

بررسی تاثیر نانوذرات ZnO ، Co_2O_3 و Fe_3O_4 بر بازده متان طی فرایند هضم بی‌هوازی پسماند آلی جامد شهری با استفاده از آزمون BMP

سیروان خالدیان^۱، حسین حاجی آقا علیزاده^{۲*}، مجید رسولی^۳ و بهداد شدیدی^۴

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، sirvankhlediyan@gmail.com

۲- دانشیار، مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، h-alizade@basu.ac.ir

۳- استادیار، مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، m.rasouli@basu.ac.ir

۳- استادیار، مهندسی بیوسیستم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، b.shadidi@basu.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۰۳، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۰/۰۲/۳۱، پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۳۰)

چکیده: هضم بی‌هوازی (AD) می‌تواند روشی مناسب برای مدیریت و به‌دست‌آوردن انرژی باشد. در پژوهش حاضر، تأثیر افزودن نانوذرات روی (ZnO)، نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و نانوذرات اکسید کبالت (Co_2O_3) بر تولید بیوگاز و بیومتان حاصل از هضم بی‌هوازی پسماند آلی جامد شهری و کود گاوی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که استفاده از نانوذرات یا عناصر کم‌مصرف و ضروری با غلظت‌های بهینه در بستر هاضم به‌طور بالقوه باعث ایجاد اثراتی مثبت بر پایداری فرایند هضم، کاهش بیشتر ناخالصی‌ها و گازهای آلاینده موجود در بیوگاز و تولید بیوگاز بیشتر شده است. نانوذرات روی (ZnO)، به‌دلیل اثر سمی بودن آن روی باکتری‌های بی‌هوازی، در روزهای اول، به‌طور مستقیم روی سمیت باکتری‌های بی‌هوازی تأثیر گذاشت و باعث کاهش بیوگاز تولیدی شد. اما، بعد از چند روز، باکتری‌های بی‌هوازی خود را با اثر سمی بودن مواد اضافه‌شده سازگار کردند و قادر به زنده‌ماندن در چنین شرایطی بودند و در نتیجه بیوگاز تولیدی روند افزایشی پیدا کرد. فرایند هضم بی‌هوازی وابسته به نانوذرات است. افزایش نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)، نانوذرات روی (ZnO) و کاهش نانوذرات اکسید کبالت (Co_2O_3) تأثیر مثبتی بر روی نرخ تولید بیوگاز و بازده متان داشت. بهترین غلظت نانوذرات برای نرخ تولید بیوگاز و بازده متان حداکثر، برای نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) ۲۰ تا ۲۸ میلی‌گرم، برای نانوذرات روی (ZnO) ۰/۸ تا ۱/۵ و برای نانوذرات اکسید کبالت (Co_2O_3) ۰/۲۵ تا ۰/۳۵ میلی‌گرم است. بیشترین بیوگاز و متان تولیدی در طول فرایند هضم در همین نقاط ذکرشده به‌دست آمد.

کلیدواژگان: نانوذرات، هضم بی‌هوازی، بیوگاز، پسماند آلی جامد شهری، متان، روش‌شناسی سطح پاسخ (RSM)

مقدمه

تجمع آلودگی‌ها به‌همراه سوخت‌های فسیلی فرسوده در سراسر جهان مخترعان را مجبور کرده است تا به‌دنبال سوخت جایگزین باشند [۱]. میزان تولید زباله در جهان در سال ۲۰۱۵ حدود ۱/۳ میلیارد تن در سال برآورد شده است که این میزان با نرخ رشد ۲ تا ۳ درصد در سال برای کشورهای در حال توسعه رو به افزایش است. بنابراین، انتظار می‌رود تا سال ۲۰۲۵ مقدار زباله‌های جامد شهری در جهان به ۲/۶ میلیارد تن در سال برسد. مزایای تولید بیوگاز از پسماندهای شهری شامل کاهش حجم پسماندها و تولید کود بیولوژیکی از باقی‌مانده پسماندهای آلی در رآکتور است. دام و منابع مبتنی بر کشاورزی، به‌دلیل کم‌هزینه‌بودن، نسبتاً پتانسیل قابل‌توجهی برای تولید انرژی زیستی دارند [۲]. پسماندهای آلی جامد شهری، برای تولید بیوگاز، بسیار مورد توجه‌اند، زیرا آن‌ها پتانسیل هضم بالایی دارند. پتانسیل هضم بی‌هوازی مواد آلی جامد شهری به مقدار جامد فرار و مواد قابل تخمیر بیولوژیکی بستگی دارد [۳]. پسماند آلی جامد شهری، به‌دلیل داشتن خصوصیات لیگنوسلولزی همراه با کربوهیدرات‌های فراوان و رطوبت زیاد، منبع مناسبی برای تولید بیوگاز محسوب می‌شود. به‌دلیل ساختار پیچیده این نوع

پسماندها، میکروارگانسیم‌ها برای انجام هضم بی‌هوازی این پسماندها کار سختی دارند. تحقیقات نشان داده است که استفاده از عناصر ریزمغذی و ضروری با غلظت‌های بهینه در بستر هاضم به‌طور بالقوه باعث ایجاد اثراتی مثبت بر پایداری فرایند هضم، کاهش بیشتر ناخالصی‌ها و گازهای آلاینده موجود در بیوگاز، کاهش اسیدهای چرب فرار و تولید بیوگاز بیشتر شده است [۴].

هضم بی‌هوازی (AD)^۱ می‌تواند به‌عنوان یکی از مهم‌ترین تکنیک‌های تبدیل ضایعات آلاینده به انرژی تجدیدپذیر در قالب فرآورده‌های متان در نظر گرفته شود. نتیجه کلی هضم بی‌هوازی تبدیل کامل مواد آلی زیست‌تخریب‌پذیر در غیاب اکسیژن به متان، دی‌اکسید کربن، سولفید هیدروژن، آمونیاک و زیست توده به باکتری جدید است [۵]. هضم بی‌هوازی ترکیبی (AcOD)^۲، هضم بی‌هوازی هم‌زمان دو یا بیشتر از دو سوبسترا^۳ است که یک روش امیدوارکننده برای غلبه بر معایب هضم تکی و بهبود رضایت اقتصادی هاضم AD به‌منظور تولید متان بیشتر است. مزیت اصلی فرایند هضم بی‌هوازی ترکیبی بهبود تولید بیوگاز و تولید متان است [۶]. هضم بی‌هوازی توسط میکروارگانسیم‌ها انجام می‌شود و به عوامل مختلف، مانند pH، دما، زمان ماند هیدرولیکی (HRT)^۴، نسبت C/N و غیره، بستگی دارد [۷]. محدوده مطلوب pH برای به‌دست‌آوردن تولید بیوگاز حداکثر در ۶/۸-۷/۲ است. در روند هضم بی‌هوازی، میکروارگانسیم‌های متان‌زا بسیار حساس به تغییرات pH هستند و pH حدود ۷/۰ را ترجیح می‌دهند [۶]. رابطه بین مقدار کربن و نیتروژن موجود در مواد آلی به‌صورت نسبت C/N بیان می‌شود. مقدار C/N در محدوده ۲۵-۳۰ مقدار بهینه برای هضم بی‌هوازی است که نسبت ۲۵ بیشترین استفاده را داشته است [۸]. افزایش نسبت مایع تلقیح به سوبسترا موجب افزایش متانوزن‌های^۵ فعال و در نتیجه کاهش زمان رشد جمعیت متانوزن‌ها می‌شود [۹].

امروزه استفاده از فناوری نانو در علوم مختلف بسیار مورد توجه واقع شده است. یکی از کاربردهای این علم استفاده از نانوذرات در فرایند هضم بی‌هوازی و تولید بیوگاز است که اخیراً مؤثر شناخته شده است. به‌طور کلی، ذرات نانو دارای اندازه‌های مشخص برای تعادل با سیستم بیولوژیک‌اند، چراکه این اندازه مشخص نانوذرات توانایی نفوذ به غشای سلولی را بهبود بخشیده و در نتیجه با عبور از موانع بیولوژیک سبب جذب بهتر در غشای سلولی، تطابق و توزیع مناسب در آن و در نهایت تسهیل سوخت‌وساز می‌شود. همچنین، این مواد نانو دارای ویژگی‌هایی مانند خواص بهتر و قدرت واکنش‌پذیری بیشتر به‌دلیل سطح تماس بالاتر و پراکندگی بیشترند [۷].

نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)

آهن، به‌دلیل خواص هدایت‌کننده آن، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین افزودنی‌ها برای بهبود عملکرد هضم بی‌هوازی تبدیل‌شده است [۱۰]. مزیت‌های آهن عبارت‌اند از:

- تخریب ظرفیت آن برای کاهش پتانسیل اکسیداتیو (ORP)^۶ به‌واسطه هضم بی‌هوازی و ایجاد محیط مطلوب‌تر برای هضم بی‌هوازی
 - نقش آن به‌عنوان همکار در چندین فعالیت آنزیمی کلیدی، مانند پیرووات^۷، فرویدوکسین^۸ و اکسیدوردوکتاز^۹، که شامل خوشه‌های Fe-S است و نقش کلیدی در تخمیر را ایفا می‌کند.
- اشکال مختلف آهن برای تحریک هضم بی‌هوازی تأثیر مستقیم دارد. از یک سو، کاهش Fe یک روند مطلوب برای اکسیداسیون ارگانیزم‌ها به ترکیبات ساده است. با وجود این، کاهش Fe می‌تواند تبدیل مواد آلی به متان را محدود کند، زیرا کاهش Fe ترمودینامیکی مطلوب‌تر از متانوزن است [۱۱]. از سوی دیگر، Fe، که به‌عنوان آهن صفر نام‌گذاری شده است، قادر

1. Anaerobic Digestion
 2. Anaerobic co-digestion
 3. Substrate
 4. Hydraulic maintenance time
 5. Methanogens
 6. Oxidative-reductive potential
 7. Pyruvate
 8. Ferredoxin
 9. Oxidoreductase

به تسریع روند هیدرولیز به‌عنوان اهداکننده الکترون است [۱۲]. لای و همکاران (۲۰۱۰) ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات اکسید آهن را مورد استفاده قرار دادند که به‌آرامی برای تأمین میکروارگانسیم‌های زنده با یون‌های ضروری آهن بدون ایجاد سمیت باکتری حل می‌شدند [۱۳].

نانوذرات اکسید کبالت (Co_2O_3)

استفاده از افزودنی‌ها در گیاهان بیوگاز می‌تواند عملکرد آن را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشد. انتظار می‌رود که مناسب بودن افزودنی به‌شدت وابسته به نوع بستر باشد [۱۴]. فلزات، به‌عنوان مواد مغذی، نقش مهمی در عملکرد و پایداری هضم‌های زیستی کشاورزی دارند که با محصولات انرژی، عصاره‌های حیوانی، بقایای محصولات، کودهای آلی از ضایعات جامد شهری یا سایر انواع زباله‌های زیست‌محیطی عمل می‌کنند [۱۵]. Co و Ni در فرایند بیوشیمی تولید متان دخیل‌اند. کارایی فرایند تولید بیوگاز، یعنی تولید متان و درجه تخریب، در مطالعات متعدد نشان داده شده است که ممکن است با افزودن عناصر کمیاب افزایش یابد [۷]. Co و Se به‌عنوان مواد مغذی حیاتی و کمکی برای آنزیم‌هایی که در تشکیل ساختار بیوشیمیایی متان شرکت می‌کنند شناخته شده‌اند و در فرایند هضم بی‌هوازی متعادل مورد نیازند. هنگامی که هضم بی‌هوازی (AD) پسماند آلی جامد شهری در OLR بالا (۳-۵ گرم L/VS) و غلظت آمونیاک بالا (۴/۷ گرم $NH_4 + -NI^{-1}$) مورد استفاده قرار گرفت، امکان رسیدن به بالاترین میزان متان در زمان‌های هیدرولیکی نسبتاً کوتاه (HRT) را فراهم کرد [۱۶].

نانوذرات روی (ZnO)

استفاده از نانوذرات، به‌منظور افزایش روند بی‌هوازی و برای سرعت‌بخشیدن به هضم دوغاب، تولید بیوگاز و متان را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد [۷]. اثر ذرات کوچک و نانوذرات CuO (۱۵-۳۰ میکرومتر) و ZnO (۵۰-۷۰ میکرومتر) در تولید بیوگاز توسط هضم بی‌هوازی از کود گاو برای مدت ۱۴ روز در ۳۶ درجه مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه نانوذرات CuO تأثیری منفی بر میزان تولید بیوگاز و به‌دنبال آن نانوذرات ZnO را نشان می‌دهد. اثر نانومواد بر میزان کاهش تولید بیوگاز به‌طور مستقیم بر روی سمیت باکتری‌های بی‌هوازی تأثیر می‌گذارند [۱۷]. پس از استفاده از ۱۵ میلی‌گرم در لیتر نانو، تولید بیوگاز به میزان ۳۰ درصد نسبت به نمونه شاهد کاهش یافت. توجه داشته باشید که تولید بیوگاز در آخرین روزهای آزمایش افزایش یافت که نشان می‌دهد باکتری‌های بی‌هوازی با اثر سمی مواد اضافه‌شده آشنا شدند و قادر به زنده ماندن در چنین شرایطی بودند [۱۸]. لونا دلریسکو و همکاران (۲۰۱۱) به بررسی اثر ذرات ZnO و CuO بر تولید بیوگاز و متان در طی هضم بی‌هوازی پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد استفاده بیش از ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر نانوذرات ZnO، باعث کاهش قابل‌ملاحظه تولید بیوگاز می‌شود. آن‌ها کاهش تولید بیوگاز در حضور نانوذرات ZnO را به انتشار یون‌های Zn^{2+} نسبت دادند. همچنین، این مطالعه اثرات نانوذرات ZnO بر مراحل محلول‌سازی و اسیدی‌شدن پروسه هضم بی‌هوازی را نشان داد. غلظت بالای نانوذرات روی (ZnO) تأثیر قابل توجهی در مرحله هیدرولیز داشت و به‌شدت مانع فرایند متان‌زایی در فازهای بعدی می‌شد [۱۸].

با توجه به اینکه در سال‌های اخیر استفاده از ضایعات کشاورزی، مواد زائد شهری، فاضلاب شهری، ضایعات حیوانی و ضایعات صنایع برای تولید بیوگاز به‌عنوان یک منبع انرژی پاک بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است، لذا گروه‌های تحقیقاتی زیادی در سرتاسر جهان به بررسی راه‌های تولید انرژی از این مواد پرداخته‌اند.

ژانگ و همکاران به بررسی هضم بی‌هوازی از زباله‌های مواد غذایی و کود گاو، به‌منظور شناسایی پارامترهای کلیدی تعیین‌کننده میزان تولید بیوگاز و متان، پرداختند. نتایج حاصل از آزمایش‌های دومرحله‌ای و نیمه‌مداوم نشان داد که تولید کل متان در هموگلوبین با ضریب بهینه پسماند غذایی نسبت به میزان کود گاوی افزایش یافته است. در این نسبت، تولید کل متان در آزمایش‌های گروهی ۴۱/۱ درصد افزایش یافت و تولید متان مربوطه ۳۸۸ میلی‌لیتر در گرم ماده جامد در روز بود [۱۹].

1. Organic loading rate

مطالعات انجام شده در زمینه هضم بی‌هوازی بخش ارگانیک پسماند جامد شهری عمدتاً بر روی بازده بهتر هاضم متمرکز شده است. در دسترس بودن عناصر فلزی، به عنوان مواد مغذی در بستر، نقش مهمی در عملکرد و پایداری هاضم، از جمله برای بخش آلی پسماند جامد شهری و سایر انواع پسماندهای آلی، دارد. عدم دسترسی این عناصر اولین دلیل کارایی ضعیف فرایند به‌رغم مدیریت مناسب و کنترل سایر پارامترهای عملیاتی و محیطی است [۵]. برخی از عناصر کم‌مصرف و ضروری مانند تنگستن (W)، نیکل (Ni)، کبالت (Co)، مس (Cu)، آهن (Fe) و بور (B) نقش غیرقابل‌انکاری را در سنتز آنزیم‌های ضروری دارند و یا به‌عنوان عوامل کمکی در مسیر تولید متان استفاده می‌شوند. تحقیقات زیادی به بررسی نیاز به عناصر در فرایند هضم بی‌هوازی پرداخته و در سال‌های اخیر گزارش شده است [۲۰، ۲۱]. افزودن این‌گونه عناصر به هاضم بستگی به عوامل بسیاری، مانند ترکیبات بستر، میزان و نوع فلزات موجود، روش هضم و جمعیت میکروبی فعال، دارد. علاوه بر این، عدم دسترسی لازم به این عناصر بر تولید بیوگاز تأثیر گذاشته و سبب بازدارندگی میکروبیولوژیک می‌شود [۱۷].

عناصر خاص مانند مولیبدن (Mo) و سلنیوم (Se) نیز به‌عنوان عوامل کمکی، برای آنزیم‌هایی که در تشکیل ساختار بیوشیمیایی متان شرکت می‌کنند، شناخته شده‌اند. بنابراین، برای تعادل فرایند هضم بی‌هوازی ضروری‌اند. در تحقیق دیگر، نشان داده شده که این عناصر، به‌عنوان عامل کمکی، آنزیم‌هایی‌اند که در تشکیل بیوشیمیایی متان درگیر بوده و به‌عنوان متعادل‌کننده در فرایند هضم بی‌هوازی ضروری‌اند [۷]. تمیزل و همکاران (۲۰۱۷) به مطالعه اثر نانوذرات بر تولید بیوگاز از دفن زباله‌های شبیه‌سازی شده پرداختند که نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که ۹۹٪ از نانوذرات روی در ماتریس زباله برای عملکرد هر دو حالت راکتور حفظ می‌شود. تثبیت زباله در بیوراکتورها با نانو اکسید روی و بدون استفاده از آن تفاوتی نداشت. علاوه بر این، حضور نانو اکسید روی در زباله منجر به کاهش تولید بیوگاز در حدود ۱۵٪ شد که نشان می‌دهد نانو اکسید روی ممکن است برخی از اثرات مهاری را بر روی تثبیت زباله داشته باشد. این کاهش می‌تواند پیامدهای قابل توجهی بر روی تثبیت ضایعات از محل دفن زباله‌ها و استفاده از بیوگاز، به‌عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر، داشته باشد [۲۲].

لذا، با توجه به ضرورت استفاده از نانوکاتالیست‌ها در تولید بیوگاز و با توجه به اینکه تاکنون مطالعه‌ای بر روی تأثیر افزودن نانوذرات روی (ZnO)، نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و نانوذرات اکسید کبالت (Co_2O_3) بر تولید بیوگاز و بیومتان حاصل از هضم بی‌هوازی پسماند آلی جامد شهری و کود گاوی انجام نشده است، در پژوهش حاضر، این تأثیر مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تهیه سوپسترا

با توجه به ترکیبات پسماند جامد شهری، این پسماند به‌صورت مصنوعی در آزمایشگاه آماده شد. برای آماده‌سازی پسماند غذایی با پسماند میوه و کود گاوی آن‌ها را ترکیب کرده و به‌مدت یک ساعت در دستگاه مخلوط‌کن هم زده شد.

روش انجام آزمایش

آزمایش‌های اصلی نانوذرات پسماند آلی جامد شهری با کود گاوی با نسبت ۵۰: ۵۰ در ۲۰ سطح مورد بررسی قرار گرفت. هدف از ترکیب کردن این مواد، بالابردن pH پسماند آلی جامد شهری در محدوده خنثی (pH=۷) بود که موقع بارگذاری pH پسماند آلی جامد شهری با کود گاوی مناسب بوده (pH=۷/۰۵) و هیچ نوع ماده‌ای برای تنظیم pH در شروع بارگذاری استفاده نشد. در هنگام بارگذاری برای افزایش جمعیت میکروبی، ۱۰ درصد حجمی از ماده بارگذاری شده ماده تلقیح به هاضم‌های بی‌هوازی اضافه شد و همچنین برای عاری کردن راکتور CSTR^۱ از اکسیژن ۱۰۰۰ cc گاز نیتروژن به راکتور CSTR تزریق شد و راکتور شروع به فعالیت کرد. هیدرولیز پسماند آلی جامد شهری با کود گاوی در راکتور CSTR اتفاق افتاد. بعد از مرحله

1. Continuous Stirred Tank Reactor

هیدرولیز این مواد در داخل راکتورهای کوچک بارگذاری شد (شکل ۱). بعد از ثابت شدن روند تولید بیوگاز، نانوذرات با ۱۰CC آب مخلوط شده و تزریق شد.

هاضم آزمایشگاهی

آزمایش‌ها در هاضم‌هایی از جنس شیشه به حجم نیم لیتر و با حجم کاری ۴۰۰mL صورت گرفت. هاضم‌ها در حمام آب گرم در شرایط مزوفیلیک (۳۷°C) و مجهز به حسگر تنظیم دما و دارای لرزاننده با سرعت قابل تنظیم برای هم‌زدن هاضم قرار داده شد. روی درب هرکدام از شیشه‌ها دو سوراخ ایجاد شده و شیرهای پنوماتیکی^۱ روی درب قرار گرفت. که یک شیر برای نمونه‌برداری در آن ایجاد شده و شیر دیگر برای خارج شدن گاز تولیدی از هاضم است. بیوگاز تولیدشده در طول فرایند هضم بی‌هوازی از بالای هاضم به مخزن نگهداری بیوگاز انتقال یافت. نقش اصلی هاضم‌های شیشه‌ای ایجاد شرایط یکنواخت برای تمام راکتورها بود. آزمایش‌ها ۱۲ روز در داخل هاضم‌های شیشه‌ای نگهداری شدند.



Figure 1- Launching and general design of biogas production system and CSTR reactors for biogas production

شکل ۱- راه‌اندازی و طرح کلی سیستم تولید بیوگاز و راکتورهای CSTR برای تولید بیوگاز

مشخصات سوبسترای استفاده شده

مشخصات سوبسترای استفاده شده در این تحقیق در جدول ۱ نشان داده شده است. نسبت C/N برای تمام تیمارها در محدوده ۲۰-۳۰ بود که توسط مرجع [۲۳] به عنوان نسبت بهینه پیشنهاد شده است. جامدات کل (TS)^۲ و کل جامدات فرار (TVS)^۳ و نسبت کربن به نیتروژن (C:N) براساس روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شدند.

جدول ۱- مشخصات سوبسترای استفاده شده در آزمایش‌ها

Table 1- Specifications of the substrate used in the experiments

Type of material	Measuring factors				C:N	pH
	TS (%)	VS (%)	%C	%N		
Municipal solid organic waste	29.20	7.10	48.2	3.16	14.8	5.68
Cow manure	17.1	14.4	28	4.8	29.8	7.02
Indication	13.7	10.1	23.1	3.7	25.7	7.22

روش اندازه‌گیری متان موجود در بیوگاز

برای اندازه‌گیری روزانه درصد تولید متان از ظرف آینه‌هورن^۴ استفاده شد. اساس کار آن انحلال سریع دی‌اکسید کربن در محلول قلیایی و باقی ماندن گاز متان در بالای ظرف است. بدین منظور از محلول هیدروکسید سدیم ۷ مولار استفاده شد. ظرف

1. Pneumatic
2. Total solids
3. Total volatile solids
4. Einhorn

آینه‌هورن با این محلول پر و مقدار ۵ میلی‌لیتر از بیوگاز توسط سرنگ از مخزن نگهداری بیوگاز برداشته می‌شد و به صورت یکنواخت به داخل ظرف تزریق می‌شد. دی‌اکسید کربن توسط هیدروکسید سدیم جذب شده و گاز باقی‌مانده در بالای ظرف با تخمین خوبی مقدار متان را نشان می‌دهد [۲۴]. شکل ۲ ظرف آینه‌هورن مدرج‌شده برای اندازه‌گیری متان را نشان می‌دهد.



Figure 2- Einhorn container for measuring methane
شکل ۲- ظرف آینه‌هورن برای اندازه‌گیری متان

روش طراحی آزمایش

طراحی ترکیب مرکزی^۱ (CCD) به‌طور وسیع در ایجاد مدل‌های پاسخ سطح درجه‌دوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش CCD یکی از مهم‌ترین طراحی‌های تجربی مورد استفاده در مطالعات بهینه‌سازی فرایند است [۲۵]. در این مطالعه، غلظت نانوذرات و نوع نانوذرات Co_2O_3 ، ZnO و Fe_3O_4 به‌عنوان متغیرهای مستقل و بازده بیوگاز و بازده متان به‌عنوان متغیرهای وابسته در CCD استفاده شد. آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ (RSM)^۲ و طرح ترکیب مرکزی طراحی و آزمایش‌ها با نرم‌افزار Design Expert-11، که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، طراحی و تجزیه شد.

جدول ۲- طراحی آزمایش‌ها (RSM) و پاسخ‌های به‌دست‌آمده از انجام آزمایش‌ها

Table 2- Design of experiments (RSM) and responses obtained from experiments

Run	Design (Actual)			Response 1 Biogas (mlg)	Response 2 CH_4 (%)
	Factor 1 A: Fe_3O_4 (mlg)	Factor 1 Zno (mlg)	Factor 1 A: Co_2O_3 (mlg)		
1	20	1	0.5	2589	70.68
2	10	1.5	0.25	2343	69.45
3	20	1	1	2852	69.15
4	20	1	0.5	2725	69.1
5	30	0.5	0.25	2730	71.81
6	0	1	0.5	2180	68.8
7	10	1.5	0.75	2709	70.48
8	40	1	0.5	2856	70.13
9	20	0	0.5	2695	71.38
10	20	1	0.5	2706	70.7
11	30	0.5	0.75	2655	71.71
12	30	1.5	0.25	2867	71.46
13	10	0.5	0.25	2537	71.83
14	20	1	0.25	2585	72.91
15	30	1.5	0.75	2602	71.65
16	20	2	0.5	2562	68.81
17	20	1	0.5	2857	71.3
18	10	0.5	0.75	2475	72.81
19	20	1	0.5	2635	71.16
20	20	1	0	2449	72.21

1. Central Composite Design
2. Response surface methodology

نتایج و بحث

ترکیب پسماند آلی جامد شهری با کود گاوی

مخلوط کردن پسماند آلی جامد شهری با کود گاوی می‌تواند ساختار پیچیده و متراکم پسماندها را به ترکیبات ساده‌تر و قابل هضم برای میکروارگانیسم‌ها تبدیل کند. افزودن کود گاو ظرفیت بافر در هضم‌ها را افزایش داده و باعث افزایش بارهای آلی در هضم غذا بدون کنترل pH می‌شود. نسبت C/N و تجزیه زیستی بالاتر لپیدها دلیلی اصلی برای اصلاح pH و بهبود تولید بیوگاز است. همچنین، هضم مشترک زباله جامد شهری با کود گاوی باعث بهینه‌شدن نسبت C/N از ۱۴/۸ درصد به ۲۴/۹ درصد مورد نظر شد که این یک نسبت مناسب برای هضم بی‌هوازی است. این نسبت بهینه C/N باعث افزایش تولید بیوگاز و متان شد. نتایج به‌دست آمده با مطالعه ژانگ و همکاران [۱۹] مطابقت دارد.

نتایج طراحی CCD و برازش مدل‌های رگرسیونی

همان‌طور که گفته شد، با استفاده از روش RSM-CCD، ۲۰ آزمایش طراحی شد. ماتریس طراحی RSM برای دو مقدار واقعی و گذشته متغیرهای ورودی و پاسخ‌های آن‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. آنالیز واریانس برای مدل سطح پاسخ نرخ تولید بیوگاز (Y_{1P}) در جدول ۴ به‌طور کامل ارائه شده است. نتایج آنالیز واریانس ارائه‌شده در جدول ۴ به‌وضوح نشان می‌دهد که معدل برازش‌شده از نظر آماری در بازه اطمینان ($p\text{-value} < 0.0002$) ۹۹٪ درصد معنادار است. همچنین، تمامی جمله‌های مدل، متغیر مستقل A (اکسید آهن Fe_3O_4)، متغیر مستقل B (روی ZnO) و متغیر مستقل C (اکسید کبالت Co_2O_3)، برهمکنش متغیرهای AB، توان دوم متغیر A^2 ، B^2 و C^2 ، متغیرهای درجه سوم A^2B و AB^2 از نظر آماری معنادارند. همچنین، جمله‌های بی‌معنی از مدل حذف شدند. نزدیکی نقاط به خط ۴۵ درجه، حاکی از دقت خوب مدل‌ها برای تخمین پاسخ‌هاست.

جدول ۳- نتایج آماری آنالیز واریانس برای مدل‌های سطح پاسخ

Table 3- Statistical results of analysis of variance for response level models

Statistical result	Y1p
Model F-value	11.67
Model p-Value	0.0002
R-Squared	0.8719
Adj R-Squared	0.7972
Pred R-Squared	0.7470
Std. Dev	80.26
C.V%	3.05
Adeq precision	14.0281

جدول ۴- نتایج آماری آنالیز واریانس برای مدل سطح پاسخ (نرخ تولید بیوگاز)

Table 4- Statistical results of analysis of variance for response level model (biogas production rate)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	5.261E+05	7	75155.78	11.67	0.0002	significant
A- Fe_3O_4	2.285E+05	1	2.285E+05	34.34	< 0.0001	
C- Co_2O_3	81204.50	1	81204.50	12.21	0.0058	
AC	51842.00	1	51842.00	7.79	0.0191	
A ²	38640.99	1	38640.99	5.81	0.0367	
ABC	47740.50	1	47740.50	7.18	0.0231	
A ² C	44310.25	1	44310.25	6.66	0.0274	
AB ²	19740.25	1	19740.25	2.97	0.1157	
AC ²	0.0000	0				
B ² C	0.0000	0				
A ³	0.0000	0				
C ³	0.0000	0				
Residual	77298.46	12	6441.54			
Lack of Fit	23985.62	7	3426.52	0.3214	0.9145	not significant
Pure Error	53312.83	5	10662.57			
Cor Total	6.034E+05	19				

اثر متقابل نانوذرات اکسید کبالت (Co_2O_3) بر روی اکسید آهن (Fe_3O_4) و روی (ZnO) بر روند تولید بیوگاز
 بیشترین بیوگاز تولیدی زمانی رخ می‌دهد که نانوذرات اکسید کبالت کمترین مقدار (0.25 میلی‌گرم) و نانوذرات اکسید آهن ($30-27$ میلی‌گرم) و نانوذرات روی ($0.7-1.5$ میلی‌گرم) بیشترین مقدار را داشته باشند. با افزایش نانوذرات اکسید کبالت (Co_2O_3)، روند صعودی تولید بیوگاز کاهش و میزان بیوگاز تولیدی به اندازه چشمگیری کاهش یافت. این کاهش به دلیل خنثی کردن اثر اکسید آهن بر روی باکتری‌های هضم بی‌هوازی توسط اکسید کبالت است که می‌توان نتیجه گرفت افزایش نانوذرات اکسید کبالت اثر اکسید آهن را در غلظت‌های بالا کم و خنثی می‌کند. کمبود این عناصر مغذی به‌ویژه فلزات سبب ناکامی فرایند هضم بی‌هوازی می‌شود. در نتیجه، با کاهش اکسید کبالت (Co_2O_3) و افزایش اکسید آهن (Fe_3O_4) و روی (ZnO) بازده بیوگاز افزایش می‌یابد و بیشترین بیوگاز تولیدی در محدوده بیان شده قرار می‌گیرد. نتایج و اثر نانوذرات اکسید کبالت بر روی هضم بی‌هوازی مشابه نتایج به‌دست‌آمده از مطالعه جانزوری و همکاران [۷] است. شکل ۳ و شکل ۴ تغییرات نانو بر روند تولید بیوگاز در غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد.

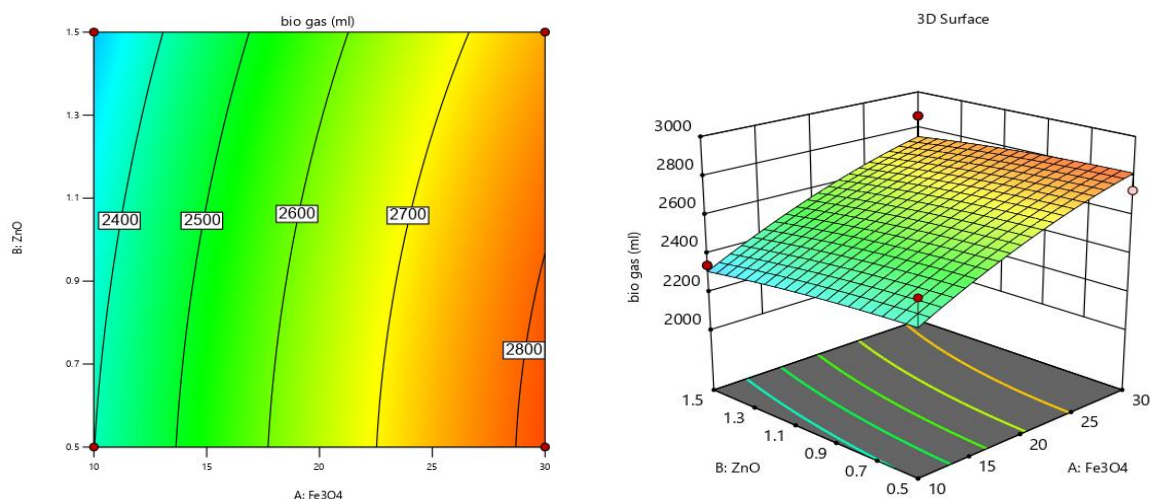


Figure 3- Contour diagram and response surface with the lowest amount of cobalt oxide (Co_2O_3) and its effect on biogas production process

شکل ۳- نمودار کانتور و سطح پاسخ با کمترین مقدار اکسید کبالت (Co_2O_3) و تأثیر آن بر روند تولید بیوگاز

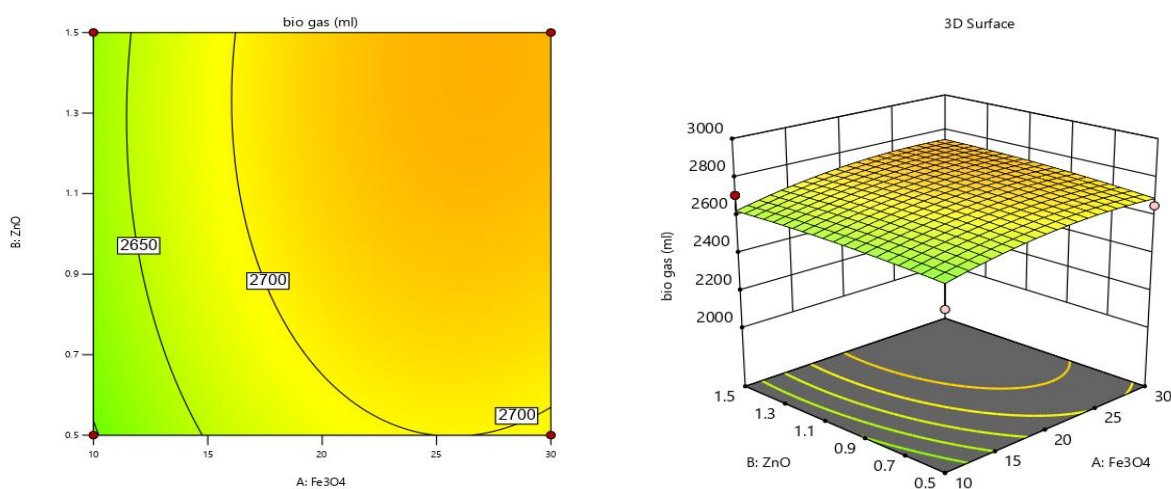


Figure 3- Contour diagram and response surface with the highest amount of cobalt oxide and its effect on biogas production process

شکل ۴- نمودار کانتور و سطح پاسخ با بیشترین مقدار اکسید کبالت (Co_2O_3) و تأثیر آن بر روند تولید بیوگاز

اثر متقابل نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) بر روی اکسیدکبالت (Co_2O_3) و روی (ZnO) بر روند تولید بیوگاز

اثر متقابل نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) با کمترین مقدار (10 میلی گرم) مورد بررسی قرار گرفت. این غلظت افت شدیدی در تولید بیوگاز داشته و بیوگاز تولیدی در این غلظت به شدت افت کرده است. با افزایش نانوذرات اکسید آهن از 10 میلی گرم به 30 میلی گرم، روند تولیدی بیوگاز به طور کامل تغییر کرده و به بیشترین حد ممکن رسید. در اینجا بیشترین محدوده تولیدی بیوگاز برای نانوذرات روی $0/8$ تا $1/5$ و برای نانوذرات اکسید کبالت $0/25$ تا $0/35$ میلی گرم است. بیشترین بیوگاز تولیدی در طول فرایند هضم در همین نقاط ذکر شده به دست آمد. آهن برای تحریک هضم بی هوازی تأثیر مستقیم دارد و نانوذرات اکسید آهن برای تأمین میکروارگانسیم‌های زنده با یون‌های ضروری آهن بدون ایجاد سمیت باکتری حل شدند که نتایج ما با نتایج مراجع [۲۵] و [۲۶] مطابقت دارد. شکل ۵ این موضوع را به طور کامل بیان می‌کند. در دسترس بودن عناصر فلزی، به عنوان مواد مغذی در بستر، نقش مهمی در عملکرد و پایداری هاضم، از جمله برای بخش آلی پسماند جامد شهری و سایر انواع پسماندهای آلی، دارد [۷،۵]. شکل ۶ اثر متقابل نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) با کمترین مقدار را نشان می‌دهد.

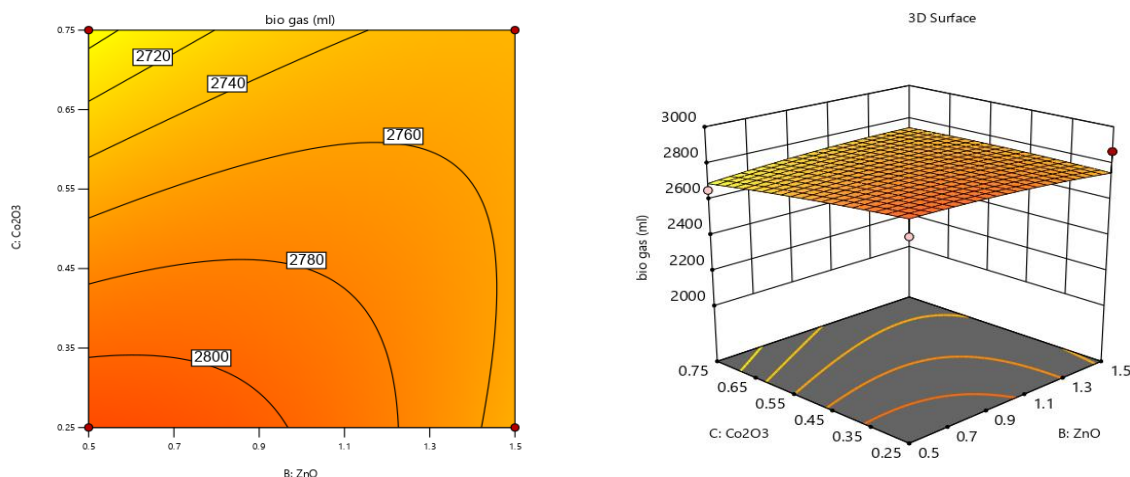


Figure 5- Contour diagram and response surface with the highest amount of iron oxide (Fe_3O_4) and its effect on biogas production process

شکل ۵- نمودار کانتور و سطح پاسخ با بیشترین مقدار اکسید آهن (Fe_3O_4) و تأثیر آن بر روند تولید بیوگاز

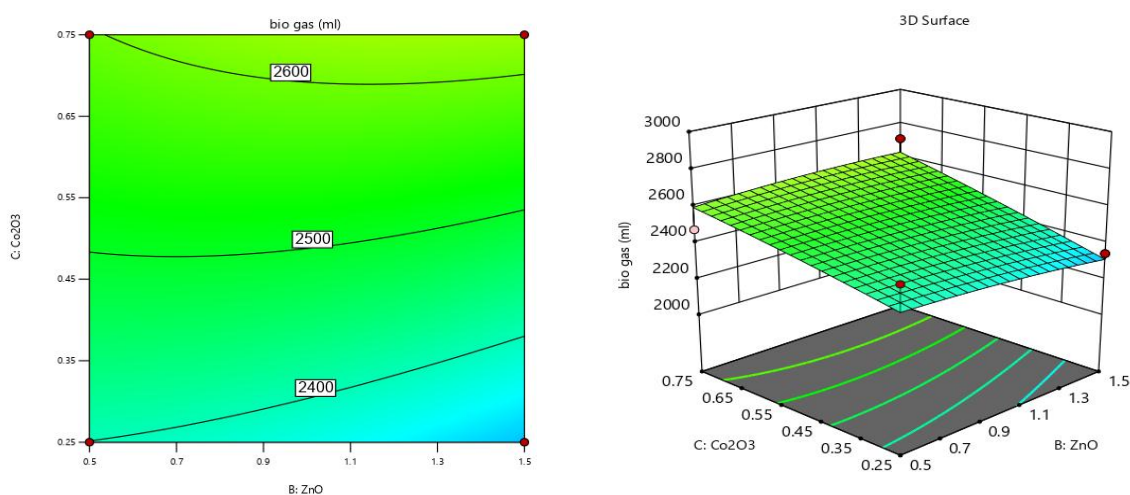


Figure 6- Contour diagram and response surface with the lowest amount of iron oxide (Fe_3O_4) and its effect on biogas production process

شکل ۶- نمودار کانتور و سطح پاسخ با کمترین مقدار اکسید آهن (Fe_3O_4) و تأثیر آن بر روند تولید بیوگاز

اثر متقابل نانوذرات روی (ZnO) بر روی اکسید آهن (Fe_3O_4) و اکسید کبالت (Co_2O_3) بر روند تولید بیوگاز
 اثر نانوذرات روی (ZnO) بر هضم بی‌هوازی و اثر متقابل آن بر روی اکسید آهن (Fe_3O_4) و اکسید کبالت (Co_2O_3) در روند تولید بیوگاز متفاوت است. مهم‌ترین دلیل این تفاوت اثر سمی بودن نانوذرات روی (ZnO) بر هضم بی‌هوازی و باکتری‌های آن است. نانوذرات روی به دلیل اثر سمی بودن آن روی باکتری‌های بی‌هوازی در روزهای اول به‌طور مستقیم بر روی سمیت باکتری‌های بی‌هوازی تأثیر گذاشت و باعث کاهش بیوگاز تولیدی شد. اما، بعد از چند روز باکتری‌های بی‌هوازی با اثر سمی بودن مواد اضافه‌شده آشنا شده و قادر به زنده ماندن در چنین شرایطی بودند و باعث افزایش بیوگاز تولیدی شد. نتایج به‌دست‌آمده با مرجع [۱۸] مطابقت داشت.

حداکثر بیوگاز تولیدی زمانی حاصل شد که نانوذرات روی (ZnO) در کمترین مقدار خود یعنی ۰/۵ میلی‌گرم و نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) در بازه ۲۰ تا ۲۵ میلی‌گرم و اکسید کبالت (Co_2O_3) در بیشترین مقدار خود به راکتور تزریق شدند. زمانی که نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و اکسید کبالت (Co_2O_3) هردو باهم کاهش یابد، افت شدیدی در میزان بیوگاز تولیدی مشاهده می‌شود. این کاهش به دلیل اثر سمی بودن نانوذرات روی است. این موضوع در شکل‌های ۷ و ۸ کاملاً مشخص است.

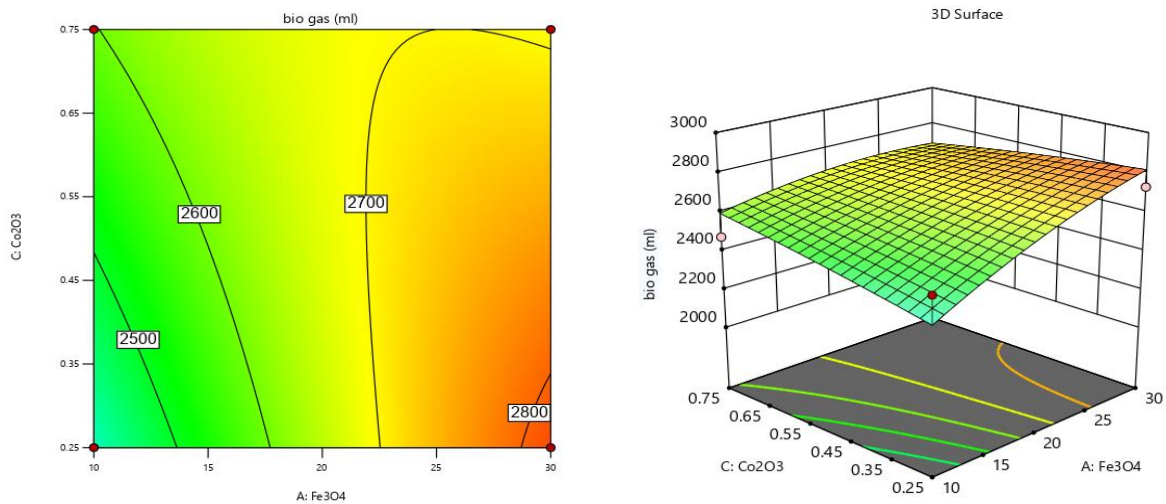


Figure 7- Contour diagram and response surface with the lowest amount of zinc nanoparticles (ZnO) and its effect on biogas production process

شکل ۷- نمودار کانتور و سطح پاسخ با کمترین مقدار نانوذرات روی (ZnO) و تأثیر آن بر روند تولید بیوگاز

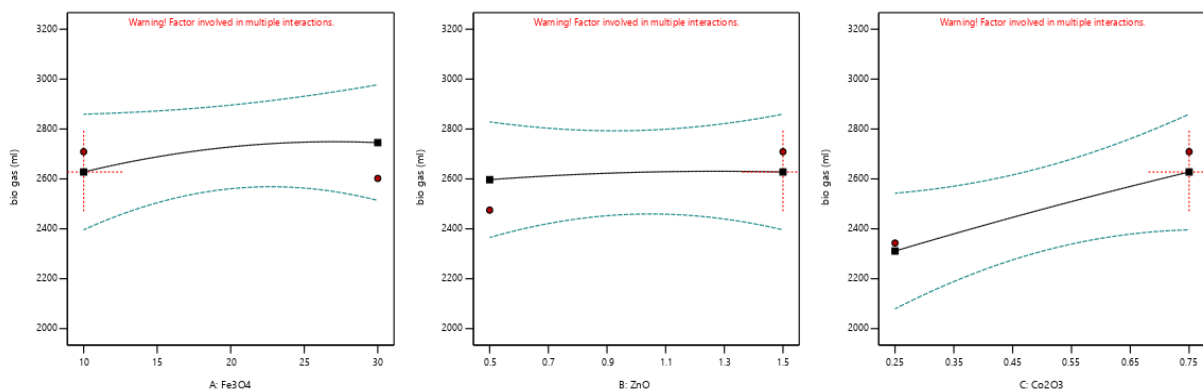


Figure 8- Maximum nanoparticles of zinc (ZnO) and cobalt oxide and minimum nanoparticles of iron oxide and its effect on biogas production process

شکل ۸- بیشینه‌بودن نانوذرات روی (ZnO) و اکسید کبالت و کمینه‌بودن نانوذرات اکسید آهن و تأثیر آن بر روند تولید بیوگاز

نانوذرات روی (ZnO) زمانی که بیشینه باشد، روند هضم و تولید بیوگاز به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند. زمانی که نانوذرات روی ۱/۵ میلی‌گرم باشد و نانوذرات اکسید آهن در محدوده ۲۸ تا ۳۰ میلی‌گرم و نانوذرات اکسید کبالت در کمترین مقدار خود (۰/۲۵) باشد، بیشترین حجم بیوگاز تولیدی مشاهده می‌شود. ذکر این نکته لازم است که زمانی که نانوذرات روی در بیشتر مقدار خود باشند و هرچه میزان غلظت اکسید آهن کاهش یابد، نانوذرات اکسید کبالت خود را بهتر نشان می‌دهند. این نتایج در شکل‌های ۹ و ۱۰ گزارش شده است.

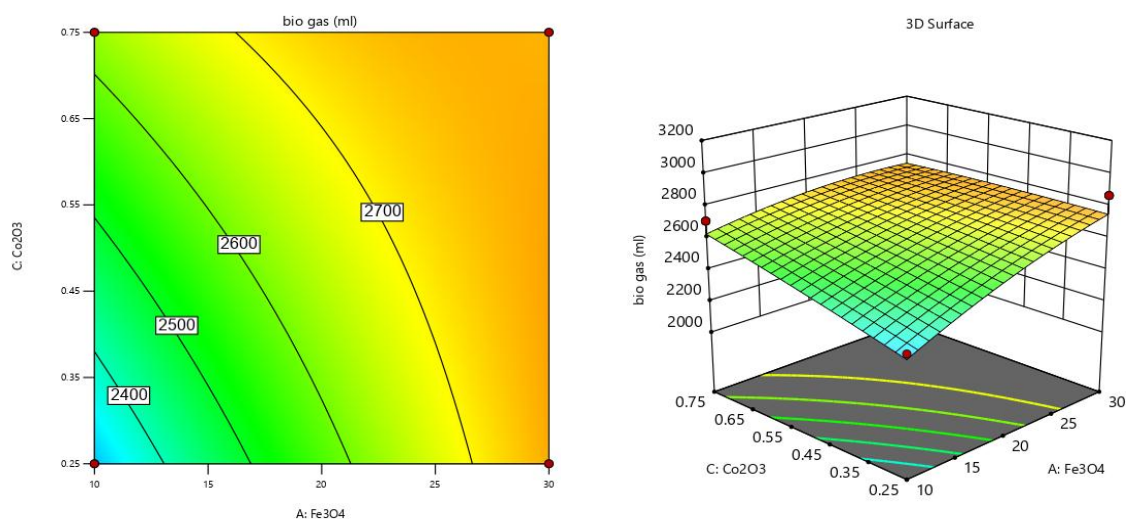


Figure 9- Contour diagram and response surface with the highest amount of zinc nanoparticles (ZnO) and its effect on biogas production process

شکل ۹- نمودار کانتور و سطح پاسخ با بیشترین مقدار نانوذرات روی (ZnO) و تأثیر آن بر روند تولید بیوگاز.

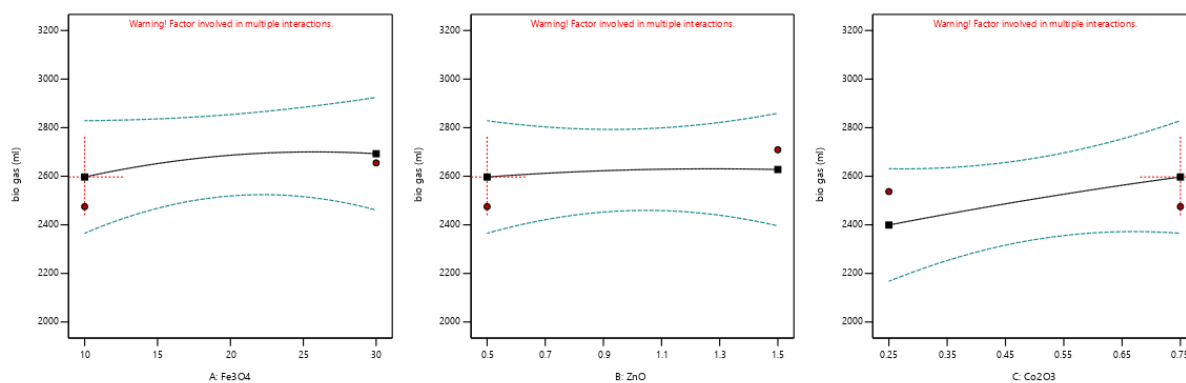


Figure 10- Maximum cobalt oxide nanoparticles and minimum nanoparticles of zinc (ZnO) and iron oxide and its effect on biogas production process

شکل ۱۰- بیشینه بودن نانوذرات اکسید کبالت و کمینه بودن نانوذرات روی (ZnO) و اکسید آهن و تأثیر آن بر روند تولید بیوگاز

تأثیر نانوذرات بر بازده متان

همان‌طور که در شکل ۱۱ ملاحظه می‌کنید، مقدار متان موجود در بیوگاز تولیدشده از نسبت‌های مختلف نانوذرات را نشان می‌دهد. بیشترین بازده متان در کمینه بودن نانوذرات اکسید کبالت و روی (ZnO)، و برای نانوذرات اکسید آهن در محدوده ۱۵ تا ۲۵ مشاهده شد. در این محدوده، متان تولیدی بیشتر از ۷۲ میلی‌لیتر بود. با توجه به آزمایش‌ها، بیشترین بازده متان در همین نقطه اتفاق افتاد. ریزمغذی‌ها نقش غیرقابل‌انکاری را در سنتز آنزیم‌های ضروری دارند و به‌عنوان عوامل کمکی در مسیر

افزایش متان استفاده می‌شوند. از این رو، با توجه به آزمایش‌های انجام‌شده، نانوذرات به‌صورت چشمگیری باعث افزایش بیوگاز و درصد متان می‌شوند. افزایش درصد متان با توجه به شاهد از کمتر از ۶۴ درصد به بیشتر از ۷۲ درصد رسید. افزایش درصد بیوگاز و متان توسط ریزمغذی‌ها در مطالعه عبدالسلام و همکاران [۷] گزارش شده است. در صورتی که نانوذرات اکسید کبالت افزایش یابد، درصد متان تولیدی کاهش می‌یابد. این کاهش درصد متان برای نانوذرات روی (ZnO) و اکسید آهن نیز صدق می‌کند که شکل ۱۲ این روند را تأیید می‌کند.

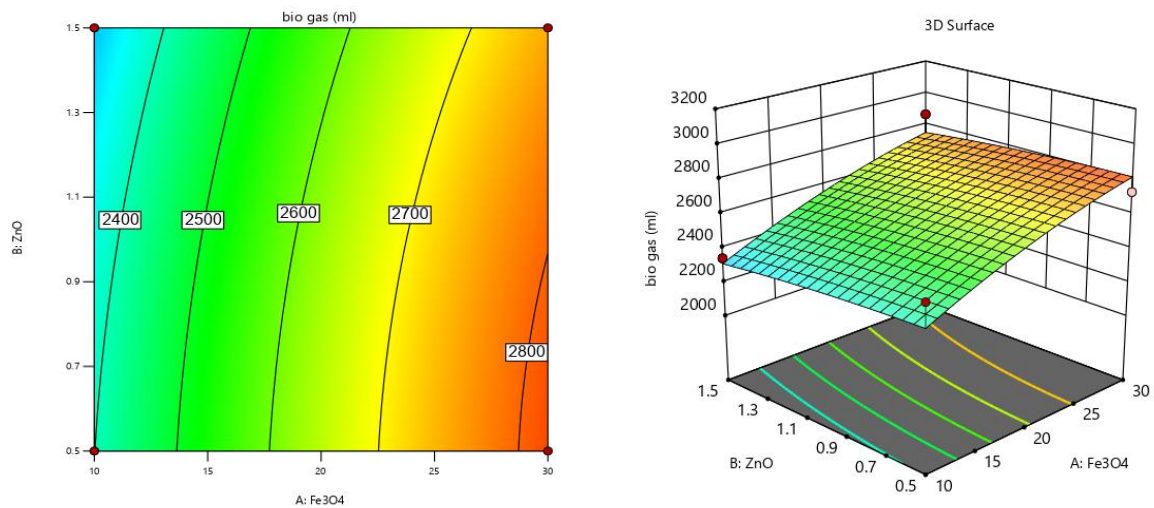


Figure 11- Contour diagram and response surface with the lowest amount of cobalt oxide (Co_2O_3) and its effect on methane production process

شکل ۱۱- نمودار کانتور و سطح پاسخ با کمترین مقدار اکسید کبالت (Co_2O_3) و تأثیر آن بر روند تولید متان

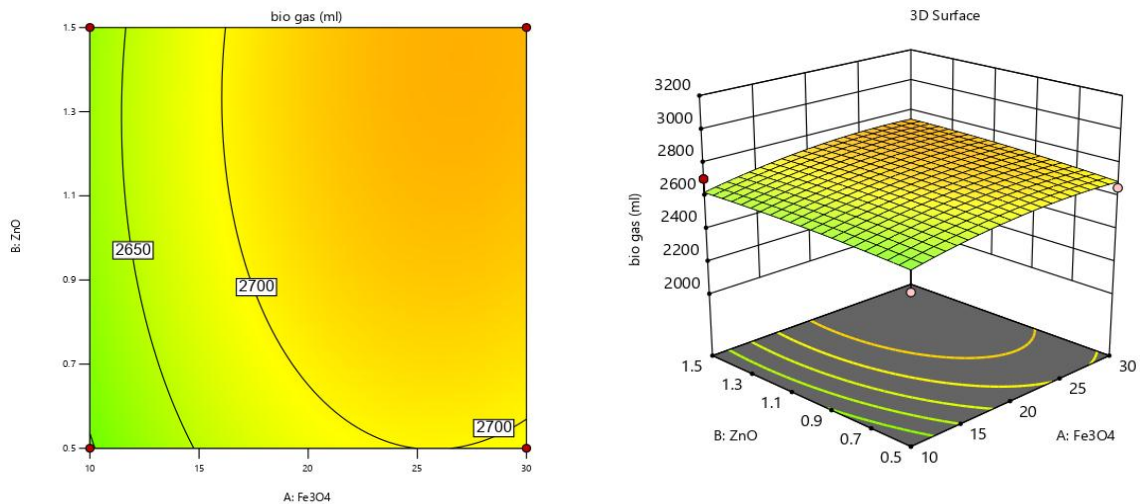


Figure 12- Contour diagram and response surface with the highest amount of cobalt oxide (Co_2O_3) and its effect on methane production process

شکل ۱۲- نمودار کانتور و سطح پاسخ با بیشترین مقدار اکسید کبالت (Co_2O_3) و تأثیر آن بر روند تولید متان

بهینه‌سازی فرایند

به‌منظور پیش‌بینی بهترین سطوح فاکتورهایی که تولید و عملکرد بیوگاز و متان را به حداکثر می‌رساند، از تابع بهینه‌سازی استفاده شد. بهینه‌سازی عددی فاکتورهای ایدئال برای دستیابی به بالاترین میزان تولید بیوگاز و عملکرد متان را ارائه می‌دهد.

وقتی که نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و نانوذرات روی (ZnO) بیشینه و نانوذرات اکسید کبالت (Co_2O_3) کمینه باشد، میزان بیوگاز تولیدی و متان بهینه می‌شود و بازده نانوذرات با این غلظت در بهترین حالت ممکن قرار می‌گیرد. با توجه به نتایج بهینه‌سازی فرایند در غلظت‌های ذکر شده، میزان بیوگاز تولیدی بهینه و حجم بیوگاز تولیدی $2750/72$ میلی‌لیتر و متان $71/31$ درصد به دست آمد. نتایج فرایند بهینه‌سازی، توسط منحنی‌های مورب در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

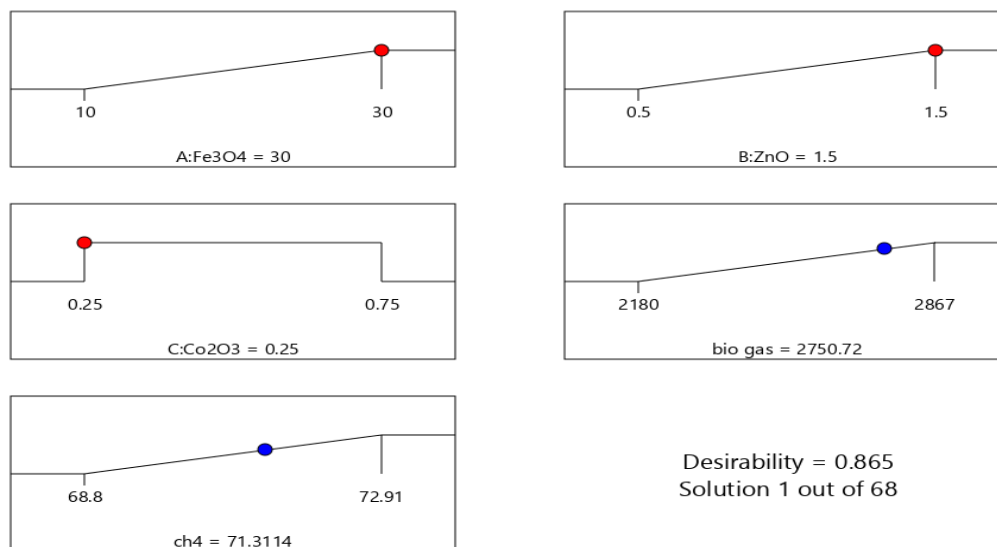


Figure 13- Ramp diagram obtained from numerical optimization of nanoparticles

شکل ۱۳- نمودار مورب حاصل از بهینه‌سازی عددی نانوذرات

نتیجه‌گیری

جمع‌بندی نتایج به دست آمده در این پژوهش به شرح زیر است:

۱. بهترین مدل برای بیوگاز تولیدی و بازده متان، مدل درجه سوم کاهش یافته به دست آمد. نتایج آنالیز واریانس برای مدل‌های سطح پاسخ نشان داد که مقادیر ضریب همبستگی (R^2) برای روابط درجه سوم بالاست. این امر حاکی از این است که این روابط فرایند را در محدوده تغییرات مورد نظر به خوبی توصیف می‌کنند.
۲. با توجه به نتایج ارائه شده، کاملاً واضح است که فرایند هضم بی‌هوازی به شدت وابسته به نانوذرات است. افزایش نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات روی و کاهش نانوذرات اکسید کبالت تأثیر مثبتی بر روی نرخ تولید بیوگاز و بازده متان دارد.
۳. بهترین غلظت نانوذرات، برای حداکثرسازی نرخ تولید بیوگاز و بازده متان، برای نانوذرات اکسید آهن 20 تا 28 میلی‌گرم، برای نانوذرات روی $0/8$ تا $1/5$ میلی‌گرم و برای نانوذرات اکسید کبالت $0/25$ تا $0/35$ میلی‌گرم است. بیشترین بیوگاز تولیدی و بازده متان در طول فرایند هضم در همین نقاط ذکر شده به دست آمد.
۴. آهن برای تحریک هضم بی‌هوازی تأثیر مستقیم دارد و نانوذرات اکسید آهن برای تأمین میکروارگانیزم‌های زنده با یون‌های ضروری آهن بدون ایجاد سمیت باکتری حل شدند.
۵. نانوذرات اکسید آهن با نانوذرات اکسید کبالت برای افزایش حجم بیوگاز تولیدی و متان موجود در آن رابطه عکس دارند.
۶. نانوذرات روی، به دلیل اثر سمی بودن آن روی باکتری‌های بی‌هوازی، در روزهای اول، به طور مستقیم، روی سمیت باکتری‌های بی‌هوازی تأثیر گذاشت و باعث کاهش بیوگاز تولیدی شد. اما، بعد از چند روز باکتری‌های بی‌هوازی با اثر سمی بودن مواد اضافه شده آشنا شده و قادر به زنده ماندن در چنین شرایطی بودند و باعث افزایش بیوگاز تولیدی شد.

۷. تحقیقات نشان داد استفاده از عناصر کم‌مصرف و ضروری با غلظت‌های بهینه در بستر هاضم به‌طور بالقوه باعث ایجاد اثراتی مثبت بر پایداری فرایند هضم، کاهش بیشتر ناخالصی‌ها و گازهای آلاینده موجود در بیوگاز و تولید بیوگاز بیشتر شده است.

۸. در این مطالعه، بیشترین بازده متان تولیدی برای نانوذرات اکسید آهن با غلظت ۲۰ تا ۲۸ میلی‌گرم، برای نانوذرات روی ۰/۵ تا ۰/۹ میلی‌گرم و برای نانوذرات اکسید کبالت ۰/۲۵ میلی‌گرم به‌دست آمد.

منابع

1. S. K. Mahla, S. M. Safieddin Ardebili, H. Sharma, A. Dhir, G. Goga and H. Solmaz, "Determination and utilization of optimal diesel/n-butanol/biogas derivation for small utility dual fuel diesel engine," *Fuel*, 289, 2021, 119913, in press.
2. S. M. Safieddin Ardebili, "Green electricity generation potential from biogas produced by anaerobic digestion of farm animal waste and agriculture residues in Iran," *Renewable Energy*, 154, 2020, pp. 29-37.
3. H. Carrere, Y. Raftafi, A. Battimelli, M. Torrijos, J. P. Delgenes and C. Motte, "Improving methane production during the codigestion of waste-activated sludge and fatty wastewater: Impact of thermo-alkaline pretreatment on batch and semi-continuous processes," *Chemical Engineering Journal*, 210, 2012, pp. 404-409.
4. Y. Y. Choong, I. Norli, A. Z. Abdullah and M. F. Yhaya, "Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review," *Bioresour Technol*, 209, 2016, pp. 369-379.
5. E. Abdelsalam, M. Samer, Y. Attia, M. Abdel-Hadi, H. Hassan and Y. Badr, "Effects of Co and Ni nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of slurry," *Energy Conversion and Management*, 141, 2017, pp. 108-119.
6. K. Hagos, J. Zong, D. Li, C. Liu and X. Lu, "Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 2017, pp. 1485-1496.
7. E. Abdelsalam, M. Samer, Y. Attia, M. Abdel-Hadi, H. Hassan and Y. Badr, "Influence of zero valent iron nanoparticles and magnetic iron oxide nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of manure," *ENERGY*, 120, 2017, pp. 842-853.
8. C. Mao, Y. Feng, X. Wang and G. Ren, "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 2015, pp. 540-555.
9. A. Boulanger, E. Pinet, M. Bouix, T. Bouchez and A. A. Mansour, "Effect of inoculum to substrate ratio (I/S) on municipal solid waste anaerobic degradation kinetics and potential," *Waste Management*, 32, No. 12, 2012, pp. 2258-2265.
10. S. Kato, K. Hashimoto and K. Watanabe, "Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals," *Environmental microbiology*, 14, No. 7, 2012, pp. 1646-1654.
11. L. Zhang, J. Keller and Z. Yuan, "Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing," *Water research*, 43, No. 17, 2009, pp. 4123-4132.
12. S. Karri, R. Sierra-Alvarez and J. A. Field, "Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge," *Biotechnology and Bioengineering*, 92, No.7, 2005, pp. 810-819.
13. R. Li, S. Chen and X. Li, "Biogas production from anaerobic co-digestion of food waste with dairy manure in a two-phase digestion system," *Applied biochemistry and biotechnology*, 160, No. 2, 2010, pp. 643-654.
14. T. Sreerishnan, S. Kohli and V. Rana, "Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review," *Bioresource technology*, 95, No. 1, 2004, pp. 1-10.
15. M. Rasouli, Y. Ajabshirchi, S.M. Mousavi, M. Nosrati and S. Yaghmaei, "Process optimization and modeling of anaerobic digestion of cow manure for enhanced biogas yield in a mixed plug-flow reactor using response surface methodology," *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 12, 2015, pp. 2333-2344.
16. M. Romero-Güiza, J. Vila, J. Mata-Alvarez, J. Chimenos and S. Astals, "The role of additives on anaerobic digestion: a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 2016, pp. 1486-1499.
17. M. A. Ganzoury and N. K. Allam, "Impact of nanotechnology on biogas production: a mini-review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 2015, pp. 1392-1404.
18. M. Luna-delRisco, K. Orupöld and H. C. Dubourguier, "Particle-size effect of CuO and ZnO on biogas and methane production during anaerobic digestion," *Journal of Hazardous Materials*, 189, No. 12, 2011, pp. 603-608.
19. C. Zhang, G. Xiao, L. Peng, H. Su and T. Tan, "The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure," *Bioresource technology*, 129, 2013, pp. 170-176.
20. C. Zhang, H. Su, J. Baeyens and T. Tan, "Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 2014, pp. 383-392.
21. L. Zhang, Y. W. Lee and D. Jahng, "Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: focusing on the role of trace elements," *Bioresource technology*, 102, No. 8, 2011, pp. 5048-5059.
22. İ. Temizel, S. M. Emadian, M. Di Addario, T. T. Onay, B. Demirel, N. K. Copty and T. Karanfil, "Effect of nano-ZnO on biogas generation from simulated landfills," *Waste Management*, 63, 2017, pp. 18-26.

23. P. Zhang, G. Zeng, G. Zhang, Y. Li, B. Zhang and M. Fan, "Anaerobic co-digestion of biosolids and organic fraction of municipal solid waste by sequencing batch process," *Fuel processing technology*, 89, No. 4, 2008, pp. 485-489.
24. I. Stoddard, "Communal Polyethylene Biogas Systems: Experiences from on-farm research in rural West Java," PhD dissertation, Sweden, Uppsala University, Global Energy Systems, 2010.
25. M. J. Anderson and P. J. Whitcomb, *DOE simplified: practical tools for effective experimentation*, CRC press, Boca Raton, Florida, United States, 2017.
26. Y. Liu, Y. Zhang, X. Quan, Y. Li, Z. Zhao, X. Meng and S. Chen, "Optimization of anaerobic acidogenesis by adding Fe0 powder to enhance anaerobic wastewater treatment," *Chemical Engineering Journal*, 192, 2012, pp. 179-185.

English Abstract

Investigating the Effects of Co_2O_3 , and ZnO , and Fe_3O_4 Nanoparticles on Methane yield during anaerobic Co-digestion of municipal organic solid waste using BMP Test

Sirvan Khaledian, Hossein Haji Agha Alizade^{2*}, Majid Rasouli³, Behdad Shadidi⁴

1- Department of Biosystems Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran,

2- Department of Biosystems Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, h-alizade@basu.ac.ir

3- Department of Biosystems Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, m.rasouli@basu.ac.ir

4- Department of Biosystems Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, b.shadidi@basu.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2021.04.23, Received in revised form: 2021.05.21, Accepted: 2021.06.20)

The use of organic fraction municipality solid waste (OFMSW) in the process of anaerobic digestion (AD) can be a good way to manage and extract energy. In the present study, the effect of adding ZnO nanoparticles (ZnO) nanoparticles and iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4) and cobalt oxide nanoparticles (Co_2O_3) on the production of biomass and biogas from anaerobic digestion organic fraction municipality solid waste (OFMSW) and cattle manure (CM) reviewed and studied. The results showed that using nanoparticles with low and essential nutrients with optimal concentrations in digesters could potentially have positive effects on the stability of the digestion process, the reduction of further impurities and pollutants in the biogas, reduction of volatile fatty acids (VFA) and biogas production has been increased. Due to the toxicity of ZnO nanoparticles on bacterial bacteria in the first days, it directly affected the toxicity of bacterial bacteria and reduced the production of biogas. But after a few days, bacterial bacteria became familiar with the toxicity of added substances and were able to survive in such conditions, and increased the production of biogas. The anaerobic digestion process is highly dependent on nanoparticles. Increasing the iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4) and ZnO nanoparticles (ZnO) and reducing the cobalt oxide nanoparticles (Co_2O_3) have a positive effect on the biogas production rate and methane yield. The best concentration of nanoparticles for the biogas production rate and maximum methane yields are 20-28 milligrams of iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4) for zinc (ZnO) 0.8 to 1.5 nanoparticles and 0.25 to 0.35 milligrams for cobalt oxide nanoparticles (Co_2O_3). Most produced biogas and methane were obtained during the digestion process at the points mentioned.

Keywords: Nanoparticles, Anaerobic Digestion, Biogas, organic fraction municipality solid waste, Methane, Response surface methodology