



مقایسه تولید بیوگاز در شرایط غیر هوازی از هضم مشترک پساب پالایشگاه‌های نفتی با سه

نوع از ضایعات کشاورزی

اسماعیل مهریار^{۱*}، دینگ ویمین^۲، عباس همت^۳

دانشجوی دکتری گروه مهندسی مکانیزاسیون کشاورزی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کشاورزی نانجینگ، نانجینگ، ۲۱۰۰۳۱، چین.

استاد گروه مهندسی مکانیزاسیون کشاورزی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کشاورزی نانجینگ، نانجینگ، ۲۱۰۰۳۱، چین.

استاد گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶، ایران.

* ایمیل نویسنده مسئول: Esmail.mehryar@gmail.com

چکیده

از آنجایی که تکنیک هضم غیرهوازی جزء روش‌های تیماردهی فاضلاب‌های صنعتی بشمار می‌رود، در این پژوهش، فرآیند هضم مشترک غیرهوازی فاضلاب نفتی با یکی از سه نوع ضایعات کشاورزی (ضایعات غذایی، فضولات مرغی و باگاس نیشکر) مورد مقایسه قرار گرفت. چهار شاخص شامل: حجم کل بیوگاز تولیدی، حجم کل بیومتان تولیدی، درصد کاهش شاخص اکسیژن محلول مورد نیاز (S-COD) و مدت زمان ماند ضایعات (Retention time) در حین هضم در ارزیابی‌ها استفاده شدند. تمام آزمایش‌های هضم با استفاده از روش ناپیوسته و در شرایط دمایی مزوفیلیک (36 ± 1 درجه سانتی‌گراد) انجام شدند. نتایج نشان داد که هر سه ماده ضایعاتی انتخاب شده (باگاس نیشکر، فضولات مرغی و ضایعات غذایی) موجب بهبود فرآیند هضم غیرهوازی فاضلاب نفتی شدند که می‌توان آن را نتیجه فراهم شدن مواد مغذی لازم برای فعالیت باکتری‌ها دانست. بر اساس شاخص‌های عملکردی اندازه‌گیری شده، سطح ترکیب ۴:۱ از هضم مشترک فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی دارای بالاترین تولید بیومتان در مقایسه با دیگر سطوح ترکیبی بود. در مقایسه بین ترکیبات ۴:۱ از هضم مشترک فاضلاب نفتی با هر یک از سه ماده ضایعاتی، ترکیب ۴:۱ از هضم مشترک فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی دارای بالاترین عملکرد از نظر حجم بیومتان تولید شده، بیشترین درصد کاهش شاخص اکسیژن محلول مورد نیاز و کوتاه‌ترین مدت زمان ماند ضایعات بود.

واژه‌های کلیدی: باگاس نیشکر، پساب نفتی، ضایعات غذایی، فضولات مرغی، هضم مشترک

مقدمه

فرآیند هضم در شرایط غیر هوازی^۱ یکی از فرآیندهای بیولوژیکی است که توانایی تبدیل مواد ارگانیک به گاز غنی از متان را دارد و به‌عنوان یکی از بهترین روش‌های تیماردهی مواد ضایعاتی شناخته شده است. این فرآیند را بر اساس عوامل مختلفی از جمله نوع راکتور بکار رفته در اجرای فرآیند، پارامترهای عملیاتی فرآیند مانند دما، مقدار محتوای کل جامد، pH و یا سطح محتوای کل جامد ناپایدار می‌توان طبقه‌بندی کرد (Kothari *et al.*, 2014). به‌طور مثال از نظر محدوده دمایی اجرای فرآیند، سه نوع فرآیند هضم در شرایط غیر هوازی وجود دارد که عبارت‌اند از هضم در شرایط سایکروفیلیک^۲ (۳۰-۱۰ درجه سانتی‌گراد)، هضم در شرایط مزوفیلیک^۳ (۴۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد) و هضم در شرایط ترموفیلیک^۴ (۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد) که تمایل محققین به اجرای فرآیند در شرایط مزوفیلیک نسبت به دو محدوده دیگر به دلیل مصرف انرژی کمتر نسبت به شرایط ترموفیلیک و فعالیت بیشتر میکروارگانیسم‌ها نسبت به سایکروفیلیک بیشتر می‌باشد. و یا از نظر مقدار محتوای کل جامد (TS) دو دسته کلی فرآیند هضم تر با محتوای کمتر از ۱۵ درصد و فرآیند هضم خشک با محتوای جامد بیش از ۱۵ درصد وجود دارد. فرآیند هضم خشک در شرایط غیرهوازی به دلیل کمتر بودن هزینه و پتانسیل تولید محصولات جانبی همچون کودهای ارگانیک رایج‌تر می‌باشد (Kothari *et al.*, 2014). ولی گاهی اوقات به دلایل مختلف از جمله انباشت آمونیاک، انباشت اسیدهای چرب ناپایدار (VFA)^۵، نیاز بیش از حد به مخمر^۶، طولانی بودن زمان ماند ضایعات در هاضم و غیره عملیات تخمیر متوقف می‌شود. بنابراین، می‌توان گفت اصلی‌ترین هدف تکنیک هضم مشترک در شرایط غیر هوازی، بهینه کردن شرایط فرآیند تخمیر به‌منظور کم کردن احتمال توقف فرآیند تخمیر دانست.

همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، فرآیند هضم در شرایط غیر هوازی از چهار مرحله اصلی تشکیل شده است که عبارت‌اند از: هیدرولیز^۷، اسیدوجنسیس^۸، استوجنسیس^۹ و متانوجنسیس^{۱۰} که چگونگی فعل و انفعالات شیمیایی درون هاضم را به‌طور خلاصه نشان داده است.

^۱ Anaerobic digestion

^۲ Psychrophilic

^۳ Mesophilic

^۴ Thermophilic

^۵ Volatile fatty acids

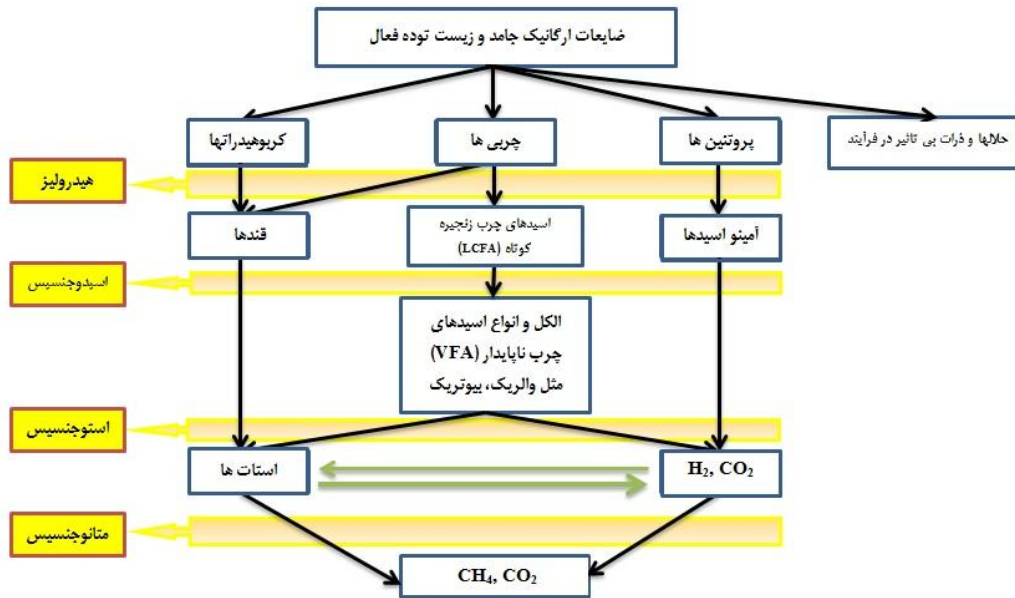
^۶ Inoculum

^۷ Hydrolysis

^۸ Acidogenesis

^۹ Acetogenesis

^{۱۰} Methanogenesis



شکل ۱- مراحل اصلی فرآیند هضم در شرایط غیر هوازی (Kothari *et al.*, 2014)

فرآیند پالایش نفت خام یکی از پر مصرف‌ترین فرآیندهای صنعتی از نظر مصرف آب می‌باشد؛ به گونه‌ای که به ازای پالایش هر بشکه نفت خام، تقریباً ۱/۶ بشکه فاضلاب نفتی تولید می‌شود (Coelho *et al.*, 2006). بنابراین، تلاش برای بهبود روش‌های تیماردهی پساب‌های پالایشگاه‌ها با هدف تجزیه هیدروکربن‌های نفتی و استفاده مجدد از پساب‌ها به‌طور مؤثر و اقتصادی از یکسو و تیماردهی مواد باقی‌مانده برای زیست‌تخریب‌پذیر شدنشان از سوی دیگر، باید توسعه یابد. تاکنون روش‌های مختلف تیماردهی فاضلاب نفتی در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به تیماردهی با استفاده از امواج ماکروویو، التراسونیک، تجزیه‌کردن نوری و تجزیه‌کردن زیستی اشاره کرد. در سال‌های اخیر روش هضم در شرایط غیر هوازی به‌عنوان یکی از تکنیک‌های تجزیه‌پذیری زیستی مورد توجه قرار گرفته است و مطالعاتی در زمینه هضم مشترک فاضلاب نفتی و فضولات دام‌پروری‌ها (Siddique *et al.*, 2015)، مطالعه و میزان سازگاری میکروارگانیسم‌های فعال در فرآیند هضم غیر هوازی با هیدروکربن‌های نفتی (Haak *et al.*, 2016) انجام شده است.

بازیابی و استفاده بهینه از ضایعات غذایی به‌عنوان بزرگ‌ترین بخش ضایعات زندگی شهری، همیشه مورد توجه محققین بوده است. روش‌های معمول امروزی برای تیماردهی آن عبارت‌اند از: استفاده از آن به‌عنوان خوراک دام، دفن کردن در مزارع دفن زباله، کمپوست در شرایط هوازی و هضم در شرایط غیر هوازی می‌باشند (Yang and Liu, 2014). درجه بالای تجدیدپذیری زیستی و همین‌طور محتوای رطوبتی ضایعات غذایی باعث شده این ماده ضایعاتی زندگی شهری تبدیل به یکی از کاندیداهای خوب در انجام فرآیند هضم در شرایط غیر هوازی شود (Ma *et al.*, 2011). ولی مشکل اصلی این مواد در طول فرآیند هضم جداگانه‌شان، کاهش شدید و ناگهانی pH و نتیجتاً توقف فرآیند هضم می‌باشد. در حقیقت اجزای ارگانیک قابل حل درون ضایعات غذایی سریعاً تبدیل به اسیدهای چرب ناپایدار (VFA) شده که به دلیل نبود ظرفیت بافر کافی، pH به‌صورت ناگهانی کاهش پیدا کرده و فرآیند

هضم متوقف می‌شود. با هدف افزایش شاخص‌های عملکردی فرآیند هضم ضایعات غذایی، تحقیقات زیادی بر روی هضم مشترک این ماده و مواد ضایعاتی دیگر انجام شده است که از آن جمله می‌توان به هضم مشترک با کلش برنج (Chen *et al.*, 2015)، هضم مشترک با فاضلاب دامداری‌های پرورش خوک (Zhang *et al.*, 2011) و غیره اشاره کرد.

فضولات مرغی به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین ضایعات دام‌پروری‌ها دارای قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی بالایی به همراه تولید به بیومتان می‌باشند. فضولات مرغی یکی از منابع اصلی زیست‌توده برای فرآیند هضم غیرهوازی بشمار می‌رود؛ ولی به دلیل توقف فرآیند هضم غیر هوازی آن به خاطر انباشت آمونیاک زیاد مورد استفاده قرار نگرفته است. همین مشکل باعث انجام تحقیقات زیاد در زمینه هضم مشترک آن با مواد ضایعاتی مختلف از جمله ضایعات کشاورزی (Liu *et al.*, 2015)، پوسته ذرت (Li *et al.*, 2013) و غیره شده است.

باگاس نیشکر اصلی‌ترین بخش ضایعات کارخانه‌های تولید شکر می‌باشد که معمول‌ترین روش تیماردهی آن در حال حاضر، استفاده از آن به‌عنوان ماده سوختنی در بویلرهای^۱ کارخانه‌های تولید شکر می‌باشد (IME, 2010). اخیراً تلاش‌های زیادی برای بهینه کردن استفاده از باگاس نیشکر در فرآیند هضم غیر هوازی شده است که می‌توان به مطالعه فرآیند هضم مشترک غیر هوازی باگاس نیشکر با فیلتر کیک تولیدی صنایع تولید شکر (Janke *et al.*, 2016) اشاره کرد. هدف اصلی در این تحقیق مطالعه شاخص‌های عملکردی فرآیند هضم مشترک غیر هوازی فاضلاب نفتی با سه ماده ضایعاتی می‌باشد تا مناسب‌ترین ترکیب هضم بر اساس بیشترین حجم کل تولید بیوگاز و به بیومتان، بالاترین درصد کاهش شاخص اکسیژن محلول مورد نیاز و مدت زمان ماند مواد در هاضم به دست آید.

مواد و روش‌ها

فاضلاب نفتی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت پالایش نفت جین‌لین سینوپک شهر نانجینگ کشور چین تأمین گردید. همچنین ضایعات غذایی از سلف سرویس دانشجویی دانشکده مهندسی دانشگاه کشاورزی نانجینگ، فضولات مرغی از مزرعه پرورش مرغ در منطقه لائوشان شهر نانجینگ و باگاس نیشکر از مزارع نیشکر استان گواندونگ این کشور تهیه و مورد استفاده در این تحقیق قرار گرفتند.

فاضلاب فعال شده^۲ از یک نیروگاه بیوگاز فعال نزدیک به دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه کشاورزی نانجینگ تأمین شد که از ضایعات و فضولات سالن‌های پرورش خوک تغذیه می‌کرد. فرآیند غنی‌سازی فاضلاب فعال شده با هدف افزایش تعداد میکروارگانیسم‌ها به این صورت انجام شد که برای مدت یک ماه روزانه پودر گلوکز با نرخ ۱/۵ گرم در لیتر به فاضلاب اضافه می‌گردید و دمای فاضلاب در دمای 35 ± 1 درجه سانتی‌گراد نگه‌داشته می‌شد. دو هفته بعد از توقف تولید بیوگاز توسط فاضلاب غنی‌شده، این فاضلاب از صافی با سوراخ‌های ۸۳۳ میکرومتر گذرانده شد و به‌عنوان فاضلاب فعال شده و مخمر آزمایش‌های

^۱ Boiler

^۲ Seed sludge

هضم مشترک مورد استفاده قرار گرفت. در مطالعه حاضر، آزمایش های هضم مشترک در شرایط مزوفیلیک 36 ± 1 درجه سانتی گراد و با استفاده از روش ناپیوسته در هاضم های با حجم کل ۱ لیتر و حجم فعال ۸۰۰ میلی لیتر انجام گرفتند. با هدف مطالعه اثر هضم مشترک فاضلاب نفتی با فضولات مرغی و همین طور باگاس نیشکر، این مواد با شش نسبت ۱:۰، ۱:۴، ۲:۳، ۳:۲، ۴:۱، ۱:۰، ۱:۱ و ۲:۱ و ۱:۰ مورد مطالعه قرار گرفتند.

پارامترهای شیمیایی تمام مواد ضایعاتی انتخاب شده در این تحقیق از جمله مجموع محتوای جامد (TS)، مقدار جامد ناپایدار (VS)، مجموع محتوای کربن ارگانیک (TOC)، مجموع محتوای نیتروژن (TN)، مجموع محتوای فسفر (TP) و مجموع محتوای پتاسیم (TK) بر اساس استاندارد APHA اندازه گیری شدند (APHA, 2006). نتایج در جدول یک نشان داده شده است. حجم بیوگاز تولید شده به طور روزانه و با استفاده از روش جابجایی مایع استفاده گردید و آنالیز نمونه های بیوگاز تولیدی با هدف اندازه گیری درصد محتوای متان (CH_4)، نیتروژن (N_2) و دی اکسید کربن (CO_2) با استفاده از دستگاه آنالیزور گاز Renhua مدل GC9890A ساخت کشور چین انجام گرفت. این دستگاه که مجهز به آشکارساز هدایت گرمایی (TCD) بود، دارای ستون با مشخصات $\Phi 4 \times 1 \text{ mm}$ ساخت شرکت Shimadzu کشور ژاپن بوده و از گاز هیدروژن به عنوان گاز حامل استفاده می کرد. دماهای آون، تزریق کننده و آشکارساز هدایت گرمایی به ترتیب ۱۵۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتی گراد بودند. دبی جریان گاز هیدروژن به عنوان گاز حامل ۵۰ میلی لیتر بر دقیقه و حجم نمونه های تزریقی برای آنالیز ۰/۵ میلی لیتر بودند. همچنین برای مطالعه پارامترهای بیوشیمیایی فرآیند هضم مشترک، هر سه روز یک بار از طریق نمونه گیری از محلول درون هاضم ها شاخص اکسیژن محلول مورد نیاز مشخص گردید. درصد کاهش شاخص اکسیژن محلول مورد نیاز درون هاضم از رابطه (۱) که به صورت زیر تعریف شده است، محاسبه گردید و روند تغییرات آن در طول مدت زمان هضم مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت:

$$SCOD(\%) = \frac{SCOD_i - SCOD_f}{SCOD_i} * 100 \quad (1)$$

که i و f به ترتیب بیانگر مقادیر شاخص S-COD ابتدایی و انتهایی آزمایش هضم مشترک می باشند.

نتایج و بحث

شاخص های شیمیایی مواد ضایعاتی

نتایج اندازه گیری شاخص های شیمیایی مواد ضایعاتی بکار رفته در این تحقیق در جدول (۱) نشان داده شده اند. مقادیر اندازه گیری شده مشابه نتایج گزارش شده در تحقیقات قبلی توسط محققین دیگر می باشد (Abouelenien et al., Zhang et al., 2014), (Siddique et al., 2015, Janke et al., 2016) 2014). همان طور که در جدول (۱) نشان داده شده است نسبت کربن به

^۱ Soluble chemical oxygen demand (S-COD)



نیترژن^۱ ضایعات غذایی، باگاس نیشکر و فاضلاب فعال شده در محدوده ۱۵-۳۰ قرار گرفته‌اند که بازه مطلوب برای فرآیند تخمیر (فرمنتاسیون) می‌باشد (Abouelenien *et al.*, 2014). ولی برای فاضلاب نفتی و فضولات مرغی مقدار این شاخص به ترتیب ۱۵۹/۲ و ۱۰/۵ می‌باشد که از طریق هضم مشترک با دیگر مواد می‌توان این شاخص را بهبود بخشید تا باعث افزایش عملکرد میکروارگانیسم‌ها در طول فرآیند فرمنتاسیون شود.

جدول ۱- شاخص‌های شیمیایی مواد ضایعاتی بکار رفته در فرآیند هضم مشترک

پارامترها ^a	فاضلاب فعال شده	باگاس نیشکر	فضولات مرغی	پساب نفتی	ضایعات غذایی
pH	۰/۱۰±۷/۵۵	Nd ^b	۰/۱۰±۷/۸۹	۰/۱۰±۷/۴۹	۰/۱۰±۵/۸۹ ^a
TS (%)	۰/۱۰±۲/۵۱	۰/۰۱±۵۸/۹۰	۲/۵۰±۳۳/۸۶	۰/۰۳±۱/۷۳	۰/۰۱±۲۶/۳۶
VS (% of TS)	۱/۰۰±۴۹/۳۵	۰/۰۰۳±۹۷/۵۹	۰/۶۰±۶۵/۳۵	۰/۷۰±۲/۶۹	۰/۶۱±۹۴/۴۳
TOC (% of TS)	۴/۳۰±۳۶/۸۱	۱/۷۸۹±۵۵/۰۵۰	۳/۵۰±۴۴/۲۲	۲/۱۰±۳/۲۸	۳/۳۴±۴۸/۸۱
TN (g/kg)	۰/۲۰±۲۰/۳۷	۰/۴۱۹±۱/۸۵۷	۰/۱۰±۴۲/۲۷	۰/۰۹±۰/۲۱	۰/۱۱±۱۹/۸۳
TP (mg/L)	۰/۱۵±۴/۶۵	۰/۰۵۲±۰/۳۴۵	۰/۰۴±۱/۴۱	۰/۰۸±۰/۳۲	۰/۰۱±۰/۶۶
TK (µg/mL)	۱/۰۰±۳۰/۰۳	۰/۱۴۱±۲/۱۰۰	۰/۱۶±۳۳/۸۳	۰/۱۰±۸۶۶/۷۳	۰/۰۸±۴/۹۰
C/N ratio	۱۷/۷۱	۲۹/۶۴۶	۱۰/۴۷	۱۵۹/۱۹	۲۴/۶۱

* محتوای جامد (TS)، مقدار جامد ناپایدار (VS)، مجموع محتوای کربن ارگانیک (TOC)، مجموع محتوای نیترژن (TN)، مجموع محتوای فسفر (TP) و مجموع محتوای پتاسیم (TK)

^a میانگین ± انحراف استاندارد؛ ^b اندازه‌گیری نشده؛ ^c نسبت کربن به نیترژن

تولید بیوگاز و بیومتان حاصل از فرآیند هضم ترکیبات مختلف

شکل (۲- الف) نشان دهنده نمودارهای سینتیک تولید بیوگاز حاصل از هضم مشترک مواد ضایعاتی مختلف با نسبت ترکیب متفاوت (فاضلاب نفتی- باگاس نیشکر، فاضلاب نفتی- ضایعات غذایی و فاضلاب نفتی- فضولات مرغی) در طول دوره آزمایش می‌باشد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است تمام ترکیبات هضم مشترک فاضلاب نفتی- باگاس نیشکر به‌جز ترکیب ۵:۰ توانسته‌اند فرآیند هضم را به‌خوبی شروع و تولید بیوگاز و بیومتان کنند. هاضم محتوای فاضلاب نفتی خالص و فاضلاب فعال شده (ترکیب ۵:۰) به‌عنوان ترکیب شاهد در نظر گرفته شد که در تمام آزمایش‌ها نتوانست فرآیند هضم را آغاز کند و عملاً میزان حجم بیوگاز و بیومتان تولید شده در این آزمایش قابل چشم‌پوشی بود. کم‌بودن میزان مواد مغذی مناسب برای میکروارگانیسم‌ها از یک

^۱ C/N ratio

سو و عدم سازگار بودن نوع میکروارگانیسم‌ها با هیدروکربن‌های نفتی موجود در فاضلاب، باعث شروع ناقص فرآیند هضم و توقف آن تنها پس از سه روز بعد از آغاز آزمایش شد. همچنین حضور سولفور به‌عنوان یکی از سمی‌ترین مواد شیمیایی که به‌صورت H_2S موجود است (Diya'uddeen *et al.*, 2011)، می‌تواند یکی از دلایل اصلی این مشاهده باشد. همان‌طور که در شکل (۲-الف) نشان داده شده است، با بیشتر شدن مقدار باگاس نیشکر در ترکیبات موجود در هاضم فرآیند هضم مشترک بیشتر و مقدار بیوگاز تولیدی افزایش پیدا کرد. این نتیجه تأیید کننده مناسب بودن باگاس نیشکر برای فرآیند هضم در شرایط غیرهوازی می‌باشد که محققین قبلی نتایج مشابه را گزارش داده‌اند (Janke *et al.*, 2016).

همان‌طور که در شکل (۲-الف) نمودار سینتیک تولید بیوگاز هاضم‌های حاوی ضایعات غذایی با سطوح مختلف ترکیبی با فاضلاب نفتی نشان داده شده است. هاضم‌های حاوی ترکیبات ۵:۰ و ۲:۱ به دلیل افت شدید pH نتوانستند به‌خوبی فرآیند هضم را آغاز و وارد فاز متانوجنسیس^۱ به‌عنوان چهارمین و آخرین مرحله از فرآیند هضم غیر هوازی شوند؛ به طوری که بخش عمده بیوگاز تولیدی توسط این هاضم‌ها از دی‌اکسید کربن تشکیل شده بود و بیومتان تولیدی قابل چشم‌پوشی بود. این در حالی است که هاضم‌های حاوی ترکیبات با سهم بیشتر فاضلاب نفتی نتوانستند بیوگاز با کیفیت‌تر و در حقیقت مقدار بیومتان بیشتری را تولید کنند. در تحلیل این مشاهده می‌توان گفت، ضایعات غذایی به‌عنوان یک منبع غنی از ماده ارگانیک دارای مقدار زیادی درشت مغذی^۲ همچون سدیم، پتاسیم و غیره می‌باشند (Zhang and Jahng, 2012, Zhang *et al.*, 2011)، این در حالی است که سطح اجزای شاخص همچون فلزات سنگین مثل آهن، روی، نیکل، مولیبدنت و غیره در آن کم است (Zhang & Jahng, 2012; Dai *et al.*, 2013) و همین عامل باعث پایین بودن کیفیت فرآیند هضم و در بعضی مواقع توقف این فرآیند می‌شود. این در حالی است که نتایج آنالیز میزان فلزات سنگین موجود در فاضلاب نفتی نشان داد که یکی از دلایل افزایش مقدار بیومتان تولیدی در ترکیبات ۱:۱، ۲:۱ و ۴:۱ می‌تواند فلزات سنگین موجود در فاضلاب نفتی باشد. فاضلاب نفتی دارای عناصری همچون آهن (Fe)، نیکل (Ni)، کبالت (Co)، مولیبدنت (Mo)، کروم (Cr) و غیره می‌باشد که تحقیقات قبلی گزارش داده‌اند که برخی از این عناصر دارای تأثیر معنی‌داری بر پایداری فرآیند هضم در شرایط غیر هوازی دارد (Zhang and Jahng, 2012). به‌طور کلی خانواده متانوژن‌ها که وظیفه انجام مرحله چهارم از فرآیند هضم در شرایط غیر هوازی را دارند، الگوهای مختلفی برای استفاده از مواد موجود در هاضم (از جمله استات، متانول، هیدروژن و دی‌اکسید کربن) را دارند که همه الگوها به فرم‌های شیمیایی دارای نیکل و یا کبالت همگرا می‌شوند (Zhang and Jahng, 2012). گنزالس سیلوا و همکاران (۲۰۰۹) گزارش دادند که عنصر آهن دارای تأثیر سم‌زدایی از سولفاید موجود در هاضم می‌باشد (Gonzalez-Silva *et al.*, 2009). از آنجایی که ضایعات غذایی یک ماده غنی از پروتئین می‌باشد، هضم ضایعات غذایی در شرایط غیر هوازی مقدار زیادی سولفاید تولید می‌کند که توانایی توقف فرآیند تخمیر را دارد.

^۱ Methanogenesis

^۲ Macronutrient



روند تغییرات مقدار بیوگاز تولیدی طی مدت زمان آزمایش هضم مشترک فاضلاب نفتی و فضولات مرغی در شکل (۲-الف) نشان داده شده است. نتایج نشان داد در این آزمایش نیز مشابه آزمایش هضم مشترک فاضلاب نفتی و باگاس نیشکر، هاضم حاوی فضولات مرغی و فاضلاب فعال شده (بدون فاضلاب نفتی) بیشترین تولید بیوگاز و بیومتان را در مدت ۵۹ روز داشته است. نتایج نشان داد که فضولات مرغی به عنوان یک ماده ضایعاتی غنی از مواد مغذی مناسب برای میکروارگانیسم های فعال فرآیند هضم مشترک، توانست حمایت لازم از میکروارگانیسم ها را در طول فرآیند سازگار شدن با هیدروکربن های نفتی انجام دهد و باعث جلوگیری از مرگ آن ها شود. تحقیقات قبلی گزارش کرده اند که حضور بعضی از هیدروکربن های نفتی باعث کاهش تعداد میکروارگانیسم های موجود در هاضم می شود، این در حالی است که این شاخص در هفته دوم از مدت زمان فرآیند هضم مشترک افزایش یافته که نشان از سازگار شدن میکروارگانیسم ها با هیدروکربن های نفتی موجود بوده است (Choromanski *et al.*, 2016).

مطالعه شاخص S-COD و مقایسه مقدار حجم کل بیوگاز، بیومتان تولیدی، مقدار کاهش شاخص S-COD و مدت زمان ماند ضایعات

شاخص مقدار اکسیژن محلول مورد نیاز (S-COD) به عنوان یکی از شاخص های مهم برای ارزیابی فرآیند هضم جداگانه و هضم مشترک مواد ضایعاتی در شرایط غیر هوازی است (Ahn *et al.*, 2010). در این تحقیق مقدار کاهش این شاخص در طول مدت زمان فرآیند هضم مشترک در شرایط غیر هوازی به عنوان شاخص میزان آلودگی زیستی مواد ضایعاتی در نظر گرفته شد و مقادیر مربوط به این شاخص برای ترکیبات مختلف از فرآیندهای متفاوت در شکل (۲-ب) نشان داده شده است. بیشترین مقادیر کاهش این شاخص برای ترکیبات مختلف عبارت بودند از ۴۹/۸، ۷۵/۰ و ۵۵/۶ درصد به ترتیب برای ترکیب های ۲:۳ از هضم مشترک فاضلاب نفتی-باگاس نیشکر، ۴:۱ از هضم مشترک فاضلاب نفتی- ضایعات غذایی و ۴:۱ از هضم مشترک فاضلاب نفتی- فضولات مرغی می باشند. البته در کنار این شاخص، سه شاخص دیگر از جمله مقدار حجم کل بیوگاز و بیومتان تولید شده و همین طور مدت زمان ماند مواد ضایعاتی در هاضم به عنوان شاخص های مؤثر در ارزیابی ترکیبات مختلف در فرآیندهای هضم مشترک مورد توجه و مطالعه و اندازه گیری قرار گرفته اند.

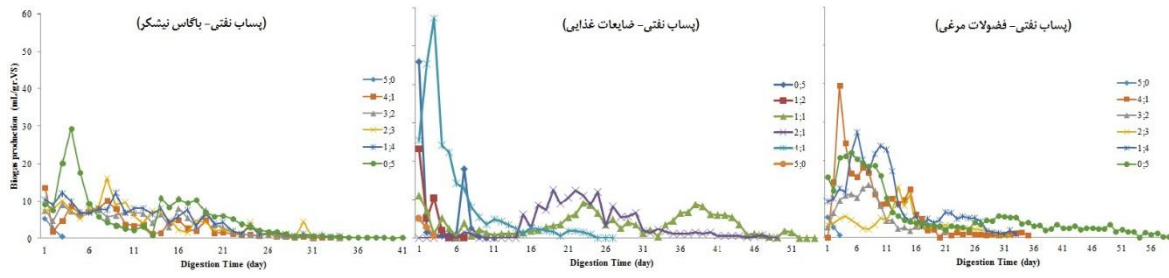
شکل (۲-ب) نشان دهنده مجموع بیوگاز و بیومتان تولید شده، درصد کاهش شاخص S-COD و مدت زمان ماند ضایعات در هاضم برای ترکیبات متفاوت از سه فرآیند هضم مشترک فاضلاب نفتی با فضولات مرغی، ضایعات غذایی و باگاس نیشکر می باشد. در این تحقیق مقایسه عملکرد فرآیندهای حاصل از ترکیبات مختلف با هدف تشخیص فرآیند با عملکرد بهینه که شامل بیشترین حجم بیوگاز و بیومتان تولید شده و کمترین مدت زمان ماند ضایعات در هاضم می باشد، انجام شد. همچنین بیشترین درصد کاهش شاخص S-COD نیز یکی دیگر از پارامترهای تشخیص فرآیند با عملکرد بهینه در نظر گرفته شد.



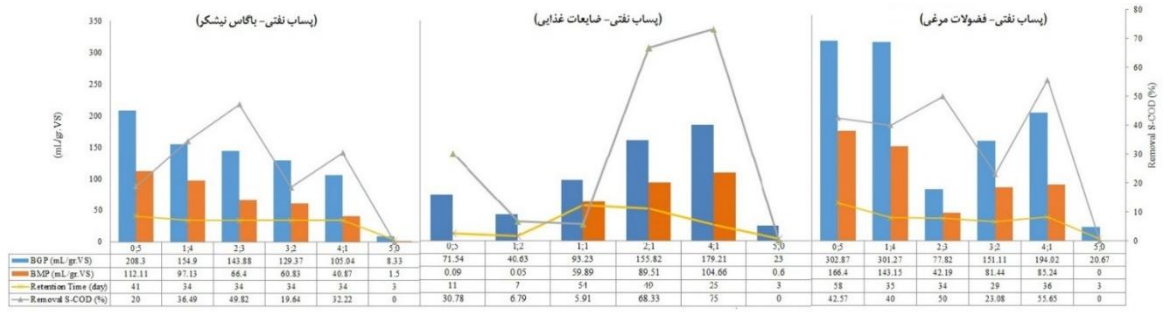
همان‌طور که در شکل (۲-ب) نشان داده شده است فرآیند هضم مربوط به باگاس نیشکر و فضولات مرغی به تنهایی دارای بالاترین مقدار حجم بیوگاز و بیومتان تولید شده می‌باشد، ولی با این وجود هدف اصلی تحقیق موجود بحث و مطالعه برای پیدا کردن فرآیند با عملکرد بهینه که حاوی بیشترین مقدار فاضلاب نفتی است، می‌باشد. در فرآیند هضم مشترک فاضلاب نفتی و باگاس نیشکر، ترکیب ۳:۲ دارای بیشترین مقدار حجم کل بیوگاز و بیومتان تولید شده در سطح محتوای ۶۰ درصد فاضلاب نفتی می‌باشد، در حالی که ترکیب ۲:۳ با مقدار تقریباً مشابه برای حجم کل بیوگاز تولید شده، دارای درصد کاهش شاخص S-COD بالاتری است که باعث مؤثرتر بودن فرآیند این ترکیب از نظر کاهش آلودگی محیط‌زیست می‌باشد. نکته قابل توجه در مقایسه مدت زمان ماند آزمایش‌ها در این دو ترکیب یکسان بود.

مقادیر حجم کل بیوگاز و بیومتان تولید شده، مدت زمان ماند مواد ضایعاتی در هاضم و درصد کاهش شاخص S-COD برای ترکیبات مختلف از فرآیند هضم مشترک فاضلاب نفتی با ضایعات غذایی در شکل (۲-ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است ضایعات غذایی و فاضلاب نفتی به‌طور جداگانه نتوانستند بیومتان قابل توجهی را تولید کنند، در حالی که ترکیبات ۴:۱، ۲:۱ و ۱:۱ به ترتیب دارای بیشترین تا کمترین مقادیر تولید بیومتان بودند که همین نتیجه باعث اثبات مؤثرتر بودن فرآیند هضم مشترک فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی نسبت به دو فرآیند دیگر (فاضلاب نفتی - باگاس نیشکر و فاضلاب نفتی - فضولات مرغی) می‌شود. به دلیل اینکه در تکنیک هضم مشترک در شرایط غیرهوازی باعث بهبود یافتن شاخص‌های عملکردی فرآیند هضم مشترک فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی شده است. نتایج تحقیق نشان داد از میان سه ترکیب مختلف فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی که دارای تولید بیومتان بوده‌اند، ترکیب ۴:۱ با ۷۵ درصد کاهش شاخص S-COD به‌عنوان مقدار این شاخص در طول ۲۵ روز به‌عنوان کمترین مدت زمان ماند مواد ضایعاتی در هاضم دارای بهترین عملکرد در بین دیگر ترکیبات و همین‌طور دیگر مواد ضایعاتی بوده است. مقدار حجم کل بیومتان تولیدی توسط هاضم حاوی این ترکیب نیز به ترتیب $104/7 \text{ mL/gVS}$ بودند که در مقایسه با دیگر ترکیبات فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی و همین‌طور ترکیبات دیگر مواد ضایعاتی با سطح ترکیب مشابه (از نظر محتوای فاضلاب نفتی) بیشترین مقدار بود.

بررسی چهار عامل نشان می‌دهد (شکل ۲-ب) که ترکیب ۱:۴ دارای بیشترین حجم کل بیومتان و بیوگاز تولید شده در بین ترکیبات مختلف هضم مشترک می‌باشد؛ در حالی که در مقایسه با تیمار ۰:۵ می‌توان ادعا کرد که نقش فاضلاب نفتی در هضم مشترک منفی بوده و باعث کمتر شدن حجم کل بیومتان تولیدی از فرآیند هضم مشترک نسبت به همین مقدار حاصل از هضم جداگانه فضولات مرغی شده است. بررسی‌های بیشتر نشان دهنده بهینه بودن ترکیب ۴:۱ با مقادیر $194/02$ و $85/2 \text{ mL/gr.VS}$ به ترتیب برای حجم کل بیوگاز و بیومتان تولید شده، ۳۹ روز مدت زمان ماند و $55/7$ درصد کاهش شاخص S-COD می‌باشد. این سطح ترکیب نه تنها دارای بیشترین مقدار محتوای فاضلاب نفتی می‌باشد، بلکه تکنیک هضم مشترک باعث افزایش حجم کل بیوگاز و بیومتان تولید شده از این فرآیند نسبت به همین مقدار در فرآیند هضم جداگانه فضولات مرغی شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۲- (الف) نمودارهای سینتیک تولید بیوگاز و (ب) مقدار مجموع تولید بیوگاز، بیومتان تولید شده، مدت زمان ماند ضایعات در هضم و درصد کاهش شاخص S-COD حاصل از هضم مشترک مواد ضایعاتی مختلف با نسبت ترکیب متفاوت (فاضلاب نفتی - باگاس نیشکر، فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی و فاضلاب نفتی - فضولات مرغی)

نتیجه‌گیری کلی

نتایج این تحقیق نشان داد که عملکرد فرآیند هضم در شرایط غیرهوازی با استفاده از فاضلاب نفتی و یا ضایعات غذایی در شرایط هضم جداگانه قابل قبول نبود. در حالی که باگاس نیشکر و فضولات مرغی دارای فرآیند هضم در شرایط غیرهوازی با عملکرد بالا و مقدار حجم کل بیومتان تولیدی چشم‌گیری بودند. نتایج اندازه شاخص‌های عملکردی فرآیندهای هضم مشترک ترکیبات مختلف نشان داد که هر سه ماده ضایعاتی انتخاب شده (باگاس نیشکر، فضولات مرغی و ضایعات غذایی) باعث بهبود یافتن فرآیند هضم غیرهوازی فاضلاب نفتی شدند که می‌توان این را نتیجه فراهم کردن مغذی‌های لازم برای فعالیت‌های باکتری‌ها دانست. بر اساس شاخص‌های عملکردی اندازه‌گیری شده، سطح ترکیب ۴:۱ از هضم مشترک فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی دارای بالاترین تولید بیومتان در مقایسه با دیگر سطوح ترکیبی از فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی بود در مقایسه با ترکیبات ۴:۱ از هضم مشترک فاضلاب نفتی - باگاس نیشکر و فاضلاب نفتی - فضولات مرغی، ترکیب ۴:۱ از هضم مشترک فاضلاب نفتی - ضایعات غذایی دارای بالاترین عملکرد فرآیند از نظر مقدار بیومتان تولید شده، بالاترین درصد کاهش شاخص اکسیژن محلول مورد نیاز و کوتاه‌ترین مدت زمان ماند ضایعات بود.



سپاسگزاری

بودجه مالی این تحقیق از طرح ملی حمایتی علم و صنعت کشور چین (شماره 2013BAD08B04) تأمین شده است. همچنین نویسنده اول مراتب تقدیر و تشکر خود از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری دولت جمهوری اسلامی ایران بابت اعطای بورسیه تحصیلی دوره دکتری تخصصی را دارد.

منابع

- Abouelenien, F., Namba, Y., Kosseva, M.R., Nishio, N. and Nakashimada, Y. 2014. Enhancement of methane production from co-digestion of chicken manure with agricultural wastes. *Bioresource Technology* 159: 80-87.
- Ahn, H.K., Smith, M.C., Kondrad, S.L. and White, J.W. 2010. Evaluation of biogas production potential by dry anaerobic digestion of switchgrass--animal manure mixtures. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 160(4): 965-975.
- APHA. 2006. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC, USA.
- Chen, X., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Chufo, A., Jaffar, M. and Li, X. 2015. Improving biomethane yield by controlling fermentation type of acidogenic phase in two-phase anaerobic co-digestion of food waste and rice straw. *Chemical Engineering Journal* 273: 254-260.
- Choromanski, P., Karwowska, E. and Lebkowska, M. 2016. The influence of petroleum products on the methane fermentation process. *Journal of Hazardous Materials* 301: 327-331.
- Coelho, A., Castro, A.V., Dezotti, M. and Sant'Anna, G.L., Jr. 2006. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 137(1): 178-184.
- Dai, X., Duan, N., Dong, B. and Dai, L. 2013. High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: stability and performance. *Waste Management* 33(2): 308-316.
- Diya'uddeen, B.H., Daud, W.M.A. and Abdul Aziz, A.R. 2011. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety and Environmental protection* 89(2): 95-105.

- Gonzalez-Silva, B.M., Briones-Gallardo, R., Razo-Flores, E. and Celis, L.B. 2009. Inhibition of sulfate reduction by iron, cadmium and sulfide in granular sludge. *Journal of Hazardous Materials* 172(1): 400-407.
- Haak, L., Roy, R. and Pagilla, K. 2016. Toxicity and biogas production potential of refinery waste sludge for anaerobic digestion. *Chemosphere* 144: 1170-1176.
- IME, I.M. 2010. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse: energy and environmental applications. Graduated thesis. University of Florida.
- Janke, L., Leite, A.F., Nikolausz, M., Radetski, C.M., Nelles, M. and Stinner, W. 2016. Comparison of start-up strategies and process performance during semi-continuous anaerobic digestion of sugarcane filter cake co-digested with bagasse. *Waste Management* 48: 199-208.
- Kothari, R., Pandey, A.K., Kumar, S., Tyagi, V.V. and Tyagi, S.K. 2014. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39: 174-195.
- Li, Y., Zhang, R., Chen, C., Liu, G., He, Y. and Liu, X. 2013. Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions. *Bioresource Technology* 149: 406-412.
- Liu, L., Zhang, T., Wan, H., Chen, Y., Wang, X., Yang, G. and Ren, G. 2015. Anaerobic co-digestion of animal manure and wheat straw for optimized biogas production by the addition of magnetite and zeolite. *Energy Conversion and Management* 97: 132-139.
- Ma, J., Duong, T.H., Smits, M., Verstraete, W. and Carballa, M. 2011. Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pre-treatments. *Bioresource Technology* 102(2): 592-599.
- Siddique, M.N., Abdul Munaim, M.S. and Zularisam, A.W. 2015. Feasibility analysis of anaerobic co-digestion of activated manure and petrochemical wastewater in Kuantan (Malaysia). *Journal of Cleaner Production* 106: 380-388.
- Yang, S. and Liu, Z. 2014. Pilot-scale biodegradation of swine manure via *Chrysomya megacephala* (Fabricius) for biodiesel production. *Applied Energy* 113: 385-391.
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J. and Tan, T. 2014. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38: 383-392.



Zhang, L. and Jahng, D. 2012. Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. Waste Management 32(8): 1509-1515.

Zhang, L., Lee, Y.W. and Jahng, D. 2011. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: focusing on the role of trace elements. Bioresource Technology 102(8):5048-5059.