

مقاله علمی-پژوهشی

پتانسیل سنجی و مدل‌سازی تولید بیوگاز از تفاله‌های آب‌میوه‌گیری سیب

مسلم سامی^۱، اسداله اکرم^{۲*}، محمد شریفی^۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۲۰

چکیده

این مطالعه به منظور بررسی پتانسیل تولید بیوگاز از تفاله‌های آب‌میوه‌گیری سیب و مدل‌سازی فرآیند تولید صورت پذیرفته است. بدین منظور تولید بیوگاز از تفاله‌های سیب تحت شرایط مختلف دمایی شامل سایکروفیلیک، مزوفیلیک و ترموفیلیک بررسی گردید. نتایج مطالعه حاکی از پتانسیل تئوری بالای تولید متان بیوشیمیایی تفاله‌های سیب می‌باشد ($473/7 \text{ ml g-VS}^{-1}$) که تحت شرایط آزمایشگاهی این مطالعه تا $63/9$ درصد این پتانسیل (برابر میزان $302/70 \text{ ml g-VS}^{-1}$) استحصال گردید. نتایج نشان داد که هر سه مدل سینتیک گومپرتز، لجستیک و ریچاردز به خوبی قادر هستند روند تولید متان تجمعی از تفاله‌های سیب را مدل‌سازی کنند هرچند که نتایج مدل لجستیک بهتر و قابل قبول‌تر می‌باشد. همچنین این مدل‌ها تحت دمای مزوفیلیک و ترموفیلیک تطابق بیشتری با روند تولید داشتند. نتایج بررسی تاثیرات دما بر روی تولید بیوگاز نشان داد که با افزایش دما میزان تولید افزایش و زمان ماند و زمان پیک تولید کاهش یافت اما میزان تولید تیمارهای ۳۷ و ۴۷ درجه از نظر آماری معنی دار نبوده است.

واژه‌های کلیدی: بیوگاز، پتانسیل سنجی، مدل‌سازی، متان

مقدمه

مطالعات پتانسیل سنجی بیومتان^۴ (BMP) با هدف اولیه اندازه‌گیری متان و قابلیت تجزیه‌پذیری مواد ارگانیک اجرا می‌گردند (Raposo *et al.*, 2011). روش‌های زیادی نیز با رویکردهای تئوری جهت تخمین فرآیند هضم مواد ارگانیک ارائه گردیده‌اند. آزمایش‌ها بر پایه روش‌های استوکیومتری که محصول نهایی فرآیند هضم را تخمین می‌زنند از جمله اولین روش‌های ارائه شده می‌باشند (Symons and Buswell, 1933). آزمایش‌های جدید بر پایه روش‌های پیچیده‌تری بنا نهاده شده‌اند که واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی شیمیایی هضم بی‌هوازی را جهت تخمین محصول نهایی فرآیند هضم شبیه‌سازی می‌کنند (Labatut *et al.*, 2011).

با توجه به اهمیت فاکتورهای زمان و فرآیند هضم و همچنین پتانسیل تولید متان جهت طراحی هاضم‌های صنعتی و تحلیل فرآیند هضم ضایعات کشاورزی، پتانسیل سنجی و مدل‌سازی فرآیند هضم محصولات مختلف توسط محققین مختلفی صورت پذیرفته است. این مطالعات نتایج متفاوتی را از میزان پتانسیل تولید بیوگاز محصولات مختلف ارائه داده‌اند. به‌عنوان مثال: میزان پتانسیل تولید ml g-VS^{-1} ۲۵۱ برای تولید متان از ضایعات کاهو (Hoseinzadeh, 2013)، ml g-VS^{-1} ۵۴۳ برای تولید متان از ضایعات پرتقال (Shariatifar, 2014)، ۱۴۲، ۲۶۰ و ۱۷۰ میلی‌لیتر بر گرم وزن ماده جامد فرار به‌ترتیب برای تولید متان از پسماندهای موز، کلزا و نیسکر (Sahito *et al.*, 2013) ml g-VS^{-1} ۳۱۶ برای تولید بیوگاز از ترکیب خاک اره و ساقه کلزا (Laurinovic *et al.*, 2013) و ml g-VS^{-1} ۱۵۴

هضم بی‌هوازی، فرآیند تجزیه مواد ارگانیک در غیاب اکسیژن می‌باشد که باعث تولید متان، دی‌اکسیدکربن، آمونیاک و مقداری از گازهای دیگر همچنین اسیدهای آلی سبک می‌گردد (Lopes *et al.*, 2004). امروزه فرآیند هضم بی‌هوازی نه تنها با هدف کنترل آلودگی محصولاتی همچون فاضلاب (Chen *et al.*, 2009) زباله‌های صنعتی (Ağdağ and Sponza, 2007) و زباله‌های شهری (Alzate-Gaviria *et al.*, 2007) به کار می‌رود بلکه به یکی از فرآیندهای اصلی تولید انرژی‌های تجدیدپذیر همچون بیوگاز و هیدروژن تبدیل گردیده است (DingWang, 2008). مطالعات مختلفی جهت بررسی پتانسیل تولید بیوگاز از ضایعات کشاورزی صورت پذیرفته است (Lianhua *et al.*, 2010). پتانسیل سنجی قابلیت تولید بیومتان روشی نسبتاً آسان و قابل اعتماد برای به‌دست آوردن میزان مواد ارگانیک قابل تبدیل به متان می‌باشد (Symons and Buswell, 1933). این مطالعات جهت طراحی و راه‌اندازی هاضم‌های غیرهوازی ارزشمند می‌باشند (Raposo *et al.*, 2011). آزمایشات هضم گسسته کوتاه مدت (یک الی دو ماهه) همچون

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی ماشین‌های کشاورزی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
۲- دانشیار، گروه مهندسی ماشین‌های کشاورزی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
(Email: aakram@ut.ac.ir) * نویسنده مسئول

برای تولید متان از علوفه سیلویی (Xie *et al.*, 2011) گزارش گردیده است.

سیب یکی از محبوب‌ترین میوه‌ها در بسیاری از نقاط جهان می‌باشد (*Malus Domestica Borken*) که به‌طور گسترده‌ای در بسیاری از مناطق معتدل جهان کشت می‌گردد (Agrahari and Khurdiya, 2003). میزان تولید جهانی سیب در دنیا در سال ۲۰۱۷ برابر میزان ۸۳/۸ میلیون تن بوده است که از این میزان ایران با تولید ۲/۱ میلیون تن در رده هفتم تولید قرار گرفته است (FAOSTAT, 2019). با توجه به حجم صادرات و سرانه مصرف پایین سیب در ایران می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حجم زیادی از این محصول در ایران به‌صورت ضایعات دورریز می‌گردد یا به‌مصارف خوراک دام می‌رسد. با توجه به حجم زیاد ضایعات سیب در ایران این مطالعه بر پایه پتانسیل سنجی و مدل‌سازی تولید بیوگاز تفاله‌های آب‌میوه‌گیری سیب طراحی گردید است.

مواد و روش‌ها

جهت پتانسیل‌سنجی تولید بیوگاز از تفاله‌های سیب اقدام به ساخت تعدادی هاضم با ظرفیت 1000 میلی‌لیتر و ظرفیت کاری ۴۰۰ الی ۵۰۰ میلی‌لیتر گردید. یک پروانه کوچک چرخشی که از یک جعبه‌دنده و موتور DC نیرو می‌گیرد وظیفه هم‌زنی هاضم به میزان ۲۴ بار در شبانه‌روز هر بار به مدت ۱۵ دقیقه را بر عهده دارد (شکل ۱). جهت کنترل دمای هاضم‌ها، از روش غوطه‌ورسازی هاضم‌ها در حمام آب گرم استفاده گردید و دمای آب اطراف هاضم‌ها توسط یک المنت و یک مدار فرمان کنترل گردید. سه دمای مختلف کاری سایکروفیلیک^۱ (دمای محیط) مزوفیلیک^۲ (۳۷ درجه) و ترموفیلیک^۳ (۴۷ درجه) (سه تیمار) تحت ۳ تکرار (تعداد ۹ هاضم) در قالب طرح کاملاً تصادفی بر روی هاضم‌ها اعمال گردید (Safley Jr and Westerman, 1992). جهت کنترل دمای تیمار سایکروفیلیک، هاضم‌ها عایق گردیدند تا تغییرات دمای محیط تأثیرات کمتری بر روی تغییرات دمای هاضم‌ها داشته باشد و همچنین بر اثر فعالیت باکتری‌ها دمای هاضم‌ها نسبت به محیط مقداری افزایش یابد. در شرایط سایکروفیلیک دمای هاضم‌ها بین ۲۱ تا ۲۵ درجه سلیسیوس متغیر بود. در شرایط تیماری مزوفیلیک شرایط دمای تحت دمای ۳۷±۰/۷ درجه و در شرایط ترموفیلیک تحت دمای ۴۷±۰/۹ در طی آزمایش کنترل گردید. جهت آغاز فرآیند، تفاله‌های سیب با راه‌انداز (مایه تلقیح)^۴ تهیه شده از کود گاوی به نسبت ۵۰ درصد وزنی TS مخلوط گردید. به‌منظور آزمایش‌های پتانسیل‌سنجی و یا تحلیل تولید

بیوگاز نسبت راه‌انداز به سوبستراهای متفاوتی گزارش گردیده است. نسبت‌های کوچک کل مواد جامد فرار ($g-VS I^{-1}$) (۲/۱ EI-) (Mashad and Zhang, 2010) تا نسبت‌های زیاد ($g-VS I^{-1}$) (۳۷/۲) (Rincón *et al.*, 2010) در مطالعات مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. استاندارد VDB 4630 استفاده از یک رنج بین ۱۵ الی ۲۰ گرم ماده جامد فرار بر لیتر راه‌انداز را جهت آزمایش‌های پتانسیل‌سنجی توصیه کرده است. مطالعات عنوان می‌دارند که هرچه نسبت مایه تلقیح به سوبسترا بیشتر باشد فرآیند هضم سریع‌تر صورت می‌پذیرد، که بعضی منابع حداقل نسبت دو برابر وزن جرمی ماده جامد فرار مایه تلقیح به سوبسترا را به‌عنوان میزان مناسب عنوان نموده‌اند (Raposo *et al.*, 2011). جهت تهیه راه‌انداز مقداری کود گاوی تحت شرایط هضم فرار گرفت و توسط تفاله‌های سیب به‌مرور زمان و به‌مقدار کم تغذیه گردیدند تا باکتری‌های متان‌زا نسبت به تغذیه با تفاله‌های سیب تطبیق یابند. پس از آن که ظرفیت تولید متان کود گاوی پایان یافت و تولید بیوگاز آن ناچیز گردید از محلول باقی‌مانده به‌صورت مخلوط به‌عنوان راه‌انداز استفاده گردید. یک تیمار راه‌انداز به‌عنوان کنترل منفی^۵ مورد هضم قرار گرفته و میزان بیوگاز تولیدی آن از بیوگاز تیمارهای دمایی کسر گردید. با توجه به اسیدی بودن تفاله سیب و با توجه به این‌که فرآیند متان‌زایی شامل فرآیندهای اسیدزایی می‌گردد که خود باعث کاهش pH محلول و اختلال در روند تولید بیوگاز می‌گردد جهت افزایش ظرفیت تامپونی^۶ سوبسترا از محلول هیدروکسید سدیم جهت افزایش pH آغازین تا میزان ۸/۰ استفاده گردید (Fang *et al.*, 2014). آزمایش تحت تیمار کل مواد جامد ۷٪ صورت پذیرفت که با اضافه کردن آب مقطر کل مواد جامد به‌میزان مطلوب کاهش داده شد.

نمونه تفاله‌های مورد استفاده از خروجی یک کارخانه آب‌میوه‌گیری سیب در جنوب استان اصفهان جمع‌آوری گردید. مشخصات تفاله‌های مورد استفاده به شرح جدول ۱ با توجه به نتایج آزمایشگاه تجزیه مواد نمونه‌های جمع‌آوری شده مطابق استاندارد (AOAC, 1990) آورده شده است. جهت اندازه‌گیری گاز تولیدی از روش جایگزینی با آب (شکل ۲) استفاده گردید و میزان گاز خروجی به‌صورت روزانه اندازه‌گیری و ثبت گردید.

از آن‌جایی که گاز CO₂ موجود در بیوگاز قابلیت حلالیت بالایی در آب دارد، حل شدن CO₂ در آب هنگام اندازه‌گیری می‌تواند در دقت اندازه‌گیری اختلال ایجاد کند. لذا بر پایه مطالعات گذشته از مخلوط آب نمک به‌عنوان سیال جهت اندازه‌گیری حجم بیوگاز استفاده گردید. به‌طور متداول محلول آب اسید رقیق و آب نمک یا

5- Negative control

۶- ظرفیت تامپونی به‌صورت توانایی محلول برای مقاومت در برابر تغییرات pH تعریف می‌گردد.

1- Psychrophilic

2- Mesophilic

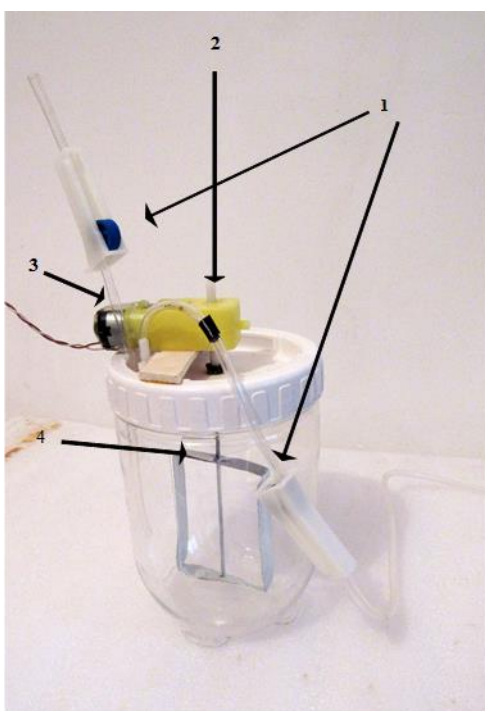
3- Thermophilic

4- Inoculum

$$V_{STP} = \frac{P_{gas}}{P_{STP}} \times \frac{T_{STP}}{T_{gas}} \times V_{gas} \quad (1)$$

که در این رابطه: V_{gas} حجم گاز اندازه گیری شده، V_{STP} حجم گاز تصحیح شده، P_{STP} فشار استاندارد، P_{gas} فشار گاز اندازه گیری شده، T_{gas} دمای گاز اندازه گیری شده (بر حسب کلوین) و T_{STP} دمای استاندارد می باشد (Strömberg *et al.*, 2014).

ترکیب این دو به عنوان سیال اندازه گیری حجم در مطالعات مختلف پیشنهاد شده است که در این مطالعه با توجه به نتایج مطالعات (Walker *et al.*, 2009) مبنی بر مزیت استفاده از آب نمک از این محلول استفاده گردید. با توجه به تأثیر دما و فشار محیط بر روی اندازه گیری حجم، از رابطه (۱) جهت تصحیح حجم گاز استفاده گردید.

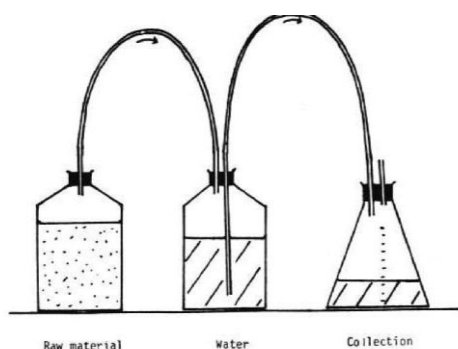


شکل ۱- نمونه هاضم مورد استفاده

۱. لوله های خروج گاز، ۲. مجموعه چرخ دنده کاهش دنده سرعت، ۳. موتور DC، ۴. پروانه چرخشی

Fig.1. A type of used digester

1. Gas output and sampling pipes, 2. Speed reducing gearbox, 3. DC motor, 4. Impeller



شکل ۲- روش های متداول اندازه گیری گاز خروجی از هاضم آزمایشگاهی (Raposo *et al.*, 2008)

Fig.2. Common methods for laboratory biogas measuring

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی تفاله‌های سیب مورد استفاده

Table 1- Chemical composition of used apple pomace

پارامتر Parameter	میزان اندازه‌گیری شده Quantity
pH	3.8-4.3
کل مواد جامد Total solids (%)	29.0-32.0
کل مواد جامد فرار Volatile solids (%)	27.2-34.7
خاکستر کل Ash (g kg-dry mater ⁻¹)	23.8-26.7
چربی کل Fat (g kg-dry mater ⁻¹)	64.2-68.5
پروتئین کل Protein (g kg-dry mater ⁻¹)	57.2-59.9
کربوهیدرات غیر فیبری (g kg-dry mater ⁻¹) Non fiber carbohydrates	259.1-299.8
چگالی حجمی (g l ⁻¹) Density	901.0-942.5
نسبت کربن به ازت C/N ratio	18.1-19.3

ضرایب این رابطه از تبدیل استوکیومتری اجزای مدل بوسول با در نظر گرفتن فرمول میانگین و تخمینی (C₆H₁₀O₅) برای کربوهیدرات‌ها، (C₆H₁₀O₅) برای پروتئین‌ها و (C₅₇H₁₀₄O₆) برای لیپیدها منشا می‌گیرند (Angelidaki and Sanders, 2004).

برای مدل‌سازی فرآیند تولید بیوگاز به صورت تابعی از زمان مدل‌های سینتیک زیادی ارائه گردیده است که سه مدل ریاضی گومپرتز^۲، لجستیک^۳ و ریچاردز^۴ از متداول‌ترین آن‌ها می‌باشند. این مدل‌ها جهت پیش‌بینی روند رشد جمعیت باکتری‌های هوازی و بی‌هوازی به کار می‌روند (Zwietering *et al.*, 1990).

معادله گومپرتز

$$M = p \times \exp \left\{ -\exp \left[\frac{\mu_m \times e}{p} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (۴)$$

در این رابطه μ_m میزان تجمعی تولید بیوگاز (ml/g VS)، P پتانسیل تولید متان (ml/g VS)، M حداکثر نرخ تولید متان (ml/g VS day)، λ طول مرحله تاخیر و t زمان می‌باشد (Lay *et al.*, 1998).

معادله لجستیک

$$M = p / \left\{ 1 + \exp \left[\frac{4\mu_m}{p} (\lambda - t) + 2 \right] \right\} \quad (۵)$$

معادله ریچاردز

در این مطالعه از روش عبور سیال از محلول بی‌کربنات سدیم جهت اندازه‌گیری کیفیت گاز خروجی استفاده گردید. با توجه به این که تقریباً ۹۹٪ بیوگاز از سه گاز متان دی‌اکسیدکربن و آمونیاک تشکیل شده است با عبور نمونه‌ها از محلول بی‌کربنات سدیم (تزریق بیوگاز کف محلول) (۳٪ w/v) و جذب گاز دی‌اکسیدکربن بیوگاز توسط محلول، تقریباً فقط دو گاز متان و آمونیاک از محلول خارج می‌گردد که می‌تواند با دقت مناسبی به عنوان متان تولیدی در نظر گرفته شود. این روش یکی از متداول‌ترین و آسان‌ترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری کیفیت بیوگاز تولیدی هاضم‌ها می‌باشد (Lesteur *et al.*, 2010).

قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیک^۱ (ABD) با تقسیم پتانسیل تولید بیومتان (BMP) به دست آمده از نتایج آزمایش بر پتانسیل تولید متان بیوشیمیایی تئوری طبق رابطه (۲) به دست آمد (Heo *et al.*, 2004; Sahito *et al.*, 2013).

$$ABD\% = \frac{BMP_{observed}}{BMP_{theoretical}} \quad (۲)$$

زمانی که ترکیبات ارگانیک (لیپیدها، پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها) مشخص باشند میزان تولید تئوری متان به صورت میلی‌لیتر بر وزن ماده جامد فرار می‌تواند از رابطه (۳) محاسبه گردد (Raposo *et al.*, 2011).

$$BMP = 415 \times \% \text{carbohydrates} + 496 \times \% \text{proteins} + 1014 \times \% \text{lipids} + \% \text{lignin} \times 727 \quad (۳)$$

2- Gompertz
3- Logistic
4- Richards

می‌باشد. در تیمار ۳۷ و ۴۷ درجه پس از ۳۵ روز تقریباً تولید بیوگاز به میزان ناچیزی کاهش می‌یابد اما در تیمار محیط پس از ۵۵ روز همچنان فرآیند تولید ادامه پیدا کرده است.

زمان ماند اقتصادی و زمان تأخیر در تولید بیوگاز از فاکتورهای مهم هضم زیست‌توده می‌باشند که معمولاً برای طراحی هاضم‌های پیوسته کارایی زیادی دارند (Salmani et al., 2017). مطالعات مختلفی برای اندازه‌گیری این فاکتورها در محصولات زیست‌توده مختلف صورت پذیرفته است و دامنه گسترده‌ای از زمان هضم توسط محققین گزارش گردیده است. به‌طور معمول فرآیند پتانسیل‌سنجی تولید متان بیوشیمیایی بسیار زمان‌بر می‌باشد (Lesteur et al., 2010). طی مطالعه‌ای محققان با بررسی زمان ماند در تولید بیوگاز از چندین نوع جلبک آبی عنوان می‌دارد که ۸۰ الی ۹۰ درصد پتانسیل بیوگاز سوبسترا پس از ۱۰ روز اول قابل حصول می‌باشد (Hanssen et al., 1987). محققین زمان هضم ۳۰ روز را برای انجام فرآیند کامل هضم کود گاوی در دمای ۳۵ درجه مناسب می‌دانند (Owen et al., 1979). هرچند زمان‌های هضم بسیار بالا همچون ۲۴۰ روز در مورد هضم بی‌هوازی ضایعات شهری در دمای محیط (Rao et al., 2000) و ۳۶۵ روز در مورد هضم بی‌هوازی ضایعات شهری در ترکیب با مایع شکمبه گاوی در دمای محیط (Lopes et al., 2004) و همچنین زمان‌های هضم بسیار کوتاه همچون ۷ روز در مورد هضم تفاله روغن‌گیری آفتابگردان در ترکیب با نسبت‌های زیاد مایه تلقیح در دمای ۳۵ درجه (Raposo et al., 2008) نیز توسط محققین گزارش گردیده است.

جدول ۲ تحلیل آماری تولید متان و بیوگاز در تیمارهای مورد بررسی را نشان می‌دهد. میزان متان بیوگاز و درصد متان تیمار سایکروفیلیک در سطح آماری ۱ درصد نسبت به دو تیمار دیگر کمتر بوده است. دو تیمار ۳۷ و ۴۵ درجه نیز در سطح آماری ۵ درصد دارای اختلاف معنی‌دار در میزان متان تولیدی بوده‌اند اما میزان بیوگاز تولیدی دو تیمار از نظر آماری معنی‌دار نمی‌باشد (جدول ۲).

شکل ۶ روند تغییرات pH سوبسترا را نشان می‌دهد که به فاصله زمانی سه روز اندازه‌گیری گردیده است. بر اثر واکنش‌های بیولوژیکی عمدتاً ناشی از فعالیت باکتری‌های اسیدزا pH در روزهای آغازین روند نزولی را طی می‌کند. در هر سه تیمار در روز دهم آزمایش کمترین میزان pH ثبت گردیده است و در روزهای ۳۴ الی ۴۰ بیشترین میزان pH ثبت شده است. دلیل افزایش pH می‌تواند انتقال واکنش‌های درون راکتور به سمت فرآیندهای متان‌زایی باشد (Doagoi et al., 2011). در تیمارهای ۳۷ و ۴۷ درجه این زمان تقریباً مصادف با کاهش شدید تولید بیوگاز و تولید بیوگاز با بیشترین درصد متان می‌باشد در حالی‌که در تیمار دمای محیط با سپری شدن زمان، pH محیط دوباره روند نزولی به خود می‌گیرد و محلول به سمت اسیدی

$$M = p \left\{ 1 + v \times \exp(1 + v) \exp \left[\frac{\mu_m}{p} (1 + v)^{1+\frac{1}{v}} (\lambda - t) \right] \right\}^{\frac{1}{v}} \quad (۶)$$

در این رابطه، v پارامتر شکل راکتور می‌باشد که با توجه به شکل راکتور متفاوت می‌باشد و در اینجا همچون سه فاکتور دیگر از نتایج داده‌های آزمایشگاهی استخراج می‌گردد.

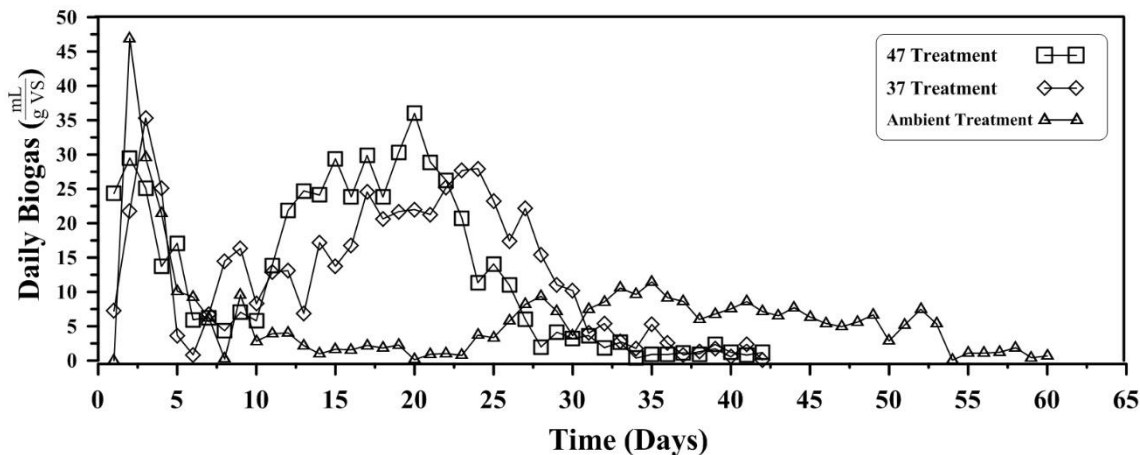
در این مطالعه هر سه مدل، مورد بررسی قرار گرفت و توسط نرم‌افزار متلب با کمک الگوریتم لونبرگ-مارکورات^۱ پارامترهای میزان تجمع تولید بیوگاز حداکثر نرخ تولید متان و طول مرحله تأخیر مربوط به مدل‌ها محاسبه گردید. برای این منظور مشاهده‌های آزمایش شامل میزان تجمع تولید (μ_m) در هر روز (t) به نرم‌افزار وارد گردید تا پارامترهای ذکر شده محاسبه گردد (Waezi-Zadeh et al., 2010). جهت کنترل و مقایسه کارایی مدل‌ها از شاخص‌های ضریب تبیین (R^2) و ریشه دوم میانگین مجموع مربعات خطاها (RMSE) استفاده گردید.

نتایج و بحث

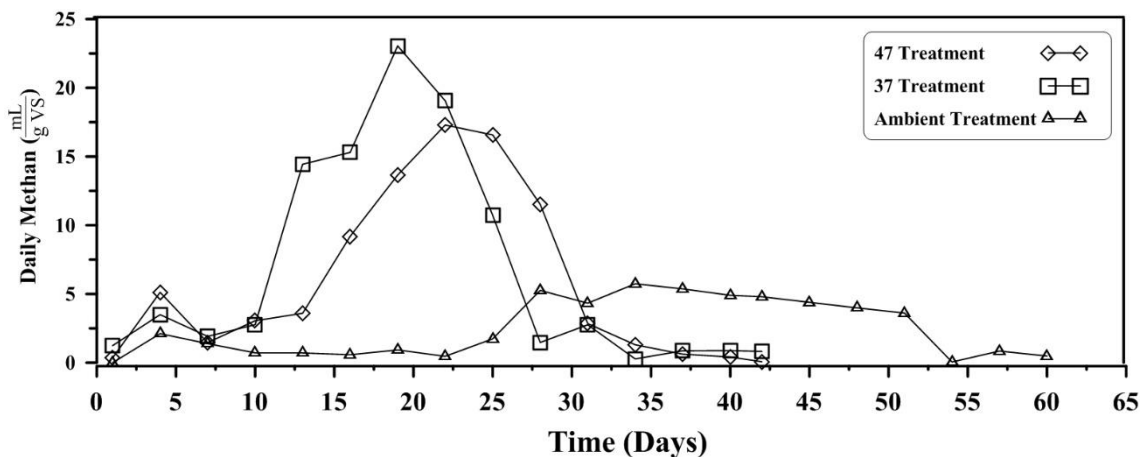
روند تولید متان و بیوگاز

در شکل ۳ تولید گاز روزانه تحت شرایط دمایی مختلف مورد آزمایش نشان داده شده است همان‌گونه که از نمودار مشخص است تحت دمای کنترل شده محیط فرآیند هضم مدت زمان بیشتری به طول می‌انجامد و زمان ماند و زمان حداکثر تولید به‌طور چشم‌گیری نسبت به دو تیمار دیگر بیشتر می‌باشد. از بعد آماری نیز در سطح معنی‌داری یک درصد زمان ماند و زمان پیک تولید این تیمار نسبت به دو تیمار دیگر بیشتر می‌باشد (جدول ۲). زمان حداکثر تولید متان در تیمار محیط در روز ۳۷ ام با میزان $6/99 \text{ ml g-VS}^{-1}$ مشاهده می‌گردد در حالی‌که این زمان در تیمار ۳۷ درجه در روز ۲۲ ام به میزان تولید $20/16 \text{ ml g-VS}^{-1}$ و در تیمار ۴۷ درجه در روز ۲۰ ام به میزان $25/57 \text{ ml g-VS}^{-1}$ مشاهده می‌گردد. در هر سه نمودار تولید شاهد یک پیک اولیه تولید و کاهش میزان تولید پس از چند روز سپس افزایش دوباره تولید می‌باشیم. به نظر می‌رسد که در روزهای اولیه تولید به دلیل وجود محیط مناسب کشت مایه تلقیح، باکتری‌های بی‌هوازی (هیدرولیزکننده) موجود به سرعت شروع به رشد و تغذیه از تفاله‌های سیب موجود در سوبسترا و تولید بیوگاز می‌کنند و حجم دی‌اکسیدکربن تولیدی افزایش می‌یابد اما از طرف دیگر فعالیت باکتری‌های متان‌زا به این شدت نمی‌باشد و درصد متان بیوگاز ناچیز می‌باشد (Nazari and Nasiri, 2013). همان‌گونه که از نمودارهای درصد متان (شکل ۵) و نمودار تولید متان روزانه (شکل ۴) نیز مشخص است در روزهای اولیه تولید، درصد متان بیوگاز پایین‌تر می‌باشد و پیک اولیه تولید در نمودار تولید متان (شکل ۴) کوچک‌تر

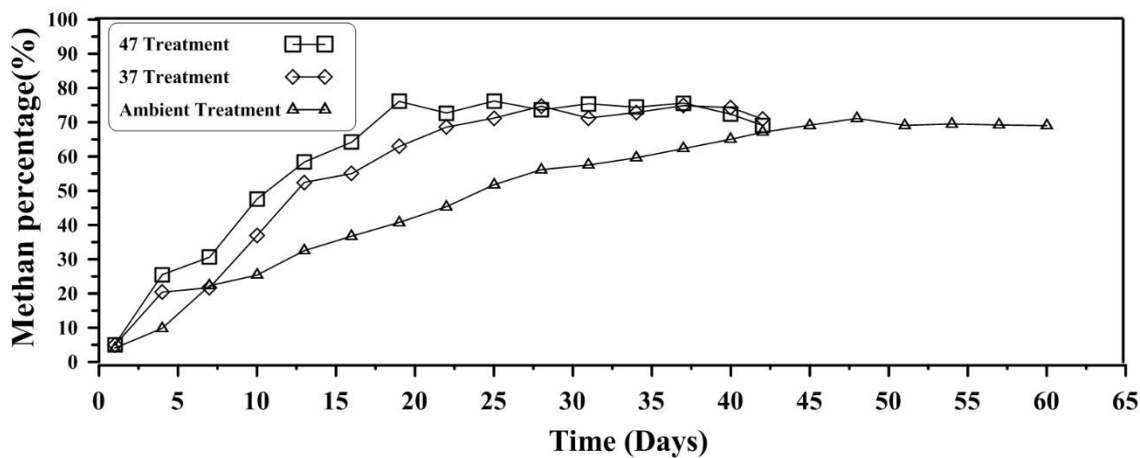
شدن پیش می‌رود که خود می‌تواند یکی از عوامل کاهش تولید بیوگاز راکتور باشد (Haji Agha Alizadeh *et al.*, 2014).



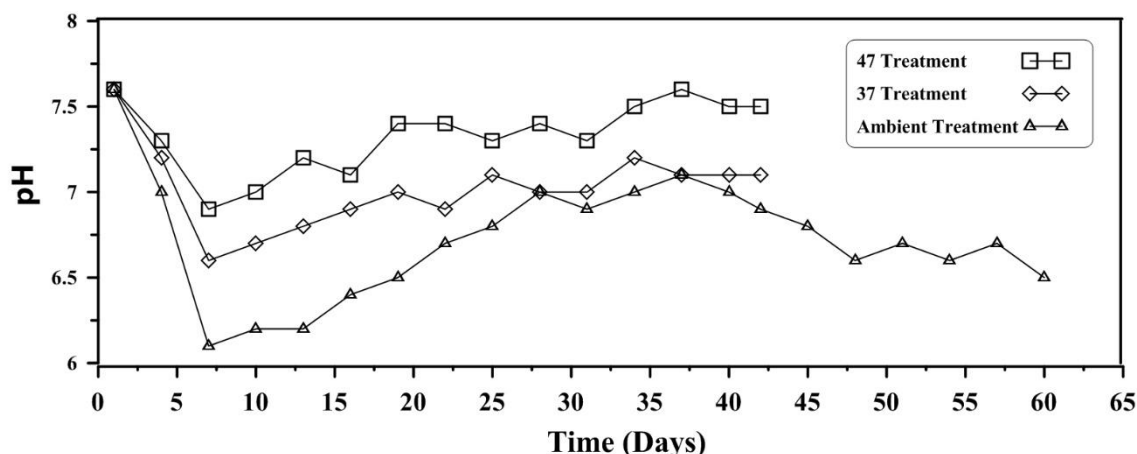
شکل ۳- نمودار تولید روزانه بیوگاز
Fig.3. Daily biogas production



شکل ۴- نمودار تولید روزانه متان
Fig.4. Daily methane production



شکل ۵- تغییرات درصد متان بیوگاز
Fig.5. Change in daily methane content



شکل ۶- تغییرات روزانه pH هاضمها
 Fig.6. Change in the value of pH in reactors

جدول ۲- مقایسه آماری تولید متان و بیوگاز تیمارهای دمایی مورد بررسی

Table 2- Statistical analysis of methane and biogas production in evaluated temperature treatments

تیمار Treatment	بیشترین تولید روزانه متان Maximum daily methane (ml g-VS ⁻¹)	بیک زمان تولید Time of maximum daily methane	تولید تجمعی متان Cumulative methane production (ml g-VS ⁻¹)	میانگین درصد متان Average methane content (%)	تولید تجمعی بیوگاز Cumulative biogas production (ml g-VS ⁻¹)
دمای محیط Ambient treatment	6.99 ^{aA}	35 ^{aA}	153.74 ^{aA}	41% ^{aA}	373.03 ^{aA}
۳۷ درجه سانتی گراد 37° C Treatment	20.16 ^{bB}	22 ^{bB}	289.03 ^{bB}	54% ^{bB}	539.31 ^{bB}
۴۷ درجه سانتی گراد 47° C Treatment	25.57 ^{cC}	20 ^{bC}	302.70 ^{cC}	56% ^{bC}	542.52 ^{bB}

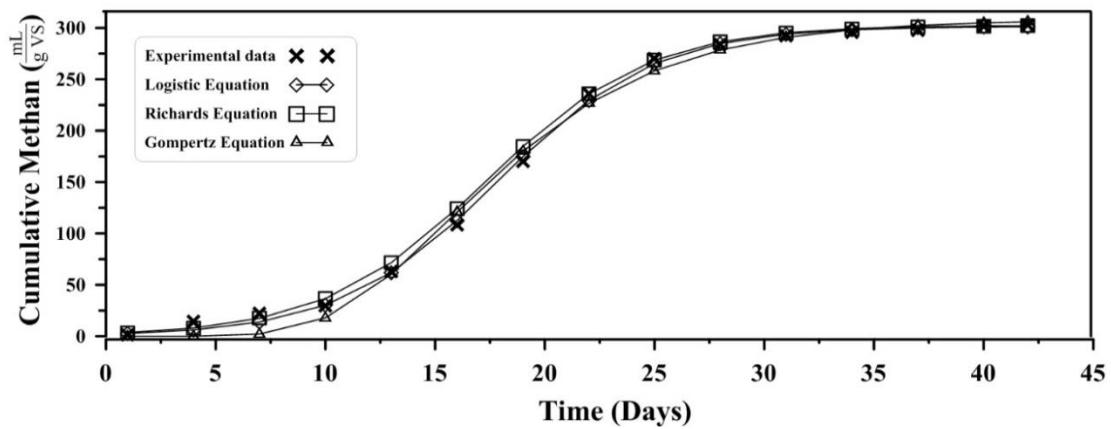
اعداد با حروف متفاوت نشان دهنده معنی داری اختلاف در سطح مورد بررسی (حروف بزرگ معنی داری در سطح ۵ درصد و حروف کوچک معنی داری در سطح یک درصد) می باشند

Numbers with different letters show a significant difference in the evaluated level (large letters show difference at 5% probability and small letters show difference at 1% probability)

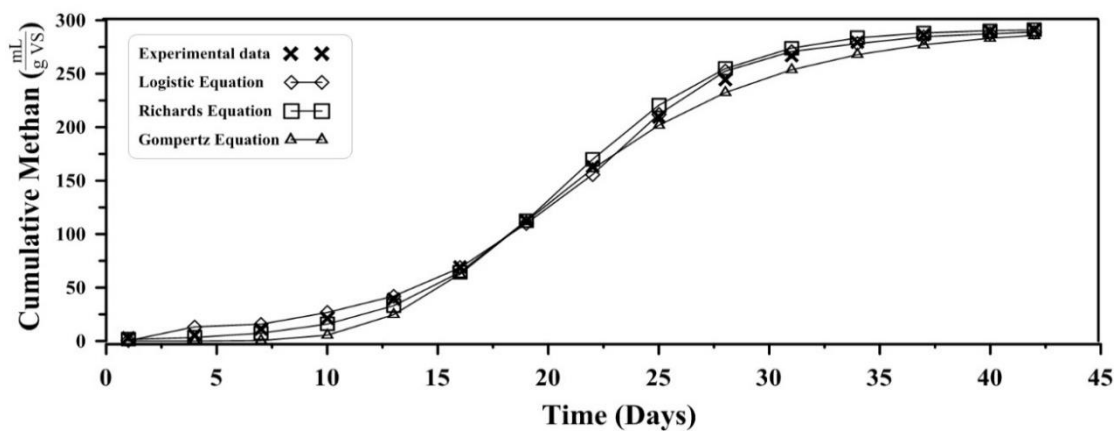
قادر به نمایش مناسب این تغییرات نبوده است. مطالعات زیادی نیز استفاده از این معادلات برای مدل سازی فرآیند هضم نسبت به زمان را در محصولات زیست توده مختلف مناسب عنوان کرده اند. به عنوان نمونه، مدل لجستیک را مناسب ترین مدل جهت تحلیل فرآیند تولید بیوگاز از تفاله های گل محمدی عنوان می دارند هرچند محققین کارایی مدل های گومپرتز و ریچاردز را نیز در حد بالا و قابل قبول عنوان می دارند (Doagoi *et al.*, 2011). طی مطالعه ای نیز کارایی مدل گومپرتز جهت تحلیل فرآیند هضم زباله های شهری را مناسب عنوان می دارند (Nopharatana *et al.*, 2003). در مطالعه مشابهی محققین کارایی مدل های گوسی شکل و گومپرتز را جهت مدل سازی تولید متان زباله های شهری مناسب عنوان می دارند (Lo *et al.*, 2010).

مدل سازی تولید روزانه متان

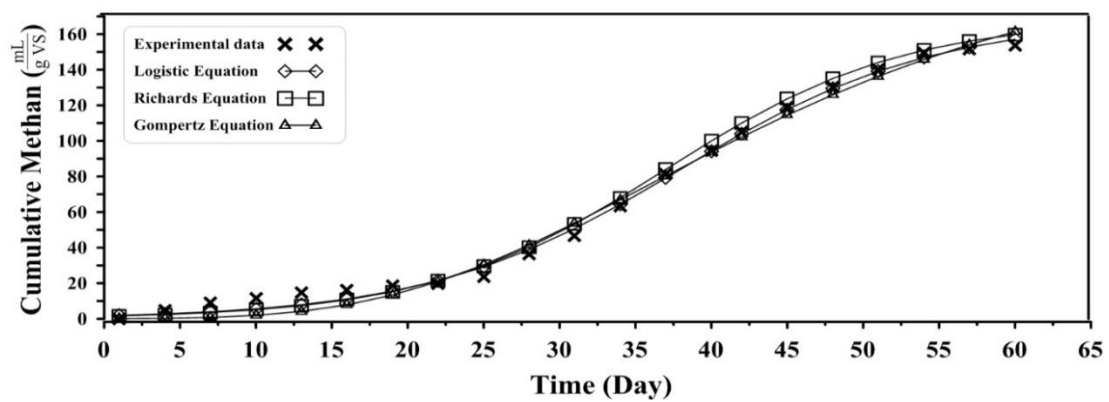
در این مطالعه توسط مدل های سینتیک موجود اقدام به تحلیل فرآیند تولید بیوگاز گردید. همان گونه که مشخص می باشد هر سه مدل توانسته اند با دقت بسیار بالایی روند داده های حاصل از نتایج آزمایشگاهی را دنبال کنند هرچند نتایج مدل لجستیک دقت بالاتری را ارائه داده است (شکل های ۷، ۸ و ۹). نتایج تحلیل آماری نیز حاکی از ضریب تبیین بالاتر و ریشه دوم میانگین مجموع مربعات کمتر این مدل می باشد (جدول ۳). همچنین در تیمار ۴۷ درجه سیلیسیوس کارایی مدل های مورد بررسی بیشتر بوده است و این مدل ها در این تیمار با دقت بیشتری توانسته اند فرآیند تولید را پیش بینی کنند. همان گونه که قبلاً نیز ذکر گردید در روزهای اولیه، تولید متان از شدت بالاتری برخوردار است که هیچ یک از مدل های مورد بررسی



شکل ۷- نتایج مدل‌سازی سینتیک تولید تجمعی متان در دمای ۴۷ درجه
 Fig.7. Results of kinetic modeling of cumulative methane production at 47 °C



شکل ۸- نتایج مدل‌سازی سینتیک تولید تجمعی متان در دمای ۳۷ درجه
 Fig.8. Results of kinetic modeling of cumulative methane production at 37 °C



شکل ۹- نتایج مدل‌سازی سینتیک تولید تجمعی متان در دمای محیط
 Fig.9. Results of kinetic modeling of cumulative methane production at ambient temperature

جدول ۳- تحلیل آماری نتایج مدل سازی سینتیک تولید متان تجمی در دماهای مختلف

Table 3- Results of statistical analysis of methane production modeling at different temperatures

تیمار Treatment	RMSE			R ²		
	معادله گومپرتز Gompertz equation	معادله لجستیک Logistic equation	معادله ریچاردز Richards equation	معادله گومپرتز Gompertz equation	معادله لجستیک Logistic equation	معادله ریچاردز Richards equation
دمای محیط Ambient treatment	6.09	3.62	2.04	0.9896	0.9963	0.9940
۳۷ درجه سانتی گراد 37° C Treatment	11.00	4.87	23.63	0.9926	0.9985	0.9981
۴۷ درجه سانتی گراد 47° C Treatment	10.54	4.69	28.66	0.9939	0.9988	0.9980

قابلیت تجزیه پذیری تفاله های سیب

بر پایه داده های آزمایش میزان پتانسیل تولید متان بیوشیمیایی محاسباتی در دمای مزوفیلیک و ترموفیلیک به ترتیب ۲۸۹/۰۳ و ۳۰۲/۷۰ میلی لیتر بر گرم وزن ماده خشک فرار به دست می آید که با مقایسه آن با محصولات مشابه و مطالعات مشابه می توان این میزان را قابل قبول عنوان کرد. محققین پتانسیل تولید متان ضایعات سیب را برابر ۳۱۷ ml g-VS⁻¹ محاسبه کرده اند (Buffière et al., 2006). در مطالعه دیگری پتانسیل تولید متان از ترکیبات مختلف کدو و سیب درختی را برابر ۲۶۳ الی ۴۷۸ میلی لیتر بر گرم وزن ماده خشک عنوان می دارند (Dubrovskis and Plume, 2017). مطالعه مشابه دیگری پتانسیل تولید متان از برگ درخت سیب در ترکیب با کود دامی را برابر ۳۴۰ ml g-VS⁻¹ عنوان می دارد (Dar and Tandon, 1987). با توجه به نتایج به دست آمده از تجزیه ترکیبات تفاله سیب پتانسیل تولید متان بیوشیمیایی تئوری به طور میانگین برابر میزان ۴۷۳/۷۰ ml g-VS⁻¹ محاسبه گردید. بر این اساس قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی تفاله های سیب برابر ۶۳/۹٪ محاسبه می گردد که حاکی از پتانسیل بسیار بالا و قابلیت زیاد تولید بیوگاز از تفاله های سیب می باشد. طی مطالعه مشابهی (Prabhudessai et al., 2013) عنوان می دارند پتانسیل تئوری تولید متان تفاله های روغن گیری نارگیل برابر ۴۹۰ ml g-VS⁻¹ می باشد که در شرایط آزمایشگاهی میزان آن استخراج گردید.

نتیجه گیری

در این مطالعه به منظور بررسی پتانسیل بیوشیمیایی تولید متان و همچنین تحلیل فرآیند تولید متان تفاله های سیب به منظور ارائه راهکاری جهت مدیریت تفاله های کارخانه های آب میوه گیری اقدام به ساخت و راه اندازی ۹ هاضم گسسته گردید. داده های آزمایش می توانند در جهت طراحی هاضم های صنعتی در کارخانه های آب میوه گیری کارایی زیادی داشته باشند. همچنین در این مطالعه روند تولید تحت تیمارهای مختلف دمایی محیط، ۳۷ و ۴۷ درجه تحلیل گردید. نتایج مطالعه حاکی از پتانسیل تئوری بالای تفاله های سیب جهت تولید متان می باشد که در شرایط آزمایش تا میزان ۶۴ درصد آن استحصال گردید. قابلیت تجزیه پذیری تفاله های سیب بالا می باشد و به جز pH سیب که اسیدی می باشد (و در شرایط آزمایش به شکل مطلوبی کنترل گردید) سایر فاکتورهای تفاله سیب برای فعالیت باکتری های متانزا مناسب می باشند. همچنین از نظر مواد مغذی نیز تفاله های سیب محیط مناسبی برای رشد باکتری های متانزا می باشند. نتایج مدل سازی سینتیک فرآیند تولید متان نیز حاکی از تطبیق بالای مدل های سینتیک مورد بررسی با شرایط آزمایشگاهی می باشد.

References

1. AOAC. 1990. Official methods of analysis of the AOAC, 15th ed. Methods 932.06, 925.09, 985.29, 923.03. Association of official analytical chemists. Arlington, VA, USA.
2. Ağdağ, O. N., and D. T. Sponza. 2007. Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors. Journal of hazardous materials 140: 75-85.
3. Agrahari, P. R., and D. Khurdiya. 2003. Studies on preparation and storage of RTS beverage from pulp of culled apple pomace. Indian Food Packer 57: 56-61.
4. Alzate-Gaviria, L. M., P. Sebastian, A. Pérez-Hernández, and D. Eapen. 2007. Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. International Journal of Hydrogen Energy 32: 3141-3146.

5. Angelidaki, I., and W. Sanders. 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology* 3: 117-129.
6. Buffière, P., D. Loisel, N. Bernet, J. P. Delgenes. 2006. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Science and Technology* 53: 233-41.
7. Chen, Z., D. Hu, Z. Zhang, N. Ren, and H. Zhu. 2009. Modeling of two-phase anaerobic process treating traditional Chinese medicine wastewater with the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1. *Bioresource Technology* 100: 4623-4631.
8. Ding, H.-B. and J.-Y. Wang. 2008. Responses of the methanogenic reactor to different effluent fractions of fermentative hydrogen production in a phase-separated anaerobic digestion system. *International Journal of Hydrogen Energy* 33: 6993-7005.
9. Doagoi, A., A. Ghazanfari Moghaddam, and M. H. Fooladi. 2011. Investigating and Modeling the Process of Biogas Production while Utilizing the Wastes of Damask Rose Distillation. *Iranian Journal of Biosystems Engineering* 42: 95-102. (In Farsi).
10. Dubrovskis, V., and I. Plume. 2017. Biogas from wastes of pumpkin, marrow and apple. *Agronomy Research* 15 (1): 69-78.
11. El-Mashad, H. M., and R. Zhang. 2010. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology* 101 (11): 4021-4028.
12. Fang, W., P. Zhang, G. Zhang, S. Jin, D. Li, M. Zhang, and X. Xu. 2014. Effect of alkaline addition on anaerobic sludge digestion with combined pretreatment of alkaline and high pressure homogenization *Bioresource Technology* 168: 167-172.
13. FAOSTAT. 2019. Apple production in 2017. *Crops World Regions Production Quantity*: UN Food & Agriculture Organization, Statistics Division.
14. Haji Agha Alizadeh, H., F. Rahimi Sardari, and S. A. Radmdar. 2014. Effect Of Reactor Temperature on the Rate of Biogas Production from Quail Manure. in *First National Conference of Agriculture, Environment and Food Security*. Jiroft. (In Farsi).
15. Hanssen, J. F., M. Indergaard, K. Østgaard, O. A. Bævre, T. A. Pedersen, and A. Jensen. 1987. Anaerobic digestion of *Laminaria* spp. and *Ascophyllum nodosum* and application of end products. *Biomass* 14: 1-13.
16. Hassan Dar, Gh., and S. M. Tandon. 1987. Biogas production from pretreated wheat straw, lantana residue, apple and peach leaf litter with cattle dung, *Biological Wastes* 21 (2): 75-83.
17. Heo, N. H., and S. C. Park, and H. Kang. 2004. Effects of mixture ratio and hydraulic retention time on single-stage anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 39: 1739-1756.
18. Hoseinzadeh, Y. 2013. Investigating the potential of biogas production from lettuce and cabbage waste in common digestion with cow manure. MSc thesis. Ferdowsi University of Mashhad.
19. Labatut, R. A., L. T. Angenent, and N. R. Scott. 2011. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technology* 102: 2255-2264.
20. Laurinovic, L., J. Jasko, E. Skripsts, and V. Dubrovskis. 2013. Biochemical methane potential of biologically and chemically pretreated sawdust and straw. Pages 468-471. *Proceedings of the 12th International Scientific Conference: Engineering for Rural Development*.
21. Lay, J.-J., Y.-Y. Li, and T. Noike. 1998. Developments of bacterial population and methanogenic activity in a laboratory-scale landfill bioreactor. *Water Research* 32: 3673-3679.
22. Lesteur, M., V. Bellon-Maurel, C. Gonzalez, E. Latrille, J. Roger, G. Junqua, and J. Steyer. 2010. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: a review. *Process Biochemistry* 45: 431-440.
23. Lianhua, L., L. Dong, S. Yongming, M. Longlong, Y. Zhenhong, and K. Xiaoying. 2010. Effect of temperature and solid concentration on anaerobic digestion of rice straw in South China. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 7261-7266.
24. Lo, H., T. Kurniawan, M. Sillanpää, T. Pai, C. Chiang, K. Chao, M. Liu, S. Chuang, C. Banks, and S. Wang. 2010. Modeling biogas production from organic fraction of MSW co-digested with MSWI ashes in anaerobic bioreactors. *Bioresource Technology* 101: 6329-6335.
25. Lopes, W. S., V. D. Leite, and S. Prasad. 2004. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. *Bioresource Technology* 94: 261-266.
26. Nazari, A., and Nasiri, J. 2013. Types of anaerobic digesters for energy extraction from corrosive organic matter. *Jornal of Renewable and New Energy* 1 (2): 37-44.
27. Nopharatana, A., P. C. Pullammanappallil, and W. P. Clarke. 2003. A dynamic mathematical model for sequential leach bed anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Biochemical Engineering Journal* 13: 21-33.
28. Owen, W., D. Stuckey, J. Healy Jr, L. Young, and P. McCarty. 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research* 13: 485-492.

29. Prabhudessai, V., A. Ganguly, S. Mutnuri. 2013. Biochemical Methane Potential of Agro Wastes. *Journal of Energy* (17): 1-7.
30. Rao, M., S. Singh, A. Singh, and M. Sodha. 2000. Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage. *Applied Energy* 66: 75-87.
31. Raposo, F., R. Borja, B. Rincon, and A. Jimenez. 2008. Assessment of process control parameters in the biochemical methane potential of sunflower oil cake. *Biomass and Bioenergy* 32: 1235-1244.
32. Raposo, F., V. Fernández-Cegrí, M. De la Rubia, R. Borja, F. Béline, C. Cavinato, G. Demirer, B. Fernández, M. Fernández-Polanco, and J. Frigon. 2011. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86: 1088-1098.
33. Rincón, B., C. J. Banks, and S. Heaven. 2010. Biochemical methane potential of winter wheat (*Triticum aestivum* L.): Influence of growth stage and storage practice. *Bioresource Technology* 101 (21): 8179-8184.
34. Safley Jr, L., and P. Westerman. 1992. Performance of a low temperature lagoon digester. *Bioresource Technology* 41: 167-175.
35. Sahito, A. R., R. B. Mahar, and K. M. Brohi. 2013. Anaerobic biodegradability and methane potential of crop residue co-digested with buffalo dung. *Mehran University Research Journal of Engineering & Technology* 32: 509-518.
36. Salmani, F., A. Ehsan, and M. Salimi. 2017. The Feasibility of Building Two units Combined Heat and Power (CHP) With Biogas in Urban Wastewater Treatment Plant. *Journal of Mechanical Engineering* 47: 325-331. (In Farsi).
37. Shariatifar, M. 2014. Investigating the potential of biogas production from citrus and livestock waste. *Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources*. (In Farsi).
38. Strömberg, S., M. Nistor, and J. Liu. 2014. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. *Waste Management* 34: 1939-1948.
39. Symons, G., and A. Buswell. 1933. The methane fermentation of carbohydrates^{1, 2}. *Journal of the American Chemical Society* 55: 2028-2036.
40. Waezi-Zadeh, M., A. Ghazanfari, and S. Noorbakhsh. 2010. Finite element analysis and modeling of water absorption by date pits during a soaking process. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B* 11: 482-488.
41. Walker, M., Y. Zhang, S. Heaven, and C. Banks. 2009. Potential errors in the quantitative evaluation of biogas production in anaerobic digestion processes. *Bioresource Technology* 100: 6339-6346.
42. Xie, S., P. G. Lawlor, J. P. Frost, Z. Hu, and X. Zhan. 2011. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. *Bioresource Technology* 102: 5728-5733.
43. Zwietering, M., I. Jongenburger, F. Rombouts, and K. Van't Riet. 1990. Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and Environmental Microbiology* 56: 1875-1881.

Potential Evaluation and Modeling of Biogas Production from Apple Pomace

M. Sami¹, A. Akram^{2*}, M. Sharifi²

Received: 27-04-2019

Accepted: 11-09-2019

Introduction

The need to develop alternative energy sources especially renewable energy has become increasingly apparent with the incident of fuel shortages and escalating energy prices in recent years. With the advent of renewable energy, various studies have been conducted to investigate the potential of biogas production from agricultural waste. Considering the importance of retention time and methane production potential for designing industrial digesters, many studies on potential analysis and modeling of the digestion process of different products have been carried out by various researchers. These studies are valuable for the design and implementation of anaerobic digesters. Apple is one of the most popular fruits in many parts of the world and is widely cultivated in many temperate regions of the world. Considering the large volume of apple waste in Iran, this study was designed based on potential evaluation and modeling of biogas production from apple pulp.

Materials and Methods

In order to measure the potential of biogas production from apple pomace, a number of lab-scale digesters with a capacity of 600 ml and a working capacity of 400-500 ml were made. pH and C/N ratio were modified by adding NaOH and urea solution, respectively. Three different temperature treatments including psychrophilic (ambient temperature), mesophilic (37°C), and thermophilic (47°C) were applied to the substrate. Used pomace samples were collected from the output of an apple juice factory in southern Isfahan province, Iran. Anaerobic Biodegradability (ABD) was obtained by dividing the experimental methane production potential (BMP) obtained from the experimental results on the theoretical methane production potential. Three most common kinetic models of Gompertz, Logistic, and Richards were used to predict and stimulate the cumulative methane production of treatments.

Results and Discussion

Under ambient temperature, the digestive process took a longer time, and the time of maximum daily biogas production was considerably more than the other two treatments. Statistically, production time and peak time of this treatment was higher than the other two treatments at 1% significance level. Maximum daily biogas production in the ambient treatment was observed on day 37th with a volume of 6.99 g-VS⁻¹ ml, while maximum daily biogas production in the treatments of 37 °C and 47 °C were observed on days 22th (20.16 ml g-VS⁻¹) and 20th (25.57 ml g-VS⁻¹), respectively. In all three treatments, daily biogas production increased sharply in the first incubation days and after that reduced and then production increased again. In mesophilic and thermophilic treatments, the production of biogas modestly stopped after 35 days, but under the ambient temperature, the process of production continued after 55 days. The methane concentration of biogas in the psychrophilic treatment was significantly lower than the other two treatments at 1% level. Two treatments of 37°C and 45°C have a significant difference in methane yield at 1% level. Nevertheless, the production of biogas in two treatments was not statistically different. In all three treatments, the lowest pH was recorded after 7 days of production and the highest pH was recorded on days 34-40. All three kinetic equations were able to simulate the methane production process with high precision, although the results of the Logistic model provided higher accuracy. In the treatment 47 °C, the efficiency of the studied equations was higher than other treatments and models were able to predict the production process with higher accuracy. Results of the experiment show the high biochemical methane production potential of apple pomace (473.17 ml g-VS⁻¹), which under laboratory condition of this study up to 63.9% of this potential (302.70 ml g-VS⁻¹) was obtained.

Conclusions

This study results are valuable for the design and implementation of industrial digesters. The results indicate the apple pomace has a high potential for the production of methane and its biodegradability is high. Apart from pH that is acidic, other apple pulp factors are appropriate for the activity of methanogenic bacteria. In terms of nutrients, apple pomace is also a good environment for the growth of anaerobic bacteria.

Keywords: Biogas, Methane, Modeling, Potential

1- PhD Student, Department of Agricultural Machinery Engineering, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2- Associate Professor, Department of Agricultural Machinery Engineering, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

(*- Corresponding Author Email: aakram@ut.ac.ir)