۰/۷
ماده اولیه حاصل از بستر ضایعات گندم (۵۰۰ میلی‌لیتر)	۳۵/۱	۹۵/۳	۳۳/۲	۱۴/۲	۹/۷
ماده اولیه حاصل از بستر ضایعات ذرت (۵۰۰ میلی‌لیتر)	۱۰	۴۰/۲	۲۲/۳	۱۲/۱	۸/۸
ماده اولیه حاصل از بستر ضایعات برنج (۵۰۰ میلی‌لیتر)	۱۴	۷۵/۱	۳۸/۷	۱۹/۱	۸/۶
بعد از هضم					
لجن خروجی حاصل از بستر ضایعات گندم (۵۰۰ میلی‌لیتر)	۱۵/۵	۷۷/۳	۲۰/۶	۹/۸	۶/۱
لجن خروجی حاصل از بستر ضایعات ذرت (۵۰۰ میلی‌لیتر)	۶/۵	۳۲/۱	۱۶/۶	۹/۱	۸/۱
لجن خروجی حاصل از بستر ضایعات برنج (۵۰۰ میلی‌لیتر)	۶/۹	۶۴/۵	۲۷/۹	۱۳/۶	۶/۸
حذف ترکیبات طی هضم					
ماده اولیه حاصل از بستر ضایعات گندم	۱۹/۶	۱۸	۱۲/۶	۴/۴	۳/۶
ماده اولیه حاصل از بستر ضایعات ذرت	۳/۵	۸/۱	۵/۷	۳	۰/۷
ماده اولیه حاصل از بستر ضایعات برنج	۱۰/۶	۱۰/۶	۱۰/۸	۵/۵	۱/۸

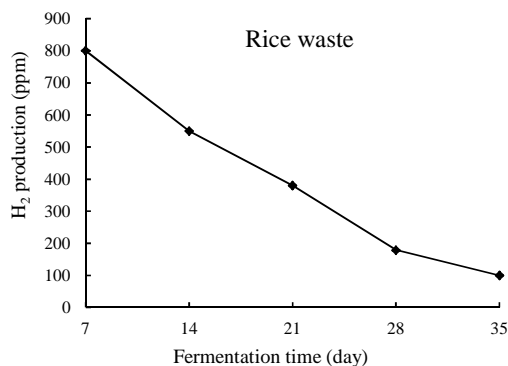
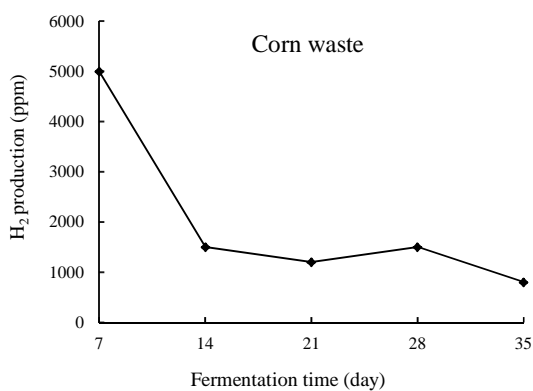
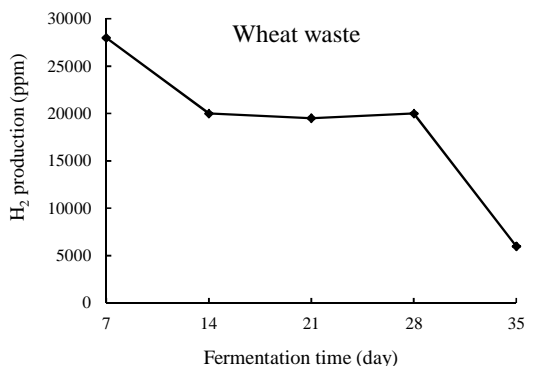
پیش تیمار فراصوت برای ضایعات ذرت بیشتر از بقیه مواد باشد.

قابلیت تولید بیوهیدروژن مواد

قابلیت تولید بیوهیدروژن هر کدام از ضایعات در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، روند تولید هیدروژن در طی هضم کاهش یافته است. بیش‌ترین میزان تولید بیوهیدروژن هر سه ماده در هفته اول است که با نتایج دیگر محققین همخوانی دارد (Mockaitis *et al.*, 2020; Mahmoodi-Eshkaftaki & Ghani, 2022). با افزایش زمان هضم، تولید هیدروژن کاهش یافته و تولید سایر ترکیبات بیوگاز افزایش می‌یابد. یکی از دلایل آن مصرف هیدروژن تولیدی در مراحل بعدی توسط ترکیبات به وجود آمده مانند پروپیونات، اتانول، متانول و در پایان متان است (Mockaitis *et al.*, 2020). نتایج نشان داد میزان تولید بیوهیدروژن ماده اولیه حاصل از ضایعات گندم خیلی بیشتر از دو ماده دیگر است. تولید بالای بیوهیدروژن توسط ضایعات گندم به خاطر ترکیبات هیدروکربنی بالای آن است. در ضمن ذرات فرّار این ضایعات بالا و بنابراین ظرفیت تولید متان و

مقایسه ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ماده اولیه مورد هضم در جدول ۱، قبل و بعد از هضم نشان داد، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پس از هضم کاهش یافته‌اند. همان‌طور که در جدول ۱ گزارش شده است بیش‌ترین میزان کاهش TS و TVS مربوط به ماده اولیه حاصل از ضایعات گندم است و کم‌ترین کاهش مربوط به ماده اولیه حاصل از ضایعات ذرت است. در طی هضم بیش‌ترین میزان کاهش حجم سلولز و لیگنین مربوط به ماده اولیه حاصل از ضایعات گندم است و پس از آن ضایعات برنج بیش‌ترین کاهش را دارد. به طور کلی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ماده اولیه حاصل از ضایعات ذرت علی‌رغم دوره هضم ۳۵ روزه، تغییر چندانی نداشتند. این نتایج نشان می‌دهد هرچند ترکیبات سلولزی و شبه سلولزی ذرت کمتر از بقیه مواد است، اما پیش تیمارهای انجام گرفته نیز بر روی ضایعات ذرت خیلی کارآمد نبوده است. میزان استحکام شبکه‌ی لیگنین بستگی به اجزای تشکیل دهنده‌ی آن داشته و در گیاهان مختلف متفاوت است (Deshavath *et al.*, 2019). لذا احتمالاً میزان استحکام ساختار لیگنین در ذرت بیشتر از دو گیاه دیگر بوده است. بنابراین بهتر است توان و زمان

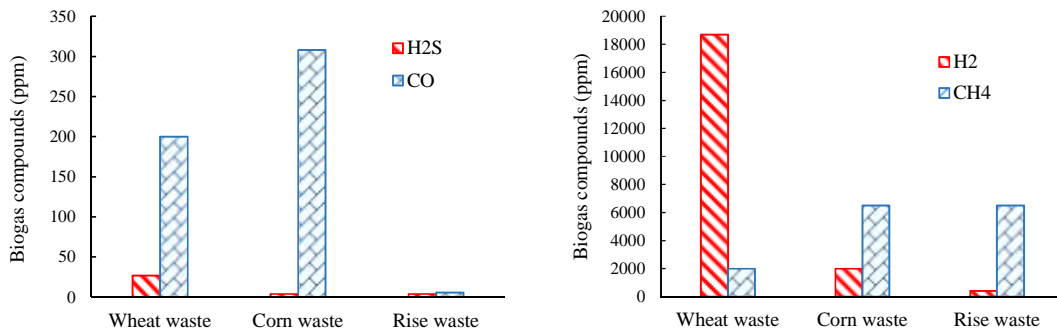
ترکیبات در بیوگاز تولید شده از ضایعات آشپزخانه و کود گاوی مورد استفاده محققین مذکور کم تر است. این نتایج نشان می‌دهد هر چند برنج مقادیر خیلی زیادی کربن در ساختار خود دارد که می‌تواند در اثر واکنش CO و CO₂ تولید کند، اما پیش تیمار فراصوت در شکستن ساختارها و تبدیل کربن به متان بوسیله باکتری‌های متان‌زا موفق بوده است.



شکل ۲- تولید بیوهیدروژن با استفاده از تخمیر ضایعات سلولزی مختلف در طی ۳۵ روز دوره هضم

هیدروژن آن نیز بالا است. تولید کم هیدروژن توسط ضایعات ذرت به خاطر ظرفیت بالای ذرت در تولید اتانول است که موجب مصرف هیدروژن در حین تولید اتانول می‌شود. از طرف دیگر، مقدار خیلی کم تولید هیدروژن توسط ضایعات برنج ممکن است به خاطر آزاد شدن بیش از حد ترکیبات بازدارنده فنلی باشد (Wang *et al.*, 2017). پیش تیمار فراصوت در صورت شکستن ساختارهای لیگنوسلولزی، ترکیبات فنلی نیز تولید می‌کند که در بعضی شرایط بیش از حد بوده و به صورت به عنوان بازدارنده عمل می‌کند (Mahmoodi-Eshkaftaki & Ghani, 2022). با توجه به اینکه میزان کاهش ذرات جامد و فرار و ترکیبات لیگنوسلولزی ضایعات برنج هم طی هضم بالاست، تولید ترکیبات خروجی غیر از متان و هیدروژن، مانند اتانول و متانول در این بستر زیاد است.

شکل ۳ میانگین ترکیبات بیوگاز تولید شده در طی هضم را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، میزان تولید هیدروژن در ضایعات گندم بیشتر از دو بستر دیگر است، در حالی که میزان متان تولید شده توسط بسترهای ضایعات ذرت و برنج بیش‌تر از گندم بود. این درحالی است که با استفاده از پیش تیمار گرمادهی سعی شده بود باکتری‌های مصرف کننده هیدروژن کاهش داده شوند؛ اما احتمالاً به مرور زمان باکتری‌های متان‌زا رشد بیشتری نموده و بنابراین در ضایعات ذرت و برنج، هیدروژن را مصرف کرده و حجم هیدروژن تولیدی را پایین آورده‌اند. مقادیر میانگین ترکیبات CO و H₂S موجود در بیوگاز تولیدی از هر کدام از ضایعات نیز در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود مقدار این دو گاز به طور متوسط کمتر از ۳۰۰ ppm بود که مقدار ناچیزی است. البته مقادیر اندک H₂S در بیوگاز همچنان بسیار خطرناک بوده و موجب خوردگی مشعل گاز می‌شود، بنابراین باید آن را تا حد امکان از بیوگاز جدا نمود. شکل ۳ نشان می‌دهد مقدار CO تولیدی از ضایعات ذرت نسبت به بقیه ضایعات بیشتر بوده و بعد از آن ضایعات گندم قرار داشت. به طور کلی ترکیبات H₂S و CO حاصل از تخمیر ضایعات برنج بسیار ناچیز بود. مقایسه ترکیبات بیوگاز در این تحقیق با تحقیقات دیگران (Mahmoodi-Eshkaftaki & Ebrahimi, 2019) نشان داد، مقادیر CO و H₂S در این تحقیق از مقادیر این

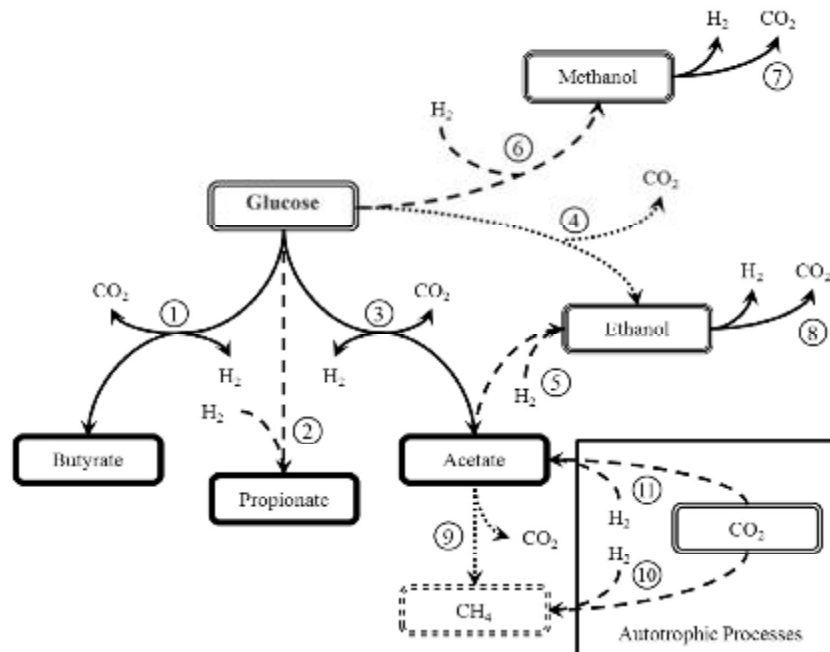


شکل ۳- میانگین ترکیبات بیوگاز تولیدی با استفاده از ضایعات سلولزی مختلف

از قبیل اتانول و متانول‌زایی وجود دارد. همان‌طور که دیده می‌شود، هیدروژن ابتدا در مراحل اولیه هضم تولید می‌شود و سپس برای ساخت ترکیبات جدید مصرف می‌شود. هیدروژن در تولید بوتیرات (مسیر ۱)، تولید استات (مسیر ۳)، تجزیه متانول (مسیر ۷) و تجزیه اتانول (مسیر ۸)، تولید می‌شود. در ضمن هیدروژن در تولید پروپیونات (مسیر ۲)، اتانول (مسیر ۵)، متانول (مسیر ۶)، متان‌سازی (مسیر ۱۰) و چرخش استات‌سازی (مسیر ۱۱) مصرف می‌گردد. مقدار تولید و مصرف هیدروژن از طریق روابط استوکیومتری موجود در جدول ۲ قابل بررسی خواهد بود.

مسیرهای سوخت و ساز تبدیل بستر به بیوگاز

جهت تفسیر بهتر پنتایج، ترکیبات به وجود آمده در طی واکنش بی‌هوازی بررسی شدند و معادلات شیمیایی آنها مطالعه شد. برای این منظور گلوکز به عنوان اصلی‌ترین ترکیب مشترک بین هر سه غله (بیشتر از ۸۰٪ کل) به عنوان ماده اصلی در تخمیر انتخاب شد و مسیرهای سوخت و ساز تبدیل گلوکز به بیوگاز، روابط استوکیومتری ترکیبات به وجود آمده حین واکنش‌ها و انرژی هر واکنش بررسی شدند. در شکل ۴ مسیرهای سوخت و ساز در تولید بیوگاز از گلوکز نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود در دوره هضم بی‌هوازی، ترکیبات حد واسط اسیدزایی از قبیل استات، پروپیونات و بوتیرات و الکل‌زایی



شکل ۴- مسیرهای سوخت و ساز تبدیل گلوکز به بیوگاز. مسیرهای سوخت و ساز با عدد در کنار مسیرها نشان داده شده است.

واکنش‌های اولیه مربوط به اسیدسازی و الکل‌سازی، به صورت خودکار اتفاق می‌افتد اما واکنش‌های مربوط به شکست اتانول و متانول، گرما نیاز دارد و در صورتی که شرایط فراهم نباشد اتفاق نمی‌افتد. منفی‌ترین انرژی گیبس مربوط به تولید اتانول (مرحله ۴) است، بنابراین اگر شرایط تولید اتانول فراهم باشد واکنش در مواد به سمت تولید اتانول می‌رود و میزان تولید گاز کاهش می‌یابد. این نتیجه در بستر ذرت و برنج یبه خوبی دیده شد، به طوری که میزان تولید هیدروژن و متان کاهش یافته است. دلیل اصلی این رویداد می‌تواند تولید اتانول و متانول و فراهم نبودن شرایط شکست اتانول و متانول به منظور تولید هیدروژن و پس از آن تولید متان باشد.

همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است، بیش‌ترین میزان تولید هیدروژن در مرحله تولید بوتیرات است که در حقیقت مرحله اسیدسازی در واکنش هضم بی‌هوازی است و معمولاً بین ۷ تا ۱۰ روز از آغاز مرحله هضم اتفاق می‌افتد. این روند یبه خوبی در نتایج این تحقیق اتفاق افتاده است. در روز هفتم بیش‌ترین میزان تولید هیدروژن در هر سه غله وجود داشت و به مرور میزان تولید هیدروژن کاهش یافت. تولید هیدروژن در مرحله استات‌سازی در بستر گندم هم یبه خوبی قابل مشاهده است، به طوری که تولید هیدروژن تا روز ۲۸ هم‌چنان بالا بود که می‌تواند به خاطر فرآیند استات‌سازی باشد. انرژی گیبس در ۶ واکنش اول منفی است که نشان می‌دهد

جدول ۲- ترکیبات به وجود آمده در حین هضم مواد در رآکتور، روابط استوکیومتری مسیرهای سوخت و ساز و انرژی استاندارد گیبس

مربوط به هر واکنش

روابط استوکیومتری	انرژی گیبس (Kj/mol)	فرآیند بی‌هوازی
$2C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow C_4H_8O_2 + 8CO_2 + 18H_2$	-۲۲۴	بوتیرات‌زایی (۱)
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2C_3H_6O_2 + 2H_2O$	-۴۷۳	پروپیونات‌زایی (۲)
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 4H_2$	-۱۰۰	استات‌زایی (۳)
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2$	-۶۰۹	حلال‌زایی اتانول (از گلوکز) (۴)
$C_2H_4O_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6O + H_2O$	-۳۷/۸	حلال‌زایی اتانول (از استات) (۵)
$C_6H_{12}O_6 + 6H_2 \rightarrow 6CH_4O$	-۸۶	حلال‌زایی متانول (۶)
$CH_4O + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$	۹/۱۴	تجزیه بی‌هوازی متانول (۷)
$C_2H_6O + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	۹۷/۵	تجزیه بی‌هوازی اتانول (۸)
$C_2H_4O_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-۷۱	متان‌زایی از استات (۹)
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-۱۳۱	متان‌وزن‌زایی هیدروژن‌تروفیک (۱۰)
$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 2H_2O$	-۵۹/۷	هموستوزن (۱۱)

نتیجه‌گیری

BHP حتماً نیاز به پیش تیمار فراصوت برای شکستن ساختارها داشتند. بیش‌ترین میزان کاهش TS و TVS مربوط به ماده اولیه حاصل از ضایعات گندم و کم‌ترین میزان کاهش مربوط به ماده اولیه حاصل از ضایعات ذرت بود. در طی هضم بیش‌ترین میزان کاهش سلولز و لیگنین مربوط به ماده اولیه حاصل از ضایعات گندم بود و پس از آن ضایعات برنج قرار داشت. به طور کلی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ماده اولیه حاصل از ضایعات ذرت علی‌رغم دوره هضم ۳۵ روزه خیلی تغییر نداشتند. در هر سه ماده روند تولید بیوهیدروژن در طی هضم کاهش یافته است. بیش‌ترین میزان تولید بیوهیدروژن هر سه ماده در هفته اول بود که مربوط به مرحله اسیدسازی بوتیرات بود. با افزایش زمان هضم، تولید هیدروژن کاهش

تولید سوخت‌های زیستی از ضایعات لیگنوسلولزی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. بنابراین سه بستر دارای ساختار لیگنوسلولزی شامل ضایعات گندم، ذرت و برنج در این تحقیق مطالعه شد. به منظور بهبود هضم این مواد از پیش تیمار فراصوت استفاده شد. استفاده از پیش تیمار فراصوت در هر سه ماده موجب شکست ساختارهای لیگنینی شده و حجم آن در ماده اولیه نسبت به خود بستر کاهش یافته است. مقدار TS و TVS ماده اولیه حاصل از ضایعات گندم بیش‌تر از دو ماده اولیه دیگر بود و این مقادیر بالا، ظرفیت بالاتر این ماده را برای تولید بیوهیدروژن و بیومتان نشان می‌داد. ترکیبات سلولز، شبه سلولز و لیگنین هر سه ماده بالا بود و بنابراین برای بهبود

- Deshavath, N. N., Veeranki, V. D., & Goud, V. V. (2019). Lignocellulosic Feedstocks for the Production of Bioethanol: Availability, Structure, and Composition. *Elsevier*. pp. 1-19.
- Easson, M. W., Condon, B., Dien, B. S., Iten, L., Slopek, R., Yoshioka-Tarver, M., Lambert, A., & Smith, J. (2011). The Application of ultrasound in the enzymatic hydrolysis of switchgrass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 165: 1322-1331.
- Hendriks, A. T. W. M., & Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100: 10-18.
- Kim, D. (2018). Physico-chemical conversion of lignocellulose: Inhibitor effects and detoxification strategies: A mini review. *Molecules*, 23: 309. doi: 10.3390/molecules23020309.
- Kumar, A. K., & Sharma, S. (2017). Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: A review. *Bioresources and Bioprocessing*, 4: 1-19.
- Mahmoodi-Eshkaftaki, M. (2022). Basics of Biogas Production. *Jahrom University Press, Jahrom*. 261 p.
- Mahmoodi-Eshkaftaki, M., & Ebrahimi, M. (2019). Assess a new strategy and develop a new mixer to improve anaerobic microbial activities and clean biogas production. *Journal of Cleaner Production*, 206: 797-807.
- Mahmoodi-Eshkaftaki, M., & Ghani, A. (2022). An efficient process for improvement of biohydrogen and biomethane production from tomato waste: Inhibitory effects of ultrasonic pretreatment. *Fuel*, 328: 125273. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125273>.
- Mahmoodi-Eshkaftaki, M., & Houshyar, E. (2020). Biogas recirculation technology: Effect on biogas purification, slurry characteristics, microbial activity and energy consumption. *Environmental Technology & Innovation*, 19: 100867. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2020.100867>.
- Mahmoodi-Eshkaftaki, M., & Mockaitis, G. (2022). Structural optimization of biohydrogen production: Impact of pretreatments on volatile fatty acids and biogas parameters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47: 7072-7081. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.088>
- Meenakshisundaram, S., Fayeulle, A., Leonard, E., Ceballos, C., & Pauss, A. (2021). Fiber degradation and carbohydrate production by combined biological and chemical/ یافته و تولید سایر ترکیبات بیوگاز افزایش یافت. یکی از دلایل آن مصرف شدن هیدروژن تولیدی در مراحل بعدی توسط ترکیبات به وجود آمده از قبیل پروپیونات، اتانول، متانول و متان بود. بیش‌ترین میزان تولید هیدروژن مربوط به مرحله بوتیرات‌زایی و بعد از آن استات‌سازی بود. تولید بالای بیوهیدروژن توسط ضایعات گندم به خاطر ترکیبات هیدروکربنی بالای آن است. در ضمن ذرات فرار این ضایعات بالا بوده و ظرفیت تولید بیومتان و بیوهیدروژن آن نیز بالا است. تولید کم هیدروژن توسط ضایعات ذرت و برنج به خاطر ظرفیت بالای ذرت در تولید اتانول و متانول بود که در نتیجه‌ی آن واکنش‌ها به سمت تولید اتانول و متانول و مصرف هیدروژن منحرف شدند. طبق انرژی گیبس شکستن ساختار اتانول و متانول نیاز به صرف انرژی داشت و خودبخودی اتفاق نمی‌افتاد؛ بنابراین تولید هیدروژن در این ماده کاهش یافت.

منابع

- Ali Shah, T., Ali, S., Afzal, A., & Tabassum, R. (2018). Simultaneous pretreatment and biohydrogen production from wheat straw by newly isolated ligninolytic bacillus sp. strains with two-stage batch fermentation system. *BioEnergy Research*, 11: 835-849.
- Amo-Duodu, G., Rathilal, S., Noro, M., & Tetteh, C. E. K. (2021). Application of metallic nanoparticles for biogas enhancement using the biomethane potential test. *Scientific African*, 12: e00728.
- Buranov, A. U., & Mazza, G. (2008). Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial crops and products*, 28(3): 237-259.
- Bussemaker, M. J., Zhu, F., & Zhang, D. (2013). Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 3563-3580.
- Chandra, R. P., Bura, R., Mabee, W., Berlin, A., Pan, X., & Saddler, J. (2007). Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 108: 67-93.
- Dai, X., Hua, Y., Dai, L., & Cai, C. (2019). Particle size reduction of rice straw enhances methane production under anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 293: 122043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122043>.

- physicochemical pretreatment methods of lignocellulosic biomass—a review. *Bioresource Technology*, 331, 125053. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125053>.
- Mockaitis, G., Bruant, G., Guiot, S. R., Peixoto, G., Foresti, E., & Zaiat, M. (2020). Acidic and thermal pretreatments for anaerobic digestion inoculum to improve hydrogen and volatile fatty acid production using xylose as the substrate. *Renewable Energy*, 145: 1388–1398.
- Monzavi, M. (2002). *Urban Sewage Treatment, 10th Edition. Tehran University Press, Tehran*. 390 p.
- Sabeeh, M., Zeshan, S., Liaquat, R., & Maryam, A. (2020). Effect of alkaline and alkaline-photocatalytic pretreatment on characteristics and biogas production of rice straw. *Bioresource Technology*, 309: 123449. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123449>.
- Thiex, N. J. W. (2000). *Animal Feed, 7th Edition. Maryland: Association of Official Analytical Chemists (AOAC), Official Methods of Analysis*.
- Wang, X., Tsang, Y. F., Li, Y., Ma, X., Cui, S., Zhang, T. A., Hu, J., & Gao, M. T. (2017). Inhibitory effects of phenolic compounds of rice straw formed by saccharification during ethanol fermentation by *Pichia stipites*. *Bioresource Technology*, 244: 1059–1067. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.096>.
- Yang, G., & Wang, J. L. (2020). Biohydrogen production from waste activated sludge pretreated by combining sodium citrate with ultrasonic: Energy conversion and microbial community. *Energy Conversion and Management*, 225: 113436.