

TỔNG QUAN CÁC CÔNG NGHỆ TIỀN XỬ LÝ ĐỂ CẢI THIỆN QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY KỶ KHÍ CỦA CHẤT THẢI RẮN HỮU CƠ

Phạm Văn Tới^{a,*}, Nguyễn Thành Trung^a, Đỗ Văn Mạnh^b, Chang-Ping Yu^c, Chung-Yu Guan^d

^aKhoa Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội,
55 đường Giải Phóng, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

^bViện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 đường Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

^cKhoa Kỹ thuật môi trường, Trường Đại học Quốc gia Đài Loan, Đài Loan

^dKhoa Kỹ thuật môi trường, Trường Đại học Quốc lập Nghi Lan, thành phố Nghi Lan, Đài Loan

Nhận ngày 09/7/2021, Sửa xong 15/9/2021, Chấp nhận đăng 16/9/2021

Tóm tắt

Bài báo trình bày tổng quan các phương pháp tiền xử lý để tăng cường quá trình phân hủy kỵ khí (PHKK) đối với chất thải rắn hữu cơ (CTRHC). Các phương pháp tiền xử lý như nhiệt học, hóa học, sinh học, cơ học, vật lý hay kết hợp làm tăng khả năng hòa tan của các thành phần hữu cơ và nâng cao hiệu suất của quá trình PHKK. Bài báo cung cấp thông tin về cơ chế, hiệu quả và hạn chế của các kỹ thuật tiền xử lý đồng thời cập nhật các kết quả đạt được về tiền xử lý CTRHC nhằm mục đích cải thiện quá trình PHKK. Dựa trên sự so sánh về cân bằng năng lượng, tính bền vững với môi trường cũng như hiệu quả về kinh tế, tiền xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp (50÷100°C) và tiền xử lý kỵ khí hiệu quả hơn so với các phương pháp tiền xử lý khác.

Từ khóa: chất thải hữu cơ; khí sinh học; phân hủy kỵ khí; thủy phân; tiền xử lý.

A REVIEW OF PRETREATMENT TECHNOLOGIES TO IMPROVE ANAEROBIC DIGESTION OF ORGANIC SOLID WASTE

Abstract

This paper presents an overview of pretreatment methods to enhance anaerobic digestion (AD) of organic solid waste (OSW). Pretreatments such as thermal, chemical, biological, mechanical, physical method or the combination of various pretreatments (chemical-thermal, chemical-mechanical, etc.) increased the solubility of organic components and improved the efficiency of the AD process. This paper also shows the mechanism, advantages and limitations of the pretreatment techniques and updates the obtained results on the OSW pretreatment to improve the AD process. Based on the comparison in terms of their efficiency, energy balance, environmental sustainability as well as economic efficiency, low temperature heat pretreatment (50÷100°C) and anaerobic pretreatment are more efficient than other pretreatment methods.

Keywords: anaerobic digestion; biogas; hydrolysis; organic waste; pretreatment.

[https://doi.org/10.31814/stce.huce\(nuce\)2021-15\(4V\)-08](https://doi.org/10.31814/stce.huce(nuce)2021-15(4V)-08) © 2021 Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (ĐHXDHN)

1. Giới thiệu

Với sự phát triển nhanh chóng của xã hội và sự gia tăng nhanh chóng của dân số, lượng chất thải rắn từ các hoạt động sản xuất và khu dân cư gia tăng mạnh hàng năm trên thế giới. Theo thống kê năm 2018, có khoảng 2 tỷ tấn chất thải rắn đô thị được thải ra trên toàn thế giới và ước tính khoảng 3,4 tỷ

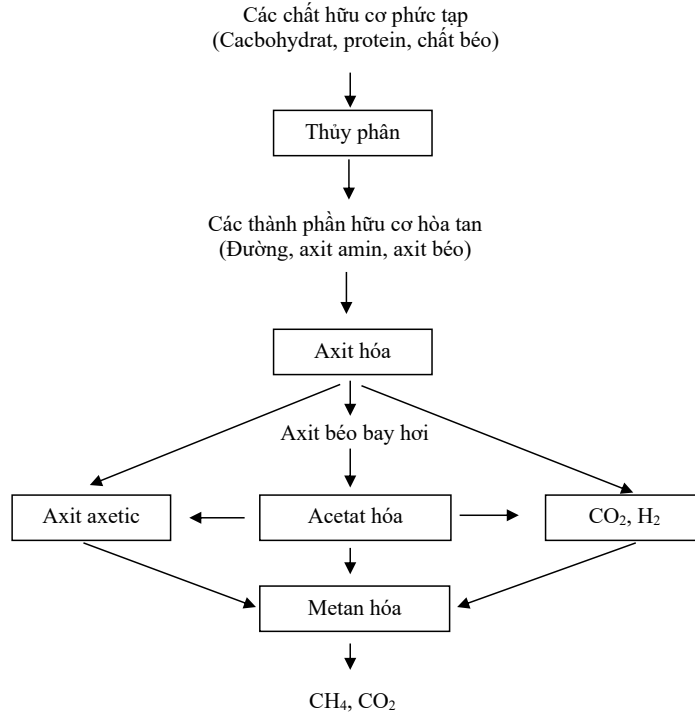
*Tác giả đại diện. Địa chỉ e-mail: toipv@nuce.edu.vn (Tới, P. V.)

tấn chất thải đô thị sẽ được thải ra vào năm 2050 [1]. Các thành phần chính của chất thải rắn đô thị bao gồm hữu cơ (46%), giấy (17%), chất dẻo (10%), thủy tinh (5%), kim loại (4%) và các loại chất thải khác (18%) [2]. Chất thải rắn hữu cơ (CTRHC) là chất thải có thể phân hủy sinh học có nguồn gốc từ vườn, công viên, hộ gia đình, nhà hàng, dịch vụ ăn uống, cơ sở bán lẻ và công nghiệp thực phẩm, v.v. CTRHC chiếm tỉ lệ cao nhất trong chất thải sinh hoạt với gần 50% tổng lượng chất thải được tạo ra [3]. Vì vậy, nếu việc quản lý và xử lý CTRHC không đúng cách sẽ không chỉ gây hại cho con người và môi trường địa phương mà còn làm trầm trọng thêm tình trạng biến đổi khí hậu. Do đó, quản lý CTRHC hợp lý là một trong những thách thức lớn đối với các cơ quan quản lý và là một chủ đề nghiên cứu nóng đối với các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới.

Các phương pháp xử lý truyền thống được áp dụng để xử lý CTRHC trên thế giới bao gồm chôn lấp, ủ phân và thiêu đốt [4]. Do khả năng kinh tế khác nhau của các quốc gia, công nghệ chôn lấp được áp dụng phổ biến nhất ở các nước đang phát triển, trong khi đó công nghệ thiêu đốt được áp dụng ở hầu hết các nước phát triển [4]. Tuy nhiên, tất cả các phương pháp này đều có thể gây ra ô nhiễm thứ cấp và làm tăng nhu cầu sử dụng năng lượng để làm khô trước khi đốt. Để bảo vệ môi trường, CTRHC có thể được xử lý bằng cách chuyển hóa các thành phần hữu cơ trong nó như protein, lipid, đường, ... thành các sản phẩm năng lượng sinh học có giá trị thông qua quá trình phân hủy kỵ khí (PHKK). PHKK là một trong những công nghệ đã được nghiên cứu và phát triển từ lâu để ổn định chất thải hữu cơ [5]. PHKK là một quá trình sinh học để chuyển đổi cơ chất hữu cơ thành khí sinh học bởi vi sinh vật trong điều kiện không có oxy [6]. Quá trình sinh học này không chỉ chuyển hóa CTRHC thành năng lượng xanh mà còn giảm thiểu các nguy cơ gây ô nhiễm môi trường từ rác thải [7]. Quá trình PHKK bị ảnh hưởng bởi các điều kiện vận hành khác nhau như nhiệt độ, pH, tỷ lệ C/N, độ kiềm, thời gian lưu thủy lực và nồng độ axit béo bay hơi, ... [2, 8]. Thành phần và nhiệt trị của khí sinh học phát sinh phụ thuộc vào đặc tính của chất nền được sử dụng và các điều kiện thực hiện quá trình phân hủy. Khí sinh học có thành phần chủ yếu gồm metan (khoảng 50÷70%) và cacbonic (khoảng 23÷50%) và một lượng nhỏ các khí khác như hydro sunfua, nitơ, hydro, amoniac và hơi nước [2]. Những khía cạnh tích cực như vậy cùng với những lo ngại gần đây về tăng dân số nhanh, nhu cầu năng lượng ngày càng tăng và sự nóng lên toàn cầu đã thúc đẩy các nghiên cứu sâu hơn về phát triển và cải tiến quy trình PHKK nhằm tăng cường sản xuất khí sinh học [2, 4, 5].

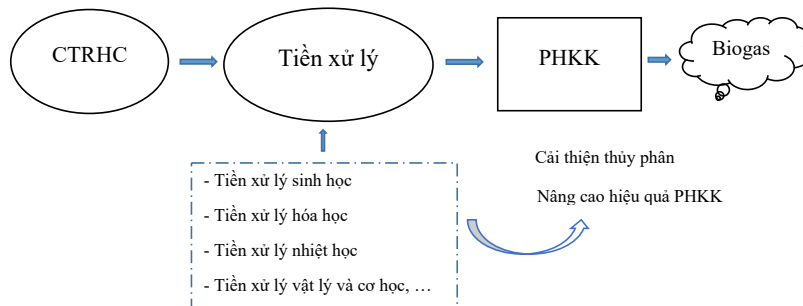
PHKK bao gồm bốn giai đoạn: thủy phân, axit hóa, acetat hóa và metan hóa (Hình 1). Thủy phân là giai đoạn đầu tiên tại đó quá trình chuyển đổi các chất có cấu trúc phức tạp như lipid, carbohydrate, polysaccharide, protein và axit nucleic thành các hợp chất hòa tan như đường, axit amin, axit béo, ... được thực hiện bởi vi khuẩn thủy phân [7]. Trong bước axit hóa, đường, axit amin và axit béo được chuyển hóa thành các axit béo dễ bay hơi, axit axetic, CO₂ và H₂, ... được thực hiện bởi vi khuẩn axit hóa (lên men). Axetat hóa là quá trình chuyển đổi các axit béo dễ bay hơi thành axit acetic bởi các vi khuẩn axetat hóa. Ở giai đoạn cuối, quá trình sinh metan diễn ra, trong đó khí metan (khí sinh học) được tạo ra từ axetat và cacbonic bởi các vi khuẩn metan hóa [9].

Tuy nhiên, thành phần phức tạp của CTRHC gây ra những trở ngại cho quá trình PHKK. Một số nghiên cứu đã xác định rằng sự hiện diện của cấu trúc bông phức tạp trong chất hữu cơ (các chất cao phân tử ngoại bào), thành tế bào vững chắc và thành phần hữu cơ có trọng lượng phân tử cao trong CTRHC gây cản trở giai đoạn thủy phân trong quá trình PHKK [10]. Giai đoạn thủy phân kéo dài làm tăng thời gian lưu CTRHC trong thiết bị, đòi hỏi phải thực hiện quá trình trong một bể phản ứng sinh học lớn nhưng năng suất khí sinh học lại nhỏ. Để giải quyết vấn đề này, tiền xử lý CTRHC đã được nghiên cứu rộng rãi để đẩy nhanh bước thủy phân cũng như để cải thiện chất lượng của các thành phần có khả năng tái chế như nitơ và photpho [5]. Hiệu quả của các quá trình tiền xử lý CTRHC tùy thuộc vào đặc tính của chất nền và phương pháp tiền xử lý. Để cải thiện bước thủy phân và nâng cao



Hình 1. Quá trình phân hủy kỵ khí của CTRHC [6]

hiệu quả của quá trình PHKK, các phương pháp tiền xử lý như hóa học, sinh học, vật lý, cơ học, nhiệt học, ... có thể được áp dụng để phá vỡ/phân hủy các hợp chất hữu cơ có cấu trúc phân tử lớn thành các hợp chất hữu cơ có cấu trúc nhỏ hơn (Hình 2). Tiền xử lý CTRHC trước khi PHKK cho phép đạt được những ưu điểm sau: (1) tăng cường tốc độ thủy phân và tốc độ phân hủy chất hữu cơ của toàn bộ quá trình; (2) giảm thời gian lưu trong thiết bị; (3) tăng sản lượng khí sinh học; (4) tiêu diệt vi khuẩn gây bệnh; và (5) tăng cường các đặc tính khử nước [11].



Hình 2. Áp dụng tiền xử lý để nâng cao hiệu suất PHKK của CTRHC

Nghiên cứu này trình bày tổng quan một số phương pháp tiền xử lý CTRHC để thúc đẩy quá trình PHKK. Mục tiêu của nghiên cứu này là cập nhật các kết quả đạt được về tiền xử lý CTRHC. Cơ chế, hiệu quả và hạn chế của các phương pháp tiền xử lý được cung cấp để người đọc có cái nhìn sâu sắc về các phương pháp này.

2. Các phương pháp tiền xử lý chất hữu cơ để nâng cao hiệu quả quá trình phân hủy kỵ khí

2.1. Tiền xử lý sinh học

Mục tiêu của tiền xử lý sinh học là tăng cường quá trình thủy phân bằng hoạt động của các quần thể vi sinh vật trong giai đoạn này trước khi thực hiện phân hủy kỵ khí. Tiền xử lý sinh học bao gồm các phương pháp hiếu khí, kỵ khí và enzym, được coi là những công nghệ thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, các công nghệ sinh học thường phải thực hiện trong thời gian lâu hơn và trong các điều kiện tối ưu về nhiệt độ, pH, ... để vi sinh vật phát triển. Phương pháp tiền xử lý sinh học áp dụng phổ biến với các CTRHC như bùn từ các nhà máy xử lý nước thải và các chất thải từ ngành công nghiệp giấy.

a. Tiền xử lý hiếu khí

Tiền xử lý hiếu khí là quá trình xử lý chất thải bằng các vi sinh vật hiếu khí trước giai đoạn PHKK [9]. Trong kỹ thuật này, oxy hoặc không khí được cấp vào hệ thống xử lý để hỗ trợ, đẩy nhanh quá trình thủy phân hợp chất hữu cơ phức tạp bằng cách cải thiện các hoạt động thủy phân của quần thể vi sinh vật nội sinh [9]. Môi trường oxy cải thiện các hoạt động thủy phân của cả vi sinh vật hiếu khí và kỵ khí. Những vi sinh vật này là nguồn tài nguyên sinh học quan trọng có thể được sử dụng để thực hiện quá trình tiền xử lý chất thải trước PHKK.

Sục khí vào hỗn hợp chất hữu cơ sẽ kích thích sự bài tiết của các enzyme có tác dụng phân hủy sinh học các chất nền [9]. Nhiệt độ ($40\div70^{\circ}\text{C}$) kết hợp với oxy kích thích quần thể vi sinh vật thủy phân tạo ra các enzym thủy phân (ví dụ, protease, amylase) [9, 10]. Các enzym thủy phân này cải thiện khả năng hòa tan bùn và tăng cường sự phân hủy hợp chất hữu cơ trong quá trình PHKK. Lim và Wang [12] đã cải thiện quá trình thủy phân và nâng cao năng suất sinh khí metan bằng cách áp dụng tiền xử lý vi mô để đồng phân hủy kỵ khí của nước thải đen và chất thải thực phẩm, họ nhận thấy rằng tiền xử lý hiếu khí làm tăng năng suất metan lên 21% và 10% với các chất nền đã cấy và không cấy vi khuẩn kỵ khí tương ứng. Một nghiên cứu khác, Ahn và cs. [13] cũng chỉ ra tác động tích cực của việc tiền xử lý hiếu khí ở bùn làm tăng sản lượng khí metan tới 20% và cho thấy rằng quá trình tiền xử lý bằng oxy trong thời gian ngắn không làm giảm hoạt động tạo metan của vi khuẩn kỵ khí. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng quá trình tiền xử lý bằng cách sử dụng vi sinh vật ưa nhiệt thủy phân cải thiện PHKK và tăng sản xuất metan.

b. Tiền xử lý kỵ khí

Mục đích của quá trình tiền xử lý kỵ khí các chất thải hữu cơ là cải thiện tốc độ của bước thủy phân trong quá trình PHKK. Tiền xử lý kỵ khí có thể được tiến hành trong các điều kiện nhiệt độ ấm (*mesophilic* $\sim 35^{\circ}\text{C}$) hoặc nhiệt độ nóng (*thermophilic* $\sim 55^{\circ}\text{C}$). Điều kiện nhiệt độ nóng được cho là có khả năng thủy phân cao hơn. Phương pháp tiền xử lý kỵ khí được ứng dụng phổ biến nhất là thực hiện gia nhiệt phân đoạn (*Temperature phased anaerobic digestion* (TPAD)) trong các điều kiện nhiệt độ nóng ($\sim 55^{\circ}\text{C}$) hoặc nhiệt độ cao hơn ($60\div70^{\circ}\text{C}$) để thủy phân CTRHC [14].

TPAD sử dụng nhiệt độ kép giúp tăng cường quá trình thủy phân và quá trình axit hóa trong điều kiện nhiệt độ nóng, và đảm bảo cải thiện quá trình acetat hóa và quá trình metan hóa trong điều kiện nhiệt độ ấm. Chiến lược tiền xử lý này còn được gọi là PHKK hai giai đoạn. Có một số ưu điểm của TPAD, bao gồm sản xuất khí sinh học cao hơn, cải thiện khả năng phân hủy cấu trúc rắn và bông, yêu cầu năng lượng nhiệt chất lượng thấp và tiêu diệt mầm bệnh trong quá trình phân hủy nóng.

Một nghiên cứu gần đây đã thực hiện TPAD trên quá trình phân hủy bùn nước thải và cho thấy tổng chất rắn bay hơi (VS) giảm 77% cùng với sản lượng khí metan là $280\div300\text{ mL/gVS}$ ở 45°C [15]. Bolznella và cs. [16] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đối với quá trình PHKK hai giai đoạn của

bùn hoạt tính dư và thấy rằng năng suất sinh khí mêtan tăng 30÷50% so với các thử nghiệm đơn lẻ một giai đoạn trong điều kiện nhiệt độ ẩm và nóng. Verrieret và cs. [17] đã so sánh hiệu suất của quá trình TPAD với quá trình một giai đoạn đơn lẻ trong các điều kiện nhiệt độ ẩm và nhiệt độ nóng khi PHKK chất thải thực vật. Họ kết luận rằng quá trình TPAD đã chuyển hóa 90% chất thải dễ phân hủy thành khí sinh học. Các nghiên cứu đều xác định rằng TPAD ưa nhiệt giúp cải thiện quá trình thủy phân, loại bỏ VS và tăng hiệu suất sinh khí sinh học.

c. Tiền xử lý có sự hỗ trợ của enzyme

Tiền xử lý chất thải hữu cơ có sự hỗ trợ của enzyme đã được nghiên cứu để cải thiện quá trình thủy phân và nâng cao hiệu quả quá trình PHKK [18]. Việc bổ sung các enzym thủy phân trong hệ thống tiền xử lý giúp cải thiện khả năng hòa tan của chất thải hữu cơ, phân hủy các chất cao phân tử ngoại bào và tăng sản lượng khí sinh học. Để tiền xử lý bằng enzym thành công, một số thông số như độ hoạt tính, tính đặc hiệu, số lượng, độ ổn định của enzym, nhiệt độ và pH cần được đánh giá và tối ưu hóa [9].

Quá trình thủy phân CTRHC bằng enzyme khá khó khăn do thành phần không đồng nhất và nhất quán của enzyme [19]. Do đó, cần phải phát triển và sử dụng các loại hỗn hợp enzyme có tác dụng phá vỡ các chất nền phức tạp tức là cacbohydrat (cellulase, hemicellulase, pectinase), lipid (lipase, lipolytic acyl hydrolase, lipoxigenase) và protein (protease). Các sản phẩm thu được là các phân tử đơn giản như đường, axit béo và axit amin, những phân tử này có thể được vi khuẩn sử dụng làm nguồn dinh dưỡng. Bonilla và cs. [18] đánh giá ảnh hưởng của tiền xử lý bằng enzym đối với khả năng phân hủy kỵ khí của bột giấy và mùn giấy. Kết quả chỉ ra rằng sản lượng khí sinh học tăng 26% đạt được khi tiền xử lý bằng enzym protease từ *Bacillus licheniformis*. Hiệu quả và hạn chế của các công nghệ tiền xử lý sinh học đối với quá trình PHKK của CTRHC được chỉ ra trong Bảng 1.

2.2. Tiền xử lý hóa học

Tiền xử lý hóa học là phương pháp được sử dụng để phá hủy các hợp chất hữu cơ trong chất thải bằng các hợp chất hóa học như axit, kiềm hoặc chất oxy hóa. Tiền xử lý hóa học là phương pháp hữu ích để xử lý các chất nền giàu lignin. Tuy nhiên, phương pháp này không thích hợp để xử lý các chất nền có lượng cacbohydrat cao vì sự hình thành axit béo hữu cơ (VFA) của chúng dẫn đến giảm sản lượng mêtan [5].

a. Tiền xử lý bằng kiềm

Tiền xử lý bằng kiềm là một phương pháp được sử dụng rộng rãi để phân giải các hợp chất hữu cơ có cấu trúc phân tử lớn như lipid, hydrocacbon, protein, v.v. thành các hợp chất hòa tan có cấu trúc phân tử nhỏ như axit béo, đường và axit amin mà không tạo ra dư lượng chất có tính độc, gây hại cho các quá trình PHKK sau đó [11]. Trong quá trình tiền xử lý này, các phản ứng solvat hóa và xà phòng hóa gây ra hiện tượng trương nở cấu trúc bề mặt của các thành phần chất rắn [5, 11]. Sự trương nở này dẫn đến việc tăng diện tích bề mặt tiếp xúc đơn vị của chất nền, tăng khả năng hòa tan COD của chất hữu cơ và do đó dễ dàng để các cộng đồng vi sinh vật tiêu thụ trong quá trình PHKK. Các phản ứng có thể được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ, áp suất thường, và không yêu cầu nhiều năng lượng. Tuy nhiên, hiệu quả hòa tan COD trong quá trình tiền xử lý bằng kiềm phụ thuộc vào loại hóa chất được sử dụng, có thể được liệt kê theo thứ tự hiệu suất giảm dần: $\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2$, và nồng độ của chúng.

Liều lượng chất hóa học có liên quan đến lượng hòa tan, và liều lượng lớn dẫn đến sự hòa tan cao hơn của chất hữu cơ trong các phản ứng hóa học. Trong nghiên cứu trước, chúng tôi đã xác định ảnh hưởng liều lượng của chất xúc tác K_2CO_3 đến sự hòa tan của chất hữu cơ trong quá trình tiền xử

Bảng 1. Hiệu quả và hạn chế của các công nghệ tiền xử lý đối với quá trình PHKK của CTRHC

Công nghệ	Hiệu quả	Hạn chế	Tham khảo
Tiền xử lý hiếu khí	- Cải thiện khả năng hòa tan của các thành phần hữu cơ trong chất thải; - Tăng tốc cho quá trình thủy phân; - Tăng sản lượng khí metan từ 20÷50%; - Giảm tổng hàm lượng chất rắn bay hơi từ 21÷64%.	- Yêu cầu trang thiết bị để cung cấp không khí nên làm tăng chi phí đầu tư; - Quá trình tiền xử lý diễn ra chậm; - Yêu cầu các điều kiện thích hợp cho các hoạt động của vi sinh vật.	[5, 9, 11]
Tiền xử lý kỵ khí	- Cải thiện phân hủy cấu trúc hạt rắn và bông; - Tăng sản lượng metan từ 20÷50%; - Giảm tổng lượng chất rắn hữu cơ từ 10÷70%; - Tiêu diệt vi khuẩn gây bệnh.	- Yêu cầu tối ưu hóa các thông số nhiệt độ, pH, ... trong điều kiện tiền xử lý; - Cài đặt bổ sung thiết bị để duy trì nhiệt độ có thể làm tăng chi phí đầu tư; - Các thông số động học cho các cộng đồng vi sinh vật cần được đánh giá, xem xét.	[5, 9, 11]
Tiền xử lý enzyme	- Phân hủy các chất cao phân tử và cải thiện khả năng hòa tan của CTRHC; - Tăng hiệu suất metan lên 12÷40%; - Giảm tổng lượng chất rắn bay hơi từ 16÷55%.	- Các thông số như độ hoạt tính, tính đặc hiệu, số lượng, độ ổn định của enzyme, nhiệt độ và pH phải được tối ưu hóa trước khi thêm enzyme vào hệ thống tiền xử lý; - Enzyme với từng loại chất nền cần được đánh giá.	[9, 11]
Tiền xử lý bằng kiềm	- Tăng khả năng hòa tan các thành phần hữu cơ; - Tăng khả năng khử nước; - Ước chế các mầm bệnh như E. coli, trứng giun sán,...; - Tăng sản lượng khí sinh học từ 38÷80%.	- Liều lượng cực cao của kiềm làm giảm hoạt động của PHKK; - Hóa chất tồn lưu có thể phá hủy hệ thống đệm; - Chi phí cao của chất xúc tác kiềm.	[6, 9, 11]
Tiền xử lý bằng axit	- Tăng khả năng hòa tan các thành phần hữu cơ; - Hỗ trợ sự tích tụ của vi khuẩn thủy phân; - Giảm tổng lượng COD và VSS; - Tăng sản lượng khí sinh học lên 14÷24%.	- Xây dựng bể phản ứng tồn kém; - Axit có tính chất ăn mòn; - Chi phí cao cho quá trình trung hòa.	[6, 9, 11]
Tiền xử lý bằng ozon	- Tăng khả năng hòa tan các thành phần hữu cơ; - Không làm tăng nồng độ muối; - Không còn dư lượng hóa chất; - Tạo ra nhiều hợp chất dễ phân hủy sinh học hơn; - Loại bỏ vi sinh vật gây bệnh; - Tăng sản lượng khí sinh học từ 20÷200%.	- Đòi hỏi năng lượng cao để tạo ozon; - Ozon không ổn định.	[6, 9, 11]
Tiền xử lý ở nhiệt độ cao	- Loại bỏ hoàn toàn mầm bệnh; - Một lượng lớn protein bị phân hủy và độ hòa tan protein tăng 30–40%; - Sản xuất metan tăng 10–150%; - VS giảm 20÷60%.	- Mặc dù khả năng hòa tan protein cao hơn, amoniac không được giải phóng ở mức mong muốn; - Yêu cầu năng lượng để duy trì tiền xử lý ở nhiệt độ cao.	[7, 9–11, 14, 19]
Tiền xử lý ở nhiệt độ thấp	- Loại bỏ mầm bệnh từ CTRHC; - Sản lượng metan tăng 10÷150%; - VS giảm 20÷40%.	- Khả năng kích hoạt lại một số mầm bệnh; - Đôi khi dẫn đến sự phân hủy thấp của các phân tử hữu cơ phức tạp.	[9–11, 14, 19]
Sóng siêu âm	- Giảm kích thước hạt, kích thích hoạt động sinh học, hòa tan các hợp chất hữu cơ và giải phóng các enzyme; - Tăng sản lượng khí sinh học từ 40÷58%.	- Chi phí năng lượng cao.	[9, 11, 19]
Áp suất cao	- Thủy phân hiệu quả chất thải chứa xenulose; - Tăng sản lượng khí sinh học lên 43÷90%; - Giảm các chất dễ bay hơi gây mùi.	- Ít ảnh hưởng đến việc loại bỏ mầm bệnh; - Tiêu thụ năng lượng cao.	[9, 11, 19]
Chiếu xạ vi sóng	- Tăng khả năng hòa tan hợp chất hữu cơ; - Giảm lượng tổng chất rắn bay hơi của CTRHC; - Tăng sản lượng khí sinh học từ 20÷53%; - Tiêu diệt các vi khuẩn gây bệnh như Clostridium perfringens, E. coli và Salmonella spp.	- Phân bố năng lượng vi sóng cho vật liệu không đồng đều; - Không bị suy giảm sinh khối trực tiếp.	[9, 11, 19]
Xung điện	- Phá vỡ lớp màng tế bào chất hữu cơ; - Tăng sự đa dạng của vi sinh vật trong PHKK; - Tăng sản lượng khí sinh học lên 30÷31%; - Tăng lượng COD hòa tan; - Không cần trung hòa hóa học.	- Không bị suy giảm sinh khối trực tiếp.	[9, 11, 19]
Nghiền	- Tăng sản lượng khí sinh học từ 20÷41%; - Tăng khả năng hòa tan chất hữu cơ lên 45%.	- Yêu cầu năng lượng cao; - Các hạt mịn có thể dẫn đến axit hóa trong PHKK.	[9, 11, 19]

lý thủy nhiệt của bùn [7]. Kết quả cho thấy rằng khi tăng liều lượng chất xúc tác thì lượng chất hữu cơ tăng lên do đó lượng khí sinh học thu được cũng tăng lên (năng suất metan lớn nhất đạt được là 277 mL/gVSin khi một lượng xúc tác bằng 10% tổng lượng chất rắn (TS) được thêm vào trong phản

ứng với giá trị pH ban đầu là 9,56). Wei và cs. [20] đã kiểm tra tác động của tiền xử lý kiềm đối với sản xuất hydro từ bùn và đạt được sản lượng hydro tối đa là 10,32 mL/gCOD ở pH ban đầu là 11. Tuy nhiên, liều lượng của kiềm quá cao sẽ dẫn đến hình thành một số chất độc hại và làm giảm khả năng tiêu thụ chất hữu cơ của quá trình PHKK và giảm lượng khí sinh học tạo thành. Kim và cs. [21] đã nghiên cứu sự ức chế nồng độ ion natri trong quá trình PHKK (nhiệt độ nóng) của chất thải thực phẩm, và công bố rằng khi tiền xử lý hóa học chất thải này với natri với nồng độ khoảng 500 mg/L dẫn đến sự ức chế quá trình PHKK và làm năng xuất khí sinh học giảm. Nồng độ gây ức chế của ion kali bắt đầu từ 400 mg/L, mặc dù vi khuẩn kỵ khí có thể dung nạp tới 800 mg/L kali [5]. Nồng độ tối ưu của các ion canxi và magiê đã được công bố lần lượt là 200 mg/L và 720 mg/L [9]. Lượng ion canxi quá lớn có thể gây kết tủa cacbonat và phốt phát. Ngoài ra, nồng độ cao của ion magiê có thể gây ra sự phân tách các vi khuẩn kỵ khí sinh metan, do đó gây ức chế đối với vi sinh vật tại quá trình axetat hóa. Tiền xử lý bằng kiềm tăng cường sự hòa tan của chất hữu cơ và giúp cải thiện sản lượng khí sinh học tạo thành trong quá trình PHKK. Hơn nữa, công nghệ này cũng được chứng minh là có hiệu quả để giảm đáng kể các mầm bệnh. Neyens và cs. [22] cho thấy rằng việc tiền xử lý bùn bằng vôi ở pH 10 hoặc cao hơn có thể tiêu diệt các mầm bệnh một cách hiệu quả. Các mầm bệnh như *Escherichia coli*, trứng giun sán, *Salmonella*, ... đã bị khử sau khi thực hiện tiền xử lý bằng kiềm.

b. Tiền xử lý bằng axit

Tiền xử lý bằng axit ít được ứng dụng hơn so với tiền xử lý bằng kiềm; tuy nhiên, phương pháp này hiệu quả hơn trong việc xử lý các chất thải chứa thành phần hemixelulose vì nó hỗ trợ sự tích tụ vi khuẩn thủy phân trong điều kiện axit và phân hủy lignin [5]. Sự hòa tan chất hữu cơ trong chất thải có liên quan đến giá trị pH. Malhotra and Garg đã quan sát thấy rằng mức độ hòa tan COD và chất rắn lơ lửng dễ bay hơi lần lượt là 58% và 52% khi tiền xử lý bùn bằng axit ở pH 3,3 và 180°C [23]. Việc tăng khả năng hòa tan COD làm tăng sản lượng khí sinh học. Devlin và cs. [24] đã đạt được mức tăng 14,3% trong sản lượng metan sau khi thực hiện tiền xử lý bùn hoạt tính bằng axit ở pH 2. Ngược lại, tiền xử lý bằng axit mạnh có thể tạo ra sản phẩm phụ gây ức chế, chẳng hạn như furfural và hydroxymethylfurfural; tuy nhiên, axit đậm đặc không được ưu tiên sử dụng trong quá trình tiền xử lý do tính chất ăn mòn của nó và làm tăng chi phí trong quá trình trung hòa.

c. Tiền xử lý bằng ozon

Ozon (O_3) hóa là phương pháp hóa học được áp dụng rộng rãi nhất để xử lý chất thải hữu cơ trước giai đoạn PHKK, phương pháp này không làm tăng nồng độ muối và không yêu cầu bổ sung thêm hóa chất [11]. Mục tiêu của phương pháp này là quá trình oxy hóa và thủy phân một phần các hợp chất hữu cơ, giúp chuyển các hợp chất hữu cơ có cấu trúc phân tử phức tạp thành các hợp chất hữu cơ có cấu trúc đơn giản hơn. Bên cạnh đó, phương pháp này còn loại bỏ các mầm bệnh và được khuyến cáo sử dụng nhiều trong quá trình tiền xử lý bùn. Ozon là một chất oxy hóa mạnh, tự phân hủy thành các gốc hydroxyl (OH) và phản ứng với các hợp chất hữu cơ. Do đó, các hợp chất hữu cơ trở nên dễ phân hủy sinh học hơn trong quá trình phân hủy kỵ khí. Bougrier và cs. [25] đã sử dụng ozon để tiền xử lý bùn hoạt tính trước khi thực hiện quá trình PHKK. Kết quả thu được cho thấy rằng sau khi ozon hóa bùn bằng một lượng 0,15 g O_3 /g tổng chất rắn (TS) đã làm tăng COD hòa tan từ 4% lên 37% và sản lượng khí sinh học tăng 2,4 lần. Cesaro và Belgiorno [26] thực hiện quá trình ozon để tiền xử lý CTRHC và công bố rằng liều lượng ozon 0,16 g O_3 /gTS có thể làm tăng lượng COD hòa tan lên 55% và làm tăng mức sản xuất khí sinh học khoảng 37%. Tuy nhiên, nồng độ cao của ozon không cho thấy sự gia tăng năng suất sinh khí metan bất kể quá trình hòa tan cơ chất tăng lên. Lê Tuấn Minh và cs. [27] đã nghiên cứu ảnh hưởng của tiền xử lý bằng ozon đối với quá trình hòa tan hữu cơ và sản xuất khí sinh học ở bùn. Các kết quả thu được chỉ ra rằng lượng COD hòa tan tăng từ 344 mg/L đối với

mẫu thô lên 1228 mg/L với mẫu được tiền xử lý bằng ozon, trong khi năng suất sản xuất khí sinh học trong 25 ngày tăng 52,9% đối với mẫu này khi được tiền xử lý.

Ozon hóa chất thải hữu cơ là một công nghệ tiền xử lý hiệu quả, mang lại hiệu quả phân hủy chất rắn cao hơn, tăng sản lượng metan và loại bỏ vi sinh vật gây bệnh khỏi chất thải. Tuy nhiên, công nghệ này có chi phí đầu tư và vận hành cao vì có nhu cầu tiêu thụ năng lượng cao để sản xuất ozon. Hiệu quả và hạn chế của các công nghệ tiền xử lý hóa học đối với quá trình PHKK của CTRHC được chỉ ra trong Bảng 1.

2.3. Tiền xử lý nhiệt học

Tiền xử lý nhiệt là một trong những công nghệ tiền xử lý được nghiên cứu rộng rãi nhất, đã được sử dụng thành công ở quy mô công nghiệp [5, 14]. Tiền xử lý bằng nhiệt loại bỏ mầm bệnh, loại bỏ mùi, cải thiện hiệu suất khử nước và giảm độ nhớt của chất phân hủy [5]. Phương pháp tiền xử lý nhiệt áp dụng phổ biến với các CTRHC chứa thành phần xelulose (các chất thải trong nông nghiệp, chất thải nhà bếp, ...) và bùn từ các nhà máy xử lý nước thải.

Ưu điểm chính của tiền xử lý nhiệt là sự phân hủy của màng tế bào, do đó dẫn đến sự hòa tan các hợp chất hữu cơ trong chất thải [5]. Quá trình tiền xử lý nhiệt thường được thực hiện trong phạm vi nhiệt độ từ 50 tới 250°C [5] và được phân làm hai loại: tiền xử lý ở nhiệt độ thấp (50÷100°C) và tiền xử lý ở nhiệt độ cao (100÷250°C) [14]. Khi tăng nhiệt độ phản ứng của quá trình tiền xử lý thì giá trị COD hòa tan của chất thải rắn hữu cơ tăng lên. Mặt khác, thực hiện tiền xử lý nhiệt CTRHC trong thời gian dài cũng làm tăng giá trị COD hòa tan.

a. Tiền xử lý ở nhiệt độ cao

Kỹ thuật tiền xử lý này áp dụng nhiệt độ (100÷250°C) cho chất thải hữu cơ. Tiền xử lý ở nhiệt độ cao thường thúc đẩy quá trình phân hủy vật lý và thủy phân CTRHC. Xử lý sơ bộ bằng nhiệt trong phạm vi nhiệt độ 125÷175°C phá vỡ liên kết của thành tế bào và màng, do đó làm cho protein có thể phân hủy sinh học dễ dàng. Hơn nữa, nhiệt độ tiền xử lý và đặc tính của CTRHC quyết định khả năng hòa tan amoniac. Ở nhiệt độ cao hơn, một số lượng thích hợp protein bị phân hủy và hòa tan nhưng rất ít bị phân hủy thành amoniac. Graja và cs. [28] đã báo cáo mức độ hòa tan protein tăng 32% ở 175°C; tuy nhiên, chỉ 20% trong số này được chuyển hóa thành amoniac.

Khả năng thủy phân CTRHC phụ thuộc vào thời gian xử lý và nhiệt độ áp dụng. Nhiệt độ càng cao thì tỷ lệ COD hòa tan và các axit béo bay hơi (VFA) càng cao [9]. Sự gia tăng của COD hòa tan trong CTRHC dẫn đến tăng năng suất sinh khí metan. Kim và cs. [29] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tiền xử lý (từ 150 đến 270°C) đến hiệu quả của quá trình PHKK của bùn hoạt tính. Kết quả thu được cho thấy rằng sản lượng khí metan đạt hiệu quả nhất là 343,1 mLCH₄/gVS khi tiền xử lý bùn tại 180°C tăng 2,4 lần so với mẫu đối chứng (142,7 mLCH₄/gVS). Thời gian phân hủy kỵ khí ảnh hưởng đến sự gia tăng sản lượng khí metan. Nếu thời gian PHKK khoảng 20 ngày thì sản lượng khí metan của các mẫu tiền xử lý tăng khoảng từ 1,2÷1,7 lần so với các mẫu không được tiền xử lý [14]. Tuy nhiên, sự gia tăng này có thể lên tới 2÷2,5 lần khi thời gian phân hủy kỵ khí từ 35 đến 45 ngày [7, 9, 10]. Tùy theo thời gian phân hủy kỵ khí và loại chất thải sử dụng cho quá trình, lượng giảm VS trong các mẫu tiền xử lý có thể đạt từ 1,2÷1,6 lần [7, 29]. Hầu hết các nghiên cứu khác cũng báo cáo nhiệt độ tối ưu khi tiền xử lý bùn trong khoảng 160÷180°C và thời gian xử lý từ 30 đến 60 phút (áp suất từ 600 đến 2500 kPa) [14]. Xử lý ở nhiệt độ cao hơn dẫn đến giảm khả năng phân hủy sinh học của bùn mặc dù đạt được hiệu quả hòa tan cao hơn [14]. Nguyên nhân của hiện tượng này là do phản ứng Maillard, phản ứng này hình thành hợp chất melanoidin rất khó hoặc không thể phân hủy trong quá trình PHKK. Melanoidin cũng làm tăng độ màu trong nước thải sau quá trình PHKK. Trong các

nhà máy xử lý nước thải, quá trình tiền xử lý nhiệt áp dụng cho bùn hoạt tính có hiệu suất cao hơn so với quá trình này ở bùn sơ cấp [14].

Liu và cs. [30] đã nghiên cứu tác động của tiền xử lý nhiệt đối với các tính chất hóa học và vật lý của chất thải nhà bếp, chất thải rau quả và bùn hoạt tính. Kết quả cho thấy rằng tiền xử lý nhiệt (175°C , 60 phút) làm giảm độ nhớt của các mẫu chất thải này và tăng khả năng hòa tan của các thành phần hữu cơ. Mẫu bùn hoạt tính sau khi được tiền xử lý nhiệt có sản lượng metan tăng 1,35 lần và tốc độ sinh khí metan tăng gấp đôi so với mẫu không được tiền xử lý. Tuy nhiên cũng ở điều kiện tiền xử lý này, với đối tượng chất thải nhà bếp và rau quả thì sản lượng khí metan bị giảm 1,08 và 1,12 lần do có phản ứng Maillard.

b. Tiền xử lý ở nhiệt độ thấp

Tiền xử lý CTRHC ở nhiệt độ thấp là quá trình xử lý chất thải rắn trong khoảng nhiệt độ từ $50\div 100^{\circ}\text{C}$ trước khi PHKK. Trong khi cơ chế chính của tiền xử lý ở nhiệt độ cao là phá vỡ cấu trúc hóa học và hòa tan chất hữu cơ, tiền xử lý ở nhiệt độ thấp có thể bao gồm quá trình hòa tan chất hữu cơ bởi nhiệt độ, kích thích sự phát triển của vi khuẩn ưa nhiệt và quá trình hòa tan chất hữu cơ bởi các enzym thủy phân giải phóng từ CTRHC [11]. Kỹ thuật này có thể kích thích vi khuẩn ưa nhiệt, hòa tan các hạt hữu cơ và cải thiện khả năng phân hủy sinh học. Các mầm bệnh cũng có thể được loại bỏ khỏi bùn bằng cách áp dụng tiền xử lý ở nhiệt độ thấp ở 70°C [9].

Gavala và cs. [31] đã nghiên cứu ảnh hưởng của tiền xử lý bùn sơ cấp và bùn thứ cấp ở 70°C đối với quá trình PHKK ở nhiệt độ ấm (mesophilic) và nhiệt độ nóng (thermophilic). Đối với quá trình PHKK ở nhiệt độ ấm, tiền xử lý đã cải thiện tốc độ sinh khí metan từ $7,7\div 16,2\%$ đối với bùn sơ cấp và $19,8\div 144,6\%$ đối với bùn thứ cấp. Đối với quá trình PHKK ở nhiệt độ nóng, tiền xử lý ở 70°C đã làm tăng tốc độ sinh khí metan lên $38\div 86\%$ đối với bùn sơ cấp nhưng không làm tăng tốc độ sinh khí metan đối với bùn thứ cấp. Tùy thuộc thời gian phân hủy kỵ khí và loại chất thải sử dụng, các mẫu tiền xử lý có thể có sản lượng metan tăng từ $10\div 150\%$ [9] so với các mẫu đối chứng, và lượng VS giảm trong các mẫu từ $20\div 40\%$ [11].

Nazari và cs. [32] đã thiết lập các điều kiện lý tưởng cho quá trình tiền xử lý bằng nhiệt ở nhiệt độ thấp đối với bùn nước thải đô thị (nhiệt độ $40\div 80^{\circ}\text{C}$, thời gian phản ứng từ 1÷5 giờ và giá trị pH từ 4÷10). Nghiên cứu của họ công bố rằng nhiệt độ, thời gian và pH tối ưu cho quá trình tiền xử lý lần lượt là 80°C , 5 giờ và pH 10 với lượng COD hòa tan tăng lên $18,3 \pm 7,5\%$ và tổng chất rắn bay hơi giảm xuống $27,7 \pm 12,3\%$. Liao và cs. [33] đã xử lý bùn cho 30 phút ở 60, 70 và 80°C và tỷ lệ phân hủy được công bố lần lượt là 9,1; 13,0 và 16,6% và sản lượng khí sinh học tăng lần lượt là 7,3; 15,6 và 24,4%. Những nghiên cứu này làm nổi bật rõ ràng hiệu quả của tiền xử lý ở nhiệt độ thấp trong việc tăng tốc PHKK và tăng sản lượng khí sinh học. Tiền xử lý bùn ở nhiệt độ thấp ($50\div 100^{\circ}\text{C}$) tăng lượng chất hữu cơ hòa tan nhưng yêu cầu thời gian phản ứng lâu hơn và điều kiện pH kiềm cao hơn so với tiền xử lý ở nhiệt độ cao ($100\div 250^{\circ}\text{C}$). Hiệu quả và hạn chế của các công nghệ tiền xử lý nhiệt học đối với quá trình PHKK của CTRHC được trình bày trong Bảng 1.

2.4. Tiền xử lý vật lý và cơ học

Tiền xử lý cơ học và vật lý là phương pháp phân tách và/hoặc nghiền các hạt rắn trong chất thải hữu cơ nhằm giảm kích thước và tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của các hạt rắn. Việc tăng diện tích bề mặt cho phép tiếp xúc tốt hơn giữa chất thải và các cộng đồng vi sinh vật và do đó cải thiện quá trình PHKK. Esposito và cs. [34] đã nghiên cứu ảnh hưởng kích thước hạt của chất nền đến hiệu suất của quá trình phân hủy kỵ khí. Kết quả cho thấy rằng giá trị COD hòa tan và tốc độ sinh khí metan ở mẫu có kích thước hạt lớn nhỏ hơn so với các giá trị này của mẫu có kích thước hạt nhỏ. Tương tự, Kim và cs. [21] đánh giá ảnh hưởng của kích thước hạt đến quá trình PHKK (ưa nhiệt) của chất thải thực

phẩm, và nhận thấy rằng kích thước hạt tỷ lệ nghịch với tốc độ sử dụng cơ chất của các cộng đồng vi sinh vật ở PHKK. Vì vậy, sử dụng các phương pháp xử lý cơ học và vật lý trước như sóng siêu âm, áp suất cao, chiếu xạ vi sóng, xung điện, nghiền v.v. có thể giảm kích thước hạt của chất thải và nâng cao hiệu suất của quá trình PHKK. Các phương pháp tiền xử lý này được áp dụng phổ biến với các CTRHC chứa thành phần xenlulose (các chất thải trong nông nghiệp, chất thải thực phẩm, ...), phân động vật và bùn từ các nhà máy xử lý nước thải.

Lợi ích của tiền xử lý cơ học liên quan đến việc sử dụng dễ dàng và tiêu thụ năng lượng vừa phải. Tuy nhiên, hạn chế của phương pháp tiền xử lý này là khả năng loại bỏ mầm bệnh thấp và có thể gây tắc nghẽn hoặc đóng cặn thiết bị [5].

a. Sóng siêu âm

Sóng siêu âm là một trong những phương pháp tiền xử lý cơ học đã được nghiên cứu rộng rãi và hiệu quả nhất để tăng cường khả năng phân hủy sinh học của chất thải hữu cơ [9]. Khi các nhiễu động như sóng siêu âm lan truyền trong chất thải, chúng tạo ra các vùng áp suất thấp được gọi là các vùng loãng khí. Chất lỏng trong các vùng loãng khí này trở thành thể khí do áp suất thay đổi, tạo thành các bọt nhỏ. Các bọt này di chuyển đến vùng áp suất cao và phát triển đến kích thước tối hạn trước khi bị vỡ. Quá trình hình thành và vỡ bọt được gọi là sự xâm thực, và tạo ra lực cắt thủy lực mạnh làm phá vỡ cấu trúc phân tử của chất thải và làm tăng nhiệt độ và áp suất lên đến 1000°C và 500 bar [11].

Tần số và thời gian của sóng siêu âm ở giai đoạn tiền xử lý đóng một vai trò quan trọng trong việc tăng sản lượng khí sinh học ở quá trình PHKK. Ở mật độ 0,5 W/mL, tần số 20 kHz, và thời gian siêu âm trong 80 phút, Li và cs. [35] đạt được mức tăng năng suất sinh khí mêtan lên 53,8% với bùn hoạt tính. Tiền xử lý bùn hoạt tính bằng sóng siêu âm làm giảm số lượng bùn thải, tạo ra khả năng khử nước tốt hơn, và kích hoạt giải phóng COD từ chất rắn sinh học. Le và cs. [27] đã quan sát thấy năng suất sinh khí sinh học trong 25 ngày tăng 32,3% và khả năng phân hủy sinh học các hợp chất hữu cơ đạt 55,9% (tính theo COD) ở các mẫu tiền xử lý bùn bằng sóng siêu âm.

Dựa trên các nghiên cứu trước đây, sóng siêu âm là quy trình tiền xử lý được sử dụng rộng rãi nhất để tăng cường sản xuất khí sinh học từ chất thải hữu cơ. Tuy nhiên, nhược điểm chính của tiền xử lý siêu âm là chi phí năng lượng cao.

b. Áp suất cao

Tiền xử lý áp suất cao là quá trình làm tăng áp suất CTRHC (900 bar) để tạo ra sự xâm thực trong chất thải (quá trình hình thành và vỡ các bọt khí) và lực cắt thủy lực mạnh làm phá vỡ cấu trúc phân tử của chất thải [9]. Do đó, quá trình này dẫn đến nồng độ COD hòa tan cao và thủy phân các đại phân tử. Tiền xử lý bằng áp suất cao được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp thực phẩm vì có chi phí thấp, vận hành dễ dàng, hiệu quả cao mà không cần sử dụng hóa chất.

Zhang và cs. [36] đã phát hiện ra rằng tiền xử lý áp suất cao tiết kiệm năng lượng nhất là ở áp suất 300 bar với một chu kỳ xử lý khi tổng hàm lượng chất rắn của bùn là 2,48%. Bên cạnh đó, mức độ phân hủy bùn tối đa (COD) là 43,94% đạt được ở 800 bar với bốn chu kỳ áp suất khi tổng hàm lượng chất rắn của bùn là 9,58 g/L [37]. Quá trình này không chỉ làm tăng sản lượng khí sinh học mà còn làm giảm độ mùi phát sinh từ các hợp chất lưu huỳnh dễ bay hơi.

c. Chiếu xạ vi sóng

Chiếu xạ vi sóng đã được nghiên cứu như một quy trình tiền xử lý chất thải hữu cơ hiệu quả trước giai đoạn PHKK. Các tia bức xạ trong lò vi sóng sẽ gia nhiệt trực tiếp một cách nhanh chóng lên chất hữu cơ, giúp giảm tổn thất năng lượng trong khi truyền năng lượng. Cơ chế của bức xạ lò vi sóng bao gồm hiệu ứng nhiệt và hiệu ứng biến thiên. Các hiệu ứng này phá vỡ cấu trúc mạng lưới phân tử của chất thải như polysaccharide, protein, ... và làm tăng tỉ lệ hòa tan của chất hữu cơ vào pha lỏng. Tiền

xử lý bằng chiếu xạ vi sóng hoạt động ở bước sóng 1 mm ÷ 1 m với tần số tương ứng là 300 MHz và 300 GHz. Áp dụng chiếu xạ vi sóng đối với bùn thải từ nhà máy công nghiệp thực phẩm trước giai đoạn PHKK, sản lượng khí sinh học tăng 50% do quá trình hòa tan hợp chất hữu cơ tăng lên [9]. Tiền xử lý bùn bằng vi sóng đã làm tăng năng suất mêtan và khả năng phân hủy sinh học lần lượt là 20% và 70% ở chế độ PHKK dạng bán liên tục [11].

Park và Ahn [38] đã so sánh hiệu quả giữa có và không thực hiện tiền xử lý bằng vi sóng đối với hỗn hợp bùn sơ cấp và bùn hoạt tính trước giai đoạn PHKK dạng bán liên tục. Họ công bố rằng tỷ lệ COD hòa tan/tổng COD trong mẫu bùn được xử lý bằng lò vi sóng ở 80°C cao hơn 3,2 lần so với mẫu bùn chưa được xử lý. Bên cạnh đó, đối với quá trình PHKK bán liên tục có thời gian lưu bùn 5 ngày, tổng chất rắn bay hơi được loại bỏ ở mẫu tiền xử lý tăng 41% so với mẫu đối chứng. Ngoài ra, cũng trong điều kiện PHKK này, mẫu tiền xử lý có sản lượng khí sinh học tăng 53% so với mẫu đối chứng. Ngoài việc tăng cường sản xuất khí sinh học, chiếu xạ vi sóng giúp tiêu diệt các vi sinh vật gây bệnh. Ảnh hưởng của tiền xử lý vi sóng đối với khả năng phân hủy sinh học kỵ khí của chất thải nhà bếp đã được thực hiện bởi Marin và cs. [39]. Trong nghiên cứu này, chất thải nhà bếp được xử lý tại 175°C để tăng cường hòa tan đường và protein. Tuy nhiên, sự hòa tan này không dẫn đến nâng cao khả năng phân hủy sinh học kỵ khí. Pecorini và cs. [40] đã công bố rằng việc xử lý vi sóng ở 90°C giúp tăng sản lượng khí metan tới 8,5% đối với CTRHC có thành phần xenlulose.

d. Xung điện

Xung điện là một phương pháp tiền xử lý CTRHC bằng điện áp cao (20÷30 kV) nhằm phá vỡ các liên kết và màng tế bào của chất hữu cơ, tăng khả năng hòa tan của chất hữu cơ vào pha lỏng và nâng cao hiệu suất của quá trình PHKK [9]. Lee và Rittmann [41] đã nghiên cứu hiệu ứng xung điện ở 34 kV và đạt được sự gia tăng 110÷460% các hợp chất hòa tan đối với bùn hoạt tính. Nghiên cứu của họ dẫn đến cải thiện hiệu suất sinh khí mêtan lên khoảng 10÷33%. Tương tự, trong một nghiên cứu khác tiền xử lý bùn hoạt tính bằng xung điện đã dẫn đến sản lượng khí sinh học trong PHKK tăng 2,5 lần và tỷ lệ COD hòa tan/tổng COD tăng 4,5 lần ở 19 kV và 110 Hz trong 1,5 giây [42]. Zou và cs. [43] đã sử dụng xung điện (40kV) để tiền xử lý chất thải thực phẩm. Họ phát hiện ra rằng sản lượng metan tích lũy tăng sau khi xử lý và đạt mức 134% so với mẫu đối chứng. Bên cạnh đó, nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng 54,3% là mức giảm VS của các mẫu chất thải thực phẩm được tiền xử lý bằng xung điện trong khi tỉ lệ này của các mẫu đối chứng là 32,3%.

e. Nghiền

Nghiền chất thải là một quá trình tiền xử lý cơ học, trong đó các chất nền lớn có thể được giảm thành các hạt mịn dẫn đến tăng diện tích bề mặt và cải thiện quá trình PHKK. Chất thải ở dạng khô hay ướt đều có thể sử dụng công nghệ này để tiền xử lý. Tiền xử lý bùn ướt bằng máy nghiền làm tăng nồng độ COD hòa tan từ 2000 lên 9000 mg/L [44]. Một nghiên cứu của Baier và Schmidheiny [45] đã đạt được sự gia tăng khoảng 45% COD hòa tan đối với bùn sau khi nghiền ướt. Tiền xử lý chất thải hữu cơ bằng công nghệ nghiền cũng làm tăng sản lượng khí sinh học. Các nghiên cứu tiền xử lý nghiền còn hạn chế bởi công nghệ này yêu cầu năng lượng cao và sự hình thành các hạt quá mịn, có thể dẫn đến nguy cơ axit hóa và tích tụ VFA trong quá trình PHKK. Hiệu quả và hạn chế của các công nghệ tiền xử lý vật lý và cơ học đối với quá trình PHKK của CTRHC được chỉ ra trong Bảng 1.

2.5. Kết hợp các phương pháp tiền xử lý

Các quá trình tiền xử lý như vật lý, hóa học, nhiệt và sinh học được sử dụng rộng rãi và cải thiện hiệu quả PHKK. Bên cạnh những ưu điểm của quá trình tiền xử lý, vẫn còn một số hạn chế của các phương pháp này. Hầu hết các phương pháp xử lý vật lý đòi hỏi nhiều năng lượng, điều này làm hạn

chế việc áp dụng công nghệ này trên quy mô công nghiệp. Một vấn đề quan trọng đối với tiền xử lý hóa học là nhu cầu hóa chất để điều chỉnh giá trị pH của CTRHC trước khi thực hiện PHKK, điều này làm tăng chi phí vận hành hệ thống xử lý. Bên cạnh đó, các tác động ăn mòn của tiền xử lý axit có thể hạn chế các quá trình và làm tăng chi phí đầu tư bề phản ứng bằng vật liệu chống ăn mòn. Tiền xử lý bằng nhiệt yêu cầu năng lượng để tiền xử lý ở nhiệt độ cao. Vấn đề quan trọng nhất của tiền xử lý sinh học là duy trì các điều kiện tối ưu cho các hoạt động của vi sinh vật, điều này đòi hỏi chi phí lắp đặt thiết bị cao làm hạn chế ứng dụng của nó. Do đó, các phương pháp tiền xử lý kết hợp cũng đã được nghiên cứu để giảm thiểu hạn chế của các phương pháp tiền xử lý đơn lẻ, tăng cường sản xuất khí sinh học và thúc đẩy quá trình PHKK nhanh hơn. Các phương pháp tiền xử lý kết hợp bao gồm tiền xử lý hóa-nhiệt, tiền xử lý hóa-cơ, tiền xử lý nhiệt-cơ, ...

Quá trình xử lý tiền xử lý hóa-nhiệt làm tăng đáng kể khả năng hòa tan CTRHC và cải thiện quá trình PHKK. Giá trị COD hòa tan sau khi tiền xử lý nằm trong khoảng từ 28 đến 87% kéo theo sự gia tăng sản lượng metan từ 40 đến 154%. Một ưu điểm quan trọng của quá trình tiền xử lý hóa-nhiệt là giảm nhu cầu hóa chất, thấp hơn từ bốn đến sáu lần so với việc tiền xử lý hóa chất đơn lẻ. Rafique và cs. [46] đã nghiên cứu tiền xử lý phân lợn bằng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong khoảng nhiệt độ từ $25\div 150^\circ\text{C}$ để cải thiện quá trình PHKK. Họ nhận thấy rằng quá trình tiền xử lý hóa-nhiệt có hiệu quả cao hơn so với các quá trình tiền xử lý đơn lẻ. Sản lượng khí sinh học lớn nhất đạt được là 690 mL/gVS khi tiền xử lý hóa-nhiệt phân lợn tại 70°C . Tuy nhiên, nếu chỉ tiền xử lý chất thải này bằng nhiệt độ thì sản lượng khí sinh học lớn nhất đạt 475 mL/gVS tại 100°C . Ngoài ra, tiền xử lý phân lợn bằng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ở nhiệt độ phòng thì sản lượng khí sinh học lớn nhất chỉ đạt 409 mL/gVS.

Shahriari và cs. [47] đã khảo sát quá trình PHKK của CTRHC tiền xử lý với sự kết hợp của vi sóng nhiệt độ cao và tiền xử lý bằng hydrogen peroxide. Sự kết hợp của vi sóng và hóa chất ở nhiệt độ cao hơn 145°C tạo ra vật liệu khó phân hủy và làm giảm sản lượng khí sinh học. Một xu hướng tương tự cũng được quan sát thấy với phân lợn được xử lý trước bằng vôi và gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn 110°C . Điều này có thể được giải thích là do quá trình thủy phân protein và carbohydrate tăng lên do quá trình xử lý trước bằng hóa chất, và khi gia nhiệt, các axit amin và đường được hình thành và phản ứng với nhau tạo thành các polyme phức tạp và khó phân hủy sinh học như melanoidin.

Tiền xử lý cơ học kết hợp với xử lý nhiệt cũng đã được nghiên cứu để nâng cao PHKK của CTRHC. Chi và cs. [48] đã so sánh năng suất thủy phân của bùn được xử lý sơ bộ với sự kết hợp của tiền xử lý chiếu xạ vi sóng và kiềm. Kết quả chỉ ra rằng sản lượng khí metan tích lũy cao nhất đã cải thiện 27% so với kết quả của thí nghiệm đối chứng. Trong một nghiên cứu trước, chúng tôi đã kết hợp quá trình tiền xử lý nhiệt và K_2CO_3 đối với bùn thải trước giai đoạn PHKK [7]. Kết quả cho thấy rằng, khi cho thêm một lượng K_2CO_3 bằng 10% khối lượng tổng chất rắn vào quá trình tiền xử lý tại 180°C , lượng chất hữu cơ hòa tan tăng nhanh dẫn đến lượng khí metan tăng đạt 277 (mL/gVS).

3. Xu hướng phát triển trong tương lai

Quá trình PHKK chất thải rắn hữu cơ có vai trò rất quan trọng trong việc tạo ra nguồn năng lượng thay thế nhiên liệu hóa thạch và có thể đối phó với những thách thức về nhu cầu năng lượng ngày càng tăng trong những năm tới. Nhiều quy trình tiền xử lý khác nhau đã được ứng dụng để xử lý sơ bộ CTRHC nhằm cải thiện quá trình thủy phân và nâng cao hiệu quả của quá trình PHKK. Tiền xử lý nhiệt học đã được thực hiện rộng rãi trên quy mô công nghiệp do tăng được khả năng hòa tan các thành phần hữu cơ và tiêu diệt mầm bệnh. Việc bổ sung axit hoặc bazơ vào tiền xử lý nhiệt giúp cải thiện năng suất sinh khí sinh học. Siêu âm là một kỹ thuật tiền xử lý được sử dụng rộng rãi để tăng cường sản xuất khí sinh học và khả năng khử nước. Tiền xử lý chất thải tại áp suất cao dẫn đến lượng COD hòa tan cao và làm giảm các hợp chất lưu huỳnh gây mùi. Xung điện làm tăng khả năng hòa

tan chất hữu cơ vào pha lỏng và nâng cao năng suất của quá trình PHKK. Tiền xử lý hóa học là một phương pháp đầy hứa hẹn khác để sản xuất khí sinh học và tăng khả năng phân hủy sinh học của CTRHC. Kết hợp các phương pháp tiền xử lý CTRHC thúc đẩy quá trình PHKK nhanh hơn và giảm thiểu hạn chế của các phương pháp tiền xử lý đơn lẻ.

Tuy nhiên, các công nghệ xử lý này vẫn đòi hỏi những nghiên cứu chuyên sâu hơn để tăng sản lượng khí sinh học, quản lý hiệu quả mầm bệnh, giảm lượng chất thải và giảm thời gian lưu thủy lực cũng như đáp ứng các yêu cầu về kinh tế kỹ thuật. Để phát triển bền vững và bảo vệ môi trường, các công nghệ tiền xử lý cần được phát triển theo hướng hiệu quả về chi phí, ít gây tác động xấu đến môi trường, tiêu thụ ít năng lượng và nhu cầu trang thiết bị đơn giản hơn. Bảng 2 đưa ra một đánh giá sơ bộ về tính bền vững của các phương pháp tiền xử lý CTRHC nhằm nâng cao hiệu quả của quá trình PHKK dựa theo các tiêu chí về hiệu quả về kinh tế, ảnh hưởng đến môi trường và cân bằng năng lượng. Các phương pháp tiền xử lý với hiệu quả cao hơn, tiết kiệm hơn về mặt kinh tế cũng như thân thiện với môi trường thu được nhiều điểm cộng hơn. Bảng 2 cho thấy rằng tiền xử lý ở nhiệt độ thấp và tiền xử lý kỵ khí đạt được nhiều điểm cộng hơn và có nhiều ưu điểm nổi bật hơn so với các phương pháp tiền xử lý khác như (i) năng suất khí sinh học cao; (ii) loại bỏ mầm bệnh; (iii) giảm thời gian lưu thủy lực; (iv) cân bằng năng lượng tốt hơn và (v) tính khả thi về kinh tế tốt hơn.

Bảng 2. Đánh giá tính bền vững của các phương pháp tiền xử lý CTRHC để nâng cao hiệu quả của quá trình PHKK [5, 9–11]

Phương pháp	Hiệu quả xử lý	Tiết kiệm về mặt kinh tế	Thân thiện với môi trường
Tiền xử lý sinh học (enzyme, hiếu khí)	+	+++	+++
Tiền xử lý sinh học (kỵ khí (TPAD))	+++	+++	+++
Tiền xử lý nhiệt học tại nhiệt độ cao (100÷250°C)	+	+	+++
Tiền xử lý nhiệt học tại nhiệt độ thấp (50÷100°C)	+++	+++	+++
Tiền xử lý hóa học	+++	+	+
Tiền xử lý cơ học và vật lý	+++	++	+

4. Kết luận

CTRHC là nguồn cung cấp khí sinh học có tiềm năng lớn, đầy hứa hẹn để tạo ra nguồn năng lượng tái tạo mới, đồng thời thu hồi được chất dinh dưỡng. Các công nghệ tiền xử lý như hóa học, nhiệt học, sinh học, vật lý, cơ học hoặc kết hợp chúng giúp đẩy nhanh quá trình hòa tan CTRHC và tăng cường phân hủy sinh học chất thải hữu cơ trong quá trình PHKK. So với các phương pháp tiền xử lý CTRHC khác, tiền xử lý ở nhiệt độ thấp và tiền xử lý kỵ khí có nhiều ưu điểm nổi bật hơn như năng suất khí sinh học cao, loại bỏ mầm bệnh, giảm thời gian lưu thủy lực, cân bằng năng lượng tốt hơn và tính khả thi về kinh tế tốt hơn. Tiền xử lý CTRHC để nâng cao hiệu suất PHKK là hướng nghiên cứu thiết thực trong tương lai nhằm quản lý và xử lý chất thải bền vững.

Tài liệu tham khảo

- [1] Pham, T. P. T., Kaushik, R., Parshetti, G. K., Mahmood, R., Balasubramanian, R. (2015). [Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions](#). *Waste Management*, 38:399–408.
- [2] Zamri, M. F. M. A., Hasmady, S., Akhiar, A., Ideris, F., Shamsuddin, A. H., Mofijur, M., Fattah, I. M. R., Mahlia, T. M. I. (2021). [A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste](#). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137:110637.
- [3] Tyagi, V. K., Fdez-Güelfo, L. A., Zhou, Y., Álvarez-Gallego, C. J., Garcia, L. I. R., Ng, W. J. (2018). [Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste \(OFMSW\): Progress and challenges](#). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 93:380–399.
- [4] Wainaina, S., Awasthi, M. K., Sarsaiya, S., Chen, H., Singh, E., Kumar, A., Ravindran, B., Awasthi, S. K., Liu, T., Duan, Y., Kumar, S., Zhang, Z., Taherzadeh, M. J. (2020). [Resource recovery and circular economy from organic solid waste using aerobic and anaerobic digestion technologies](#). *Bioresource Technology*, 301:122778.
- [5] Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P. N. L. (2014). [Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste](#). *Applied Energy*, 123:143–156.
- [6] Pham, V. T. (2021). *Valorization of sewage sludge using hydrothermal treatment processes*. PhD. Dissertation. National Taiwan University.
- [7] Pham, V. T., Wu, P.-H., Guan, C.-Y., Chang, C.-C., Liu, B.-L., Chang, C.-Y., Yu, C.-P. (2020). [Biogas Production and Microbial Communities in the Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Under Hydrothermal Pretreatment with Air and a Catalyst](#). *BioEnergy Research*, 14(3):828–843.
- [8] Bach, L. T., Dinh, P. V., Diep, N. H. (2014). Granular immobilization of anaerobic bacteria by polyvinyl alcohol applied for wastewater treatment. *Journal of Science and Technology in Civil Engineering (STCE) - HUCE*, 8(3):25–33.
- [9] Nguyen, V. K., Chaudhary, D. K., Dahal, R. H., Trinh, N. H., Kim, J., Chang, S. W., Hong, Y., La, D. D., Nguyen, X. C., Ngo, H. H., Chung, W. J., Nguyen, D. D. (2021). [Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge](#). *Fuel*, 285:119105.
- [10] Neumann, P., Pesante, S., Venegas, M., Vidal, G. (2016). [Developments in pre-treatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge](#). *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 15(2):173–211.
- [11] Tyagi, V. K., Lo, S.-L. (2011). [Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up to date review](#). *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 10(3):215–242.
- [12] Lim, J. W., Wang, J.-Y. (2013). [Enhanced hydrolysis and methane yield by applying microaeration pretreatment to the anaerobic co-digestion of brown water and food waste](#). *Waste Management*, 33(4):813–819.
- [13] Ahn, Y.-M., Wi, J., Park, J.-K., Higuchi, S., Lee, N.-H. (2014). [Effects of Pre-aeration on the Anaerobic Digestion of Sewage Sludge](#). *Environmental Engineering Research*, 19(1):59–66.
- [14] Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., Ferrer, I. (2010). [Pre-treatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review](#). *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3):1–15.
- [15] Hameed, S. A., Riffat, R., Li, B., Naz, I., Badshah, M., Ahmed, S., Ali, N. (2019). [Microbial population dynamics in temperature-phased anaerobic digestion of municipal wastewater sludge](#). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(6):1816–1831.
- [16] Bolzonella, D., Pavan, P., Zanette, M., Cecchi, F. (2007). [Two-Phase Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge: Effect of an Extreme Thermophilic Prefermentation](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(21):6650–6655.
- [17] Verrier, D., Roy, F., Albagnac, G. (1987). [Two-phase methanization of solid vegetable wastes](#). *Biological Wastes*, 22(3):163–177.
- [18] Bonilla, S., Choolaei, Z., Meyer, T., Edwards, E. A., Yakunin, A. F., Allen, D. G. (2018). [Evaluating the effect of enzymatic pretreatment on the anaerobic digestibility of pulp and paper biosludge](#). *Biotechnology Reports*, 17:77–85.

- [19] Paritosh, K., Yadav, M., Mathur, S., Balan, V., Liao, W., Pareek, N., Vivekanand, V. (2018). [Organic Fraction of Municipal Solid Waste: Overview of Treatment Methodologies to Enhance Anaerobic Biodegradability](#). *Frontiers in Energy Research*, 6.
- [20] Wei, S., Xiao, B., Liu, J. (2010). [Impact of alkali and heat pretreatment on the pathway of hydrogen production from sewage sludge](#). *Chinese Science Bulletin*, 55(8):777–786.
- [21] Kim, I., Kim, D., Hyun, S.-H. (2000). [Effect of particle size and sodium ion concentration on anaerobic thermophilic food waste digestion](#). *Water Science and Technology*, 41(3):67–73.
- [22] Neyens, E. (2003). [Alkaline thermal sludge hydrolysis](#). *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3):295–314.
- [23] Malhotra, M., Garg, A. (2019). [Performance of non-catalytic thermal hydrolysis and wet oxidation for sewage sludge degradation under moderate operating conditions](#). *Journal of Environmental Management*, 238:72–83.
- [24] Devlin, D. C., Esteves, S. R. R., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2011). [The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge](#). *Bioresource Technology*, 102(5): 4076–4082.
- [25] Bougrier, C., Battimelli, A., Delgenes, J.-P., Carrere, H. (2007). [Combined Ozone Pretreatment and Anaerobic Digestion for the Reduction of Biological Sludge Production in Wastewater Treatment](#). *Ozone: Science & Engineering*, 29(3):201–206.
- [26] Cesaro, A., Belgiorno, V. (2013). [Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste](#). *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(3):931–936.
- [27] Le, T. M., Vo, P. T., Do, T. A., Tran, L. T., Truong, H. T., Le, T. T. X., Chen, Y.-H., Chang, C.-C., Chang, C.-Y., Tran, Q. T., Thanh, T., Do, M. V. (2019). [Effect of Assisted Ultrasonication and Ozone Pretreatments on Sludge Characteristics and Yield of Biogas Production](#). *Processes*, 7(10):743.
- [28] Graja, S., Chauzy, J., Fernandes, P., Patria, L., Cretenot, D. (2005). [Reduction of sludge production from WWTP using thermal pretreatment and enhanced anaerobic methanisation](#). *Water Science and Technology*, 52(1-2):267–273.
- [29] Kim, D., Lee, K., Park, K. Y. (2015). [Enhancement of biogas production from anaerobic digestion of waste activated sludge by hydrothermal pre-treatment](#). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 101:42–46.
- [30] Liu, X., Wang, W., Gao, X., Zhou, Y., Shen, R. (2012). [Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste](#). *Waste Management*, 32(2):249–255.
- [31] Gavala, H. N., Yenal, U., Skiadas, I. V., Westermann, P., Ahring, B. K. (2003). [Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature](#). *Water Research*, 37(19):4561–4572.
- [32] Nazari, L., Yuan, Z., Santoro, D., Sarathy, S., Ho, D., Batstone, D., Xu, C. C., Ray, M. B. (2017). [Low-temperature thermal pre-treatment of municipal wastewater sludge: Process optimization and effects on solubilization and anaerobic degradation](#). *Water Research*, 113:111–123.
- [33] Liao, X., Li, H., Zhang, Y., Liu, C., Chen, Q. (2016). [Accelerated high-solids anaerobic digestion of sewage sludge using low-temperature thermal pretreatment](#). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 106:141–149.
- [34] Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., Pirozzi, F. (2011). [Modelling the effect of the OLR and OFMSW particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor](#). *Process Biochemistry*, 46(2): 557–565.
- [35] Li, X., Guo, S., Peng, Y., He, Y., Wang, S., Li, L., Zhao, M. (2018). [Anaerobic digestion using ultrasound as pretreatment approach: Changes in waste activated sludge, anaerobic digestion performances and digestive microbial populations](#). *Biochemical Engineering Journal*, 139:139–145.
- [36] Zhang, Y., Zhang, P., Guo, J., Ma, W., Fang, W., Ma, B., Xu, X. (2013). [Sewage sludge solubilization by high-pressure homogenization](#). *Water Science and Technology*, 67(11):2399–2405.
- [37] Zhang, S., Zhang, P., Zhang, G., Fan, J., Zhang, Y. (2012). [Enhancement of anaerobic sludge digestion by high-pressure homogenization](#). *Bioresource Technology*, 118:496–501.
- [38] Park, W.-J., Ahn, J.-H. (2011). [Effects of Microwave Pretreatment on Mesophilic Anaerobic Digestion](#)

- for Mixture of Primary and Secondary Sludges Compared with Thermal Pretreatment. *Environmental Engineering Research*, 16(2):103–109.
- [39] Marin, J., Kennedy, K. J., Eskicioglu, C. (2010). [Effect of microwave irradiation on anaerobic degradability of model kitchen waste](#). *Waste Management*, 30(10):1772–1779.
- [40] Pecorini, I., Baldi, F., Carnevale, E. A., Corti, A. (2016). [Biochemical methane potential tests of different autoclaved and microwaved lignocellulosic organic fractions of municipal solid waste](#). *Waste Management*, 56:143–150.
- [41] Lee, I.-S., Rittmann, B. E. (2011). [Effect of low solids retention time and focused pulsed pre-treatment on anaerobic digestion of waste activated sludge](#). *Bioresource Technology*, 102(3):2542–2548.
- [42] Choi, H., Jeong, S.-W., Jin Chung, Y. (2006). [Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique](#). *Bioresource Technology*, 97(2):198–203.
- [43] Zou, L., Ma, C., Liu, J., Li, M., Ye, M., Qian, G. (2016). [Pretreatment of food waste with high voltage pulse discharge towards methane production enhancement](#). *Bioresource Technology*, 222:82–88.
- [44] Lee, M. J., Kim, T. H., Yoo, G. Y., Min, B. K., Hwang, S. J. (2010). [Reduction of sewage sludge by ball mill pretreatment and Mn catalytic ozonation](#). *KSCE Journal of Civil Engineering*, 14(5):693–697.
- [45] Baier, U., Schmidheiny, P. (1997). [Enhanced anaerobic degradation of mechanically disintegrated sludge](#). *Water Science and Technology*, 36(11):137–143.
- [46] Rafique, R., Poulsen, T. G., Nizami, A.-S., ul Zaman Asam, Z., Murphy, J. D., Kiely, G. (2010). [Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production](#). *Energy*, 35(12):4556–4561.
- [47] Shahriari, H., Warith, M., Hamoda, M., Kennedy, K. J. (2012). [Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide](#). *Waste Management*, 32(1):41–52.
- [48] Chi, Y., Li, Y., Fei, X., Wang, S., Yuan, H. (2011). [Enhancement of thermophilic anaerobic digestion of thickened waste activated sludge by combined microwave and alkaline pretreatment](#). *Journal of Environmental Sciences*, 23(8):1257–1265.