



UNIVERSITY OF TABRIZ

Journal of Agricultural Mechanization

Online ISSN: [2717-4107](https://doi.org/10.22034/jam.2024.63590.1296)

Journal homepage: <https://jam.tabrizu.ac.ir/?lang=en>



Original Article

Performance Evaluation of Semi-continuous Plug-flow Baffled Digester and Batch Digester for Biogas Production from Cattle Manure under the Influence of Different Fe₃O₄ Nanoparticle Concentrations

Alireza Kolouri¹, Tarahom Mesri Gundoshmian^{1*}, Reza Tabatabaeeekolour², Mansour Ahmadi Pirlou¹,

1- Department of Biosystems Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

2- Department of Farm Machinery, Sari University of Agricultural Sciences & Natural Resources, Iran

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Keywords:

Anaerobic Digestion,
Biogas,
Methane,
Plug-flow digester,
Semi-continuous
Digester

Received:

September 24, 2024

Revised:

November 20, 2024

Accepted:

November 25, 2024

* Corresponding Author:

mesrigtm@uma.ac.ir

Introduction

A stable and readily available energy supply is of paramount importance for economic development. This is evidenced by historical global competition for energy resources, which has been driven by their significance for national security and governmental stability. The current global energy consumption trend presents significant resource depletion and environmental degradation challenges. Two principal solutions are put forth: the enhancement of energy efficiency and the transition to renewable energy sources, with the latter being the optimal long-term strategy. Nanoparticles, due to their minute size, diverse shapes, high reactivity, and stability, have garnered considerable research interest. This study assesses the impact of Fe₃O₄ nanoparticles on the anaerobic digestion of cow manure in two types of digesters: discontinuous and semi-continuous.

Materials and Methods

This study utilized four transparent plastic batch-flow digesters, each with a volume of 4 liters, and four semi-continuous horizontal plug-flow digesters, constructed from a combination of PVC and plexiglass pipes. The length of the digesters was approximately 120 centimeters, divided into three sections by two baffles to create a three-stage digester system. The volume of each digester was approximately 12 liters, resulting in a volume of approximately 4 liters per section. Each section was furnished with a gas discharge valve and an inspection and sampling port. The four digesters were situated within an enclosure. The experiments were conducted at temperatures suitable for mesophilic organisms. A thermostat module and two 1000-watt heaters were employed to regulate the temperature. Two fans were positioned behind the heaters to facilitate air circulation. To prevent the accumulation of sediment, clogging, and the formation of foam on the surface of the substrate, and to ensure the uniform dispersion of nanoparticles within the substrate, agitators were installed within the digesters. The experiments were conducted using iron oxide nanoparticles with a diameter of 50-100 nanometers, manufactured by Sigma-Aldrich.

How to cite:

Kolouri, A., Mesri, T., Tabatabaee, R. and Ahmadi Pirlou, M. (2025). *Performance Evaluation of Semi-continuous Plug-flow Baffled Digester and Batch Digester for Biogas Production from Cattle Manure under the Influence of Different Fe₃O₄ Nanoparticle Concentrations*. Journal of Agricultural Mechanization, 9 (4):1-14. <https://doi.org/10.22034/jam.2024.63590.1296>.



This is an open-access article under the CC BY NC license
(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/>)



Three different concentrations of Fe_3O_4 nanoparticles were utilized: 50, 100, and 200 milligrams per liter, respectively, for the first, second, and third experiments.

Results and Discussion

During the initial four-day period, digesters one, two, and three generated greater quantities of biogas than the control in both batch and plug-flow systems, despite the overall low production levels observed initially. Digester 2 in the batch system demonstrated the highest biogas production, with a volume of approximately 37 liters over 39 days, representing a 41% increase compared to the control. In the plug-flow system, digesters 2 and 3 produced 165.68 and 149.45 liters of biogas, respectively, representing a 36% and 23% increase over the control. The biogas production of Digester 3 was comparable to that of the control. The decomposition of organic matter was found to be accelerated by lower concentrations of Fe_3O_4 nanoparticles, while higher concentrations were observed to inhibit anaerobic digestion. The highest methane production in the batch system was 11.94 liters in digester 2, representing a 51% increase over the control, while digesters 1 and 3 exhibited comparatively smaller increases. It is necessary to allow sufficient time for methanogenic microorganisms to adapt to additions of nanoparticles. In the plug-flow system, digester 2 produced a total of 50.3 liters of methane, representing a 48% increase over the control. This result demonstrates the effectiveness of a 100 mg/L dose. The findings indicate that there is no linear relationship between nanoparticle concentration and methane production. Instead, effective concentrations vary based on nanoparticle size and other factors.

Conclusion

The study revealed that the incorporation of nanoparticles into anaerobic digestion processes enhances biogas and methane production. However, the optimal concentration of nanoparticles varies depending on the specific conditions, feedstock type, and size of the system. The highest biogas and methane production was observed at 100 mg/L in a semi-continuous digester, with a 36% and 48% increase, respectively. The highest biogas and methane production was observed in tank number two (36%), followed by tank number three (34%), and the lowest in tank number one (29%). This indicates that biogas production necessitates an adequate period for microorganisms to effectively engage in methanogenesis.



بررسی عملکرد هاضم بافل دار نیمه پیوسته Plug-Flow و هاضم گسسته در تولید بیوگاز از فضولات گاو تحت تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات Fe_3O_4

علیرضا کلوری^۱، ترحم مصری گندشمین^{۱*}، سیدرضا طباطبایی کلور^۲، منصور احمدی پیرلوا^۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۰۳ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۸/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۰۵

۱- گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۲- گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

E-mail: mesrigtm@uma.ac.ir

* نویسنده مسئول

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی عملکرد هاضم ابداعی از نوع بافل دار جریان پلاگ سه مرحله‌ای و همچنین مقایسه آن با هاضم ناپیوسته بر میزان بیوگاز و متان حاصل از هضم بی‌هوازی فضولات گاوی تحت تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات Fe_3O_4 است. برای انجام آزمایش‌ها از ۴ هاضم جریان گسسته پلاستیکی شفاف که حجم هر کدام ۴ لیتر بود و ۴ هاضم ۱۲ لیتری جریان نیمه پیوسته افقی مجهز به همزن مکانیکی خودکار استفاده شد. تمامی هاضم‌ها درون یک انکوباتر در دمای $37^{\circ}C$ و به مدت ۴۵ روز قرار گرفتند. برای آزمایش‌ها از ۳ غلظت متفاوت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر از نانوذرات Fe_3O_4 در مخلوط فضولات گاو و یک نمونه شاهد فاقد نانوذرات استفاده شد. آزمایش‌ها در ۳ تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. به طور کلی افزودن نانوذرات باعث افزایش تولید بیوگاز و متان شد. بیشترین مقدار بیوگاز و متان برای هاضم گسسته از هاضم حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نانوذرات به ترتیب حدود ۳۷ و ۱۲ لیتر به دست آمد، که نشان دهنده افزایش ۴۱ درصدی بیوگاز و ۵۱ درصدی متان نسبت به هاضم شاهد است. همچنین، بیشترین مقدار بیوگاز و متان برای هاضم نیمه پیوسته از هاضم حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نانوذرات به ترتیب حدود ۱۶۶ و ۱۹ لیتر به دست آمد، که نشان دهنده افزایش ۳۶ درصدی بیوگاز و ۴۸ درصدی متان نسبت به هاضم شاهد است. تفاوت مقدار متان و بیوگاز تولیدی برای هاضم شاهد و هاضم حاوی ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر نانوذرات ناچیز بود. همچنین بر اساس نتایج تجزیه واریانس هاضم نیمه پیوسته عملکرد بهتری نسبت به هاضم گسسته داشت.

کلمات کلیدی: بیوگاز، متان، هاضم پلاگ، هاضم جریان نیمه پیوسته، هضم بی‌هوازی



۱- مقدمه

دسترسی به منابع انرژی برای توسعه اقتصادی و امنیت ملی کشورها حیاتی است. با این حال، مصرف سوخت‌های فسیلی باعث آلودگی محیط‌زیست و منابع می‌شود. راه‌حل‌های موجود برای تأمین انرژی عبارتند از: بهبود بهره‌وری انرژی و استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر. از آنجایی که بهبود بهره‌وری انرژی با محدودیت‌هایی روبرو است، انرژی‌های تجدیدپذیر بهترین گزینه هستند، اما به دلیل وفور و ارزانی سوخت‌های فسیلی کمتر مورد استقبال قرار گرفته‌اند. سیاست‌های بین‌المللی، مانند توافق‌نامه پاریس و دستور کار ۲۰۳۰ بر اهمیت روی آوردن به انرژی‌های تجدیدپذیر برای مقابله با تغییرات آب‌وهوا تأکید می‌کنند. ایران از نظر انرژی‌های تجدیدپذیر، به‌ویژه بیوگاز، از پتانسیل بالایی برخوردار است، اما استفاده از این منابع در حال حاضر بسیار کم است.

اثر گاز متان بر روی تغییرات جوی ۲۳ برابر دی‌اکسید کربن است. با سوزاندن گاز متان گاز دی‌اکسید کربن تولید می‌شود که آثار تخریبی کمتری بر روی جو و گرمایش جهانی دارد. تحقیقات نشان می‌دهد که اگر کود حیوانی بیش از ۴ ماه بدون پوشش رها شود، میزان انتشار متان ۳ برابر افزایش می‌یابد. استفاده از کود گاوی به‌عنوان ماده اولیه هضم بی‌هوازی^۱ گزینه مناسبی برای کاهش کربن منتشرشده در جو به شکل متان است (Purdy et al, 2018). همچنین فناوری هضم بی‌هوازی به دلیل انتشار کمتر یا عدم انتشار بو به دلیل محصور شدن و مهروموم شدن مخازن راکتور هضم بی‌هوازی نسبت به فرآیندهای هوازی سودمند است (Dölle et al, 2020).

هضم بی‌هوازی می‌تواند تک‌مرحله‌ای یا چندمرحله‌ای باشد. در تک‌مرحله‌ای، همه کارهای تخریب و تولید متان در یک مرحله صورت می‌گیرد ولی در چندمرحله‌ای، در مرحله اول هیدرولیز ترکیبات آلی و در مراحل بعد تولید هیدروژن، اسیدهای چرب فرار و تولید متان صورت می‌گیرد. در هضم چندمرحله‌ای تحت هر دو شرایط هوازی و بی‌هوازی هیدرولیز بهتر رخ می‌دهد که باعث بهبود بازده متان می‌شود (Rabii et al, 2020).

کاربرد نانوذرات به دلیل خواص قابل توجه آن‌ها از قبیل اندازه بسیار کوچک، تنوع در مورفولوژی، واکنش‌پذیری بالا و پایداری شیمیایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Sekoai et al, 2019). علاوه بر این، نانوذرات نسبت سطح به حجم بالایی دارند که تعداد محل‌های فعال موجود را افزایش می‌دهد که یک ویژگی ضروری برای ادامه انواع واکنش‌های مختلف است. به‌عنوان مثال، نانوذرات می‌توانند فرآیندهای هیدرولیز را برای میکروارگانیزم‌ها با فراهم کردن نسبت سطح به حجم زیاد برای اتصال به محل‌های فعال مولکول‌های آلی تسهیل کنند. (Hsieh et al, 2019).

احمد و همکاران (Ahamed et al, 2015) از یک هاضم بی‌هوازی ۴ مرحله‌ای با حجم کاری ۵۰ لیتر در دمای ۳۵ درجه سلسیوس برای تصفیه ضایعات غذایی استفاده کردند. میانگین تولید روزانه بیوگاز ۵ لیتر و میانگین درصد متان ۶۰ درصد بود. همچنین مشاهده کردند اگرچه نرخ بارگذاری آلی بالا بر عملکرد سیستم چهار مرحله‌ای تأثیر می‌گذارد اما منجر به شکست سیستم نمی‌شود که نشان دهنده ظرفیت بافری خوب در مقایسه با سیستم تک‌مرحله‌ای است که به دلیل تجمع اسیدهای چرب فرار بلافاصله شکست خورد. ژانگ و همکاران (Zhang et al, 2017) نیز از یک هاضم سه مرحله‌ای برای هضم بی‌هوازی فضولات اسب استفاده کردند. نتایج نشان داد که تقسیم‌بندی عملکردی به‌طور قابل توجهی حل شوندگی مواد آلی جامد و تشکیل اسیدهای چرب فرار را تسریع کرده و منجر به افزایش ۱۱ تا ۲۳ درصدی در بازده متان شد. در تحقیقی دیگر چینیوتکیناویچ و همکاران (Chinwetkitvanich & Ruchiraset, 2017) سه نوع راکتور بی‌هوازی سه، شش و هشت مرحله‌ای را برای هضم بی‌هوازی فاضلاب مورد مقایسه قرار دادند. آن‌ها اظهار داشتند که محفظه‌های بیشتر به کند شدن شستشوی لجن کمک می‌کنند که منجر به SRT^2 بالاتر با HRT^3 کوچک‌تر می‌شود. بالاترین راندمان حذف COD^4 به ترتیب در هاضم ۸ مرحله‌ای و ۳ مرحله‌ای به مقدار ۷۰ و ۸۰ درصد به دست آمد.

حسن‌پورمقادم و همکاران (Hassanpourmoghadam et al, 2023) تأثیرات نانوذرات Fe_3O_4 در دو ساینز ۱۸-۱۲ و ۱۰۰-۵۰ نانومتری را در غلظت‌های ۱۲۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بر لجن فاضلاب بررسی و اعلام کردند بالاترین میزان افزایش متان برای نانوذرات ۱۸-۱۲ نانومتری و غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم به میزان ۱/۷ برابر نسبت به نمونه بدون نانوذرات بود. الخریسات و همکاران (Alkhrissat et al, 2023) نیز تأثیرات نانوذرات Fe_3O_4 (۵۰-۱۰۰ نانومتری) را بر هضم مشترک فضولات گاوی و لجن فاضلاب در دمای ۳۵ درجه سلسیوس در یک هاضم گسسته مورد بررسی قرار دادند و اعلام کردند غلظت ۱۶۰ میلی‌گرم بر لیتر بهترین بازدهی را داشت و منجر به افزایش ۹۸ درصدی تولید متان شد.

در این تحقیق برای انتخاب شرایط آزمایش، بستر، نانو مواد و نوع هاضم از تحقیقات آگوا و همکاران (Ugwu et al, 2020) استفاده شده است. آن‌ها با بررسی بیش از ۱۰۰ مقاله از ۹۰۰ مقاله انتخاب شده در سال ۲۰۱۹ که بر روی تأثیرات نانو ذرات فلزی بر هضم بی‌هوازی انجام شده بود اطلاعات زیر را به دست آوردند: حدود ۱۹ درصد مقالات در مورد Fe_3O_4 و ۲۱ درصد مقالات در مورد ZVI بود. سایر نانو ذرات کمتر از ۷ درصد بودند که نشان دهنده این واقعیت است که این نانو ذرات بیشترین کارایی را دارند. از لحاظ نوع هاضم، ۹۰ درصد از نوع گسسته بودند، ۳ درصد نیمه‌پیوسته و ۷ درصد نوع پیوسته بودند و کمتر از ۱۰ درصد تمامی هاضم‌ها حجمی بالای ۳ لیتر را داشتند. ۹۶ درصد

را مشاهده نمود. طول هاضم‌ها تقریباً ۱۲۰ سانتی‌متر است که توسط دو بفل به سه قسمت تقسیم شده است تا هاضم مورد استفاده به یک هاضم سه مرحله‌ای تبدیل شود. حجم تقریبی هر هاضم ۱۲ لیتر است که در نتیجه حجم هر مخزن حدود ۴ لیتر می‌شود. برای هر قسمت یک شیر تخلیه گاز و یک دریچه بازدید و نمونه‌برداری تعبیه شد. هر ۴ هاضم درون یک انکوباتر به ابعاد طول ۲ متر، عرض ۱ متر و ارتفاع ۶۵ سانتی‌متر قرار گرفت. محفظه از جنس MDF ساخته شده است تا حداقل تبادل دمایی را با محیط داشته باشد. آزمایش‌ها در دمای مزوفیل (حدود ۳۷ درجه سلسیوس) انجام شد. برای کنترل دما از یک ماژول ترموستات و دو عدد هیتر ۱۰۰۰ وات استفاده شد. برای گردش هوا از دو عدد فن در پشت هیترها استفاده شد تا دما در محفظه به‌طور یکنواخت پخش گردد. برای جلوگیری از ته‌نشین شدن و بستن مواد و عدم ایجاد کف در بالای سوبسترا و همچنین اختلاط همگن نانو مواد با سوبسترا برای هاضم‌ها همزن تعبیه گردید. همزن شامل یک محور است که بر روی آن پره‌هایی تعبیه شده است. محورها توسط الکتروموتورهای گیربکس‌دار با مشخصات توان ۳ وات و ۴۰ دور بر ثانیه به گردش درمی‌آیند. برای کنترل زمان کار همزن‌ها از یک ماژول تایمر قطع و وصل استفاده شد به طوری که برای هر ۱ ساعت ۵ دقیقه الکتروموتورها را روشن کند. برای انجام آزمایش‌ها از نانوذرات اکسید آهن با قطر بین ۱۰۰-۵۰ نانومتر و ساخت شرکت سیگما آلدریج استفاده شد.

جدول ۱- خصوصیات فضولات گاوی مورد استفاده در آزمایش

Table 1. Characteristics of cow dung that were utilised in the study

مقدار فضولات گاوی amount in cow dung	پارامتر parameter
54	کل جامدات نامحلول (mg/L) Total insoluble solids(mg/L)
80	درصد جامدات فرار (VS) Percentage of Volatile Solids(VS)
37.85	درصد کربن (C) carbon percentage(C)
1.36	درصد نیتروژن کل Percentage of Total Nitrogen(TN)
27.83	نسبت کربن به نیتروژن (C/N) carbon to nitrogen ratio (C/N)
13.15	درصد رطوبت (MC) Moisture Content (MC)
7.76	PH
42.26	درصد خاکستر Ash percentage
225.96	Fe (mg/L)
762.89	Ca(mg/L)
340.95	Mg (mg/L)
19.89	Ba (mg/L)

آزمایش‌ها در محدوده دمایی مزوفیل (۳۹-۳۰ درجه سلسیوس) انجام شده بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود تحقیقات در زمینه هاضم‌های نیمه‌پیوسته که حجم بالای ۳ لیتر داشته باشد بسیار کم است. لذا در این تحقیق با ساخت یک هاضم ابداعی ۱۲ لیتری نیمه‌پیوسته که مجهز به همزن مکانیکی خودکار و سیستم کنترل دما است سعی بر آن است که علاوه بر پر کردن این خلأ تحقیقاتی، تأثیر نانوذرات بر بستر هضم در این نوع هاضم در مقایسه با هاضم گسسته مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق از فضولات گاوی به عنوان سوبسترا استفاده شد. همان‌طور که قبلاً گفته شد فضولات دامی یکی از منابع اصلی انتشار کربن در جو به شکل متان است، لذا استفاده از آن به عنوان سوبسترا اولاً از انتشار کربن جلوگیری می‌کند و همچنین پسماند حاصل یک کود مناسب و عاری از عوامل بیماری‌زا جهت استفاده در مزارع است. همچنین نسبت کربن به نیتروژن و PH آن در محدوده مناسب قرار دارد. در ضمن رقیق‌سازی آن جهت استفاده در هاضم ابداعی آسان و به علت دامدار بودن روستاییان منطقه به آسانی در دسترس است. فضولات گاوی مورد استفاده در آزمایش‌ها از یک گاوداری سنتی در شهرستان ماسال استان گیلان تهیه شد. برای هر مرحله از آزمایش و بارگذاری درون هاضم، فضولات به صورت تازه جمع‌آوری شد و سپس به نسبت جرمی مساوی با آب رقیق شدند (Benali, 2019)، در حین رقیق کردن با آب سعی شد تا حد امکان ناخالصی‌های موجود از قبیل کلس که در حین جمع‌آوری با فضولات مخلوط شده بود جداسازی شود. همچنین در حین رقیق‌سازی مخلوط کاملاً با دست چنگ زده شد تا به نوعی پیش‌تیمار فیزیکی انجام شود و مخلوطی کاملاً یکنواخت و همگن حاصل شود که قابلیت حرکت درون هاضم پلاگ ساخته شده را داشته باشد. ابتدا ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مواد اولیه مانند درصد جامدات کل و جامدات فرار، درصد رطوبت، میزان کربن، نیتروژن و نسبت کربن به نیتروژن تعیین شد. تمامی پارامترهای ذکر شده بر اساس استانداردهای APHA اندازه‌گیری شدند (American Public Health Association). برای اندازه‌گیری درصد کربن و نیتروژن موجود در فضولات گاوی از دستگاه آنالیز عنصری CHNSO دانشگاه خوارزمی تهران استفاده شد. سایر پارامترها توسط آزمایشگاه مرکزی دانشگاه گیلان اندازه‌گیری شد. مقادیر اندازه‌گیری شده در جدول شماره ۱ نمایش داده شده است.

برای انجام آزمایش‌ها از ۴ هاضم جریان گسسته^۱ پلاستیکی شفاف که حجم هر کدام ۴ لیتر است و ۴ هاضم جریان نیمه‌پیوسته از نوع پلاگ افقی که ترکیبی از لوله پلیکا ۱۱۰ و لوله پلیکسی گلس است استفاده شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. علت استفاده از لوله پلیکسی گلس شفاف بودن آن است که در نتیجه می‌توان داخل هاضم

¹ Batch Type

هیدروکسید سدیم ۷ مولار استفاده شد. غلظت باید به اندازه کافی قوی باشد تا دی‌اکسید کربن (CO_2) موجود در بیوگاز را جذب کند اما به‌طور قابل توجهی با متان (CH_4) واکنش نشان ندهد. ظرف مدرج می‌تواند لوله آزمایشگاهی آینه‌ورن باشد که کاملاً پر شده و با یک سپتوم قسمت دهانه آن بسته می‌شود.

جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها به صورت واریانس یک‌طرفه (ANOVA) از نرم‌افزار minitab و برای مقایسه میانگین از آزمون چند دامنه‌ای دانکن با حداقل خطای قابل قبول پنج درصد استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

جدول ۲- شماره هاضم و غلظت نانوذرات در هر هاضم

Table 2. Digester number and concentration of nanoparticles in each digester

غلظت نانوذرات (mgr/L) Nanoparticles concentration	شماره هاضم Digestive number
50	هاضم ۱ (Digester 1)
100	هاضم ۲ (Digester 2)
200	هاضم ۳ (Digester 2)
	هاضم ۴ (شاهد)
0	Digester 4(control)

۳-۱- تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات Fe_3O_4 بر

حجم تولید بیوگاز در هاضم گسسته

اثر غلظت‌های مختلف نانوذرات در هاضم نوع گسسته مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. در ۴ روز اول بیوگاز بسیار کمی تولید شد که چون با هوای بالای مخزن هضم مخلوط است به عنوان داده در جدول ارائه نشده و داده‌ها از روز پنجم ثبت شده است. در همان چهار روز اول در هاضم‌های یک، دو و سه مقدار بیوگاز بیشتری نسبت به هاضم شاهد تولید شده بود که نشان دهنده خاصیت کاتالیزوری نانوذرات Fe_3O_4 است. احمدی پیرلو و همکاران (Ahmadi Pirlou & Mesri, 2021) نیز در بررسی تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر تولید بیوگاز از زباله جامد شهری به نتایج مشابهی رسیدند. گانزوری (Ganzoury & Allam, 2015) و همکاران نیز بیان کردند که افزایش سطح ناشی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و Fe_3O_4 تأثیر مثبتی بر هضم بی‌هوازی دارد. نتایج آن‌ها نشان داد که استفاده از نانوذرات نه تنها می‌تواند تولید متان را افزایش دهد، بلکه می‌تواند زمان رسیدن به اوج تولید متان را نیز کاهش دهد. ژائو (Zhao et al, 2018) و همکاران نیز نتایج مشابهی به دست آوردند، آن‌ها مشاهده کردند که پس از چهار روز هضم، Fe_3O_4 به‌طور مؤثری تجزیه پروتئین و کارابی هیدرولیز را تقریباً دو برابر بیشتر از نمونه شاهد افزایش داد. بیشترین میانگین روزانه تولید

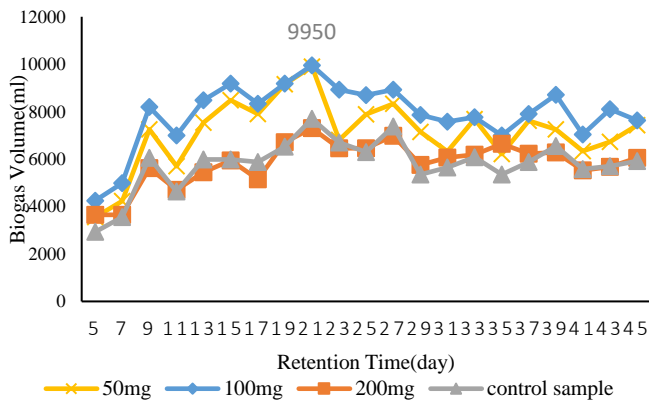


شکل ۱- نمای کلی هاضم پلاگ بافل دار درون انکوباتر

Fig 1. Overview of Plug Digester in Incubator

در این تحقیق تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات Fe_3O_4 بر هضم بی‌هوازی فضولات گاوی در دو نوع هاضم مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از ۳ غلظت متفاوت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نانوذرات Fe_3O_4 در آزمایش‌های اول تا سوم استفاده شد. آزمایش‌ها در ۳ تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. در آزمایش اول از آنجایی که حجم هر بفل در هاضم نوع پلاگ حدود ۴ لیتر است، مقدار ۱/۵ کیلوگرم فضولات گاوی با ۱/۵ لیتر آب رقیق و به‌خوبی مخلوط شد تا مخلوطی همگن به دست آید. مخلوط‌های ایجاد شده به تمامی مخزن‌ها اضافه شدند و سپس به هر کدام از آن‌ها ۱۰۰ میلی‌لیتر لجن فعال که از قبل تهیه شده بود اضافه شد. مشابه آزمایش احمدی پیرلو و همکاران (Ahmadi Pirlou & Mesri, 2021) لجن فعال مورد استفاده در آزمایش فضولات گاوی است که به مدت یک ماه در شرایط ایده‌آل هضم بی‌هوازی قرار گرفته بود. بدین ترتیب حجم مفید هر مخزن ۳/۱ لیتر شد. سپس به تمامی مخزن‌های هاضم‌های ۱ تا ۳ مقدار ۱۵۵ میلی‌گرم نانوذرات Fe_3O_4 اضافه شد. هاضم ۴ به عنوان شاهد در نظر گرفته شد و نانو موادی به آن اضافه نشد. برای ایجاد شرایط هاضم گسسته هر ۵ روز ۱ لیتر مخلوط فضولات تازه گاوی به مخزن شماره ۱ اضافه کردیم. برای هاضم گسسته نیز مقدار ۱/۵ کیلوگرم فضولات گاوی با ۱/۵ لیتر آب ترکیب شد تا مخلوطی کاملاً یکنواخت به دست آید. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر لجن فعال به آن اضافه و بعد ۱۵۵ میلی‌گرم نانوذرات Fe_3O_4 به هاضم‌های ۱ تا ۳ اضافه شد. هاضم شماره ۴ فاقد نانوذرات است و به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. برای آزمایش‌های ۲ و ۳ نیز شرایط مشابهی ایجاد شد با این تفاوت که غلظت نانو مواد برای آزمایش شماره ۲ برابر ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و برای آزمایش شماره ۳ برابر ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. در طول فرآیند PH مواد به طور مرتب اندازه‌گیری شد تا سعی شود PH همیشه در محدوده خنثی باقی بماند. جهت اندازه‌گیری حجم گاز تولید شده از روش جابه‌جایی مایع^۱ استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقدار متان در بیوگاز از یک ظرف آزمایشگاهی مدرج و محلول

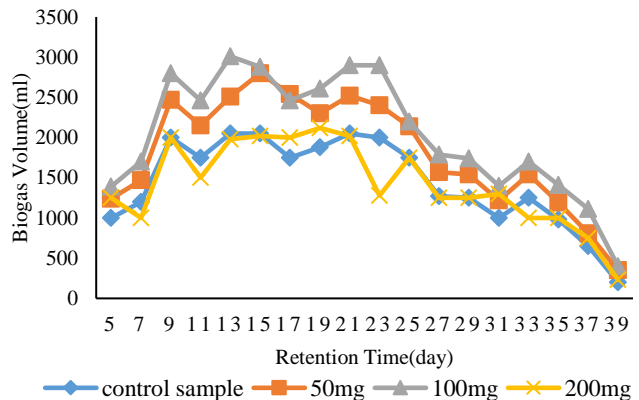
تولیدی روزانه حدود ۱۰ لیتر در هاضم ۲ در روز ۲۱ام به دست آمد. در هاضم شماره ۲ در مجموع ۱۶۵/۶۸ لیتر بیوگاز تولید شد منجر به افزایش ۳۶ درصدی نسبت به هاضم شاهد است. بعد از آن هاضم حاوی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر قرار دارد که با تولید ۱۴۹/۴۵ لیتر بیوگاز منجر به افزایش ۲۳ درصدی عملکرد هاضم شد. در هاضم حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات ۱۲۲/۴۵ لیتر بیوگاز تولید شد که تقریباً مقداری برابر با هاضم شاهد که ۱۲۱/۶۷ لیتر بیوگاز تولید کرده است داشت.



شکل ۳- حجم بیوگاز تولیدی روزانه در هاضم‌های نیمه‌پیوسته
Fig 3. Daily biogas production volume chart in plug-flow digesters

در مطالعه‌ای که توسط لی گنگ (Gong et al, 2021) و همکاران بر روی لجن تصفیه‌خانه فاضلاب انجام شد، غلظت‌های مختلف نانوذرات Fe_3O_4 (۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر) به لجن اضافه شد، اندازه نانوذرات بین ۴۰ تا ۶۰ نانومتر و دمای آزمایش ۳۵ درجه سلسیوس بود. نتایج نشان داد که دوزهای ۲۰۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر منجر به تجزیه بهتر مواد آلی شدند. کمترین مقدار هم مربوط به هاضم ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود که کمی بیشتر از هاضم شاهد بود. این نشان داد که غلظت‌های کمتر نانوذرات Fe_3O_4 می‌تواند تجزیه مواد آلی را تسریع کند، درحالی‌که غلظت‌های بالاتر نانوذرات Fe_3O_4 می‌تواند فرآیند هضم بی‌هوازی را مهار کند. ژانگ (Zhang et al, 2020) و همکاران نیز به این نتیجه رسیدند که غلظت کمتر نانوذرات Fe_3O_4 باعث تسریع ترک خوردن دیواره سلولی می‌شود که در نتیجه موجب حل شدن مواد آلی سلول‌ها می‌شود، اما اگر نانوذرات Fe_3O_4 بیش از حد روی سطح سلول جذب شوند، روند واکنش را مختل می‌کنند. لی (Li et al, 2019) و همکاران نیز به این نتیجه رسیدند که اگرچه اسیدهای چرب فرار واسطه‌های مهمی در هضم بی‌هوازی هستند اما در غلظت‌های بالا می‌توانند اثرات بازدارندگی ایجاد کنند که مستقیماً بر تولید بیوگاز و متان تأثیر می‌گذارد. یکی از دلایل مشابهت کلی نتایج، اثر بافری نانوذرات مغناطیسی است که منجر به پایداری فرآیند می‌شود. همچنین این نانوذرات می‌توانند اثرات بازدارنده برخی ترکیبات، مانند آمونیاک یا اسیدهای چرب فرار، را بر جامعه میکروبی کاهش دهند (Su et al, 2013).

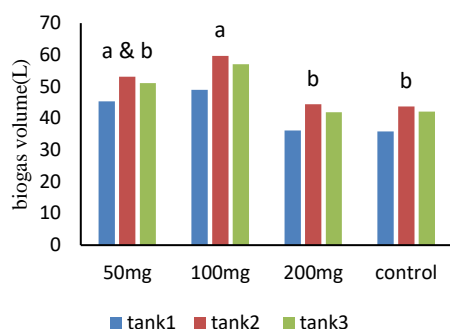
بیوگاز مربوط به هاضم با محتوای ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به مقدار ۳ لیتر است که چون یک روز در میان حجم بیوگاز اندازه‌گیری شده است به‌طور میانگین هرروز ۱/۵ لیتر بیوگاز تولید شد. همچنین بیشترین مقدار بیوگاز تولیدی مربوط به هاضم ۲ به مقدار حدود ۳۷ لیتر در مدت‌زمان ۳۹ روز است. این مقدار حدوداً ۴۱ درصد بیشتر از هاضم شاهد است. کمترین مقدار بیوگاز تولید شده مربوط به هاضم شاهد و هاضم با محتوای ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به مقدار حدودی ۲۶ لیتر است. عبدالسلام (Abdelsalam et al, 2017) و همکاران نیز تأثیرات غلظت‌های مختلف (۵، ۱۰، ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) نانوذرات Fe_3O_4 که دارای ابعاد ۷ نانومتری هستند را بر روی فضولات دامی یک مزرعه بررسی کردند. آن‌ها از هاضم‌های گسسته با حجم ۲ لیتر درون حمام آب با دمای ۳۷ درجه سلسیوس استفاده کردند. بیشترین عملکرد مربوط به غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بود که باعث افزایش ۱/۹۶ برابری متان و ۱/۶ برابری بیوگاز شد که افزایش بسیار قابل‌توجهی است. این نتایج با نتایج لیو و همکاران (Liu et al, 2015) که بیان کردند که آزاد شدن یون‌های آهن از انحلال نانو ذرات مغناطیسی می‌تواند مسئول افزایش فعالیت باکتری‌ها باشد مطابقت دارد.



شکل ۲- نمودار حجم بیوگاز تولیدی روزانه در هاضم‌های گسسته
Fig 2. Daily biogas production volume chart in batch digesters

۲-۳- تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات Fe_3O_4 بر حجم تولید بیوگاز در هاضم نیمه‌پیوسته پلاگ

اثر غلظت‌های مختلف نانوذرات در هاضم نوع پلاگ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد که در نمودارهای زیر نشان داده شده است. هر ۵ روز ۱ لیتر دوغاب تازه به مخزن اضافه می‌شد تا شرایط نیمه‌پیوسته بودن هاضم ایجاد شود. از آنجا که هر هاضم توسط دو بفل از هم جدا شده است، به یک هاضم با سه مخزن به هم پیوسته اما با مخازن جداگانه جمع‌آوری گاز تبدیل شده است. همان‌طور که از نمودار شکل ۳ مشخص است در هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات تقریباً در تمامی روزها بیوگاز بیشتری نسبت به سایر هاضم‌ها تولید شده است که نشان دهنده عملکرد بهتر غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات Fe_3O_4 نسبت به سایر غلظت‌ها است. بیشترین مقدار بیوگاز



شکل ۴- مجموع بیوگاز تولید شده در هر مخزن
Fig 4. Total biogas production per tank

جدول ۴- تجزیه واریانس اثرات نوع هاضم و غلظت نانوذرات بر حجم بیوگاز تولیدی

Table 4. Variance analysis of the effects of digester type and nanoparticle concentration on the volume of biogas produced

P	F	میانگین مربعات (MS)	درجه آزادی (DF)	منابع تغییر (Source)
0.01	7.48**	464.2	3	غلظت نانوذرات (Dose of nanoparticles)
		165.4	8	خطا (Error)
		629.6	18	خطای کل (Total error)

همان‌طور که از مقایسه میانگین داده‌ها در شکل ۵ مشخص است در هاضم نیمه‌پیوسته بیشترین مقدار تولید بیوگاز مربوط به هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات و بعد از آن مربوط به هاضم ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات است که تفاوت معنی‌داری با هاضم شاهد دارند، اما بین هاضم حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات و هاضم شاهد تفاوت معنی‌داری وجود نداشت. لیبکوسکا و همکاران (Łebkowska et al, 2011) نیز در تحقیقات خود متوجه شدند که ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نانو ذرات مغناطیسی می‌تواند عملکرد تنفسی لجن فعال را افزایش دهد. فعالیت باکتری‌های اتوتروف در صورت وجود میدان مغناطیسی افزایش می‌یابد و از آنجایی که اثرات مغناطیسی در میان نانو ذرات مغناطیسی وجود دارد این امر به باکتری‌های اتوتروف کمک می‌کند. در هاضم گسسته نیز بین هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم نانوذرات و هاضم شاهد تفاوت معنی‌دار بود اما بین سایر هاضم‌ها تفاوت معنی‌داری وجود نداشت. همچنین بین هاضم گسسته و هاضم نیمه‌پیوسته در تمامی هاضم‌ها تفاوت معنی‌داری وجود دارد که مهم‌ترین علت آن می‌تواند تنش‌زایی نانوذرات در هاضم‌های گسسته باشد که مانع از تماس آن‌ها با حجم وسیعی از مواد درون هاضم می‌شود، در صورتی که در هاضم نیمه‌پیوسته به واسطه وجود همزن

از آنجایی هر هاضم توسط دو بفل به سه قسمت جداگانه تبدیل شده بود و مخازن جمع‌آوری گاز آن‌ها از هم جدا بود، به‌نوعی یک هاضم ۳ مرحله‌ای داشتیم. هرچند تفکیک مراحل هضم بی‌هوازی از یکدیگر کاری بسیار دشوار است اما با توجه به زمان ماند، نرخ بارگذاری و حجم مخازن می‌توان این‌گونه در نظر گرفت که در مخزن شماره یک فرآیند هیدرولیز، در مخزن دو فرآیند اسیدزایی و استات‌زایی و در مخزن سه فرآیند متان‌زایی اتفاق می‌افتد.

جدول ۳- تجزیه واریانس اثر غلظت نانوذرات بر حجم بیوگاز تولیدی

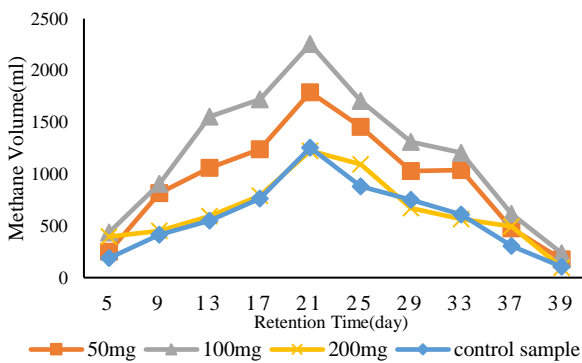
Table 3. Variance analysis of the effect of nanoparticle concentration on the volume of biogas produced

P	F	میانگین مربعات (MS)	درجه آزادی (DF)	منابع تغییر (Source)
0	127.44**	1090157538	3	غلظت نانوذرات (Dose of nanoparticles)
0	8404.42**	71892233437	1	نوع هاضم (Type of digester)
0	45.65**	390501738	3	C×D
		8554100	16	خطا (Error)
			23	خطای کل (Total error)

** : معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد

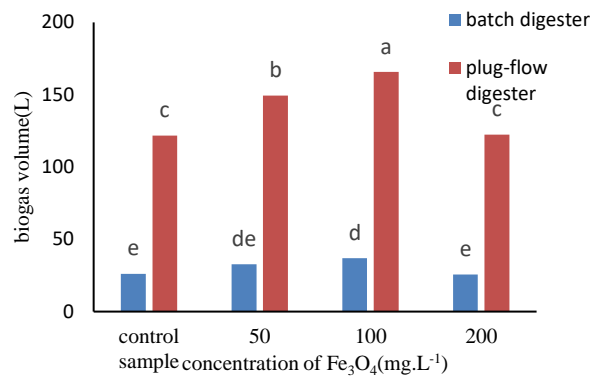
همان‌طور که از نمودار شکل ۴ مشخص است، در هر هاضم کمترین مقدار بیوگاز تولیدی مربوط به مخزن یک یا همان فرآیند هیدرولیز است. همچنین این مخزن دارای بیشترین نوسانات حجم در طول مدت هضم است زیرا هاضم از نوع گسسته بود و هرگاه که لجن تازه به مخزن وارد شد حتی با وجود نانوذرات جمعیت میکروبی دچار ناپایداری شده و با کاهش تولید بیوگاز مواجه شد و مدتی طول می‌کشید تا میکروارگانیسم‌ها فعالیت خود را آغاز و شروع به تولید بیوگاز کنند که می‌تواند یکی از دلایل تفاوت نتایج این تحقیق با تحقیقات مشابه باشد. همچنین کمترین میزان بیوگاز تولید شده در تمامی مخازن مربوط به مخزن یک هاضم شاهد به مقدار ۳۵/۸۵ لیتر است. تأثیر نانوذرات در این نمودار نیز مشخص است به‌طوری‌که بیشترین تأثیر را در مخازن ۲ و ۳ هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات شاهد هستیم که به ترتیب ۳۷ و ۳۵ درصد تولید بیوگاز را افزایش داده است. بیشترین حجم تولید بیوگاز نیز در هر هاضم مربوط به مرحله اسیدزایی و استات‌زایی است، البته اگر طراحی هاضم به‌گونه‌ای بود که بتوان مراحل اسیدزایی و استات‌زایی را هم توسط یک بفل دیگر از هم جدا کنیم احتمالاً بیشترین حجم تولید بیوگاز مربوط به مرحله متان‌زایی می‌شد. بر اساس نتایج تجزیه واریانس ارائه‌شده در جدول ۴ اثر غلظت، نوع هاضم و اثر متقابل این تیمارها تأثیر معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد بر حجم بیوگاز تولیدی داشت.

افزودن نانوذرات تطبیق دهند. آگویار و همکاران (Aguilar-Moreno et al, 2020) نیز تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات Fe_3O_4 (۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر) را بر فضولات مرغ بررسی کردند. آن‌ها از بطری‌هایی با حجم کاری ۲۵۰ میلی‌لیتر را در حالی که دمای آزمایش ۳۶ درجه سلسیوس و زمان ماند ۸۰ روز بود به عنوان هاضم استفاده کردند. در آزمایش‌ها آن‌ها تیمار ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بالاترین بازده متان تجمعی را با ۷۳/۹ درصد افزایش نسبت به شاهد داشت که نشان‌دهنده این است که به طور کلی، نانوذرات اثر محرک زیستی بر فعالیت متانوژنیک داشتند. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، اگرچه افزودنی‌های مبتنی بر آهن به فرآیند هضم بی‌هوازی کمک می‌کنند، اما دوز اضافی آن به دلیل رقابت برای الکترون‌ها با متان‌زها در طول فرآیندهای انتقال الکترون، فعالیت‌های متانوژنی را مهار می‌کند. غلظت بالای یون‌های آهن باعث سمیت و کشتن میکروارگانیسم‌های بی‌هوازی می‌شود (Casals et al, 2014). علی و همکاران (Ali et al, 2017) نیز غلظت‌های مشابهی از نانوذرات Fe_3O_4 (۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر) با ابعاد ۲۲-۱۵ نانومتری را بر روی زباله‌های جامد شهری در هاضم‌های ۵۰۰ میلی‌لیتری با حجم کاری ۳۰۰ میلی‌لیتر در دمای ۳۷ درجه سلسیوس و زمان ماند ۶۰ روز آزمایش کردند. بیشترین مقدار متان در هاضم با غلظت ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد که تقریباً ۵۳ درصد بیشتر از هاضم شاهد بود و کمترین مقدار متان هم در بالاترین غلظت نانوذرات به دست آمد که با نتایج تحقیقات ما سازگار است. در تحقیقی که گانزوری و همکاران (Ganzoury & Allam, 2015) بر روی محتوای بیوگاز و متان موجود در مواد مختلف از قبیل فضولات گاو، خوک، مرغ، زباله‌های آلی، ذرت شیرین و غیره انجام دادند مشاهده کردند باینکه محتوای بیوگاز مواد مختلف با یکدیگر بسیار متفاوت است و تا ۸۶ درصد اختلاف وجود دارد اما اختلاف محتوای متان حداکثر ۲۲ درصد است.



شکل ۶- نمودار حجم روزانه متان تولید شده در هر هاضم
Fig 6. Daily methane production volume per digester

هر یک ساعت به مدت ۵ دقیقه عمل اختلاط اتفاق می‌افتاد، همچنین در هاضم نیمه‌پیوسته ورود مواد تازه به درون هاضم را داریم.



شکل ۵- مقایسه میانگین اثر متقابل غلظت و نوع هاضم بر حجم بیوگاز تولیدی

Fig 5. Comparison of the mean interaction effect of Dose of nanoparticles and digester type on biogas production volume

۳-۳- تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات Fe_3O_4 بر حجم تولید متان در هاضم گسسته

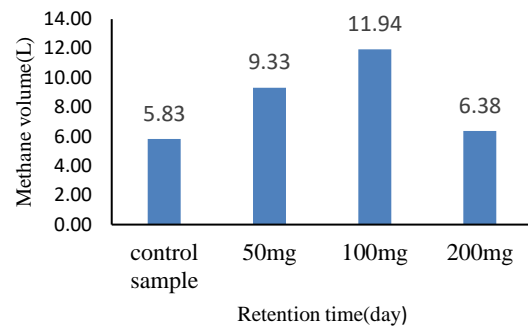
در هاضم‌های گسسته بیشترین مقدار متان به میزان ۱۱/۹۴ لیتر از هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات Fe_3O_4 به دست آمد که ۵۱ درصد موجب افزایش محتوای متان نسبت به هاضم شاهد شد. این افزایش برای هاضم حاوی ۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات به ترتیب برابر ۳۸ و ۰/۰۹ درصد بود. نتایج آزمایش با تحقیق مشابهی که توسط ژانگ و همکاران (Zhang et al, 2020) بر روی لجن زباله انجام شده بود مطابقت داشت. آن‌ها غلظت‌های ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نانوذرات Fe_3O_4 به ابعاد ۲۰-۳۰ نانومتری را بر روی لجن زباله در هاضم‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری که دارای حجم کاری ۱۵۰ میلی‌لیتر بود بررسی کردند. اضافه کردن نانوذرات به جز دوز ۲۰۰ میلی‌گرم باعث افزایش تولید متان شد. بیشترین مقدار محتوای متان ۶۵/۵ درصد بود که برای دوز ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد و بازده متان در این هاضم نیز ۱/۶ برابر نسبت به شاهد بود. افزایش قابل توجه در عملکرد متان در روزهای ۵-۸ رخ داد؛ اما در تحقیقات ما بیشترین عملکرد در روزهای ۱۷-۲۱ اتفاق افتاد. این اختلاف احتمالاً به علت تفاوت در حجم هاضم‌ها است زیرا هاضم مورد استفاده در آزمایش‌های ما تقریباً ۱۶ برابر بزرگ‌تر بود و قاعدتاً زمان بیشتری برای آداپته شدن نیاز دارد. عبدالسلام و همکاران (Abdelsalam et al, 2016) نیز به نتایج مشابهی رسیدند، آن‌ها با اضافه کردن نانوذرات Fe_3O_4 به هاضم‌های ۲ لیتری حاوی فضولات دامی مشاهده کردند که بیشترین حجم روزانه تولید بیوگاز بین روزهای ۳۰-۲۰ اتفاق افتاد. در ۳ روز اول بازده متان تجمعی با افزودن دوزهای مختلف نانوذرات تفاوت مشخصی نداشت که با نتایج تحقیقات ما همخوانی دارد. نتایج نشان داد که میکروارگانیسم‌های متان‌زا به زمان نیاز دارند تا بستر را با

یابد، که فرآیند هضم بی‌هوازی به‌ویژه متان‌زاها را مهار می‌کند. فسفر نیز با عناصر فلزی کمیاب رسوب می‌کند تا بر متابولیسم باکتری‌ها تأثیر منفی بگذارد. با این حال، Fe^{2+} حل شده در راکتورهای آهن‌دار می‌تواند سولفید و فسفات‌ها را حذف کند که می‌تواند اثرات منفی این عناصر را از بین ببرد (Puyol et al, 2019).

۴-۳- تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات Fe_3O_4 بر حجم تولید متان در هاضم نیمه‌پیوسته پلاگ

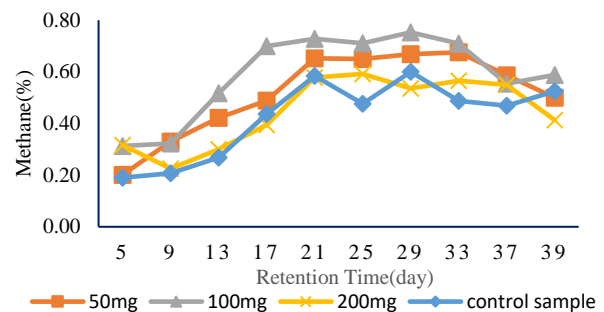
در هاضم نیمه‌پیوسته نیز برای اندازه‌گیری مقدار متان موجود در بیوگاز از روش جذب دی‌اکسید کربن توسط محلول هیدروکسید سدیم استفاده شد. داده‌گیری فقط در روزهایی که در نمودار مشخص شده انجام شد. در مجموع در تمامی هاضم‌ها در طول آزمایش حدود ۱۴۷ لیتر متان تولید شده که در مقایسه با مقدار بیوگاز تولیدی در همین روزها معادل ۵۰ درصد متان است. بیشترین مقدار متان تولید شده در میان ۴ هاضم مربوط به هاضم شماره ۲ است که در مجموع کمی بیش از ۵۰ لیتر متان تولید کرد که این حجم متان حدود ۴۸ درصد بیشتر از هاضم شاهد بود که نشان دهنده تأثیر بهتر دوز ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نسبت به سایر دوزهای آزمایش است. هاضم شماره یک نیز با حدود ۴۲ لیتر متان باعث افزایش ۳۸ درصدی تولید متان نسبت به هاضم شاهد بود، اما هاضم شماره ۳ با حدود ۲۹ لیتر متان فقط حدود یک دهم درصد بیشتر از هاضم شاهد متان تولید کرد. می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که بین غلظت نانوذرات و تولید متان یک رابطه خطی وجود ندارد و با توجه به اندازه نانوذرات و سایر عوامل مؤثر بر تولید بیوگاز غلظت مؤثر ممکن است متفاوت باشد. در مجموع تمام هاضم‌ها بیشترین حجم تولید متان مربوط به مخزن ۲ بود به‌طوری‌که شامل ۳۸ درصد کل متان تولید شده بود و پس‌از آن مخزن شماره ۳ قرار داشت که ۳۵ درصد متان تولید شده از این مخازن بود.

افزایش کردن مواد رسانا در جوامع سنتروفی می‌تواند انتقال الکترون را تسهیل کرده و تولید متان را افزایش دهد. رسانایی لجن بی‌هوازی، فعالیت زنجیره انتقال الکترون و توانایی انتقال الکترون خارج سلولی با افزودن Fe_3O_4 افزایش یافت و باعث افزایش عملکرد سیستم برای تولید متان شد (Yin et al, 2018). کاتو و همکاران (Kato et al, 2012) نیز بیان کردند که انتقال الکترون‌ها از سلول به سلول می‌تواند از طریق مواد رسانای غیر زیستی مانند Fe_3O_4 که یک اکسید آهن رسانا است، انجام شود. آن‌ها فرض کردند نانوذرات Fe_3O_4 ممکن است به‌عنوان شاتل‌های الکترونی حالت جامد عمل کنند که عملکردی مشابه با متانوفتازین متصل به غشاء انجام می‌دهد. آن‌ها همچنین تأکید کردند که این ممکن است تنها مکانیسمی نباشد که توسط آن نانوذرات Fe_3O_4 تولید متان را تحریک می‌کند. حسنین و همکاران (Hassanein et al, 2012) غلظت‌های مختلف (۱۵ و ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) نانوذرات Fe_3O_4 که دارای ابعاد ۴۰۰-۹۴ نانومتری بودند را بر روی فضولات مرغ بررسی کردند. بیشترین افزایش در تولید



شکل ۷- نمودار حجم کل متان تولید شده در هر هاضم

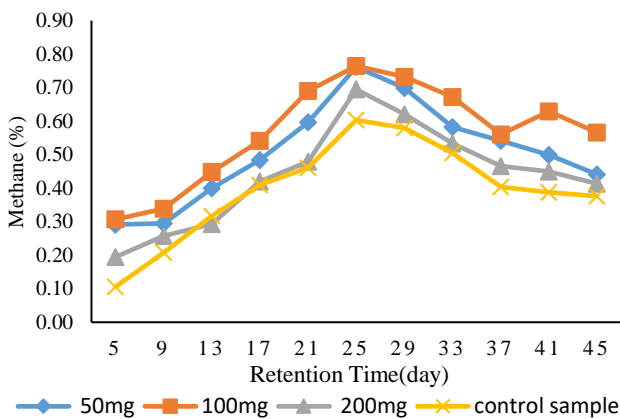
Fig 7. Total biogas production per digester



شکل ۸- نمودار درصد روزانه متان تولید شده در هر هاضم

Fig 8. Daily percentage of methane produced per digester

باکتری‌های متان‌زا از عنصر آهن به‌عنوان یک منبع الکترون در تبدیل دی‌اکسید کربن به متان استفاده می‌کنند. همچنین این باکتری‌ها از اکسیداسیون Fe^0 برای تولید انرژی و رشد خود بهره می‌برند. علاوه بر این، اضافه کردن آهن می‌تواند با خوردگی بی‌هوازی Fe^0 موجب تولید H_2 شود. هیدروژن تولید شده می‌تواند در تولید متان مؤثر باشد. همچنین تحقیقات نشان داده است که حامل‌های الکترون کاهش یافته می‌توانند به H_2 یا استر اسید فرمیک تبدیل شوند و سپس در ترکیب با CO_2 به‌عنوان یک اهداکننده الکترون برای تولید متان عمل کنند (Cruz Vigg et al, 2014). احتمال دیگر این است که این نانوذرات پس از چسبیدن به غشای سلولی متان‌زاها می‌توانند به‌عنوان شاتل الکترون عمل کنند و انتقال الکترون‌های درون سلولی را تسهیل کنند و در نتیجه تولید متان را افزایش دهند (Fu et al, 2019). آهن به‌عنوان یک حامل در انتقال الکترون بین‌گونه‌ای بین متان‌زاها و باکتری‌های تخمیری عمل می‌کند که در نتیجه انتقال الکترون تسریع می‌شود و در نتیجه تبدیل اسید چرب فرار به متان بیشتر می‌شود (Khalid, 2018). علاوه بر این، با تخریب پروتئین، گوگرد و فسفر در سوبسترا آزاد می‌شوند که احتمالاً اثرات منفی بر هضم بی‌هوازی ایجاد می‌کنند. به‌عنوان مثال، سولفات آزاد شده ممکن است توسط باکتری‌های احیاکننده سولفات برای تولید سولفید کاهش



شکل ۱۰- نمودار درصد روزانه متان تولید شده در هر هاضم

Fig 10. Daily percentage of methane produced per digester



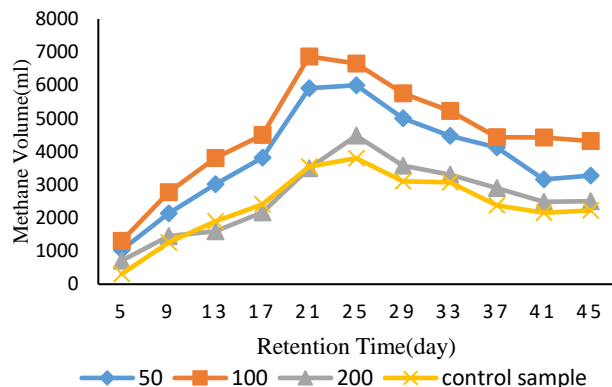
شکل ۱۱- تست شعله

Fig 11. Flame test

همان‌طور که از نمودار شکل ۱۲ مشخص است با اضافه کردن غلظت‌های ۱۰۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات در هاضم نیمه‌پیوسته شاهد تفاوت معنی‌داری در حجم تولید متان نسبت به شاهد بودیم. هرچند مقدار متان در هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بیشتر از غلظت ۵۰ میلی‌گرمی بود ولی از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری وجود ندارد. همچنین بین هاضم حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و هاضم شاهد تفاوت معنی‌داری وجود نداشت. با مقایسه این نمودار با نمودار حجم تولید بیوگاز متوجه می‌شویم که هرچند مقدار بیوگاز تولیدی در هاضم شاهد مقدار بسیار کمی بیشتر از هاضم حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم نانوذرات بود اما متان بیوگاز تولید شده در هاضم حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم نانوذرات اندکی بیشتر از هاضم شاهد بود. در هاضم گسسته هرچند در هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر متان بیشتری تولید شد اما از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری در حجم متان تولید شده در هاضم‌های مختلف وجود ندارد که می‌تواند به علت ته‌نشینی نانوذرات در هاضم‌های گسسته باشد که پس از ته‌نشین شدن، تشکیل توده‌هایی دهند که باعث کاهش سطح آن‌ها شود و در نتیجه کمتر در دسترس جامعه میکروبی قرار می‌گیرند و مانع اثر کاتالیزوری و یا مهاری آن‌ها می‌شود. با مقایسه

متان، در مقایسه با راکتور شاهد در هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به میزان حدود ۲۹ درصد مشاهده شد.

همان‌طور که از شکل‌های ۹ و ۱۰ مشخص است، در ابتدا حجم متان تولید شده و در نتیجه درصد متان در بیوگاز پایین بود که امری طبیعی و بدیهی است زیرا مدتی زمان لازم است تا مراحل هضم بی‌هوازی تکمیل شود و میکرو ارگانیسم‌های متان‌زا شروع به تولید متان کنند. بیشتر حجم بیوگاز تولیدی در روزهای اول دی‌اکسید کربن است که این موضوع از روی تست شعله نیز تأیید می‌شود، زیرا با انجام تست شعله در روزهای ابتدایی مشاهده شد که در ابتدا احتراقی صورت نگرفت و سپس با گذشت زمان شعله حاصل شد اما به رنگ نارنجی می‌سوخت که نشان دهنده درصد پایین متان است؛ اما با رسیدن به اوج تولید متان در روزهای میانی زمان ماند، شعله حاصل تقریباً به‌طور کامل آبی می‌سوخت (شکل ۱۱) که نشان دهنده درصد بالای متان در بیوگاز است. با مرور مقالات مختلف مشخص است که حتی برای دوزهای یکسان نانوذرات هم ممکن است نتایج با یکدیگر متفاوت باشد. یکی از پارامترهای مهم در هضم بی‌هوازی نسبت کربن به نیتروژن است، زیرا مقدار بهینه آن موجب حداقل رساندن تجمع اسیدهای چرب فرار می‌شود و در نتیجه تولید بیوگاز را افزایش می‌دهد و تثبیت می‌کند. نسبت بهینه کربن به نیتروژن با توجه به نوع ماده اولیه متفاوت است. در این راستا یزدانی و همکاران (Yazdani et al, 2019)، غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن (۳، ۹ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر) با اندازه متوسط بین ۲۰ تا ۳۰ نانومتر را در فاضلاب کشتارگاه که دارای نسبت کربن به نیتروژن حدود ۱۰ بود را بررسی کردند و افزایش ۳۸ درصدی تولید متان نسبت به شاهد را در دوز ۹ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده کردند. رفتار مشابهی توسط عبدالسلام و همکاران (Abdelsalam et al, 2016) گزارش شد که با اضافه کردن ۲۰ میلی‌گرم بر نانوذرات Fe_3O_4 به کود دامی با نسبت کربن به نیتروژن ۲۶، افزایش ۹۶ درصدی در تولید متان را گزارش دادند.



شکل ۹- نمودار حجم روزانه متان تولید شده در هر هاضم

Fig 9. Daily methane production volume per digester

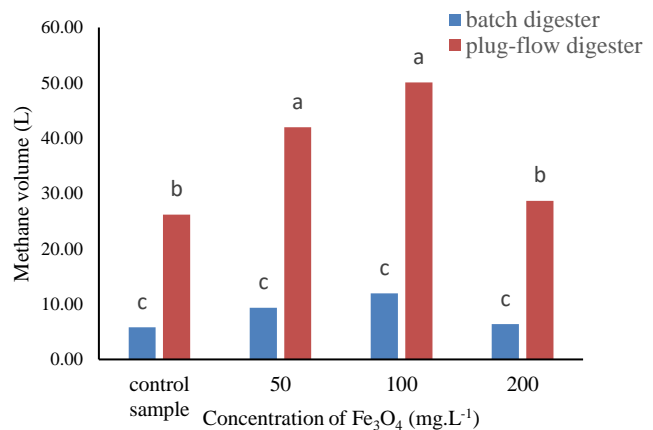
لیتر استفاده شد که بیشترین مقدار تولید بیوگاز و متان در هاضم نیمه‌پیوسته مربوط به هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود که به ترتیب باعث افزایش ۴۱ و ۵۱ درصدی تولید بیوگاز و متان نسبت به شاهد شد. همچنین برای هاضم حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار بیوگاز و متان تولیدی به ترتیب ۰/۰۶ و ۰/۰۹ درصد بیشتر از هاضم شاهد بود که تقریباً تفاوتی را مشاهده نکردیم. در هاضم گسسته نیز بیشترین میزان افزایش بیوگاز و متان نسبت به هاضم شاهد مربوط به هاضم حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات به میزان ۳۶ و ۴۸ درصد بود.

در هاضم نیمه‌پیوسته با مقایسه مخزن‌ها مشاهده کردیم که بیشترین مقدار بیوگاز و متان تولید شده در مخزن شماره دو اتفاق افتاد (حدود ۳۶ درصد) و بعد از آن با اختلاف کمی مخزن شماره سه قرار داشت (حدود ۳۴ درصد) و کمترین مقدار با ۲۹ درصد مربوط به مخزن شماره یک بود که نشان‌دهنده این است که تولید بیوگاز در نتیجه هضم بی‌هوای مستلزم گذشت زمان است تا میکروارگانیسم‌ها بتوانند متان‌زایی را انجام دهند. همچنین هاضم نیمه‌پیوسته عملکرد بهتری نسبت به هاضم گسسته داشت.

منابع

- Abdelsalam, E., Samer, M., Attia, Y. A., Abdel-Hadi, M. A., Hassan, H. E., & Badr, Y. (2017). *Influence of zero-valent iron nanoparticles and magnetic iron oxide nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of manure*. *Energy*, 120, 842-853. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.137>
- Abdelsalam, E., Samer, M., Attia, Y. A., Abdel-Hadi, M. A., Hassan, H. E., & Badr, Y. (2016). *Comparison of nanoparticles effects on biogas and methane production from anaerobic digestion of cattle dung slurry*. *Renewable Energy*, 87, 592-598. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.10.053>
- Aguilar-Moreno, G. S., Navarro-Cerón, E., Velázquez-Hernández, A., Hernández-Eugenio, G., Aguilar-Méndez, M. Á., & Espinosa-Solares, T. (2020). *Enhancing methane yield of chicken litter in anaerobic digestion using magnetite nanoparticles*. *Renewable Energy*, 147, 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.111>
- Ahmadi Pirlou, M., & Mesri Gundoshmian, T. (2021). *Evaluating the Effect of Alkaline Pretreatment on Improvement of Biomethane Production from Anaerobic Digestion of Mixed Municipal Waste and Sewage Sludge*. *Research in Environmental Health*, 7(1), 53-66. (in Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22038/jreh.2021.56792.1416>
- Ahmadi Pirlou, M., Mesri Gundoshmian, T., & Rasekh, M. (2023). *Effects of different concentrations of zero-valent iron nanoparticles on biogas production from co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge*.

بین هاضم‌ها مشاهده می‌کنیم هاضم‌های نیمه‌پیوسته عملکرد به مراتب بهتری نسبت به هاضم گسسته داشتند و از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری بین آن‌ها وجود دارد.



شکل ۱۲- مقایسه میانگین اثر متقابل غلظت نانوذرات و نوع هاضم بر حجم متان تولیدی

Fig 12. Comparison of the mean interaction effect of Dose of nanoparticles and digester type on methane production volume

جدول ۵- تجزیه واریانس اثرات نوع هاضم و غلظت نانوذرات بر

حجم متان تولیدی

Table 5. Variance analysis of the effects of digester type and nanoparticle concentration on methane production volume

P	F	میانگین مربعات	درجه آزادی	منابع تغییر
0	33.65**	298753984	3	غلظت (C) Dose of nanoparticles
0	542.73**	4818598509	1	نوع هاضم (D) Type of digester
0	12.11**	107474159	3	C×D
		8878234	16	خطا (Error)
			23	خطای کل (Total error)

** : معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد (**): Statistically significant at the 1% probability (level)

۴- نتیجه‌گیری نهایی

به‌طور کلی افزودن نانوذرات Fe₃O₄ باعث افزایش تولید بیوگاز و متان شد، اما مقدار غلظت بهینه نانوذرات با توجه به شرایط، نوع مواد اولیه و ساین نانوذرات ممکن است متفاوت باشد، همچنین غلظت‌های بالاتر نانوذرات اثر معکوس داشته و باعث کاهش تولید بیوگاز و متان می‌شود. در این تحقیق از غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر

- Ganzoury, M. A., & Allam, N. K. (2015). *Impact of nanotechnology on biogas production: a mini-review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1392-1404. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.073>
- Gong, L., Yang, X., You, X., Wang, J., Zhou, J., Zhou, Y., & Yang, J. (2021). *Explore the effect of Fe₃O₄ nanoparticles (NPs) on anaerobic digestion of sludge. Environmental Technology*, 42(10), 1542-1551. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1673829>
- Hassanpourmoghadam, L., Goharrizi, B. A., Torabian, A., Bouteh, E., & Rittmann, B. E. (2023). *Effect of Fe₃O₄ nanoparticles on anaerobic digestion of municipal wastewater sludge. Biomass and Bioenergy*, 169, 106692. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106692>
- Hassanein, A., Lansing, S., & Tikekar, R. (2019). *Impact of metal nanoparticles on biogas production from poultry litter. Bioresource technology*, 275, 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.048>
- Hsieh, P. H., Lai, Y. C., Chen, K. Y., & Hung, C. H. (2016). *Explore the possible effect of TiO₂ and magnetic hematite nanoparticle addition on biohydrogen production by Clostridium pasteurianum based on gene expression measurements. International Journal of Hydrogen Energy*, 41(46), 21685-21691. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.197>
- Kato, S., Hashimoto, K., & Watanabe, K. (2012). *Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals. Environmental microbiology*, 14(7), 1646-1654. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2011.02611.x>
- Khalid, M. J. (2018). *Synergistic Effect of Alkaline Pretreatment and Iron Oxide Nanoparticles on Biogas Production from Rice Straw* (Doctoral dissertation, IESE (SCEE) NUST). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.051>
- Łebkowska, M., Rutkowska-Narożniak, A., Pajor, E., & Pochanke, Z. (2011). *Effect of a static magnetic field on formaldehyde biodegradation in wastewater by activated sludge. Bioresource technology*, 102(19), 8777-8782. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.040>
- Li, Y., Chen, Y., & Wu, J. (2019). *Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. Applied energy*, 240, 120-137. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.243>
- Liu, Y., Zhang, Y., & Ni, B. J. (2015). *Zero valent iron simultaneously enhances methane production and sulfate reduction in anaerobic granular sludge reactors. Water research*, 75, 292-300. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.056>
- Purdy, A., Pathare, P. B., Wang, Y., Roskilly, A. P., & Huang, Y. (2018). *Towards sustainable farming: Feasibility study into energy recovery from bio-waste on a small-scale dairy farm. Journal of Cleaner Production*, 174, 899-904. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.018>
- Puyol, D., Flores-Alsina, X., Segura, Y., Molina, R., Padrino, B., Fierro, J. L. G. & Martínez, F. (2018). *Exploring the effects of ZVI addition on resource recovery in the Environmental Science Studies*, 8(1), 5910-5921. (in Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22034/jess.2022.313870.1678>
- Ahamed, A., Chen, C. L., Rajagopal, R., Wu, D., Mao, Y., Ho, I. J. R., ... & Wang, J. Y. (2015). *Multi-phased anaerobic baffled reactor treating food waste. Bioresource Technology*, 182, 239-244.
- Ali, A., Mahar, R. B., Soomro, R. A., & Sherazi, S. T. H. (2017). *Fe₃O₄ nanoparticles facilitated anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste for enhancement of methane production. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(16), 1815-1822. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1384866>
- Alkhrissat, T., Kassab, G., & Abdel-Jaber, M. T. (2023). *Impact of Iron Oxide Nanoparticles on Anaerobic Co-Digestion of Cow Manure and Sewage Sludge. Energies*, 16(15), 5844. <https://doi.org/10.3390/en16155844>
- American Public Health Association. (1926). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 6). American Public Health Association.
- Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., & Kougias, P. G. (2018). *Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. Biotechnology advances*, 36(2), 452-466. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>
- Benali, M. (2019). *Experimental investigation of biogas production from cow dung in an anaerobic batch digester at mesophilic conditions. Iranica Journal of Energy & Environment*, 10(2), 121-125. <https://doi.org/10.5829/ijee.2019.10.02.09>
- Casals, E., Barrena, R., García, A., González, E., Delgado, L., Busquets-Fité, M., ... & Puentes, V. (2014). *Programmed iron oxide nanoparticles disintegration in anaerobic digesters boosts biogas production. Small*, 10(14), 2801-2808. <https://doi.org/10.1002/sml.201303703>
- Chinwetkitvanich, S., & Ruchiraset, A. (2017). *The anaerobic baffled reactor (ABR): Performance and microbial population at various COD loading rates. GEOMATE Journal*, 12(33), 78-84. <https://doi.org/10.21660/2017.33.2588>
- Cruz Viggì, C., Rossetti, S., Fazi, S., Paiano, P., Majone, M., & Aulenta, F. (2014). *Magnetite particles triggering a faster and more robust syntrophic pathway of methanogenic propionate degradation. Environmental science & technology*, 48(13), 7536-7543. <https://doi.org/10.1021/es5016789>
- Dölle, K., Hughes, T., & Kurzman, D. E. (2020). *From fossil fuels to renewable biogas production from biomass based feedstock—a review of anaerobic digester systems. Journal of Energy Research and Reviews*, 5(3), 1-37. <https://doi.org/10.9734/jenrr/2020/v5i330147>
- Fu, L., Zhou, T., Wang, J., You, L., Lu, Y., Yu, L., & Zhou, S. (2019). *NanoFe₃O₄ as solid electron shuttles to accelerate acetotrophic methanogenesis by Methanosarcina barkeri. Frontiers in Microbiology*, 10, 388. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00388>

- anaerobic digestion process. Chemical Engineering Journal*, 335, 703-711.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.029>
- Rabii, A., Aldin, S., Dahman, Y., & Elbeshbishy, E. (2019). A review on anaerobic co-digestion with a focus on the microbial populations and the effect of multi-stage digester configuration. *Energies*, 12(6), 1106.
<https://doi.org/10.3390/en12061106>
- Sekoai, P. T., Ouma, C. N. M., Du Preez, S. P., Modisha, P., Engelbrecht, N., Bessarabov, D. G., & Ghimire, A. (2019). Application of nanoparticles in biofuels: an overview. *Fuel*, 237, 380-397.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.030>
- Su, L., Shi, X., Guo, G., Zhao, A., & Zhao, Y. (2013). Stabilization of sewage sludge in the presence of nanoscale zero-valent iron (nZVI): abatement of odor and improvement of biogas production. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15, 461-468.
<https://doi.org/10.1007/s10163-013-0150-9>
- Ugwu, S. N., Biscoff, R. K., & Enweremadu, C. C. (2020). A meta-analysis of iron-based additives on enhancements of biogas yields during anaerobic digestion of organic wastes. *Journal of Cleaner Production*, 269, 122449.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122449>
- Yazdani, M., Ebrahimi-Nik, M., Heidari, A., & Abbaspour-Fard, M. H. (2019). Improvement of biogas production from slaughterhouse wastewater using biosynthesized iron nanoparticles from water treatment sludge. *Renewable Energy*, 135, 496-501.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.019>
- Yin, Q., Yang, S., Wang, Z., Xing, L., & Wu, G. (2018). Clarifying electron transfer and metagenomic analysis of microbial community in the methane production process with the addition of ferroferric oxide. *Chemical Engineering Journal*, 333, 216-225.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.160>
- Zhang, J., Loh, K. C., Lee, J., Wang, C. H., Dai, Y., & Wah Tong, Y. (2017). Three-stage anaerobic co-digestion of food waste and horse manure. *Scientific reports*, 7(1), 1269. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01408-w>
- Zhang, Z., Guo, L., Wang, Y., Zhao, Y., She, Z., Gao, M., & Guo, Y. (2020). Application of iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles during the two-stage anaerobic digestion with waste sludge: Impact on the biogas production and the substrate metabolism. *Renewable Energy*, 146, 2724-2735. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.078>
- Zhao, Z., Zhang, Y., Li, Y., Quan, X., & Zhao, Z. (2018). Comparing the mechanisms of ZVI and Fe₃O₄ for promoting waste-activated sludge digestion. *Water Research*, 144, 126-133.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.028>