

تحلیل کمی و کیفی بیوگاز تولیدی از هضم کود گاوی، فاضلاب شهری و پسماند آشپزخانه

محمود محمودی اشکفتکی^{۱*} - رحیم ابراهیمی^۲ - عبدالله قاسمی پیربلوطی^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۰۶

چکیده

در این تحقیق میزان درصد متان تولیدشده در بیوگاز تولیدی برای ترکیبات کود گاوی، پسماند آشپزخانه و فاضلاب شهری، اندازه‌گیری شد. از عوامل مؤثر بر میزان متان تولیدی، ترکیبات فرار شامل ذرات فرار و معلق، شرایط محیطی شامل دما، pH، EC و عناصر موجود در ترکیبات شامل کربن، نیتروژن، فسفر، پتاسیم و سولفات اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد میزان متان تولید شده در سطح ۵ درصد با ذرات فرار و معلق همبستگی دارد. در ضمن در حین هضم مواد pH ثابت باقی ماند و موجب افزایش تولید متان شد. علاوه بر این، نتایج حاکی از آن بود که تیمارهای دارای مقادیر بیشتر فاضلاب شهری، مقادیر بیشتری ذرات فرار و معلق دارند و تیمارهای دارای مقادیر بیشتری کود گاوی، نسبت کربن به نیتروژن بیشتری داشتند. در این تحقیق متان تولیدی برحسب روابط مختلف از ذرات فرار و معلق مدل‌سازی شد. نتایج نشان داد بهترین مدل‌های خام ارائه شده برای کلیه پارامترها معادلات درجه دو و سه بود. ضرایب مدل‌ها و بازه تغییرات آن‌ها با نرمال‌سازی داده‌های مربوط به ذرات فرار و معلق محاسبه شد. بهترین مدل به‌دست آمده بین متان تولیدی و تفاضل ذرات فرار و معلق قبل و بعد از هضم بود.

واژه‌های کلیدی: تخمیر بی‌هوازی، ترکیب مواد، ذرات فرار، ذرات معلق جامد، متان

مقدمه

طبق گزارشات ارائه شده از ثابت قدم (۲۰۰۵)، ۵۳/۴ درصد از کل انرژی مصرفی در ایران از فرآورده‌های نفتی، ۳۶/۳ درصد از گاز طبیعی، ۱/۱ درصد از زغال، ۸/۹ درصد از انرژی الکتریسیته و ۰/۲ درصد از انرژی‌های مدرن مانند انرژی خورشیدی، انرژی بیومس، انرژی باد و انرژی هسته‌ای می‌باشد. این در حالی است که استفاده از انرژی‌های پاک روز به‌روز در حال افزایش است، به‌طوری‌که از سال ۱۹۶۶ تا ۲۰۰۵، استفاده از انرژی الکتریسیته دو برابر شده است و استفاده از گاز طبیعی از ۱/۳ به ۳۶/۳ درصد افزایش یافته و استفاده از فرآورده‌های نفتی از ۸۴/۳ به ۵۳/۴ درصد کاهش یافته است (Sabatghadam, 2005). این کاهش می‌تواند با استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر بیشتر هم شود. با توجه به منابع غنی انرژی‌های تجدیدپذیر در ایران، در دهه گذشته تحقیق‌های زیادی در این زمینه انجام گرفته است و پایلوت‌های آزمایشی و صنعتی نیز در

تولید و استفاده از این انرژی‌ها ساخته شده است. اما با توجه به جدید بودن این انرژی‌ها در ایران راه‌های زیادی برای تحقیقات و پیشرفت وجود دارد. به‌طوری‌که با استفاده از این انرژی‌ها در روستاهای دور دست نسبت به مراکز استان‌ها می‌توان هزینه‌های انتقال انرژی را بسیار پایین آورد و امکانات مناسبی برای روستاییان فراهم نمود (Sabatghadam, 2005).

بخش عظیمی از انرژی‌های تجدیدپذیر مربوط به فضولات دامی و گیاهی حاصل از فعالیت‌های دامپروری و کشاورزی می‌باشد. در حالی که استفاده مستقیم از آن‌ها در زمین‌های زراعی و باغی کشور ممکن است، باعث انتقال برخی از بیماری‌ها در سطح کشور شود و یا انباشتن آن‌ها در محیط، برای پوسیدن، باعث ایجاد و انتشار مقداری متان و دی‌اکسید کربن، در اتمسفر می‌گردد که این موضوع می‌تواند باعث تخریب لایه اوزن شود. در صورتی که می‌توان با استفاده از فن‌آوری بی‌هوازی علاوه بر جلوگیری از خطرات فوق‌الذکر، حدوداً ۵۴ میلیون متر مکعب بیوگاز، به‌دست آورد و به‌عنوان منبع انرژی استفاده نمود (Sabatghadam, 2005; Hashemi and Dianat, 2010). به‌طور کلی از سه دیدگاه انرژی، زیست محیطی و اقتصادی، استفاده از منابع بیوانرژی در جهان حائز اهمیت است (Shaygan, 2001). معمولاً بیوگاز با ترکیب کودهای حیوانی، انسانی، مواد غذایی و به‌صورت واکنش بی‌هوازی در یک هاضم به‌وجود می‌آید

۱- استادیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه جهرم، جهرم، ایران

*- نویسنده مسئول: (Email: m.mahmoodi5@gmail.com)

۲- استاد، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

۳- دانشیار، گروه صنایع غذایی دانشگاه آزاد شهرکرد

جهت تهیه نمونه‌های کود گاوی، مقداری کود تازه گاو از گاوداری دانشگاه شهرکرد تهیه گردید و پس از انتقال به آزمایشگاه به آن آب اضافه شد و با استفاده از همزن مکانیکی مخلوط شده و چگالی آن اندازه‌گیری شد. این عمل مکرراً تکرار گردید تا چگالی آن تا حد امکان نزدیک به $1/0.24 \text{ g ml}^{-1}$ شود.

پسماند آشپزخانه شامل مخلوط میوه و سبزیجات (پوست سیب درختی، انار، سیب زمینی و سبزیجات دورریز) با استفاده از دستگاه سبزی خردکنی تا حد ممکن خرد شد و سپس با استفاده از آسیاب به صورت دستی آسیاب گردید و با اضافه نمودن مکرر آب و اندازه-گیری چگالی مواد حاصل، چگالی مواد تا حد امکان به $1/0.24 \text{ g ml}^{-1}$ نزدیک شد.

در ادامه از هر کدام از مواد آماده شده بالا به میزان $1/8$ لیتر داخل ظروف مخصوصی ریخته شد تا عملیات بی‌هوازی سازی اولیه انجام شود (شکل ۱). ظروف بی‌هوازی ساز مذکور دارای دو لوله مجزا جهت وارد شدن همزمان گاز نیتروژن و خارج شدن هوا بود. برای این منظور از گاز نیتروژن $99/5$ درصد استفاده شد و شیلنگ مربوط به خروج بیوگاز تولیدی در یک طرف آب قرار داده شد تا هوا وارد آن نشود. پس از تزریق گاز نیتروژن به مدت $4-5$ دقیقه در هر ظرف شیلنگ مربوط به تزریق گاز نیتروژن با استفاده از گیره مسدود شد تا مانع ورود هوا به داخل ظروف شود. این تجهیزات به مدت $4-6$ روز به همین حالت رها و هر 8 ساعت یکبار ظروف به آرامی تکان داده شد و مشاهده گردید (Fantozzi and Buratti, 2011). در صورتی که بیوگاز تولیدی از شیلنگ تخلیه وارد ظرف آب شود، حباب‌هایی از داخل آب بالا می‌آید که نشان‌دهنده درستی عملیات‌ها می‌باشد. این عملیات‌ها برای هر سه ظرف حاوی مواد انجام گرفت. پس از 6 روز، مواد داخل بطری‌های کوچک‌تر (بطری‌ها با حجم 250 میلی‌لیتر) ریخته شد. بر روی درب بطری‌ها قبل از ریختن مواد سوراخ‌هایی قرار داده شد تا برداشت گاز از بطری‌ها از طریق این سوراخ‌ها انجام گیرد. از داخل و بیرون درب آن‌ها بر روی این روزنه‌ها چسب سیلیکون زده شد تا روزنه‌ها را ببندد. در ضمن منعطف باشد تا سوزن سرنگ بتواند وارد بطری شود. این کار باعث می‌شود واکنش‌های انجام گرفته در بطری‌ها کاملاً بی‌هوازی باشند. سه ماده‌ای که به‌طور مجزا بی‌هوازی شده بودند (سوپسترا^۱) در بطری‌های آماده شده تحت سه تکرار و در 7 تیمار موجود در جدول ۱ با هم ترکیب شدند. نمونه‌ها در پایان در یک حمام آب گرم در دمای 37 درجه سلسیوس نگهداری شدند (Martin, 2008). استفاده از حمام آب گرم به جای انکوباتور^۲ به دو دلیل انجام گرفت: ۱- نزدیک کردن شرایط آزمایشگاه به شرایط واقعی و ۲- بیشتر بودن ضریب

(Arsova, 2010; Budiyo et al., 2010). عوامل مختلفی بر میزان تولید بیوگاز/متان مؤثر می‌باشند که عبارتند از: درصد ترکیب مواد مختلف، شرایط محیطی واکنش‌ها، ذرات فرار و عناصر موجود در ترکیبات. درصد ترکیب مواد مختلف بر میزان تولید گاز متان مؤثر است. در تحقیق‌های انجام شده ترکیب یک به یک مواد، درصد متان بیشتری را تولید کرده است (Chen et al., 2010). پارامترهای محیطی مانند دما، pH و سمی شدن مواد داخل هاضم در تولید بیوگاز/متان بسیار مهم است و مطالعات نشان می‌دهد با افزایش دما، کاهش pH و سمی شدن محیط، باکتری‌های متان‌زای داخل هاضم، می‌میرند و تولید گاز متان متوقف می‌شود. در ضمن مدت زمان تولید متان نیز بسیار اهمیت دارد و عوامل مختلفی مانند ذرات فرار و ترکیبات فیزیکی و شیمیایی مواد مورد استفاده در آن مؤثر هستند (Miller and Keeney, 1992; Martin, 2008). بنابراین اهداف مورد نظر این تحقیق شامل:

- ۱- بررسی میزان (درصد) تولید متان در بیوگاز تولیدی ناشی از ترکیب‌های مختلف کود گاوی، فاضلاب شهری و پسماند آشپزخانه؛
- ۲- بررسی اثر عوامل مختلف فیزیکی و شیمیایی محیط آزمایش مانند pH، ذرات معلق و جامد و غیره بر میزان تولید متان و مدت زمان تولید آن؛
- ۳- تعیین پارامترهایی که همبستگی بیشتری با متان تولیدی دارند و مدل‌سازی متان تولید شده با این پارامترها.

مواد و روش‌ها

آماده سازی نمونه

مواد اولیه استفاده شده جهت هضم همزمان و تولید بیوگاز، کود گاوی، پسماند آشپزخانه و فاضلاب شهری بودند. جهت آماده‌سازی اولیه آنها سعی شد تا حد امکان چگالی اولیه مواد یکسان باشند. هدف از این کار ایجاد مواد اولیه تا حد امکان مشابه بود. البته آماده‌سازی مواد می‌تواند براساس TS^۱ مواد نیز انجام گیرد، اما با توجه به این‌که یکی از اهداف تحقیق مقایسه TS و VS^۲ مواد است، آماده‌سازی اولیه مواد براساس چگالی انجام گرفت.

فاضلاب شهری از سازمان آب و فاضلاب شهرکرد و از مواد بعد از عملیات آسیاب و آب‌شویی اولیه تهیه شدند. چگالی آن با تقسیم وزن مقدار مشخصی از مخلوط بر حجم نمونه محاسبه شد. جهت اندازه‌گیری چگالی کلی نمونه، 2 لیتر از فاضلاب تهیه شده وزن گردید که چگالی آن برابر $1/0.24 \text{ g ml}^{-1}$ به دست آمد، همان‌طور که مشخص است، چگالی آن بسیار نزدیک به 1 (چگالی آب) می‌باشد و این نشان می‌دهد که ماده استفاده شده دارای مقدار زیادی آب است (Fantozzi and Buratti, 2009; Chandra et al., 2012).

3- Substrate
4- Incubator

1- Total solid
2- Volatile solid

هریک از سه سوبسترا شامل ذرات جامد و فرار، کربن، نیتروژن، فسفر، پتاسیم، سولفات، EC و pH قبل و بعد از ۴۰ روز هضم بی‌هوازی اندازه‌گیری شد.

انتقال حرارت آب نسبت به هوا. بطری‌ها در داخل حمام به مدت ۴۰ روز قرار داده شد و هر ۵ یا ۶ روز یکبار میزان متان تولیدی از هر کدام از بطری‌ها اندازه‌گیری شد. یک سری از عناصر و پارامترهای مؤثر در

جدول ۱- ترکیب‌های مختلف مواد بی‌هوازی شده با هم جهت تولید بیوگاز

Table 1- Different combination of anaerobic co-digestion substrates to produce biogas

تیمار	فاضلاب شهری (گرم)	کود گاوی (گرم)	پسماند آشپزخانه (گرم)
Treatment	Municipal waste (g)	Cow manure (g)	Kitchen waste (g)
1	200	0	0
2	0	200	0
3	0	0	200
4	66.67	66.67	66.67
5	100	100	0
6	0	100	100
7	100	0	100



شکل ۱- رآکتورهای دست‌ساز برای بی‌هوازی نمودن اولیه مواد

Fig. 1. Hand-made reactors for primary anaerobic the substrates

نیتروژن (N) با استفاده از دستگاه کج‌دال^۲، فسفر (P) با استفاده از اسپکتروفوتومتر^۳، پتاسیم (K) با استفاده از فلیم فوتومتر^۴، سولفات (SO_4^{2-}) به روش وزن‌سنجی، EC و pH با استفاده از دستگاه‌های pH متر و EC متر و به روش‌های موجود در “Standard Method for the Examination of Water and Wastewater” اندازه‌گیری شدند.

جهت اندازه‌گیری گاز متان تولید شده از هر بطری، بطری‌های حاوی مواد هر ۵ یا ۶ روز یکبار با استفاده از یک فلاسک ۴/۵ لیتری به شرکت گاز شهرکرد منتقل شده و با استفاده از سرنگ همیلتون، ۱۰۰ μl از گاز تولید شده از بالای هر کدام از بطری‌ها استخراج شده و در دستگاه گازسنج مدل GT-42 موجود در اداره گاز تزریق شد. این

اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی و شیمیایی

ذرات جامد معلق (TS) و ذرات فرار (VS) مواد قبل و بعد از هضم براساس روش‌های استاندارد موجود در *Method 1684* و *CEN/TS 15148* و از بطری‌های حاوی تیمارهای مختلف اندازه‌گیری شدند (Al-Rousan and Zyadin, 2014).

طبق تحقیقات دیگر محققین بعضی از عناصر موجود در سوبسترا اثر بسیار زیادی در تولید متان/بیوگاز دارند (Chen et al., 2010) و با اندازه‌گیری آن‌ها می‌توان توجیه‌های مناسبی از تولید گاز متان/بیوگاز حاصل از ترکیبات مختلف مواد و عناصر داشت. عناصر اندازه‌گیری شده در این تحقیق همراه با روش‌های اندازه‌گیری آن‌ها عبارتند از:

کربن (C) به روش تیتراسیون^۱ (Rongping et al., 2010)،

2- Kejeldahl

3- Spectrophotometer

4- Flame photometer

1- Titration

(خرده‌های میوه و سبزیجات) با آب بود که باعث افزایش ذرات معلق موجود در مایع شد و چگالی را بالا برد. با بررسی TS و VS می‌توان تغییرات چگالی را بیشتر توجیه نمود. در جدول ۲ میانگین TS و VS مربوط به تیمارها ارائه شده است. با توجه به نتایج در اکثر تیمارها، ذرات معلق موجود در ۲۰ ml از محلول انتخاب شده کاهش یافته است و تنها در تیمارهایی که حاوی پسماند آشپزخانه است، این کاهش کمتر بوده است. این امر بر روی تولید طولانی‌تر بیوگاز/امتان در این تیمارها اثرگذار است. بیشترین کاهش TS قبل و بعد از هضم مربوط به تیمار ۱ است و نشان‌دهنده این است که ذرات معلق جامد موجود در فاضلاب شهری در اثر هضم و تولید بیوگاز کاهش بیشتری پیدا کرده است که ناشی از هضم بیشتر آن است. این امر می‌تواند به دلیل میزان بالای نیتروژن نسبت به کربن در فاضلاب شهری باشد که باعث واکنش فعال‌تر، سوختن و هضم مواد موجود در فاضلاب شهری و نهایتاً تولید متان بیشتر می‌شود (Rongping et al., 2010; Chen et al., 2010; Rousan and Zyadin, 2014). با مقایسه نتایج موجود در جدول ۲ و شکل ۲ در تیمارهایی که TS کاهش بیشتری یافته است، متان/بیوگاز بیشتری نیز تولید شده است. به طوری که همبستگی بین تغییرات TS در اثر هضم با تولید متان در سطح ۵ درصد معنی‌دار بود.

نتایج نشان داد بیشترین میزان VS در تیمارهای ۲ و ۵ که دارای مقادیر بیشتری کود گاوی بودند و همچنین کمترین میزان VS نیز در تیمارهای ۳ و ۷ که حاوی مقادیر بیشتر پسماند آشپزخانه هستند، وجود دارد (جدول ۲). به طوری که متان تولیدی با VS اولیه مواد در سطح ۱ درصد معنی‌دار است. در تیمارهایی که کاهش بیشتر VS اتفاق افتاده است، میزان متان بیشتری تولید شده است (تیمارهای ۲ و ۵). این موضوع بیانگر این واقعیت است که کود گاوی به خوبی می‌تواند تولید بیوگاز/امتان کند. البته TS نیز در این دو تیمار کاهش یافته، اما میزان کاهش آن چشمگیر نیست. بنابراین مشخص است که VS و TS تأثیر زیادی بر متان تولید شده دارند. همبستگی بین متان تولید شده در تیمارهای مختلف با TS و VS نیز این موضوع را به خوبی تأیید می‌کند. البته از جدول ۲ هم دیده می‌شود که همبستگی بین میزان متان تولید شده و VS نهایی بیشترین مقدار است (۰/۸۲-).

این نتایج با تحقیقاتی دیگر محققین در مورد وابسته بودن میزان متان تولیدی از هضم بی‌هوازی مواد باز یافتی با ذرات فرار و معلق آن‌ها مشابه بود (Al-Rousan and Zyadin, 2014). نتایج نشان داد که علی‌رغم TS بالای پسماند آشپزخانه اما VS آن کم است و مشخص است که با اینکه ذرات جامد معلق در محلول بالاست اما ذرات فرار آن کم می‌باشد. این نتایج با تحقیقاتی دیگر محققین مشابه است (Chen et al., 2010).

دستگاه دارای یک پمپ است که گاز را از محیط اطراف آن به داخل دستگاه منتقل کرده و میزان متان تولیدی از کل بیوگاز تولید شده را برحسب حالت‌های ppm (ذرات در میلیون) $10000-100000$ LEL^۱ (کمترین حد اشتعال) $100-1000$ درصد و VOL (حجمی) $100-1000$ درصد اندازه‌گیری می‌کند. محدوده دمایی و رطوبتی که دستگاه قادر به اندازه‌گیری گاز می‌باشد در بازه ۲۰- تا ۵۰ درجه سلسیوس و ۰ تا ۹۵ درصد رطوبت نسبی می‌باشد. قابل ذکر است اگر میزان متان تولیدی کم باشد، آن را برحسب ppm نشان می‌دهد و در صورت تولید بیشتر، میزان گاز تولیدی را برحسب LEL بیان می‌کند (یک LEL کمترین میزان غلظت متان در گاز موجود است که باعث اشتعال می‌شود و برای متان $LEL=500$ ppm است). همان‌طور که گفته شد، به‌طور کلی ۷ ترکیب از مواد مختلف وجود داشت که در ۳ تکرار استفاده شد و بنابراین تعداد کل نمونه‌ها ۲۱ عدد شد. با توجه به اینکه ۸ بار تست گازسنجی روی همه نمونه‌ها انجام گرفت، تعداد کل آزمایش‌های اندازه‌گیری گاز ۱۶۸ بار شد. این آزمایش‌ها بسیار وقت‌گیر و هزینه‌بر است، بنابراین در این تحقیق از نتایج آزمایشی به‌دست آمده، جهت ایجاد مدل‌های ریاضی استفاده می‌شود تا موجب کاهش هزینه‌ها و افزایش سرعت آزمایش‌ها برای دیگر محققین شود.

نتایج و بحث

همان‌طور که قبلاً هم بیان شد، سعی گردید چگالی کلی مواد اولیه آماده شده جهت هضم $1/024 \text{ g ml}^{-1}$ باشد. این اندازه چگالی مربوط به ۲ لیتر از هر کدام از سه ماده اولیه است. با توجه به این که نمونه‌ها ۴-۶ روز در ظروف بی‌هوازی‌ساز اولیه قرار داده شد، میزان متلاشی شدن مواد جامد در آب در سه ماده تغییر می‌کند و در ضمن پراکنش مواد جامد در آب کاملاً یکنواخت نخواهد بود. بنابراین جهت ادامه آزمایشات مجدداً 20 ml نمونه‌گیری شد. چگالی 20 ml مایع برداشته شده از فاضلاب شهری قبل از هضم $1/068 \text{ g ml}^{-1}$ ، کود گاوی $1/093 \text{ g ml}^{-1}$ و پسماند آشپزخانه $0/996 \text{ g ml}^{-1}$ بود. بعد از هضم مواد (تخلیه مواد از بطری‌ها پس از ۴۰ روز هضم بی‌هوازی) مجدداً 20 ml ماده از نمونه‌ها برداشته شد و چگالی مواد مذکور به ترتیب برابر $1/005 \text{ g ml}^{-1}$ ، $1/003 \text{ g ml}^{-1}$ و $1/002 \text{ g ml}^{-1}$ شد. با توجه به این که میزان آب در مواد خیلی زیاد است، با انجام واکنش‌ها و کاهش ذرات فرار و معلق در مواد باید چگالی‌ها به چگالی آب نزدیک‌تر شود و این موضوع به خوبی در مواد بعد از واکنش‌ها مشهود شد. همان‌طور که مشخص است، چگالی فاضلاب شهری و کود گاوی کاهش یافته است، در حالی که چگالی پسماند آشپزخانه افزایش یافته است. دلیل این امر متلاشی شدن خرده‌های میوه و سبزیجات بعد از هضم داخل آب و یکنواخت‌تر شدن ترکیب مواد جامد

جدول ۲- مقایسه میانگین‌ها به روش دانکن بر روی تغییرات ذرات معلق و فرار موجود در تیمارهای مورد استفاده در تولید متان

Table 2- Average compressions of volatile and total solid differences by Duncan on the treatments used for methane production

پارامتر Parameter	تیمار Treatment							همبستگی با متان Correlation with methane
	1	2	3	4	5	6	7	
First TS (mg l ⁻¹)	6784.86 ^a	4415.65 ^b	3407.24 ^c	3456.24 ^c	3532.46 ^c	3426.23 ^c	3413.92 ^c	0.50 [*]
Final TS (mg l ⁻¹)	3576.24 ^a	1894.81 ^c	1882.38 ^c	1816.53 ^c	1930.69 ^c	1848.13 ^c	2562.03 ^b	0.36 ^{ns}
First VS (mg l ⁻¹)	3235.26 ^b	3460.94 ^a	812.86 ^f	3097.01 ^c	3703.29 ^a	2791.29 ^d	2617.16 ^e	0.58 ^{**}
Final VS (mg l ⁻¹)	624.75 ^b	187.53 ^e	117.87 ^e	742.60 ^a	818.76 ^a	487.77 ^c	398.21 ^d	0.82 ^{**}
First TS-Final TS (mg l ⁻¹)	3208.62 ^a	2520.84 ^b	1524.86 ^c	1639.71 ^c	1601.77 ^c	1578.1 ^c	851.88 ^d	0.51 [*]
First VS-Final VS (mg l ⁻¹)	2610.51 ^c	3273.40 ^a	694.99 ^e	2354.42 ^c	2884.52 ^b	2303.52 ^d	2218.95 ^d	0.41 ^{ns}
Methane (ppm)	4117.28 ^a	880.89 ^e	165.60 ^f	3401.76 ^b	2858.17 ^c	2542.46 ^d	186.73 ^f	

پارامترهای اندازه‌گیری شده در تیمارهای مختلف با حروف مختلف تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال ۵٪ دارند.

Parameters with different letters have significant differences at probability level 5%

^{ns} معنی‌دار نبودن، * معنی‌داری در سطح ۵٪ و ** معنی‌داری در سطح ۱٪

^{ns} not significant; * significant at level 5%; ** significant at level 1%

و تنها در پسماند آشپزخانه کمی حالت قلیایی دارد. پس از انجام واکنش‌ها، pH تغییر چشمگیری نکرده است، این در حالی است که در نتایج دیگر محققین بیان شده است که با انجام واکنش‌ها در زمان طولانی، محیط باید اسیدی شود و pH کاهش یابد (Fantozzi and Buratti, 2009, 2011).

از دیگر عناصر بسیار مؤثر در تولید گاز متان در واکنش بی‌هوازی C و N است که C تعیین‌کننده مقدار گاز متان و N عامل سوخت و ساز و واکنش در محیط می‌باشد. نسبت C/N پارامتر بسیار مؤثری در تولید متان است. براساس تحقیق‌های دیگر محققین نسبت C/N بین ۲۰ تا ۳۰ برای انجام واکنش‌های بی‌هوازی و تولید گاز متان بسیار مناسب است (Chen *et al.*, 2010; Chandra *et al.*, 2012). همان‌طور که در جدول ۳ هم آمده است در ابتدای واکنش‌ها نسبت C/N کود گاوی ۳۰ است و در محدوده مناسب است. این نسبت قدرت کود گاوی در تولید متان را نشان می‌دهد. در فاضلاب شهری این نسبت ۱۵/۶ است و پایین‌تر از محدوده مناسب است، اما همان‌طور که در سطر آخر جدول ۳ هم مشخص است، پایین بودن نسبت C/N به‌خاطر مقدار زیاد N است، جایی که میزان C در فاضلاب شهری خیلی بیشتر از کود گاوی است. این موارد نشان می‌دهد که با شروع واکنش‌ها به‌خاطر N بیشتر موجود در فاضلاب شهری میزان متان تولیدی آن در ابتدای واکنش‌ها بیشتر از کود گاوی خواهد بود. اما با توجه به محدوده مناسب C/N در کود گاوی، این ماده هم می‌تواند

آنها بیان کرده بودند که به‌خاطر آب زیاد موجود در پسماند آشپزخانه VS آنها کم است. از طرف دیگر همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، میزان متان تولیدی در این تیمارها کم بوده یا سریع کاهش می‌یابد. با توجه به جدول ۲ با مخلوط کردن هر سه ماده در تیمارهای ۴-۷، مقدار VS قبل و بعد از هضم به‌طور متوسط بیشتر می‌شود و میزان کاهش VS قبل و بعد از هضم نیز در این تیمارها کمتر می‌شود و نشان می‌دهد که با ترکیب مواد می‌توان در مدت طولانی‌تری بیوگاز/متان تولید نمود. آنالیزهای انجام گرفته به روش دانکن^۱ مشخص کرد که ترکیب مختلف مواد اثرات معنی‌داری بر روی ذرات فرار، معلق و میزان متان تولیدی دارند. به‌طوری‌که میانگین این پارامترها در اکثر ترکیبات اختلاف معنی‌داری دارند.

علی‌رغم همبستگی بالای متان تولید شده با ذرات فرار و معلق، پارامترهای دیگری از مواد نیز وجود دارند که بر میزان متان تولیدی اثرگذار هستند. بعضی از مهمترین آن‌ها عبارتند از میزان C، N، pH، EC، P، K، SO₄²⁻ و غیره (Chen *et al.*, 2010; Chandra *et al.*, 2012; Al-Rousan and Zyadin, 2014). مقادیر این پارامترها و عناصر برای هر سه سوپسترا قبل و بعد از هضم در جدول ۳ نشان داده شده است.

با توجه به جدول ۳ pH مواد قبل از هضم در حد خنثی بوده است

1- Duncan

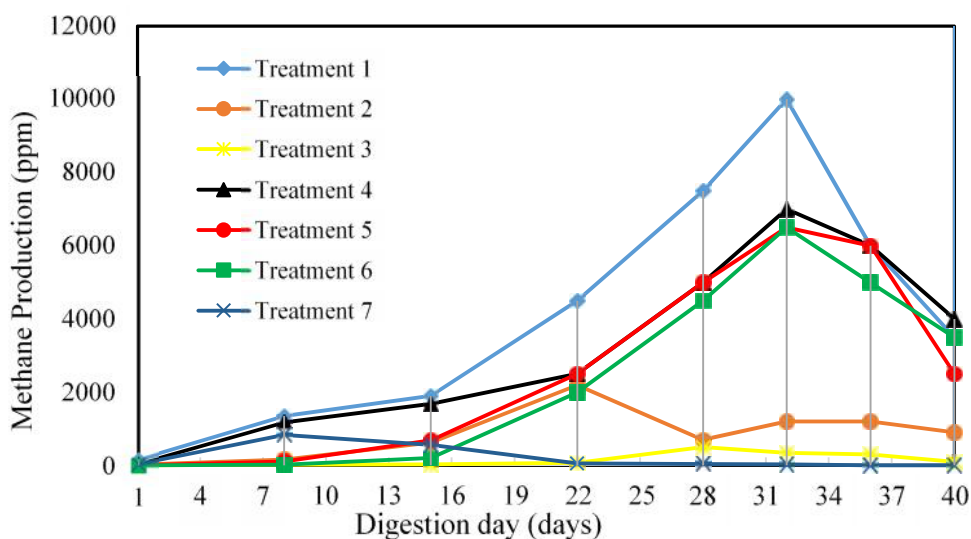
در تیمارهایی که حاوی کود گاوی و فاضلاب شهری هستند می‌توان همچنان انتظار تولید بالای متان داشت. در ضمن محدوده مناسب‌تر C/N در کود گاوی نسبت به فاضلاب شهری قدرت بیشتر کود گاوی نسبت به فاضلاب شهری در تولید متان برای بلند مدت را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده را می‌توان با بررسی روند تولید متان در طول ۴۰ روز در شکل ۲ بررسی نمود.

به‌خوبی متان تولید کند. بالا بودن میزان C و N در فاضلاب شهری باعث انجام واکنش‌های بیشتر در این ترکیبات شده و متان تولیدی بالا می‌رود اما با انجام واکنش‌ها، N نسبت به C بیشتر کاهش یافته و باعث شده است نسبت C/N پس از واکنش‌ها بیشتر شود (۲۴/۶۱-). در حالی که در کود گاوی کاهش C/N کم بوده و در محدوده مناسب باقی مانده است (۲۵/۴۷-). این نتایج نشان می‌دهد

جدول ۳- پارامترهای فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شده از سوبستراها قبل و بعد از هضم

Table 3- Physico-chemical properties of substrates before and after digestion

پارامتر Parameter	قبل از هضم Before digestion			بعد از هضم After digestion		
	فاضلاب شهری Municipal waste	کود گاوی Cow dung	پسماند آشپزخانه Kitchen waste	فاضلاب شهری Municipal waste	کود گاوی Cow dung	پسماند آشپزخانه Kitchen waste
	pH	7.62	7.50	8.20	7.42	7.91
EC (ds m ⁻²)	2.50	1.76	2.40	1.82	1.83	1.68
C (%)	35.90	15.90	15.40	22.40	10.70	5.40
N (%)	2.30	0.53	1.98	0.91	0.42	0.45
K (ppm)	167.5	135.0	140.0	91.4	244.3	212.2
P (ppm)	28.06	20.70	11.82	10.77	8.04	7.20
SO ₄ ²⁻	3.14	2.42	2.39	1.43	0.83	1.49
C/N	15.60	30.00	7.78	24.61	25.47	12.00



شکل ۲- حجم متان موجود در بیوگاز تولید شده از هضم سوبستراها در تیمارهای ۱-۷ برای روزهای آزمایش

Fig. 2. Methane contents of biogas produced from digestion of substrates in various treatments of 1-7 for test days

قابل تشخیص است. در تیمار ۲ مقدار C و N مناسب است، اما با توجه به کاهش سریع VS در این تیمار، در پایان واکنش‌ها تولید متان متوقف شده است که مشابه نتایج (Chandra et al., 2012; Al-Rousan and Zyadin, 2014) می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت تنها عناصر C و N بر میزان تولید متان مؤثر نیست، بلکه پارامترهای مختلفی بر تولید متان اثرگذار خواهند بود که در این تحقیق بعضی از این پارامترها در حد امکان بررسی شدند.

با توجه به شکل ۲ تیمارهای ۱، ۴، ۵ و ۶ پس از ۴۰ روز قادرند همچنان متان تولید نمایند و تیمارهای ۲، ۳ و ۷ دیگر قادر به تولید متان نیستند. طبق بررسی‌های قبل، تیمارهای ۳ و ۷ به دلیل کم بودن عنصر C و بالا بودن نسبی N نسبت به C، سریع‌تر واکنش داده و به سرعت تولید متان آن پایان می‌یابد، همچنین کم بودن میزان VS در این دو تیمار نیز از عوامل مؤثر بر کم بودن تولید بیوگاز/متان می‌باشد. این موضوع از مقادیر به‌دست آمده از VS در جدول ۲ نیز به‌خوبی

به صورت زیر انتخاب شد.

$$F(x,y) = p_{00} + p_{10}x_1 + p_{01}x_2 + p_{20}x_1^2 + p_{11}x_1x_2 + p_{02}x_2^2$$

مدل ۲: مدل سازی میزان متان تولید شده بر حسب VS اولیه و نهایی مواد ($x_2=VS_2$, $x_1=VS_1$)؛ متغیر x_1 با میانگین ۲۸۱۷ و انحراف معیار ۹۲۰/۸ و متغیر x_2 با میانگین ۴۸۲/۵ و انحراف معیار ۲۵۶ در سطح اطمینان ۹۵ درصد نرمال سازی شد. مدل خام اولیه از نوع معادله چندجمله‌ای درجه ۳ به صورت زیر انتخاب شد.

$$F(x,y) = p_{11} + p_{10}x_1 + p_{01}x_2 + p_{20}x_1^2 + p_{11}x_1x_2 + p_{02}x_2^2 + p_{30}x_1^3 + p_{21}x_1^2x_2 + p_{12}x_1x_2^2 + p_{03}x_2^3$$

مدل ۳: مدل سازی میزان متان تولید شده بر حسب تفاضل VS و TS ($x_2=VS_1-VS_2$ و $x_1=TS_1-TS_2$)؛ متغیر x_1 با میانگین ۱۸۴۷ و انحراف معیار ۷۵۴ و متغیر x_2 با میانگین ۲۳۳۴ و انحراف معیار ۷۸۱/۹ در سطح اطمینان ۹۵ درصد نرمال سازی شد. مدل خام اولیه از نوع معادله چندجمله‌ای درجه ۳ به صورت زیر انتخاب شد.

$$F(x,y) = p_{11} + p_{10}x_1 + p_{01}x_2 + p_{20}x_1^2 + p_{11}x_1x_2 + p_{02}x_2^2 + p_{30}x_1^3 + p_{21}x_1^2x_2 + p_{12}x_1x_2^2 + p_{03}x_2^3$$

همان طور که توضیح داده شد بعد از نرمال سازی داده‌های مربوط به VS و TS، از نرم‌افزار MATLAB (2013b) جهت مدل سازی متان بر حسب داده‌های نرمال شده استفاده شد. برای این منظور ابتدا مدل خام اولیه انتخاب شد و سپس با استفاده از نرم‌افزار، ضرایب مربوط به مدل، همراه با دقت آن محاسبه شد و بر حسب متغیرهای مستقل x_1 و x_2 ارائه شد. ضرایب مربوط به مدل‌ها و بازه تغییرات آن‌ها در جدول ۴ و پارامترهای مربوط به دقت مدل‌ها در جدول ۵ ارائه شده است.

دقت مدل با استفاده از پارامترهای ضریب تشخیص (R^2)، ضریب تشخیص تعدیل شده ($Adjusted R^2$)، مجموع مربعات خطا (SSE) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) بیان شد. طبق نتایج به دست آمده مشخص شد که مدل ۳ بهترین دقت را در بین مدل‌های ارائه شده، دارد. کمترین SSE و RMSE و بیشترین R^2 و $Adjusted R^2$ را نشان می‌دهد. البته دقت مدل ۲ نیز که برگرفته از پارامترهای VS اولیه و نهایی که دارای بیشترین همبستگی با متان تولید شده است نیز بسیار مناسب می‌باشد، اما دقت مدل ۱ پایین می‌باشد و قابل استفاده در تخمین متان تولیدی نیست.

در شکل ۳ نمودار سه بعدی هر کدام از مدل‌ها همراه با نمودار باقی‌مانده آنها برای داده‌های آزمایشی ترسیم شده است. طبق نتایج به دست آمده از مدل‌ها مشخص است که صرفاً زیاد بودن مقدار VS یا TS به تنهایی باعث بالا بودن میزان تولید گاز متان نمی‌شود، بلکه در محدوده خاصی از مقادیر TS و VS بیشترین میزان گاز متان تولید می‌شود.

میزان (درصد) متان تولید شده در روزهای مختلف و در تیمارهای مختلف اندازه‌گیری شد و میانگین گاز تولید شده برای ۳ تکرار از هر تیمار در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که از جدول ۲ هم مشخص است، میزان متان تولید شده از ترکیبات مختلف سه سوپسترا با هم اختلاف معنی‌داری دارند. با توجه به شکل ۲ در اکثر تیمارها، گاز تولید شده در ششمین آزمایش بیشترین مقدار است. این نتایج نشان می‌دهد، بیشترین تولید گاز متان در کلیه تیمارها مورد بررسی در این تحقیق بین ۳۰ تا ۳۵ روز اتفاق می‌افتد. این زمان توسط دیگر محققین نیز بررسی شده است که بر اساس مواد استفاده شده و شرایط هضم مقادیر مختلفی از ۲۵ تا ۴۵ ارائه شده است (Fantozzi and Buratti, 2009, 2011; Chandra et al., 2012). نتایج نشان داد مقدار TS از شروع واکنش‌ها تا پایان آن در فاضلاب شهری، کود گاوی و پسماند آشپزخانه به ترتیب ۴۶، ۵۷ و ۴۶ درصد کاهش و مقدار VS، ۸۲، ۹۲ و ۸۵ درصد کاهش یافته است، در حالی که میزان متان تولید شده نیز برای سه سوپسترا به ترتیب ۴۳۶۳/۲، ۸۷۵/۱۲ و ۱۶۹/۱۲ ppm به دست آمد.

به طور کلی نتایج این تحقیق مشخص کرد میزان متان تولیدی از فاضلاب شهری بیشتر از کود گاوی و آن نیز بیشتر از پسماند آشپزخانه می‌باشد. البته نتایج نشان داد که با ترکیب مواد مختلف (تیمار ۴) می‌توان میزان و تداوم تولید گاز متان را بالا برد (شکل ۲). به طور متوسط یکی از بهترین حالتی که بیشترین میزان گاز متان تولید شد ترکیب ۱، ۱، ۱ مواد بود. از زمان باستان مشخص شده است که به طور سنتی ترکیب مختلف مواد در هاضم‌ها میزان بیشتری بیوگاز/متان تولید می‌کند (Omran, 1996)، اما توجه مناسبی برای آن وجود ندارد که در این تحقیق تا حدی دلایل آن بررسی و کشف شد.

جهت بررسی میزان تولید متان خارج از محدوده‌های اندازه‌گیری، می‌توان میزان متان تولید شده را نسبت به پارامترهایی که با آن همبستگی بالایی دارند، مدل سازی نمود. طبق نتایج به دست آمده در این تحقیق میزان گاز تولیدی همبستگی بالایی با میزان VS و TS موجود در ترکیبات دارد، بنابراین مدل سازی میزان متان تولید شده در کل زمان هضم بر اساس VS و TS انجام گرفت. در این معادله متغیرهای مستقل x_1 و x_2 با روابط مختلفی از VS و TS جایگزین شدند و سه مدل مختلف ایجاد شد که در ادامه توضیحات کاملی از این مدل‌ها ارائه شده است. در انتخاب هر یک از مدل‌ها، ابتدا معادلات مختلفی بر هر سری از داده‌ها فیت شد و در پایان معادله‌ای که بهترین دقت را داشت، انتخاب شد.

مدل ۱: مدل سازی میزان متان تولید شده بر حسب TS اولیه و نهایی مواد ($x_2=TS_2$, $x_1=TS_1$)؛ در این مدل متغیر x_1 با میانگین ۴۰۶۲ و انحراف معیار ۱۲۱۰ و متغیر x_2 با میانگین ۲۲۱۶ و انحراف معیار ۶۲۶/۳ در سطح اطمینان ۹۵ درصد نرمال سازی شد. برای این منظور بهترین مدل خام اولیه از نوع معادله چندجمله‌ای درجه ۲

مدل‌های ارائه شده در این تحقیق علی‌رغم مشکلاتی که دارند، می‌توانند در تحقیق‌های آینده به خوبی استفاده شوند، در ضمن می‌توان مدل‌سازی را با استفاده از پارامترهای مؤثر دیگر تقویت نمود.

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی نتایج نشان داد که عوامل گوناگونی بر تولید متان ناشی از واکنش‌های بی‌هوازی در یک هاضم مؤثر هستند و تأثیر متقابل همه این عوامل باعث تولید متان می‌شود. مثلاً با بالا بودن نسبت C/N به‌تنهایی نمی‌توان متان زیادی تولید نمود، بلکه علاوه بر مناسب بودن این ضریب، مقادیر هرکدام از عناصر C و N موجود در مواد نیز حائز اهمیت است. بالا بودن میزان C باعث بالا رفتن ظرفیت تولید متان و بالا بودن میزان N باعث بالا رفتن سوخت و ساز در مواد شده و ظرفیت تولید متان را بالا می‌برد.

همچنین بالا بودن این مقادیر بدون زیاد بودن VS و TS موجود در مواد مقدار زیادی متان تولید نمی‌شود، بلکه باید همه شرایط مناسب فراهم شود. اگر VS و TS در سوبسترا کم باشد، ظرفیت تولید متان پایین می‌آید. حتی اگر C/N مناسب باشد. در ضمن اگر نسبت C/N مناسب باشد و ذرات فرار نیز در سوبسترا به اندازه کافی وجود داشته باشد، عناصر موجود در مواد و pH مواد نیز حائز اهمیت هستند. اگر محیط حالت اسیدی پیدا کند، باکتری‌های بی‌هوازی از بین می‌روند و تولید متان کاهش می‌یابد و در پایان متوقف می‌شود (Rongping *et al.*, 2010). به‌طور کلی باید شرایط متعددی برقرار باشد تا بیشترین میزان متان در مدت طولانی‌تری تولید شود. البته بعضی پارامترها اثرگذاری بیشتری در تولید گاز متان و تداوم آن دارند که از آن قبیل می‌توان به VS، TS و بعضی عناصر موجود در سوبسترا اشاره نمود. با توجه به همبستگی بالای متان تولید شده و VS و TS، مدل‌هایی جهت تخمین متان تولیدی از ذرات فرار و معلق ارائه شد. علی‌رغم دقت بسیار بالای مدل‌های جدید به‌دست آمده، مشکلاتی در آن‌ها وجود داشت که نیاز به بررسی بیشتر و آزمایش‌های کامل‌تری دارد. هرچند مدل‌هایی که در این تحقیق بدست آمد، دارای دقت مناسب بودند، اما با تکرار بیشتر و بررسی پارامترها بیشتر می‌توان مدل‌های خیلی دقیق‌تر با درجه بالاتر و پارامترهای بیشتر ارائه داد که مستلزم تکرارهای بیشتر و بررسی پارامترهای بیشتری می‌باشد. در آینده می‌توان بر روی اثر سایر پارامترها مانند همزدن مواد (نوع همزن و میزان همزدن) و افزایش باکتری‌های بی‌هوازی تحقیق نمود و اثر متقابل پارامترها را در افزایش تولید متان بررسی نمود.

جدول ۴- ضرایب و بازه تغییرات آن‌ها برای هر مدل

Table 4- Coefficients and their variation range for each model

مدل ۱ Model 1	مدل ۲ Model 2	مدل ۳ Model 3
p00 = 2933 (897.5, 4969)	p00 = 2318 (1640, 2995)	p00 = 3124 (2400, 3848)
p10 = 668.5 (-1140, 2478)	p10 = 2339 (50.5, 4627)	p10 = 1312 (-384.1, 3008)
p01 = -147 (-2069, 1775)	p01 = 2249 (413.7, 4084)	p01 = 7.709 (-797.3, 812.7)
p20 = -2101 (-6045, 1843)	p20 = 1870 (-1909, 5649)	p20 = -555.9 (-1087, -25.12)
p11 = 3940 (336.7, 7544)	p11 = -4161 (-9811, 1490)	p11 = -943.7 (-2818, 930.9)
p02 = -1824 (-5356, 1707)	p02 = -1053 (-3040, 933.5)	p02 = -843.8 (-1505, -182.9)
	p30 = -3365 (-7369, 638.6)	p30 = -109.9 (-1025, 805.7)
	p21 = 3213 (-2024, 8449)	p21 = 1878 (-1122, 4879)
	p12 = 156.4 (-2528, 2841)	p12 = -1612 (-3551, 328)

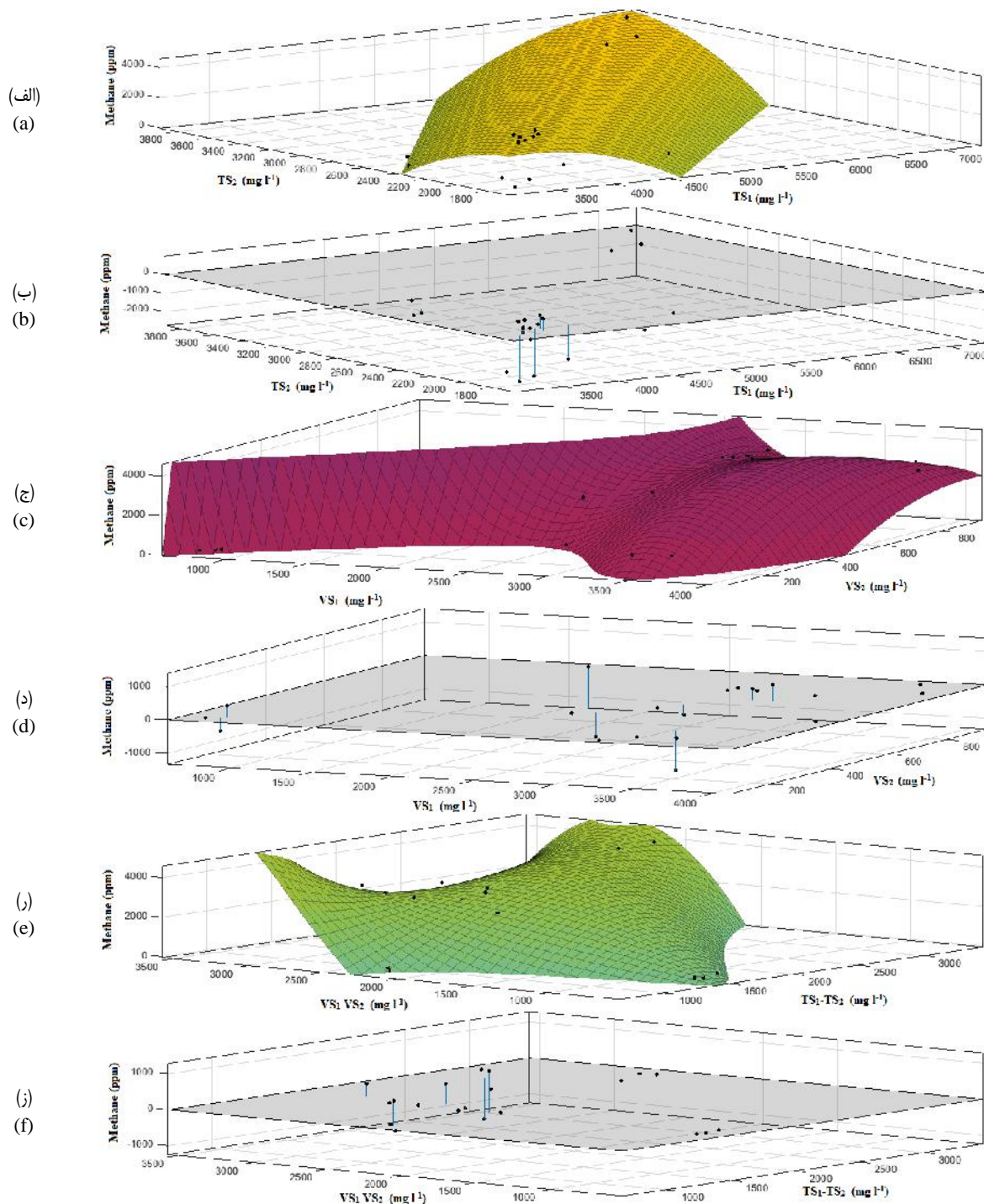
جدول ۵- دقت مدل‌های استفاده‌شده جهت تخمین میزان متان تولیدشده

Table 5- The accuracies of the models used for estimating methane contents

	مدل ۱ Model 1	مدل ۲ Model 2	مدل ۳ Model 3
SSE	2.44e+07	5.98e+06	4.76e+06
R ²	0.483	0.871	0.897
Adjusted R ²	0.31	0.78	0.83
RMSE	1264	706	630

همان‌طور که در شکل ۳ هم دیده می‌شود، مدل‌های به‌دست آمده دارای نقاط اپتیمم محلی هستند بنابراین با مقادیر خاصی از ذرات فرار و معلق می‌توان گاز متان بیشتری تولید نمود. البته مدل‌های به‌دست آمده محدودیت‌هایی نیز دارند که از آن قبیل می‌توان به تعریف نشدن مدل‌ها برای کلیه مقادیر VS و TS اشاره نمود. همچنین جهت به‌دست آوردن مدل مناسب‌تر تکرارهای بیشتری نیاز خواهد بود. هرچه تکرارها بیشتر باشد، مدلی که می‌توان برای آن به‌دست آورد، درجه بالاتری خواهد داشت و دقت آن نیز بیشتر خواهد بود.

مدل‌سازی گاز متان به‌خاطر تکرارهای کم آزمایش‌های اندازه‌گیری گاز متان (هزینه بالای آزمایش‌ها و زمان‌بری آن‌ها) به‌ندرت در تحقیق‌های دیگر محققین استفاده شده است. البته تحقیق‌های اندکی نیز در این زمینه انجام گرفته است اما دقت مدل‌های ارائه شده بسیار پایین می‌باشد. اما با نرمال‌سازی اولیه داده‌های VS و TS در این تحقیق دقت مدل بسیار بالا رفت. بنابراین



شکل ۳- نمودارهای سه‌بعدی و باقی‌مانده ترسیم شده از مدل‌های ارائه شده جهت تخمین متان از VS و TS؛ الف، ب) به ترتیب نمودارهای سه‌بعدی و باقی‌مانده از مدل ۱؛ ج، د) به ترتیب نمودارهای سه‌بعدی و باقی‌مانده از مدل ۲؛ ر، ز) به ترتیب نمودارهای سه‌بعدی و باقی‌مانده از مدل ۳

Fig. 3. 3D and residual diagrams of each model used for methane estimation of VS and TS; a, b are 3D and residual diagrams of model 1; c, d are 3D and residual diagrams of model 2; e, f are 3D and residual diagrams of model 3

دستگاه گازسنج قدردانی می‌شود. در ضمن از دانشگاه شهرکرد نیز به خاطر فراهم نمودن تجهیزات آزمایشگاهی کمال تشکر را داریم.

سپاسگزاری

با تمام وجود از شرکت گاز شهرکرد به خاطر در اختیار گذاشتن

References

1. Al-Rousan, A., and A. Zyadin. 2014. A technical experiment on biogas production from small-scale dairy farm. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems* 4: 10-18.
2. Arsova, L. 2010. Anaerobic digestion of food waste: Current status, problems and an alternative product. Submitted in Partial Fulfillment of Requirements for M.S. Degree in Earth Resources Engineering Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation of Engineering and Applied Science Columbia University.
3. Budiyo, I. N., S. Widiyasa, and J. Sunarso. 2010. The kinetic of biogas production rate from cattle manure in batch mode. *International Journal of Chemical and Biological Engineering* 3 (1): 110-118.
4. Chandra, R., H. Takeuchi, T. Hasegawa, and R. Kumar. 2012. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. *Energy* 43: 273-282.
5. Chen, X., R. T. Romano, and R. Zhang. 2010. Anaerobic digestion of food wastes for biogas production. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* 3 (4): 61-72.
6. Fantozzi, F., and C. Buratti. 2009. Biogas production from different substrates in an experimental continuously stirred tank reactor anaerobic digester. *Bioresource Technology* 100: 5783-5789.
7. Fantozzi, F., and C. Buratti. 2011. Anaerobic digestion of mechanically treated OFMSW: experimental data on biogas/methane production and residues characterization. *Bioresource Technology* 102: 8885-8892.
8. Hashemi, A. A., and A. Dianat. 2010. Mathematical equations usage in biogas production. *Journal of Chemistry Usage in Environment* 2 (5): 39-50.
9. Martin, J. H. 2008. A new method to evaluate H₂S removal from biogas. A Thesis Submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science. Biological and Agriculture Engineering Raleigh. North Carolina.
10. Miller, R. H., and D. R. Keeney. 1992. Methods of Soil Analysis, in: I, II. Physical, Chemical and Mineralogical Properties. SSSA Publication. Madison.
11. Omrani, G. A. 1996. Biogas development in Iran and World. Biogas Seminar. Mashhad.
12. Rongping, L., C. Shulin, and L. Xiujiu. 2010. Biogas production from anaerobic co-digestion of food waste with dairy manure in a two-phase digestion system. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 160: 643-654.
13. Sabetghadam, M. 2005. Energy and sustainable development in Iran. *Sustainable Energy Watch*.
14. Shaygan, J. 2001. Methane production of sewage organic waste using anaerobic reaction. 1th Seminar of Biogas in Iran. Tehran.
15. "Standard Method for the Examination of Water and Wastewater". 2005. 21.

Qualitative and quantitative analysis of biogas generated from co-digestion of cow dung, municipal sewage and kitchen waste

M. Mahmoodi-Eshkaftaki^{1*} - R. Ebrahimi² - A. Ghasemi-Pirbaloti³

Received: 22-06-2015

Accepted: 28-10-2015

Introduction

As reported by Sabetghadam (2005), 53.4, 36.3, 1.1, 8.9, and 0.2% of total energy consumption in Iran consisted of oil products, natural gas, coal, electricity energy, and modern energy sources, respectively. The modern energies included solar, biomass, wind and nuclear. The energy mix has been evolving towards clean energies. From 1966–2005, the contribution of natural gas increased from 1.3% to 36.3% and the contribution of electricity was doubled from 4.1% to 8.9%. The share of oil products in domestic consumption has dropped from 84.3% to 53.4%.

Iran has abundant renewable energy resources, including solar energy, wind power, geothermal energy, and biomass, as well as the ability to manufacture the relatively labor-intensive systems that harness these. By developing such energy sources developing countries can reduce their dependence on oil and natural gas, creating energy portfolios that are less vulnerable to price rises. In many circumstances, these investments can be less expensive than fossil fuel energy systems. Over the past ten years some researches on solar and biomass energy have resulted in development and the establishment of a few small- and medium-scale electricity generation plants, powered via solar and biomass energy. There has also been the development of digesters to increase biogas production. Renewable energy is new to Iran and there is a long way to go. Except for the few afore mentioned projects, small-scale technologies to bring power to remote villages have a better chance of being adopted than those implemented at the national level.

Materials and Methods

In this research the amount of generated methane (methane content of biogas %) from co-digestion of municipal sewage, kitchen waste, and cow dung was measured in 7 different combinations (treatment). Two important parameters affecting methane production such as volatile solid (VS) and total solid (TS) were measured according to *Method 1684* and *CEN/TS 15148*. Furthermore some environmental conditions such as temperature, pH, EC and some of the most important elements of desired substrate such as amount of C, N, P, K, and SO_4^{2-} were determined. pH using pH-meter and EC using EC-meter, C using titration method according to Rongping *et al.* (2010) and N using Kjeldahl apparatus, P using Spectrophotometer, K using Flame photometer, and SO_4^{2-} using weighting were determined according to Standard Method for the Examination of Water and Wastewater.

Methane (CH_4) was determined using a multi-function gas detector brand GMI Ltd model GT-42. Its detection ranges were 0–10000 ppm (parts per million), 0–100 % LEL (lower explosive limit), and 0–100 % VOL (volume) in temperature limit -20–50 °C and 0–95% R.H (relative humidity).

Results and Discussion

The mean amount of methane contents of biogas during the co-digestion of the substrates for all 7 treatments reported in table 1 were 4363.25, 875.13, 169.13, 3424.38, 2911.88, 2714.38, and 193.5 ppm, respectively. Methane contents obtained from municipal waste was the highest among the substrates and after that the combination of 1:1:1 of the substrates was more than the others. The methane content was low in the first seven days of digestion, and thereafter rapidly increased over 85% within 22 days. Totally the highest methane contents of treatments were during 30–35 days of digestion which was agreed with other researches. This can be shown in Fig. 5 that the highest methane content was 10000 ppm and appertain to treatment 1.

The results showed that TS and VS of kitchen waste were lower than the other substrates. These findings

1- Assistance Professor, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, Jahrom University, Jahrom, Iran

2- Professor, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

3- Associate Professor, Department of Food Science & Technology, Islamic Azad University, Shahrekord, Iran

(*- Corresponding Author Email: m.mahmoodi5@gmail.com)

agreed with Chen *et al.* (2010) researches in which had been reported the commercial kitchen waste has lower TS and VS contents, possibly because the commercial kitchen waste stream contains food with higher moisture contents such as fruits. Furthermore it can be shown that after digestion, the amount of TS of municipal waste, cow manure, and kitchen waste decreased 46, 57, and 46% respectively, while amount of VS of these substrates decreased 82, 92, and 85%, respectively. The results were similar to Chen *et al.* (2010) results. They reported that between 58 and 99% of the VS were degraded to methane and carbon dioxide under most feed concentrations. The obtained methane significantly correlated with VS, TS at level of 5 %. The pH of the substrate nearly was constant during the digestion. The results showed that the treatments with more municipal waste had more VS and TS while the treatments with more cow dung had more C/N.

Some mathematical models were made between the properties and generated methane. The best empirical model which can estimate amount of generated methane using the properties was a polynomial function. The function coefficients were determined for each parameter by normalizing them. Finally the results show that the model made using difference of VS and TS before and after of digestion had the most accuracy among the models ($R^2=0.897$, $RMSE=630$, $SSE=4.76e+06$).

Conclusions

The results of conducted methane fermentation study on physico-chemical properties of substrates including municipal waste, kitchen waste and cow dung revealed that VS, TS, C/N, P, K, and SO_4^{2-} affect biogas and methane production. However the correlation between methane contents with VS and TS was more than the other properties and the methane estimation models made using the VS and TS was more accurate than the other models.

Keywords: Anaerobic digestion, Material combination, Methane, Total solid, Volatile solid