

اثر پیش تیمار شیمیایی بر تولید متان ناشی از هضم همزمان کود گاو و ضایعات پسته

حسن درندی^۱، رحیم ابراهیمی^۲، علی ملکی^{۳*} و محمود محمودی اشکفتکی^۴

چکیده

ایران بزرگ‌ترین کشور تولید کننده پسته در جهان است از این‌رو سالانه حدود ۵۰۰ هزار تن ضایعات پسته در آن تولید می‌شود. با توجه به مواد آلی و محتوای فنولی بالا و همچنین غلظت بالای مواد جامد، ضایعات پسته مشکلات زیادی را ایجاد می‌کند، مگر این‌که به درستی مدیریت شود. یکی از تکنولوژی‌های قابل قبول در کنترل ضایعات پسته هضم بی‌هوازی است، به‌طوری‌که نه تنها می‌تواند موجب تولید انرژی شود، بلکه کود خروجی از هاضم‌ها هم برای خاک ارزش غذایی بالایی دارد. دستیابی به شرایط هضم خوب برای ضایعات مختلف، نیازمند نسبت مناسب اختلاط مواد و پیش تیمار مناسب است. بر این اساس در این تحقیق سعی شده است نسبت مناسب اختلاط ضایعات پسته و کود گاو تحت پیش تیمار شیمیایی مناسب (افزایش NaOH و H₂O₂) تعیین شود. بدین منظور آزمایش‌های مختلفی در هاضم‌های ۲۵۰ mL در قالب یک طرح آزمایشی مرکب مخلوط-فرایند بهینه انجام شد. هاضم‌ها به مدت ۲۴ روز در دمای مزوفیلیک کنترل شدند و متان (از این پس گاهی به جای واژه متان از CH₄ استفاده می‌شود) تولید شده توسط آنها اندازه‌گیری شد. سپس بین CH₄ و مقادیر ضایعات پسته، کود حیوانی، مقدار NaOH و H₂O₂ مدل رگرسیونی غیرخطی به دست آمد. مقدار P-value مدل کمتر از ۰/۰۰۰۱ و مقدار P-value کمبود تناسب آن ۰/۲۷ حاصل شد، R² پیش‌بینی‌شده مدل برابر ۰/۵۳ بود که با R² تعدیل‌شده ۰/۶۳ تأیید شد. پارامتر دقت کافی مدل نیز ۹/۷ به دست آمد که نشان‌دهنده سیگنال کافی برای مدل است. علاوه بر این، خطای استاندارد مدل (۰/۴) بسیار کوچک و مقدار R² (۰/۶۹) و R² تعدیل‌شده آن (۰/۶۳) بزرگ به دست آمد که نشان می‌دهد مدل انتخاب‌شده مدل مناسبی برای تخمین CH₄ است. با بررسی مدل در نمودارهای سه بعدی مشخص شد استفاده از NaOH بیشتر اثر منفی در میزان متان تولیدی دارد و استفاده از آب‌اکسیژنه موجب افزایش میزان CH₄ می‌شود. کود گاو یک پیش ماده مناسب برای افزایش CH₄ بوده اما استفاده از ضایعات پسته برای تولید بیوگاز با میزان CH₄ بالا مناسب نیست. این امر می‌تواند به دلیل مقادیر زیاد ترکیبات فنولی و آنتی‌اکسیدانی موجود در ضایعات پسته باشد که موجب از بین رفتن باکتری‌ها می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پیش تیمار شیمیایی، ضایعات پسته، کود گاو، مدل‌سازی.

ارجاع: درندی ح.، ابراهیمی ر.، ملکی ع. و محمودی اشکفتکی م. ۱۳۹۹. اثر پیش تیمار شیمیایی بر تولید متان ناشی از هضم همزمان کود گاو و ضایعات پسته. نشریه پژوهش‌های مکانیک ماشین‌های کشاورزی. ۹(۱): ۹۰-۸۱.

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.

۲- استاد گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.

۳- دانشیار گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.

۴- استادیار گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه چهرم.

* نویسنده مسئول: maleki@sku.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۰۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۱

مقدمه

توجهی است (Cui *et al.*, 2011). با این حال، مانع اصلی در این روش نرخ پایین تجزیه بیولوژیکی در طول هیدرولیز مواد سلولزی است (Jeihanipour *et al.*, 2011). معمولاً بیوگاز با ترکیب کودهای حیوانی، انسانی و مواد غذایی بصورت واکنش بی‌هوازی در یک هاضم به‌وجود می‌آید (Arsova, 2010; Budiyo *et al.*, 2010).

عوامل زیادی بر تولید CH_4 مؤثرند که شامل نسبت اختلاط مواد مختلف، شرایط محیطی هضم، وزن ذرات جامد و فرار و عناصر موجود در ترکیبات هستند. به‌عنوان نمونه در برخی تحقیقات بیان شده که ترکیب یک به یک مواد، درصد CH_4 بیشتری تولید می‌کند (Chen *et al.*, 2010; Chandra *et al.*, 2012).

در سراسر جهان پژوهش‌های زیادی بر روی تولید CH_4 و افزایش غلظت آن در گاز تولیدی انجام شده است که شاخه‌ای از آنها متمرکز بر پیش تیمارهای مختلف است؛ اما تحقیق‌های معدودی در زمینه بهینه‌سازی پیش تیمارها انجام شده است. تمرکز این مطالعات بر بهینه‌سازی پیش تیمارهای شیمیایی و گرمایی و ترکیب بهینه پیش ماده‌ها و شرایط هضم است. به منظور بهبود شرایط هضم، روش‌های مختلف پیش تیمار مانند روش‌های آنزیمی، حرارتی، مکانیکی و شیمیایی قابل استفاده است (Eskicioglu *et al.*, 2007; Devlin *et al.*, 2011; Pilli *et al.*, 2011; Ziemiński *et al.*, 2012; Ang *et al.*, 2013; Cho *et al.*, 2013). به‌عنوان نمونه (Cho *et al.*, 2013) منظور بررسی اثر فاکتورهای دما، غلظت NaOH و زمان واکنش روی انحلال پساب کارخانه روغن نخل، از روش سطح پاسخ استفاده کردند. این سه فاکتور جهت شناسایی شرایط انحلال بهینه اکسیژن شیمیایی مورد نیاز به کار رفته است. Teghammar *et al.* (2010) شرایط محیطی مانند دما، زمان ماند و افزایش NaOH و آب‌اکسیژنه (H_2O_2) را بر روی مخلوط بقایای کاغذ مورد بررسی قرار دادند و اثرات هر کدام از تیمارها را بر روی تولید بیوگاز بررسی کردند. نتایج حاصل از مطالعات آنها نشان داده است در پیش تیمار حرارتی با دمای $220^\circ C$ به مدت ۱۰ دقیقه و افزایش ۲٪ NaOH و ۲٪ H_2O_2 بیشترین میزان گاز CH_4 تولید می‌شود.

Ehimen *et al.* (2011) به بررسی میزان تولید گاز CH_4 از مواد بازیافتی ناشی از تولید بیودیزل پرداختند. این محققین با استفاده از روش سطح پاسخ، رابطه‌ای بین تولید CH_4 و پارامترهای زمان ماند، غلظت مواد و نسبت

با توجه به افزایش سریع جمعیت و توسعه فن‌آوری در جهان امروز، نیاز به انرژی به شدت در حال افزایش است، در صورتی که منابع انرژی با ذخایر محدود در حال کاهش است. زیست توده که یک منبع عمده انرژی تجدیدپذیر در جهان است به‌عنوان جایگزین منابع سوخت فسیلی شناخته شده است (Ozcimen & Karaosmanoglu, 2004). هر ساله در جهان چندین میلیون تن ضایعات کشاورزی به روش‌های مختلف مانند سوزاندن، عملیات زراعی و تخلیه در لندفیل‌ها از بین می‌روند، این در حالی است که این زباله‌های جهانی به‌عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر دارای پتانسیل بالایی هستند و می‌توانند به محصولات فرعی با ارزش بالا تبدیل شوند (Isci & Demirer, 2007).

بر اساس گزارش فائو (FAO, 2012)، ایران بزرگترین کشور تولیدکننده پسته در جهان است که سالانه حدود ۵۰۰ هزار تن ضایعات پسته در آن تولید می‌شود (Shakeri *et al.*, 2013). ضایعات پسته در طول عملیات پوست‌کنی پس از برداشت تولید می‌شوند و مقادیر زیادی از آن پوسته رویی (۵۳٪ ماده خشک) و به میزان کمتر خوشه، برگ، پوسته میانی و مغز (به ترتیب ۲۷/۷، ۹/۵، ۵/۳ و ۴٪ ماده خشک) است. پوسته سبز پسته منبع خوبی از پروتئین، چربی، املاح معدنی و ویتامین‌ها است و همچنین یکی از غنی‌ترین منابع آنتی‌اکسیدان، ترکیبات فنولی و هیدروکربن‌هایی مانند پینن و آلفا است (Celik & Demirer, 2015; Chahed *et al.*, 2007; Goli *et al.*, 2005). این ضایعات اغلب با خاک مخلوط می‌شوند و یا گاهی به‌عنوان خوراک دام توسط دامداران محلی و به ندرت در طب گیاهی و غذای انسان (عمدتاً به‌عنوان مربای پوست پسته) استفاده می‌شود (Celik & Demirer, 2015; Behgar *et al.*, 2011). با توجه به مواد آلی و محتوای فنولی بالا و همچنین غلظت بالا مواد جامد، ضایعات پسته ناشی از پاپانه‌های فرآوری مشکلات زیادی را ایجاد می‌کند مگر اینکه به درستی مدیریت شود (Celik & Demirer, 2015).

هضم بی‌هوازی در سراسر جهان به‌عنوان روشی در تیمارسازی ضایعات آلی استفاده می‌شود (Celik & Demirer, 2015; Balat & Balat, 2009; Amon *et al.*, 2000; Demirer *et al.*, 2005). علاوه بر این، هضم بی‌هوازی به‌عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر، گزینه قابل

مدت ۴ ساعت) موجود در آزمایشگاه‌های دانشگاه شهرکرد اندازه‌گیری شدند (CEN/TS 15148 and Method 1684). بر اساس تحقیق‌های انجام شده بعضی از عناصر موجود در پیش‌ماده تأثیر بسیار زیادی در تولید بیوگاز و گاز CH_4 دارند (Chen *et al.*, 2010; Al-Rousan & Zyadin, 2014). با اندازه‌گیری آن‌ها می‌توان توجیه مناسبی از میزان تولید بیوگاز و گاز CH_4 حاصل از ترکیب‌های مختلف مواد و عناصر داشت. به منظور تعیین میزان کربن کل (TC) در هر یک از پیش‌ماده‌ها از روش تیتراسیون (Rongping *et al.*, 2010) و میزان نیتروژن کل (TN) از روش کج‌لدال استفاده شد. آماده‌سازی اولیه پیش‌ماده‌ها بر اساس TS به مقدار ۹٪ انجام گرفت.

هضم همزمان پیش‌ماده‌ها تحت طرح آزمایشی مرکب مخلوط-فرایند

به منظور تعیین نسبت بهینه اختلاط پیش‌ماده‌ها در ماده آبکی بیوگاز و آنالیز اثر متقابل آنها همراه با بهره‌گیری از فاکتورهای پیش‌تیمار شیمیایی از یک طرح آزمایشی مرکب مخلوط-فرایند بهینه‌شده با استفاده از روش سطح پاسخ استفاده شد. در این طرح آزمایشی نقاط آزمایش با استفاده از الگوریتم‌های ریاضی از پیش تعیین شده به منظور بهینه‌سازی بر اساس نسبت‌های مخلوط مواد و فاکتورهای پیش‌تیمار شیمیایی انتخاب شدند (Atkinson, 1989; Dumouchel & Jones, 1994).

مولفه‌های مخلوط شامل کود گاوی (A) و ضایعات پسته (B) بودند که در محدوده ۲۰۰-۰ گرم با هم ترکیب شدند و فاکتورهای پیش‌تیمار شیمیایی شامل افزایش NaOH و H_2O_2 در مقادیر ۰ تا ۳۰ درصد از وزن کل ماده آبکی (۲۰۰ گرم) بود. نقاط آزمایش بر اساس طرح آزمایشی مرکب مخلوط-فرایند بهینه با نرم‌افزار Design Expert مطابق جدول ۱ تعیین شدند. هاضم‌های مورد استفاده دارای حجم ۲۵۰ mL بوده و کاملاً نسبت به محیط عایق‌بندی شده‌اند. بر روی درب هاضم‌ها روزنه‌هایی پوشیده از چسب سیلیکون برای نمونه‌برداری از گاز و مواد قرار داده شد. این کار باعث می‌شود واکنش درون بطری‌ها کاملاً بی‌هوازی باشند. هاضم‌ها به مدت ۲۴ روز در شرایط دمایی مزوفیلیک ($36 \pm 1^\circ\text{C}$) در داخل انکوباتور قرار داده شدند. گاز CH_4 تولید شده هر ۸ روز یک‌بار با استفاده از

کربن به نیتروژن به‌دست آوردند و اثر هرکدام را بر روی CH_4 تولیدشده بررسی کردند. (Chandra *et al.* 2012). بررسی میزان تولید گاز CH_4 از کاه گندم تحت تیمارهای گرمادهی و افزایش NaOH به مواد اولیه پرداختند. نتایج نشان داده‌است که افزایش NaOH به مواد اولیه باعث افزایش ۸۷٪ تولید بیوگاز و ۱۱۶٪ گاز CH_4 نسبت به حالت بدون تیمار می‌شود.

از آنجاکه تحقیق‌های معدودی بر روی بهینه‌سازی تیمارهای شیمیایی بر روی پیش‌ماده‌های مختلف انجام شده است، تحقیقی بر روی بهینه‌سازی این پیش‌تیمارها بر روی ضایعات پسته وجود ندارد. بنابراین هدف از این تحقیق استفاده از روش سطح پاسخ برای مدل‌سازی تولید گاز CH_4 بر اساس نسبت اختلاط مواد (ضایعات پسته) و پیش‌تیمارهای شیمیایی (مقادیر مختلف H_2O_2 و NaOH) در شرایط دمایی مزوفیلیک است.

مواد و روش‌ها

جمع‌آوری نمونه‌ها

ضایعات پسته رقم احمد آقایی از محل یکی از پایانه‌های فرآوری پسته در شهرستان بافق جمع‌آوری شد. این نمونه‌ها از واحد پوست‌گیری گرفته شده و پس از خشک شدن در معرض هوا، به آزمایشگاه بیوگاز گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشگاه شهرکرد انتقال یافت. کود گاوی تازه به‌عنوان منبع باکتری‌های بی‌هوازی از محل گاوداری دانشگاه شهرکرد تهیه شد. کود گاوی از گاوهای شیری و به صورت تازه جمع‌آوری شده است. شیرابه از هاضم‌های تولید بیوگاز آزمایشگاه انرژی دانشگاه شهرکرد تهیه شد. ضایعات پسته، کود گاوی و شیرابه با نسبت‌های مختلف با هم ترکیب شدند و تحت پیش‌تیمار شیمیایی با افزایش NaOH و H_2O_2 (شرکت مرک آلمان) قرار گرفتند.

اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی و شیمیایی

پیش‌ماده‌ها

ذرات جامد کل یا ماده خشک (TS) و ذرات فرار کل (TVS) پیش‌ماده‌ها قبل از هضم بر اساس روش‌های استاندارد موجود (CEN/TS 15148 and Method 1684) اندازه‌گیری شدند. TS با آون (دمای 75°C و مدت زمان ۲۴ ساعت) و TVS با کوره الکتریکی (دمای 538°C به

نتایج و بحث

بررسی ترکیبات موجود در مواد اصلی آزمایش

در جدول ۲ پارامترهای فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شده از پیش‌ماده‌ها قبل از ورود به هاضم‌ها گزارش شده است. مطابق نتایج به دست آمده TS و TVS در ضایعات پسته بیشتر از کود گاو بود. در ضمن TS شیرابه در سطح متوسط و مقدار TVS آن کم بود. نتایج حاصل از اندازه‌گیری TN و TC مواد نشان داد TC/TN ضایعات پسته از کود گاو بیشتر است و در محدوده کاملاً مناسب جهت تولید بیوگاز قرار دارد. طبق نتایج دیگر محققین، TC/TN بین ۱۵-۳۵ محدوده مناسبی برای تولید بیوگاز با درصد CH_4 بالاست (Su et al., Boonsawang et al., 2014). در فرمول شیمیایی CH_4 (اتم‌های کربن وجود دارد و این اتم کربن است که انرژی سوخت را تأمین می‌کند. وجود کربن در پیش‌ماده‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است، اما برای آنکه باکتری‌های بی‌هوازی بتوانند بخوبی فعالیت کنند و مواد را تجزیه کنند، نیاز به نیتروژن دارند، بنابراین نسبت TC/TN بسیار مهم خواهد بود. اگر نسبت TC/TN بیشتر از ۳۵ باشد، نیتروژن مورد نیاز باکتری‌ها کم بوده و تولید CH_4 بخوبی انجام نمی‌شود و اگر TC/TN کمتر از ۱۵ باشد نیتروژن مواد بالا بوده و هضم مواد سریع خواهد بود و تولید CH_4 شدت گرفته و سریع تمام می‌شود (Chynoweth et al., 2001; Salminen & Rintala, 2002).

بررسی میزان CH_4 موجود در بیوگاز و عوامل مؤثر

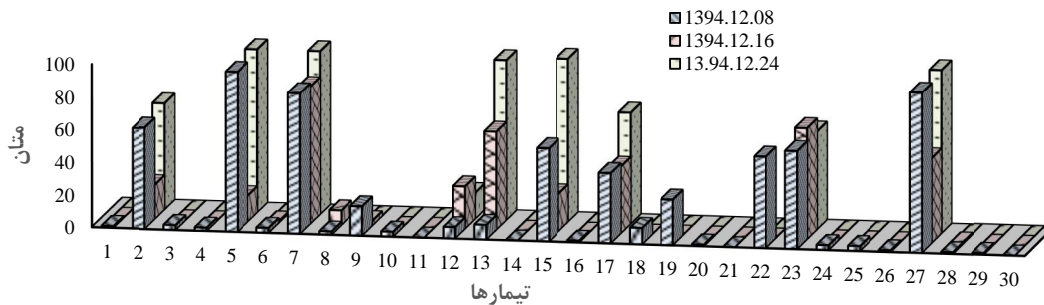
بر تولید آن

نتایج حاصل از اندازه‌گیری CH_4 نمونه‌ها در سه دوره ۸ روزه در شکل ۱ آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، میزان CH_4 موجود در بیوگاز تولیدی در تیمارهای ۷ و ۲۷ به‌طور متوسط نسبت به سایر تیمارها بیشتر است و تیمارهای ۵، ۲۲ و ۲۳ نیز به‌طور متوسط تولید CH_4 خوبی دارند. در همه این تیمارها با افزایش میزان کود گاوی، تولید CH_4 افزایش، و در اکثر تیمارها با افزایش میزان ضایعات پسته میزان تولید CH_4 کاهش داشت.

دستگاه گازسنج چندکاره (برند GMLtd مدل GT43) با قابلیت اندازه‌گیری در محدوده دمایی ۲۰- تا ۵۰°C و رطوبت نسبی ۰ تا ۹۵ درصد اندازه‌گیری شد. اثر پارامترهای ترکیب پیش‌ماده‌ها و پیش‌تیمارها بر CH_4 تولیدی با استفاده از نرم‌افزار SPSS مورد ارزیابی قرار گرفت.

جدول ۱- ترکیب‌های پیش‌مواد و مواد شیمیایی بر اساس طرح آزمایشی مرکب مخلوط-فرایند

تیمار	مخلوط		فاکتور	
	کود گاو (g)	ضایعات پسته (g)	NaOH (%)	H ₂ O ₂ (%)
۱	۰	۲۰۰	۱/۵	۱/۵
۲	۱۵۰	۵۰	۳	۳
۳	۵۰	۱۵۰	۳	۳
۴	۲۰۰	۰	۳	۰
۵	۲۰۰	۰	۰	۳
۶	۱۰۰	۱۰۰	۱/۵	۰
۷	۱۵۰	۵۰	۰	۰
۸	۵۰	۱۵۰	۳	۱/۵
۹	۵۰	۱۵۰	۱/۵	۱/۵
۱۰	۶۷	۱۳۳	۳	۰
۱۱	۲۰۰	۰	۳	۳
۱۲	۰	۲۰۰	۰	۰
۱۳	۲۰۰	۰	۰	۰
۱۴	۲۰۰	۰	۳	۳
۱۵	۱۵۰	۵۰	۰	۰
۱۶	۰	۲۰۰	۳	۱/۵
۱۷	۱۵۰	۵۰	۰	۱/۵
۱۸	۰	۲۰۰	۳	۰
۱۹	۵۰	۱۵۰	۰	۰
۲۰	۰	۲۰۰	۳	۰
۲۱	۱۰۰	۱۰۰	۱/۵	۳
۲۲	۵۰	۱۵۰	۰	۳
۲۳	۲۰۰	۰	۱/۵	۰
۲۴	۲۰۰	۰	۳	۰
۲۵	۰	۲۰۰	۱/۵	۰
۲۶	۱۵۰	۵۰	۰	۳
۲۷	۲۰۰	۰	۳	۰
۲۸	۱۵۰	۵۰	۱/۵	۱/۵
۲۹	۲۰۰	۰	۱/۵	۱/۵
۳۰	۰	۲۰۰	۳	۳

شکل ۱- میزان گاز CH₄ تولیدشده از نمونه‌ها در سه دوره اندازه‌گیری

معنی‌دار بوده است و سایر پارامترها اثر معنی‌داری در سه دوره اندازه‌گیری نداشتند. با بررسی پیش‌تیمارهای NaOH و H₂O₂ بر روی میزان CH₄ تولیدی مشخص شد، H₂O₂ در اکثر تیمارها موجب افزایش تولید CH₄ شده است درحالی که در بیشتر موارد افزایش NaOH موجب کاهش تولید CH₄ شده است.

همان‌طور که مشخص است مقدار هر کدام از پیش‌مواد به تنهایی بر روی CH₄ تولیدی معنی‌دار نیست اما ممکن است ترکیب مواد معنی‌دار باشد که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

جدول ۲- پارامترهای فیزیکی و شیمیایی پیش‌ماده‌های استفاده شده در آزمایشات

نوع ماده	TC (%)	TN (%)	TS (%)	TVS (%)	TC/TN
ضایعات پسته	۳۷/۴۹	۱/۲۰۹	۲۵/۳	۸۲/۸	۳۱
کود گاوی	۲۵/۵	۱/۵	۱۰/۳	۵۵	۱۷
شیرابه	۰/۱	۰/۰۱	۰/۶	۷۵/۳	۱۰

در جدول ۳ اثر پارامترهای ترکیب پیش‌ماده‌ها و پیش‌تیمارها بر CH₄ تولیدی با استفاده از نرم‌افزار SPSS ارائه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود از بین پارامترها متغیر تنها اثر H₂O₂ بر تولید CH₄ در سطح ۵٪

جدول ۳- اثر ترکیب پیش‌مواد و پیش‌تیمارها بر تولید میانگین CH₄ در سه دوره اندازه‌گیری

P-value	F	جمع مربعات	میانگین مربعات	درجه آزادی	گروه‌ها	نوع ماده
۰/۵۱۴	۱/۱۲۶	۱۵۳۴۴۴/۸۶۷	۶۱۳۷/۷۹۵	۲۵	بین گروه‌ها	ضایعات پسته
		۲۱۷۹۴/۵۰۰	۵۴۴۸/۶۲۵	۴	داخل گروه‌ها	
		۱۷۵۲۳۹/۳۶۷		۲۹	کل	
۰/۴۸۴	۱/۱۹۸	۱۶۳۱۴۸/۸۶۷	۶۵۲۵/۹۵۵	۲۵	بین گروه‌ها	کود گاو
		۲۱۷۹۴/۵۰۰	۵۴۴۸/۶۲۵	۴	داخل گروه‌ها	
		۱۸۴۹۴۳/۳۶۷		۲۹	کل	
۰/۲۴۰	۲/۱۴۴	۲۰/۰۰۰	۸/۰۴۰	۲۵	بین گروه‌ها	NaOH
		۱۵/۰۰۰	۳/۷۵۰	۴	داخل گروه‌ها	
		۲۱۶/۰۰۰		۲۹	کل	
۰/۰۱۳	۳/۱۲	۱۸۸/۷۰۰	۷/۵۴۸	۲۵	بین گروه‌ها	H ₂ O ₂
		۰۰/۰	۰۰/۰	۴	داخل گروه‌ها	
		۱۸۸/۷۰۰		۲۹	کل	

P-value < 0.05: معنی‌داری در سطح ۵٪

(Rongping, 2010; Arsova, 2010). چندین ترکیب مختلف از مواد می‌تواند به‌صورت هضم همزمان مواد براساس در دسترس بودن پیش‌ماده‌ها استفاده شوند. این

تحقیقات نشان می‌دهد درصد ترکیب پیش‌مواد بر روی میزان تولید گاز CH₄ مؤثر است به‌طوری‌که ترکیب‌های مختلف مواد، درصد CH₄ مختلفی تولید کرده‌است

۰/۵۳ به دست آمد، منطقی است. پارامتر دقت کافی مدل نیز ۹/۷ حاصل شد که نشان دهنده سیگنال کافی برای مدل است (Goos & Donev, 2005). علاوه بر این خطای استاندارد مدل برابر ۰/۴ بود که مقدار کوچکی برای خطا در تخمین است. مقدار R^2 مدل نیز برابر ۰/۶۹ به دست آمد و از آنجایی که R^2 تعدیل شده مدل نیز برابر ۰/۶۳ است نشان می‌دهد مدل انتخاب شده برای تخمین CH_4 مناسب است.

جدول ۴- آنالیز واریانس مدل ساخته شده برای تخمین CH_4 بر اساس پارامترهای استفاده شده در این تحقیق

منابع	درجه آزادی	میانگین مربعات	P-value
مدل	۵	۱/۷۳	<۰/۰۰۰۱
مخلوط خطی مواد	۱	۳/۷۳	<۰/۰۰۰۱
AC	۱	۰/۰۱۱	۰/۹۳۴۹
AD	۱	۰/۰۴۵	۰/۶۰۰۹
BC	۱	۴/۲۵	<۰/۰۰۰۱
BD	۱	۰/۲۴	۰/۲۳۱۹
باقیمانده	۲۴	۰/۱۶	
کمبود تناسب	۲۱	۰/۱۸	۰/۲۷۴
خطای خالص	۳	۰/۰۲۶	

برای مدل $P\text{-value} < 0.1$ را معنی‌دار فرض کردیم.

ضرایب مدل و محدوده تغییرات ضرایب همراه با پارامترهای آماری مربوط به دقت اثر هر کدام از متغیرها در جدول ۵ ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود خطای استاندارد متغیرها خیلی کم بوده و اثبات می‌کند که همه متغیرها مورد استفاده در تخمین CH_4 (معادله (۱)) مهم هستند. علاوه بر این فاکتور تورم واریانس متغیرهای موجود در مدل نیز در جدول ۵ آورده شده است. و از نتایج چنین برمی‌آید که مقدار فاکتورهای تورم واریانس نزدیک به ۱ است که بیانگر آنست که متغیرهای موجود در مدل با هم همبستگی نسبتاً کمی دارند، از این رو نتیجه می‌شود دقت بالای مدل در پیش‌بینی CH_4 به خاطر همبستگی پارامترهای مدل نیست و این مدل به خوبی برای تخمین CH_4 قابل استفاده است. اگر فاکتور تورم واریانس برابر ۱ باشد، ضرایب همبستگی ندارند، اگر فاکتور تورم واریانس بین ۱ تا ۵ باشد، ضرایب همبستگی متوسطی دارند و اگر فاکتور تورم واریانس بزرگ‌تر از ۱۰ باشد، ضرایب همبستگی خیلی زیادی دارند. نتایج نشان داد که فاکتور تورم واریانس مدل اصلاح شده برابر ۲/۸۱۱

موضوع خیلی مهم است که تغییرات در ویژگی‌های مواد باید حداقل باشد تا از اختلال در فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی در هاضم اجتناب شود. در بیشتر حالت‌ها، کود گاو به صورت هضم همزمان با ترکیب‌های آلی پسماند شهری، ضایعات کشاورزی و پسماند آشپزخانه استفاده می‌شوند. پارامتر بسیار مهم دیگر که تولید بیوگاز و CH_4 را می‌تواند افزایش دهد پایدار کردن پیش‌ماده‌ها با پیش تیمارهای شیمیایی و گرمایی است (Chou *et al.*, 2010). استفاده از پیش تیمارهای شیمیایی و گرمایی در تحقیقات (Lin *et al.*, 2009) به طور مؤثری سرعت نابود شدن لجن‌ها را افزایش داده و اندازه ذرات را کاهش می‌دهد و در نتیجه باعث بهبود تخمیر بی‌هوازی می‌شود.

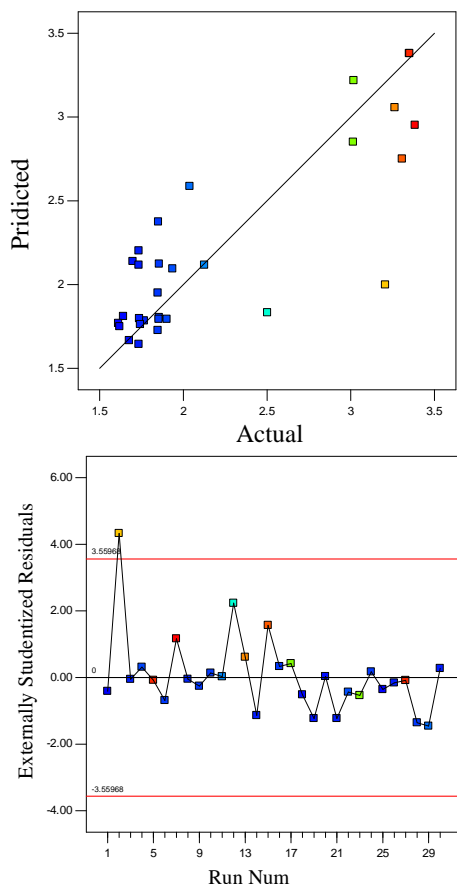
مدل‌سازی تخمین CH_4

همان‌طور که بیان شد از بین چهار پارامتر متغیر، تنها H_2O_2 بر روی میزان CH_4 تولیدی، اثر معنی‌دار داشت و از این رو حتماً رابطه خطی بین CH_4 و H_2O_2 وجود دارد (SPSS معمولاً همبستگی خطی بین پارامترها را بررسی می‌کند) اما سایر پارامترها که معنی‌دار نبودند ممکن است رابطه غیرخطی داشته باشند. علاوه بر این هر چند بین CH_4 تولیدی و کود گاو، ضایعات پسته و NaOH به طور مستقل همبستگی معنی‌داری وجود نداشت اما ممکن است ترکیب آنها رابطه معنی‌داری داشته باشد. بنابراین به بررسی روابط غیرخطی بین CH_4 و ادغام این پارامترها پرداخته شد و معادله (۱) به دست آمد.

$$\ln(CH_4 + 5.00) = 1.83240A + 3.05669B - 0.0075AC - 0.055413AD - 0.42109BC + 0.10777BD \quad (1)$$

که A ضایعات پسته، B کود گاو، C مقدار NaOH و D مقدار H_2O_2 است. پارامترهای آماری مربوط به متغیرهای مدل (۱) و اثرگذاری متغیرهای آن در تخمین CH_4 در جدول ۴ ارائه شده است.

همان‌طور که از جدول ۴ مشخص است مقدار P-value مدل کمتر از ۰/۱ (معنی‌دار) است، که نشان می‌دهد براساس داده‌های آزمایشی در این تحقیق، مدل به دست آمده بهترین مدل قابل دستیابی است. کمبود تناسب مدل بیشتر از ۰/۱ بود (۰/۲۷). مدلی که P-value آن معنی‌دار و P-value کمبود تناسب آن بی‌معنی باشد، مدلی مناسب است. با توجه به اینکه R^2 تعدیل شده مدل ۰/۶۳ بود، می‌توان نتیجه گرفت که R^2 پیش‌بینی شده مدل که برابر



شکل ۲- نمودارهای آماری و تشخیصی از مدل به دست آمده برای تخمین CH_4

نتایج حاصل نشان داد استفاده از NaOH اثر منفی در میزان تولید CH_4 دارد درحالی‌که در پژوهش‌های دیگر محققین گزارش شده است که استفاده از NaOH موجب افزایش تولید CH_4 می‌شود (Chen *et al.*, 2010; Chandra *et al.*, 2012). بنابراین می‌توان نتیجه‌گرفت در هاضم‌های با محیط اسیدی استفاده از NaOH می‌تواند موجب افزایش میزان CH_4 شود درحالی‌که اگر پیش‌مواد باعث تولید محیط بازی در هاضم شود، اثر معکوس خواهد داشت و تولید CH_4 را متوقف می‌کند. از طرف دیگر نتایج این تحقیق نشان داد استفاده از H_2O_2 موجب افزایش میزان CH_4 می‌شود که مشابه با نتایج دیگر تحقیقات است (Chandra *et al.*, 2012). بنابراین می‌توان نتیجه‌گرفت افزایش H_2O_2 در پیش‌موادی که کربن بالایی دارند، می‌تواند فاکتور مناسبی برای آزاد کردن هیدروژن در ماده آبدکی و تشکیل پیوندهای کربن-هیدروژن باشد.

است و تأیید می‌کند که تورم کمی در واریانس ضرایب مدل تخمین‌شده اتفاق می‌افتد.

جدول ۵- آنالیز ضرایب مدل همراه با محدوده تغییرات و اثرات آنها بر دقت مدل

متغیر	خطای استاندارد	محدوده	عامل تورم واریانس
A	۰/۲۴	۲/۳۲ - ۱/۳۴	۳/۸۹
B	۰/۲۲	۳/۵۲ - ۲/۵۹	۴/۱۴
AC	۰/۰۹۰	۰/۱۸ - ۰/۱۹	۲/۳۲
AD	۰/۱۰	۰/۱۶ - ۰/۲۷	۲/۶۹
BC	۰/۰۸۲	۰/۲۵ - ۰/۵۹	۲/۲۱
BD	۰/۰۸۸	۰/۲۹ - ۰/۷۴	۲/۷۲

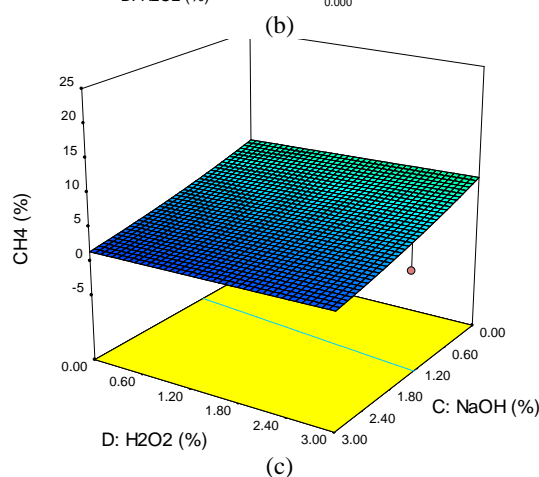
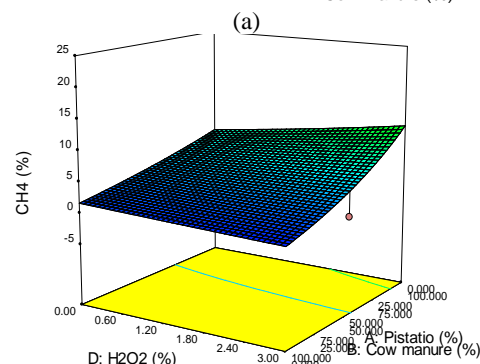
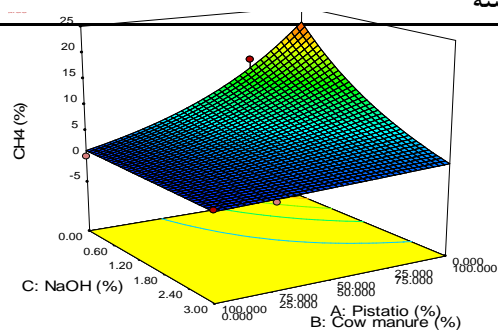
به منظور تعیین دقت مدل در تخمین CH_4 ، مقادیر تخمین‌زده‌شده در مقابل مقادیر واقعی آن در شکل ۲ نشان داده شده است. به علاوه باقیمانده‌های استیون‌ت‌شده مقادیر تخمین‌زده‌شده براساس تکرار مدل نیز در شکل ۲ آمده‌است. همان‌طور که دیده می‌شود خطای مدل با تکرار کم شده است که نشان‌دهنده همگرا شدن مدل و دقت مناسب مدل است. نتایج آماری و نمودارهای رسم‌شده از مدل به‌خوبی نشان داد که مدل به دست آمده با دقت مناسبی می‌تواند CH_4 را تخمین بزند و به‌خوبی می‌توان از آن جهت تعیین مقادیر بهینه مخلوط پیش‌ماده‌ها و فاکتورهای پیش‌تیمار استفاده نمود.

همان‌طور که در شکل نیز دیده می‌شود روندهای مختلفی با ترکیبات پیش‌ماده‌ها و فاکتورهای پیش‌تیمار بوجود می‌آید؛ مقادیر هر کدام از پیش‌ماده‌ها در نمودارها در محدوده ۰ تا ۱۰۰ درصد و فاکتورهای پیش‌تیمار بر روی نمودارها در محدوده ۰ تا ۳ درصد تغییر می‌کند. در شکل‌های ۳(a) و ۳(b) روند تغییرات CH_4 براساس سه متغیر مستقل نشان داده شده است. با توجه به اینکه متغیرهای مستقل ۴ عدد هستند، باید بجای یکی از این متغیرها در معادله (۱) مقدار جایگزین شود و رابطه نسبت به سه متغیر دیگر ترسیم شود. در این تحقیق مقدار میانگین جایگزین شده است. در نمودار ۳(a) مقدار H_2O_2 برای مقدار میانگین خود ۱/۵٪ و در نمودار ۳(b) مقدار NaOH برابر ۱/۵٪ جایگزین شد. در شکل ۳(c) CH_4 براساس دو متغیر مستقل H_2O_2 و NaOH ترسیم شده است بنابراین بجای دو پیش‌ماده مورد استفاده در رابطه مقدار ۵۰٪ جایگذاری شد.

مقادیر CH_4 تولیدی از هاضم‌ها در زمان ماند ۲۴ روزه اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی اثر پیش‌ماده‌ها و پیش‌تیمارها بر CH_4 تولیدی بین CH_4 و این پارامترها مدلی برازش شد. مقدار P-value مدل کمتر از ۰/۰۰۱ و مقدار P-value کمبود تناسب ۰/۲۷ به دست‌آمد که نشان می‌دهد مدل حاصل بهترین ضرایب را داراست و برای تخمین CH_4 می‌تواند استفاده شود. همچنین مقادیر بالای R^2 مدل، R^2 تعدیل‌شده و دقت کافی مدل، و مقدار کم خطای استاندارد نشان می‌دهد مدل انتخاب‌شده مدل بسیار مناسبی برای تخمین CH_4 است. با بررسی مدل مشخص شد استفاده از NaOH بیشتر اثر منفی در میزان CH_4 تولیدی داشته و استفاده از H_2O_2 موجب افزایش میزان CH_4 می‌شود. کود گاو یک پیش‌ماده مناسب برای افزایش CH_4 است اما استفاده از ضایعات پسته برای تولید بیوگاز با میزان CH_4 بالا مناسب نیست. با توجه به ترکیبات فنولی و آنتی‌اکسیدانی موجود در ضایعات پسته که موجب مرگ باکتری‌ها می‌شود به نظر می‌رسد در تحقیقات آینده بر روی پیش‌تیمارهای آنزیمی به منظور حل نمودن ترکیبات فنولی ضایعات پسته و سپس استفاده از آنها در تولید بیوگاز مطالعه و بررسی انجام شود.

منابع

1. Al-Rousan, A. and Zyadin A. 2014. A technical experiment on biogas production from small-scale dairy farm. Journal of Sustainable Bioenergy Systems, 4: 10-18.
2. Amon, T. Kryvoruchko, V. Amon, B. Bodiroza, V. Zollitsch, W. Boxberger, J. and Potsch, E. 2005. Biogas production from grassland biomass in the alpine region. Agricultural Engineering, 60: 336-337.
3. Ang, T. N. Ngoh, G. C. and Chua, A. S. M. 2013. Comparative study of various pretreatment reagents on rice husk and structural changes assessment of the optimized pretreated rice husk. Bioresource Technology, 135: 116-119.
4. Anonymous. 2012. Agricultural production stats. Retrieved 25 March, 2015, from: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567anchor>. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
5. Arsova, L. 2010. Anaerobic digestion of food waste: status, problems and an alternative product. Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for M.S. Degree to the Graduate in Earth Resources Engineering



شکل ۳- نمودارهای پاسخ CH_4 بر حسب تابعی از

برهم‌کنش‌های معنی‌دار متغیرها در مدل با مخلوط‌ها و

فاکتورهای مختلف؛ A, B, C و D به ترتیب ضایعات پسته، کود

گاو، H_2O_2 و NaOH.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی قابلیت استفاده از ضایعات پسته به منظور تولید بیوگاز با هدف کاهش ضایعات پسته در محیط پرداخته شد و برای کمک به هضم بهتر مواد از پیش‌تیمار شیمیایی با افزایش NaOH و H_2O_2 استفاده شد. برای این منظور، آزمایش‌های متعددی با ترکیب مقادیر مختلف این مواد در قالب یک طرح آزمایشی مرکب مخلوط-فرایند بهینه‌شده با روش سطح پاسخ انجام شد و

- (POME) using response surface methodology (RSM). *Bioresource Technology*, 101: 8616-8622.
17. Chynoweth, D. P. Owens, J. M. and Legrand, R. 2001. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable Energy*, 22: 1-8.
 18. Cui, Z. Shi, J. and Li, Y. 2011. Solid-state anaerobic digestion of spent wheat straw from horse stall. *Bioresource Technology*, 102: 9432-9437.
 19. Demirer, G. N. Duran, M. Erguder, T. H. Guven, E. Ugurlu, O. and Tezel, U. 2000. Anaerobic treatability and biogas production potential studies of different agro industrial wastewaters in Turkey. *Biodegradation*, 11: 401-405.
 20. Devlin, D. C. Esteves, S. R. R. Dinsdale, R. M. and Guwy, A. J. 2011. The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 102: 4076-4082.
 21. DuMouchel, W. and Jones, B. 1994. A Simple Bayesian Modification of D-Optimal Designs to Reduce Dependence on an Assumed Model. *Technometrics*, 36(1): 37-47.
 22. Ehimen, E. A. Sun, Z. F. Carrington, C. G. Birch, E. J. and Eaton-Rye, J. J. 2011. Anaerobic digestion of microalgae residues resulting from the biodiesel production process. *Applied Energy*, 88: 3454-3463.
 23. Eskicioglu, C. Terzian, N. Kennedy, K. J. Droste, R. L. and Hamoda, M. 2007. A thermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Res.*, 41: 2457-2466.
 24. Goli, A. H. Barzegar, M. and Sahari, M. A. 2005. Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (*Pistachia Vera*) hull extracts. *Food Chemistry*, 92: 521-525.
 25. Goos, P. and Donev, A. N. 2005. Blocking Response Surface Designs, *Computational Statistics and Data Analysis*, 51(2): 1075-1088.
 26. Isci, A. and Demirer, G. N. 2007. Biogas production potential from cotton wastes. *Renewable Energy*, 32: 750-757.
 27. Jeihanipour, A. Niklasson, C. and Taherzadeh, M. J. 2011. Enhancement of solubilization rate of cellulose in anaerobic digestion and its drawbacks. *Process. Biochemistry*, 46: 1509-1514.
 28. Lin, Y. Q. Wang, D. H. Wu, S. Q. and Wang, C. M. 2009. Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1): 366-373.
 29. Ozcimen, D. and Karaosmanoglu, F. 2004. Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation of Engineering and Applied Science Columbia University.
 6. Atkinson, A. C. and Donev, A. N. 1989. The Construction of exact D-optimum experimental designs with application to blocking response surface designs. *Biometrika*, 76(3): 515-526.
 7. Balat, M. and Balat, H. 2009. Biogas as a renewable energy source. *Journal Energy Sources*, 31: 1280-1293.
 8. Behgar, M. Ghasemi, S. Naserian, A. Borzoie, A. Fatollahi, H. 2011. Gamma radiation effects on phenolics, antioxidants activity and in vitro digestion of pistachio (*Pistachia vera*) hull. *Radiation Physics and Chemistry*. 80: 963-967.
 9. Boonsawang, P. Rerngnarong, A. Tongurai, C. and Chairapat, S. 2014 Effect of nitrogen and phosphorus on the performance of acid genic and methanogenic reactors for treatment of biodiesel wastewater. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 36(6): 643-649.
 10. Budiyo, I. N. Widiya, S. and Sunarso, J. 2010 The Kinetic of biogas production rate from cattle manure in batch mode. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 3(1): 110-118.
 11. Celik, I. and Demirer, G. N. 2015. Biogas production from pistachio (*Pistacia vera* L.) processing waste. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 4: 767-772.
 12. Chahed, T. Dhifi, W. Hamrouni, I. Msaada, K. Bellila, A. E. Khouk, M. and Marzouk, B. 2007. Comparison of pistachio hull essential oils from different Tunisian localities. *The Italian Journal of Biochemistry*, 56: 35-39.
 13. Chandra, R. Takeuchi, H. Hasegawa, T. and Kumar, R. 2012. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. *Energy*, 43: 273-282.
 14. Chen, X. Romano, R. T. and Zhang, R. 2010. Anaerobic digestion of food wastes for biogas production. *International Journal of Agriculture and Biology Engineering*, 3(4): 61-72.
 15. Cho, S. Park, S. Seon, J. Yu, J. and Lee, T. 2013. Evaluation of thermal, ultrasonic and alkali pretreatments on mixed-micro algal biomass to enhance anaerobic methane production. *Bioresource Technology*, 143: 330-336.
 16. Chou, K. W. Norli, I. and Anees, A. 2010. Evaluation of the effect of temperature, NaOH concentration and time on solubilization of palm oil mill effluent

- Production and characterization of bio-oil and bio char from rapeseed cake. *Renewable Energy*, 29: 779-787.
30. Pilli, S. Bhunia, P. Yana, S. LeBlanc, R. J. Tyagi, R. D. and Surampalli, R. Y. 2011. Ultrasonic pretreatment of sludge: a review. *Ultrasonics sonochemistry*, 18: 1-18.
31. Rongping, L. Shulin, C. and Xiujiu, L. 2010. Biogas Production from anaerobic co-digestion of food waste with dairy manure in a two-phase digestion system. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160: 643-654.
32. Salminen, E. and Rintala, J. 2002. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste: A review. *Bioresource Technology*, 83: 13-26.
33. Shakeri, P. Riasi, A. Alikhani, M. Fazaeli, H. and Ghorbani, G. R. 2013. Effects of feeding pistachio by-products silage on growth performance, serum metabolites and urine characteristics in Holstein male calves. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 97: 1022-1029.
34. Su, H. Liu, L. Wang, S. Wang, Q. Jiang, Y. Hou X. and Tan, T. 2015. Semi-continuous anaerobic digestion for biogas production: influence of ammonium acetate supplement and structure of the microbial community. *Biotechnology Biofuels*, 8(3): 1-11.
35. Teghammar, A. Yngvesson, J. Lundin, M. Mohammad, J. Taherzadeh, I. and Horvath, S. 2010. Pretreatment of paper tube residuals for improved biogas production. *Bioresource Technology*, 101: 1206-1212.
36. Ziemiński, K. Romanowska, I. and Kowalska, M. 2012. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic wastes to improve biogas production. *Journal of Waste Management*, 32: 1131-1137.