

بررسی سینتیک و مدل سازی فرایند تولید بیوگاز از ضایعات گلاب گیری گل محمدی

علیرضا دعاگوی^۱، احمد غضنفری مقدم^{۲*} و محمد حسن فولادی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد و ^۲ دانشیار، بخش ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۳ دانشیار، بخش صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر - کرمان

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۳/۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۸۹/۱۱/۲۵)

چکیده

هر ساله مقدار زیادی از ضایعات حاصل از گلاب گیری گل محمدی در صنایع گلاب گیری کشور بر جای مانده و استفاده صنعتی خاصی ندارند. در این پژوهش فرایند تولید بیوگاز از این ضایعات مورد بررسی قرار گرفته است. در آزمایش‌های انجام شده ضایعات با کود گاوی به نسبت‌های ۹۵ : ۵، ۹۰ : ۱۰، ۸۵ : ۱۵ و ۸۰ : ۲۰ درصد مخلوط گشتند. سپس هر مخلوط را در یک رآکتور ریخته و پس از اضافه نمودن آب و ماده غنی از باکتری آن‌ها را در دو دمای 35°C و 45°C به مدت ۳۰ روز نگهداری نموده تا مورد هضم باکتری‌های مولد متان قرار گیرند. فرایند تولید تجمعی بیوگاز در قالب یک طرح کامل فاکتوریل با سه تکرار انجام و به کمک سه مدل گومپرتز، لاجستیک و ریچاردز با استفاده از نرم افزار MATLAB مدل سازی شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که بیشترین تولید تجمعی بیوگاز به مقدار $(\text{m}^3.\text{kgVS}^{-1})$ ۰/۴۲۶۸، بیشترین درصد متان به میزان ۷۲٪ و بیشترین درصد کاهش ماده آلی فرار به میزان ۸۱٪ مربوط به تیمار 45°C با نسبت ترکیبی ۸۰٪ با گاو و ۲۰٪ کود بود. در مجموع، تیمارهای دارای درصد‌های کود بیشتر (۱۵٪ و ۲۰٪)، به طوری معنی داری زودتر به نقطه بیشینه تولید روزانه خود رسیدند. کیفیت برآزش مدل‌ها در داده‌های آزمایشگاهی با مقایسه دو شاخص R^2 و RMSE و بررسی منحنی‌های برآزش شده صورت گرفت. نتایج نشان دادند که دو مدل گومپرتز و لاجستیک برای توجیه فرایند تولید بیوگاز از این ضایعات مناسب تر هستند.

واژه‌های کلیدی: بیوگاز، ضایعات گل محمدی، کود گاوی، دما، مدل سازی

مقدمه

در سال‌های اخیر روند رو به رشد مصرف انرژی‌های فسیلی و کاهش منابع این سوخت‌ها به همراه افزایش پدیده گلخانه‌ای و آلودگی‌های زیست محیطی آن‌ها باعث گردیده مسئله تامین اینگونه سوخت‌ها به یک بحران جهانی تبدیل شود و لزوم بیش از پیش استفاده از سوخت‌های جایگزین و پاک را مد نظر پژوهشگران قرار دهد. از جمله منابع انرژی تجدیدپذیر می‌توان بیوگاز را نام برد که از ضایعات کشاورزی می‌تواند تولید گردد. این نوع انرژی به دلیل سازگاری نسبی بیشتر با محیط زیست و ایجاد درآمد بیشتر برای کشاورزان مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است.

طی سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای بر روی فرایند تولید بیوگاز و نقش پارامترهای موثر بر این فرایند صورت گرفته است. دمای محیط تولید و pH آن، زمان فرایند و ترکیب ضایعات کشاورزی از جمله عوامل عمده‌ای هستند که بر میزان تولید بیوگاز از ضایعات کشاورزی تاثیر دارند. pH محیط تاثیر عمده‌ای در تکثیر و فعالیت باکتری‌های

هضم (Digestion) کننده داشته و چنانچه میزان pH محیط به کمتر از ۵/۵ برسد این باکتری‌ها غیر فعال می‌گردند (Sharma, 2002). جهت رفع این مشکل افزودن مقداری ماده قلیایی مانند بی‌کربنات سدیم به محیط هضم، به منظور جلوگیری از کاهش ناگهانی pH در شروع آزمایش پیشنهاد شده است. محدوده ۸-۶ بهترین وضعیت pH برای فعالیت باکتری‌های هضم کننده پیشنهاد گردیده است (Alvarez & Liden, 2008). دمای محیط هضم نیز در محدوده ۳۰ تا 60°C توصیه شده است. در درجه حرارت‌های پایین تر از 30°C محیط هضم اسیدی می‌شود و در دمای بالاتر از 60°C نیز فعالیت باکتری‌های هضم کننده کاهش یافته و به تدریج از بین می‌رود (Angelidaki & Ahring, 1994; Yadvika et al., 2004).

مقدار تولید بیوگاز از یک ماده کشاورزی بستگی به تعداد باکتری‌های هضم کننده آن و مقدار فعالیت آن‌ها دارد. جمعیت و فعالیت باکتری‌ها با گذشت زمان و وجود شرایط مناسب در محیط افزایش می‌یابد. آزمایش‌ها بر روی ضایعات و بقایای مختلف گیاهی نشان می‌دهد که میزان تولید روزانه بیوگاز بین ۳ تا حدود ۲۰ روز اول افزایش یافته و پس از آن به تدریج

آزمایشگاهی با یکدیگر مقایسه گردید.

مواد و روش‌ها

تهیه و آنالیز مواد اولیه

مواد اصلی استفاده شده در این پژوهش ضایعات گلاب‌گیری گل محمدی و کود گاوی بودند که از مجموعه گلاب زهرا و یک دامداری واقع در منطقه لاله‌زار در استان کرمان تهیه شده بودند. مواد پس از انتقال به محل آزمایشگاه در مقابل آفتاب به مدت یک هفته خشک و سپس آسیاب شدند تا عمل مخلوط شدن آن‌ها بهتر انجام گردد. قبل از انجام آزمایش‌ها، برخی از خصوصیات ضایعات و کود با استفاده از روش‌های متداول آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در جدول (۱) ارائه گردیده است.

جدول ۱- خصوصیات مواد اولیه مورد استفاده در تولید بیوگاز

| کود گاوی | ضایعات | نوع آزمایش |
|----------|---------|---------------------------------------|
| ۲۴/۱ | ۱۸/۶ | کل ماده جامد (w.b. %) |
| ۱۸/۰۷ | ۱۷/۵۶ | ماده جامد قابل فرار آلی (VS) (w.b. %) |
| ۷۵/۰ | ۹۴/۴ | ماده جامد قابل فرار آلی (VS) (d.b. %) |
| ۵۷۰/۹۲ | ۱۰۱۵/۴۱ | چگالی حجمی (w.b, kg.m ⁻³) |
| ۷۵/۸۷ | ۸۱/۴۰ | رطوبت (w.b. %) |
| ۸/۸ | ۴/۸ | pH |

برای انجام هر آزمایش مقدار ۴۵۰ گرم از ضایعات و کود گاوی مخلوط و درون یک ظرف استوانه‌ای از جنس پلی اتیلن (رآکتور) به ظرفیت ۴ لیتر ریخته شد. به این مخلوط، مقدار ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر، ۱۰ گرم بی کربنات سدیم و ۵۰ گرم محلول غنی از باکتری افزوده گردید. توضیح اینکه بی کربنات سدیم جهت جلوگیری از کاهش pH در شروع آزمایش اضافه می‌شود و ماده غنی از باکتری حاوی مقادیر زیادی باکتری‌های تولید کننده بیوگاز می‌باشد که در شروع آزمایش به هر رآکتورها اضافه می‌گردد تا عمل تولید بیوگاز را سریع‌تر شروع گردد. برای تولید محلول غنی از باکتری، قبل از شروع آزمایش‌ها، حدود ۱ کیلوگرم کود گاوی تازه به نسبت ۱:۱ با آب مخلوط کرده و آنرا درون یک رآکتور ریخته و به مدت ۶۰ روز در دمای حدود ۳۵°C قرار داده شد تا باکتری‌ها در این محیط به خوبی تکثیر گردند.

پس از قرار دادن مواد ذکر شده در درون رآکتور آن‌ها را به خوبی همزده و درب آن را بسته تا عمل تولید بیوگاز در محیط غیر هوازی صورت پذیرد. گاز تولید شده از طریق یک لوله به قطر ۱۲ میلی متر که در بالای رآکتور تعبیه شده بود به یک مانومتر U شکل هدایت شده تا حجم بیوگاز تولیدی توسط

کاهش پیدا می‌کند. باقی ماندن بیش از حد مواد نیز تاثیری در افزایش تولید بیوگاز نخواهد داشت (Sanchez et al., 1992).

یکی از راه‌های موثر در افزایش تولید بیوگاز از ضایعات کشاورزی اضافه نمودن کود دامی به آن‌ها است. این امر باعث می‌شود که باکتری‌های تولید کننده بیوگاز در ابتدای فرایند به طور مستقیم وارد محیط هضم گشته و عمل تجزیه مواد زودتر شروع شود (Al-Masri, 2001). در آزمایش‌های انجام شده بر روی فرایند تولید بیوگاز از بقایای گیاهان ذرت، برنج و پنبه مخلوط با کود گاوی، نشان داد که ساقه‌های ذرت بیوگاز بیشتری تولید نمودند (El Shinnawi et al., 1989). آزمایش‌های انجام شده بر روی فرایند تولید بیوگاز از کنجاله خردل و کود گاوی نشان داد که مخلوط ۳۰٪ کنجاله خردل با کود بیوگاز بیشتری نسبت به استفاده از کود تنهایی داشت (Satyanarayana et al., 2008).

پیش بینی مقدار بیوگاز تولید شده از ضایعات مختلف کشاورزی در طول فرایند هضم نقش عمده‌ای در بهینه سازی و مدیریت این فرایند دارد. امروزه به منظور پیش بینی روند تولید، مدل‌های ریاضی مختلفی بر داده‌های آزمایشگاهی برازش می‌شوند. به عنوان مثال از مدل تغییر یافته گومپرتز جهت مدل سازی فرایند تولید بیوگاز از باگاس چغندر قند و زباله‌های سلولزی استفاده گردیده و این مدل برازش خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشته است (Koppar & Pullammanappallil, 2008; Zhu et al., 2009).

در سال‌های اخیر در استان کرمان به طور میانگین بالغ بر ۳۰۰۰ تن گل محمدی، سالانه به مراکز گلاب گیری حمل می‌گردد که پس از طی مراحل مختلف گلاب گیری، روغن کشی و اسانس گیری حدود ۱/۵ تا ۲ برابر این میزان (به علت اضافه نمودن آب در حین گلاب گیری) ضایعات تولید می‌شود. در حال حاضر این حجم بالای ضایعات استفاده عمده‌ای نداشته و اغلب به عنوان کود گیاهی یا کمپوست در مزارع کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ضایعات به دلیل حرارت بالای عملیات گلاب گیری دارای قابلیت هضم بهتری بوده و سبب بالا رفتن پتانسیل تولید بیوگاز از این مواد می‌گردد. علاوه بر این می‌توان از تفاله‌های این فرایند نیز به تهیه کود و کمپوست استفاده کرد (Doaguei, 2009).

در این پژوهش، روند تولید بیوگاز از ضایعات گلاب گیری گل محمدی و اثر فاکتورهای موثر بر این فرایند مورد بررسی قرار گرفت. سپس فرایند تولید بیوگاز توسط سه مدل با نام‌های لاجستیک (Logistic)، گومپرتز (Gompertz) و ریچاردز (Richards) شبیه سازی و کیفیت برازش این مدل‌ها با داده‌های

روابط مربوط به این سه مدل در جدول (۳) ذکر شده‌اند (Zwietering et al., 1990).

در مدل‌های ذکر شده در جدول (۳) متغیرها و پارامترها به صورت زیر تعریف می‌شوند:

Y : میزان تولید تجمعی بیوگاز در زمان t ($m^3.kg / VS$),

P : پتانسیل تولید تجمعی بیوگاز ($m^3.kg / VS$),

μ_m : بیشترین نرخ تولید تجمعی بیوگاز ($m^3.kg / (VS.day)$),

λ : مدت زمان تاخیر تا شروع تولید بیوگاز (روز),

t : زمان پیش رفت فرایند هضم (روز)

v : پارامتر شکل در مدل ریچاردز

جدول ۳- معادلات تغییر شکل یافته مورد استفاده در تخمین و مدل سازی فرایند تولید بیوگاز

| مدل | معادله تغییر شکل یافته |
|---------|--|
| لاجستیک | $Y = P / \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\mu_m}{P} (\lambda - t) + 2 \right] \right\}$ |
| گومپرتز | $Y = P \exp \left\{ - \exp \left[\frac{\mu_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$ |
| ریچاردز | $Y = P \left\{ 1 + v \exp(1+v) \exp \left[\frac{\mu_m}{P} (1+v) (\lambda - t) \right] \right\}^{1/v}$ |

برای انجام مدل سازی فرایند تولید بیوگاز از نرم افزار MATLAB (نسخه ۷/۶) استفاده گردید. در این مدل سازی داده‌های مربوط به μ_m و t که از طریق انجام آزمایش به دست آمدند به نرم افزار داده شدند و پارامترهای R_m , P و v توسط الگوریتم لوینبرگ-مارکواردت (Levenberg-Marquardt) و رگرسیون غیرخطی تخمین زده شد. کیفیت برازش مدل‌ها در داده‌های آزمایشگاهی با مقایسه دو فاکتور ضریب تبیین (R^2) و ریشه دوم میانگین مجموع مربعات خطاها (RMSE) صورت گرفت (Waezi-Zadeh et al., 2010).

نتایج و بحث

روند کلی تولید بیوگاز در دو دمای $35^\circ C$ و $45^\circ C$ در شکل (۱) نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که تولید بیوگاز در سه روز اول یک نرخ رشد شدید داشته و سپس رو به کاهش می‌گذارد. دلیل این امر ترکیب بی‌کربنات سدیم (ماده قلیایی) با محیط اسیدی مواد درون راکتور می‌باشد که حاصل این ترکیب تولید مقدار زیادی گاز دی‌اکسید کربن در سه روز اول آزمایش است. اما در روز چهارم pH محیط به حالت متعادل (در حدود ۸) می‌رسد و شرایط مناسبی برای تولید بیوگاز با درصد بالایی متان فراهم می‌شود. از حدود این روز به بعد مقدار بیوگاز روزانه تولید شده به تدریج افزایش می‌یابد و

جابه‌جایی مایع درون مانومتر اندازه‌گیری شود. دی‌اکسید کربن، سولفید هیدروژن و متان گازهای عمده تشکیل دهنده بیوگاز هستند. متان قابل اشتعال بوده و گاز مورد نظر در فرایند تولید بیوگاز است. درصد متان موجود در بیوگاز تولیدی در هر راکتور، هر ۴ روز یک بار با عبور حجم مشخصی از بیوگاز از درون محلول NaOH و آب (۳ w/v) و جذب گازهای دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن موجود در آن توسط محلول و برجای ماندن گاز متان، با دقت ± 5 میلی لیتر اندازه‌گیری گردید.

شاخص کل مواد جامد (TS) با قرار دادن ۲۰ گرم از مواد همگن اولیه و مواد برجای مانده از هر سری آزمایش درون آن به مدت ۲۴ ساعت با دمای $90^\circ C$ اندازه‌گیری شد. مقدار ماده آلی فرار (VS) با سوزاندن ۵ گرم از کل ماده جامد در دمای $550^\circ C$ به مدت ۲ ساعت در یک کوره الکتریکی، تعیین گردید (APHA, 1998). هر ۳ روز یکبار pH با نمونه‌برداری از محلول درونی راکتورها توسط دستگاه pH سنج الکترونیکی با دقت 0.01 اندازه‌گیری شد. طول آزمایش‌ها pH راکتور با افزودن بی‌کربنات سدیم در محدوده ۸ تا ۹ نگه داشته شد. به منظور تامین حرارت مناسب جهت انجام فعالیت باکتری‌ها، هر راکتور درون یک حمام آب قرار داده شد و دمای آن با دقت ± 1 سلسیوس کنترل گردید.

به منظور بررسی اثر دمای راکتور، درصد کود گاوی و اثر متقابل این دو عامل بر حجم بیوگاز تولیدی، از یک طرح کامل فاکتوریل 2×4 ، و در سه تکرار استفاده گردید. در این آزمایش‌ها اثر دما در دو سطح $35^\circ C$ و $45^\circ C$ ، و کود در چهار سطح 0.5 ، 1.0 ، 1.5 و 2.0 وزنی مورد بررسی قرار گرفتند. نام داده شده به هر تیمار براساس سطح دما و درصد کود در جدول (۲) ذکر شده‌اند. محاسبات آنالیز واریانس توسط نرم افزار SPSS (نسخه ۱۷/۰) انجام شد.

جدول ۲- نام تیمارهای انجام شده بر اساس دما و درصد وزنی کود آن‌ها

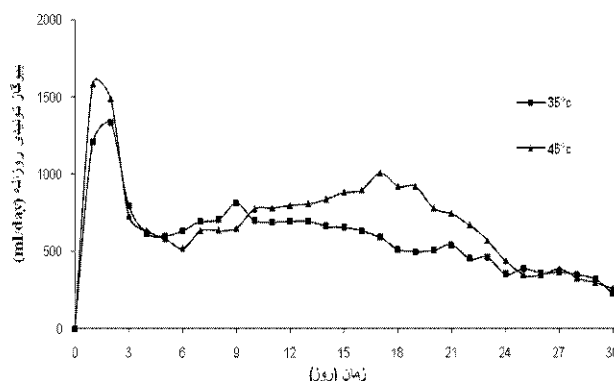
| دما ($^\circ C$) | درصد وزنی کود | | | |
|--------------------|---------------|----|----|----|
| | ۲۰ | ۱۵ | ۱۰ | ۵ |
| ۳۵ | R1 | R2 | R3 | R4 |
| ۴۵ | R5 | R6 | R7 | R8 |

مدل سازی ریاضی فرایند تولید بیوگاز

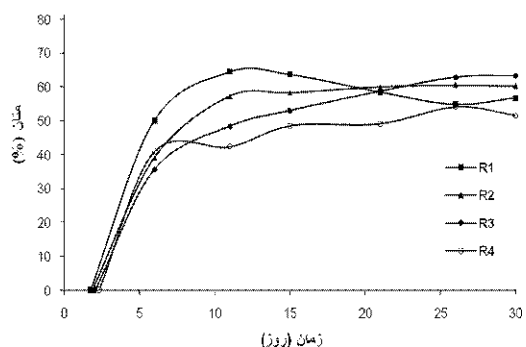
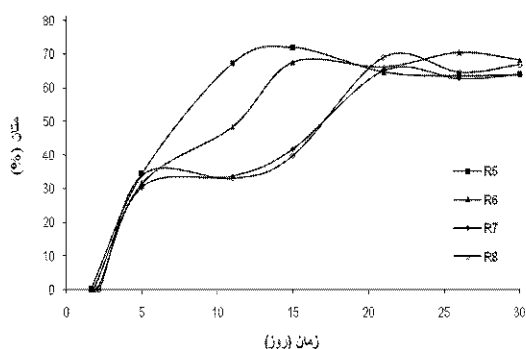
برای مدل سازی فرایند تولید بیوگاز از معادلات تغییر شکل یافته گومپرتز، لاجستیک و ریچاردز جهت تخمین و پیش‌بینی میزان پتانسیل تولید بیوگاز به صورت تابعی از زمان استفاده گردید. این معادلات جهت پیش‌بینی روند رشد جمعیت باکتری‌ها در محیط هوازی و بی‌هوازی به کار می‌روند.

نقطه اوج خود می‌رسد. سپس یک روند نزولی پیدا می‌کند. زمان رسیدن به نقطه اوج کاملاً تحت تاثیر دما و درصد کود دارد. تجزیه واریانس نشان داد که دو عامل دما و درصد کود و اثر متقابل آن‌ها بر روی زمان رسیدن تیمارهای به نقطه بیشینه اثر معنی‌داری دارند. بررسی شکل (۲) نشان می‌دهند که با افزایش دما و درصد کود، زمان رسیدن تولید متان به نقطه بیشینه کاهش و درصد متان موجود در بیوگاز افزایش می‌یابد. درصد تولید متان در روزهای انتهایی بین ۴۸ تا ۶۲ درصد برای تیمارهای ۳۵°C و بین ۶۲ تا ۶۹ درصد برای تیمارهای ۴۵°C است.

پس از گذشت نزدیک به ۲۰ روز، به تدریج کاهش می‌یابد و سپس با رسیدن به حدود ۲۵ روز مقدار تولید آن‌ها تقریباً هم اندازه می‌شود.



شکل ۱- روند کلی میانگین تولید روزانه بیوگاز در دو دمای ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس



شکل ۲- درصد متان موجود در بیوگاز تولیدی برای تیمارهای مختلف در دمای ۳۵°C (پایین) و ۴۵°C (بالا)

جدول (۴) درصد ماده آلی فرار موجود در تیمارها را قبل و بعد از فرایند تولید بیوگاز نشان می‌دهد. مقایسه کاهش درصد ماده آلی فرار نشان می‌دهد که تیمارهای دارای درصد کود بیشتر، به واسطه تغذیه باکتری‌های فعال از مواد آلی ترکیبات درون هضم کننده‌ها، دارای بیشترین درصد کاهش ماده آلی فرار و بیشترین میانگین متان تولیدی می‌باشند. تیمار R5 با بیشترین درصد کاهش ماده آلی فرار (۷۳/۶۷٪)، به طور متوسط در بیوگاز استحصال شده آن روزانه ۰/۸۱٪ متان وجود داشته است. بنابراین هرچه میزان مواد آلی فرار کاهش بیشتری پیدا کند حجم بیوگاز تولیدی و درصد متان آن افزایش می‌یابد.

جدول ۴- میزان ماده آلی فرار و متان به دست آمده از تیمارها، قبل و پس از سپری شدن ۳۰ روز از آغاز آزمایش

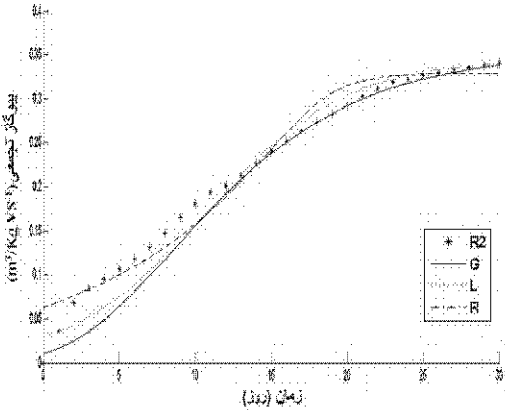
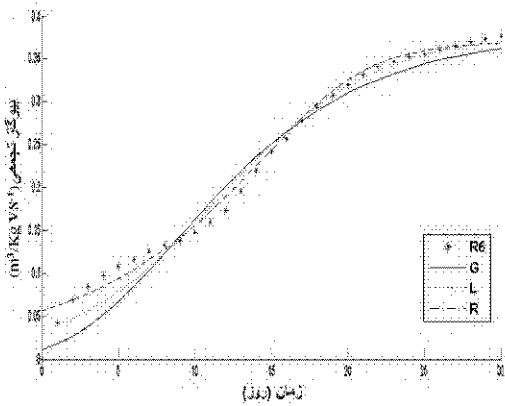
| تیمار | پس از پایان آزمایش | | قبل از شروع آزمایش | |
|-------|----------------------|---|---------------------|---------------------|
| | درصد متان استحصالی** | درصد ماده آلی فرار* (درصد از ماده جامد) | درصد ماده آلی فرار* | درصد ماده آلی فرار* |
| R1 | ۵۹/۰۷ ± ۶/۶۸ | ۲۱/۵۳ | ۹۰/۵۲ | |
| R2 | ۵۵/۹۲ ± ۸/۲۳ | ۲۵/۸۱ | ۹۱/۴۹ | |
| R3 | ۵۲/۴۰ ± ۱۰/۶۰ | ۲۸/۰۸ | ۹۲/۴۶ | |
| R4 | ۴۹/۵۴ ± ۵/۵۷ | ۳۲/۷۸ | ۹۳/۴۳ | |
| R5 | ۶۰/۸۱ ± ۱۱/۳۲ | ۱۶/۸۶ | ۹۰/۵۲ | |
| R6 | ۵۸/۲۹ ± ۱۵/۹۰ | ۱۹/۶۵ | ۹۱/۴۹ | |
| R7 | ۵۰/۹۵ ± ۱۵/۷۵ | ۲۷/۱۱ | ۹۲/۴۶ | |
| R8 | ۵۲/۰۱ ± ۱۵/۲۵ | ۲۱/۵۶ | ۹۳/۴۳ | |

* میانگین مقادیر تکرارها بیان شده است.

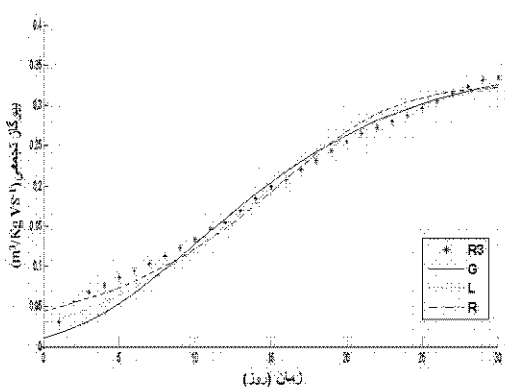
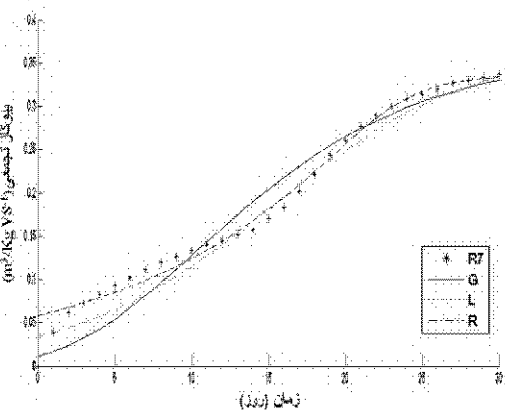
** نتایج به صورت میانگین ± انحراف معیار بیان شده‌اند.

نمودارهای تولید بیوگاز تجمعی به صورت تابعی از زمان برای تیمارهای مختلف در شکل‌های (۳) الی (۶) نشان داده شده‌اند. در مجموع می‌توان گفت که پتانسیل تولید بیوگاز در تمام تیمارها نزدیک به هم است و افزایش مقدار کود و دمای رآکتور تنها در زمان رسیدن به این پتانسیل کاهش می‌دهد. همان طور که در این شکل‌ها نشان داده شده است تیمارهایی که دارای مقادیر کود بیشتری هستند در هر دو سطح دما زودتر شروع به تولید بیوگاز می‌کنند. این امر می‌تواند بیانگر وجود نقشی تسریع کننده و شتاب دهنده در تولید توسط کود نیز باشد، که هرچه مقدار کود بیشتری مورد استفاده قرار گیرد تسریع در رسیدن به نقطه اوج روزانه بیشتر مشهود می‌باشد. بررسی کلی شکل‌های (۳) الی (۶) نشان می‌دهد که دما تاثیر به سزای در شتاب بخشیدن به تولید بیوگاز ایفا می‌کند.

شکل (۲) روند تولید گاز متان را با گذشت زمان در تیمارهای مختلف نشان می‌دهد. تولید این گاز در تمام تیمارها پس از گذشت ۲ الی ۳ روز آغاز و پس حدود ۱۴ تا ۲۲ روز به



شکل ۴- چگونگی انطباق سه مدل گومپرتز (G)، لاجستیک (L) و ریچاردز (R) بر منحنی های تولید تجمعی بیوگاز در تیمارهای R2 و R6 حاوی ۱۵٪ کود و دمای ۳۵°C (پایین) و ۴۵°C (بالا)

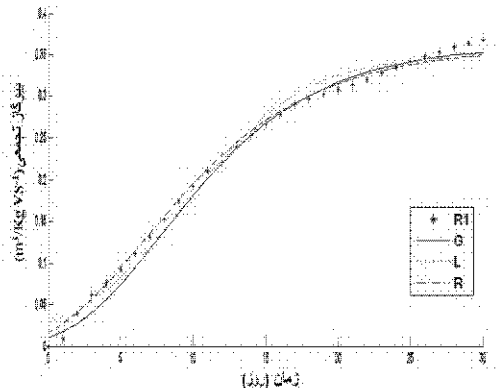
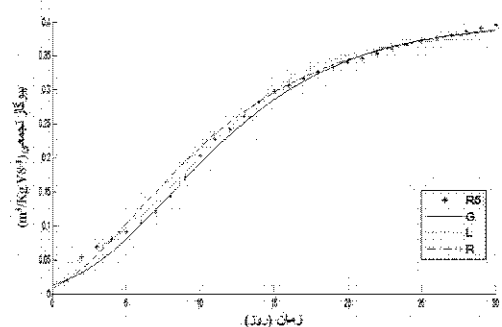


شکل ۵- چگونگی انطباق سه مدل گومپرتز (G)، لاجستیک (L) و ریچاردز (R) بر منحنی های تولید تجمعی بیوگاز در تیمارهای R3 و R7 حاوی ۱۰٪ کود و دمای ۳۵°C (پایین) و ۴۵°C (بالا)

دمای بالاتر عاملی در جهت تجزیه پذیری زودتر مواد و در نتیجه افزایش سرعت و مقدار، در تولید بیوگاز و گاز متان می باشد. با مقایسه تیمار R5 و R1 که هر دو دارای مقادیر مساوی کود هستند، ملاحظه می گردد که تیمار R5 فقط به دلیل دمای بالاتر، تولید بیوگاز آن بانرخ بیشتر و با درصد متان بالاتری انجام شده است. در این تیمار از هر گرم ماده درون رآکتور نزدیک به ۶۵ میلی لیتر بیوگاز تولید شد. بیشترین مقدار بیوگاز تولیدی تجمعی پس از ۳۰ روز مربوط به تیمارهای R5 و R1 و به ترتیب برابر ۰/۴۲۶۸ و ۰/۳۶۸۶ متر مکعب به ازای هر کیلوگرم ماده آلی فرار ازبین رفته ($m^3.kgVS^{-1}$) بود.

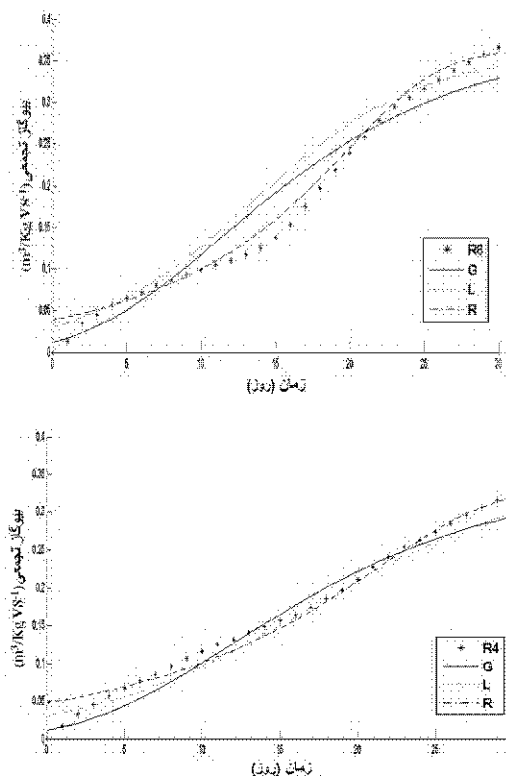
مدل سازی ریاضی فرایند تولید بیوگاز

شکل های (۳) الی (۶) چگونگی برازش سه مدل استفاده شده با میانگین داده های به دست تولید تجمعی بیوگاز برای تیمارهای مختلف نشان داده می دهد. بررسی این برازشها نشان می دهد که تا ۵ روز اول مدل ها به خوبی بر داده ها انطباق ندارند. این امر به دلیل تولید گاز دی اکسید کربن در روزهای اول در اثر افزودن بی کربنات سدیم به مایع درون رآکتور است که وضعیت غیرمتعادلی در آن به وجود می آورده و پس از گذشت حدود ۳ روز به حالت عادی بر می گردد. اگرچه هر سه مدل به وضعیت خوبی در داده ها برازش شده اند، ولی مدل ریچاردز در روزهای اولیه به نسبت تطابق کمتری با داده های آزمایشگاهی دارد.



شکل ۳- چگونگی انطباق سه مدل گومپرتز (G)، لاجستیک (L) و ریچاردز (R) بر منحنی های تولید تجمعی بیوگاز در تیمارهای R1 و R5 حاوی ۲۰٪ کود و دمای ۳۵°C (پایین) و ۴۵°C (بالا)

روزانه (μ_m) (و زمان تاخیر (λ) در جدول (۵) ذکر شده‌اند. همان طور که ملاحظه می‌شود، مقادیر پارامتر P در هر سه مدل با مقادیر Y که برای مدت ۳۰ روز محاسبه شده‌اند بسیار نزدیک است. زمان تاخیر، λ ، در هر سه مدل با کاهش درصد کود افزایش می‌یابد. به طور مثال سه زمان تاخیر محاسبه شده برای تیمار R5 از مقادیر محاسبه شده برای تیمار R8 کمتر هستند زیرا تیمار R5 دارای کود بیشتری است. این رویداد به دلیل کم شدن تعداد باکتری‌ها با کاهش مقدار کود است. بررسی دقیق تر زمان تاخیر سه مدل نشان می‌دهد که مقادیر به دست آمده توسط مدل‌های گومپرتز و لاجستیک به مقادیر آزمایشگاهی نزدیک تر هستند. به طور مثال مدل ریچاردز R4 زمان تاخیر را برای تیمار ۷/۲۲ روز تخمین می‌زند، در حالی که مقدار واقعی حدود ۲ روز است. تیمارهایی که در دمای 45°C صورت گرفته‌اند در مقایسه با تیمارهای مشابه خود که در دمای 35°C انجام شده‌اند در مجموع دارای تاخیری زمانی کوتاه‌تری هستند. بیشترین نرخ تولید بیوگاز روزانه (μ_m) به صورت تقریباً یکسانی توسط هر سه مدل تخمین زده شده است. بررسی داده‌های مربوط به این پارامتر نشان می‌دهد که با افزایش دما و درصد کود مقدار این پارامتر افزایش می‌یابد. این امر به خوبی در مقایسه بیشترین نرخ تولید روزانه تیمارها با دارای درصد کود بالا (R1 و R5) نسبت به تیمارهای یکسان دما ولی با درصد کود کمتر (R4 و R8) قابل مشاهده است.



شکل ۶- چگونگی انطباق سه مدل گومپرتز (G)، لاجستیک (L) و ریچاردز (R) بر منحنی‌های تولید تجمعی بیوگاز در تیمارهای R8 و R4 حاوی ۵٪ کود و دماهای 35°C (پایین) و 45°C (بالا)

پارمترهای هر مدل که توسط نرم‌افزار تخمین زده شده‌اند شامل پتانسیل تولید تجمعی (P)، بیشترین نرخ بیوگاز تولیدی

جدول ۵- مقایسه پارامترهای تخمین زده شده فرایند تولید بیوگاز توسط مدل‌های مختلف

| تیمار | Y^* ($\text{m}^3 \cdot \text{kg VS}^{-1}$) | P ($\text{m}^3 \cdot \text{kg VS}^{-1}$) | | | μ_m ($\text{m}^3 \cdot \text{kg VS}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$) | | | λ (روز) | | |
|-------|---|---|-------|-------|---|-------|-------|--------------------|------|------|
| | | Ric. | Log. | Gom. | Ric. | Log. | Gom. | Ric. | Log. | Gom. |
| R1 | ۰/۳۶۹ | ۰/۳۶۰ | ۰/۳۵۷ | ۰/۳۶۲ | ۰/۰۲۲ | ۰/۰۲۲ | ۰/۰۲۲ | ۱/۷۰ | ۱/۷۵ | ۱/۷۵ |
| R2 | ۰/۳۴۱ | ۰/۳۲۹ | ۰/۳۴۵ | ۰/۳۵۳ | ۰/۰۱۹ | ۰/۰۱۹ | ۰/۰۱۹ | ۱/۷۷ | ۲/۲۲ | ۱/۸۱ |
| R3 | ۰/۳۳۴ | ۰/۳۲۶ | ۰/۳۳۸ | ۰/۳۵۶ | ۰/۰۱۶ | ۰/۰۱۵ | ۰/۰۱۶ | ۲/۰۳ | ۳/۹۹ | ۲/۰۲ |
| R4 | ۰/۳۲۵ | ۰/۳۴۰ | ۰/۳۴۹ | ۰/۳۴۵ | ۰/۰۱۳ | ۰/۰۱۲ | ۰/۰۱۳ | ۲/۵۵ | ۷/۲۲ | ۲/۳۱ |
| R5 | ۰/۳۹۶ | ۰/۴۰۴ | ۰/۳۸۹ | ۰/۴۰۱ | ۰/۰۲۴ | ۰/۰۲۳ | ۰/۰۲۶ | ۱/۲۲ | ۰/۵۲ | ۱/۶۲ |
| R6 | ۰/۳۷۶ | ۰/۳۷۰ | ۰/۳۸۰ | ۰/۳۸۰ | ۰/۰۱۹ | ۰/۰۱۹ | ۰/۰۲۰ | ۱/۷۲ | ۲/۱۲ | ۱/۷۹ |
| R7 | ۰/۳۳۸ | ۰/۳۳۵ | ۰/۳۵۱ | ۰/۳۶۳ | ۰/۰۱۶ | ۰/۰۱۶ | ۰/۰۱۶ | ۱/۹۵ | ۲/۹۹ | ۲/۰۲ |
| R8 | ۰/۳۶۶ | ۰/۳۶۵ | ۰/۳۶۱ | ۰/۳۷۵ | ۰/۰۱۴ | ۰/۰۱۳ | ۰/۰۱۵ | ۲/۲۱ | ۵/۱۳ | ۲/۱۷ |

علائم Ric. و Log. و Gom. به ترتیب بیانگر مدل گومپرتز، لاجستیک و ریچاردز می‌باشند.

* Y برای مدت ۳۰ روز محاسبه گردیده است.

تیمارهای مختلف بین ۹۴٪ تا ۹۹٪ تغییر می‌کنند که نشان می‌دهد مقادیر پیش بینی شده توسط مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی در سطح بالایی مطابقت دارند. مقایسه مقادیر ریشه دوم میانگین مجموع مربعات خطاها نشان می‌دهد که این

برای بررسی بیشتر انطباق مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی مقادیر ضریب تبیین (R^2) و ریشه دوم میانگین مجموع مربعات خطاها (RMSE) برای هر مدل محاسبه و مقادیر آن‌ها در جدول (۶) آورده شده است. ضرایب تبیین سه مدل برای

درصد کاهش ماده آلی فرار به میزان ۸۱٪ مربوط به تولید بیوگاز در دمای ۴۵°C با نسبت ترکیبی ۸۰٪ ضایعات به ۲۰٪ کود بود که در این شرایط می توان از هر ۱ گرم مواد درون رآکتور تقریباً ۶۵ میلی لیتر بیوگاز تولید کرد. تولید بیوگاز تقریباً دو روز بعد از مخلوط نمودن ضایعات با کود و اضافه نمودن آب شروع و تا نزدیک به ۲۰ روز افزایش و سپس کاهش می یابد. نتایج حاصله از برازش سه مدل در داده های آزمایشگاهی نشان داد که در مجموع هر سه مدل با دقت بالایی در داده های آزمایشگاهی برازش شده ولی مدل ریچاردز نتوانست زمان تاخیر را به خوبی دو مدل دیگر تخمین بزند. از طرفی این مدل دارای پیچیدگی ریاضی بیشتری نسبت به دو مدل دیگر بوده و لذا مدل های گمپرتز و لاجستیک برای توجیه فرایند تولید بیوگاز از ضایعات گلاب گیری مناسب تر هستند.

شاخص برای مدل ریچاردز در تمامی تیمارها کمتر از سایر مدل - هاست و بنابراین مقادیر پیش بینی شده توسط این مدل، در مجموع، به داده های آزمایشگاهی نزدیک تر هستند. ریشه دوم میانگین مجموع مربعات خطاها بدست آمده برای دو مدل گومپرتز و لاجستیک این نکته را بیان می کند که پیش بینی های این دو مدل به یکدیگر نزدیک است و هر دو مدل به خوبی توانایی تخمین و پیش بینی پتانسیل تولید بیوگاز را دارند.

نتیجه گیری

در این پژوهش فرایند تولید بیوگاز از ضایعات گلاب گیری گل محمدی در دو دمای ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادنده که با افزایش دما و مقدار کود گاوی اضافه شده به ضایعات، نرخ و میزان بیوگاز تولید شده افزایش می یابد. بیشترین تولید جمعی بیوگاز به میزان ۰/۴۲۶۸ $\text{m}^3 \cdot \text{kg VS}^{-1}$ بیشترین درصد متان به میزان ۷۲٪ و بیشترین

جدول ۶- مقادیر R^2 و $RMSE$ مدل های منطبق شده بر نمودارهای تولید بیوگاز

| R^2 | | | RMSE | | | تیمار |
|-------|-------|-------|---------|---------|---------|-------|
| Ric. | Log. | Gom. | Ric. | Log. | Gom. | |
| ۰/۹۹۵ | ۰/۹۸۵ | ۰/۹۹۱ | ۰/۰۰۱۱۶ | ۰/۰۱۴۲۰ | ۰/۰۱۰۷۹ | R1 |
| ۰/۹۶۷ | ۰/۹۸۲ | ۰/۹۹۲ | ۰/۰۱۱۹۷ | ۰/۰۱۹۹۶ | ۰/۰۱۹۲۱ | R2 |
| ۰/۹۸۱ | ۰/۹۸۲ | ۰/۹۷۴ | ۰/۰۱۳۹۳ | ۰/۰۱۳۰۴ | ۰/۰۱۶۶۷ | R3 |
| ۰/۹۹۴ | ۰/۹۸۱ | ۰/۹۷۴ | ۰/۰۰۷۱۹ | ۰/۰۱۳۳۲ | ۰/۰۱۶۴۰ | R4 |
| ۰/۹۹۷ | ۰/۹۹۲ | ۰/۹۹۶ | ۰/۰۰۷۶۵ | ۰/۰۱۱۵۸ | ۰/۰۱۱۳۰ | R5 |
| ۰/۹۹۶ | ۰/۹۸۴ | ۰/۹۶۵ | ۰/۰۰۷۵۷ | ۰/۰۱۵۱۹ | ۰/۰۲۱۹۴ | R6 |
| ۰/۹۹۴ | ۰/۹۷۶ | ۰/۹۴۶ | ۰/۰۰۱۱۰ | ۰/۰۱۵۷۴ | ۰/۰۲۳۵۴ | R7 |
| ۰/۹۸۹ | ۰/۹۶۷ | ۰/۹۵۴ | ۰/۰۱۲۱۷ | ۰/۰۲۱۲۰ | ۰/۰۲۷۴۳ | R8 |

اختصارات Gom.، Log. و Ric. به ترتیب بیانگر مدل گومپرتز، لاجستیک و ریچاردز می باشند.

REFERENCES

- Al-Masri, M. R. (2001). Changes in biogas production due to different ratios of some animal and agricultural wastes. *Bioresource Technology*, 77, 97 – 100.
- Alvarez, R. & Liden, G. (2008). Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. *Renewable Energy*, 33, 726-734.
- Angelidaki, I. & Ahring, B. K. (1994). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38 (4), 560–564.
- APHA, American Public Health Association. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Waste water* (20th ed.). Washington DC.
- Doaguei, A. R. (2009). *Kinetic evaluation of biogas production from Damask rose bagasse*. M. Sc. thesis, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran. (In Farsi)
- El Shinnawi, M. M., El Tahawi, B. S., El Houssieni, M. & Fahmy, S. S. (1989). Changes of organic constituents of crop residues and poultry wastes during fermentation for biogas production. *Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 5 (4), 475–486.
- Koppar, A. & Pullammanappallil, P. (2008). Single-stage, batch, leach-bed, thermophilic anaerobic digestion of spent sugar beet pulp. *Bioresource Technology*, 99, 2831-2839.
- Sanchez, E. P., Weiland, P. & Travieso, L. (1992). Effect of hydraulic retention time on the anaerobic biofilm reactor efficiency applied to screened cattle waste treatment. *Biotechnology Letters*, 14(7), 635–638.
- Satyanarayana S., Murkutea, P. & Ramakantb. (2008). Biogas production enhancement by Brassica compestris amendment in cattle dung digesters.

- Biomass and Bioenergy*, 32, 210 – 215.
- Sharma, D. K. (2002). *Studies on availability and utilization of onion storage waste in a rural habitat*. Ph. D. dissertation, Indian Institute of Technology, Delhi.
- Waezi-Zadeh, M., Ghazanfari, A. & Noorbakhsh, S. (2010). Finite element analysis and modeling water absorption by date pits during a soaking process. *Journal of Zhejiang University-Science B (Biomedical and Biotechnology)*, 11(7), 482 – 488.
- Yadvika, S. S., T. R., Kohli, S. & Vineet Rana. (2004). Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresource Technology*, 95, 1–10.
- Zhu, B., Gikas, P., Zhang, Lord, R. J., Jenkins, B. & Li, X. (2009). Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor. *Bioresource Technology*, 100, 1122–1129.
- Zwietering, M. H., Jongenburger, I., Rombouts, F. M. & Van't Riet, K. (1990). Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 1875-1881.