

## تأثیرات غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر تولید بیوگاز از هضم

## مشترک زباله جامد شهری و لجن فاضلاب

منصور احمدی پیرلو<sup>۱\*</sup>، ترحم مصری‌گندشمین<sup>۲</sup>، منصور راسخ<sup>۲</sup>

\*۱. دانش‌آموخته دکترای انرژی‌های تجدیدپذیر، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۲. استاد گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

\*ایمیل: AhmadiPirlou@uma.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۳۱

## چکیده

تعداد زیادی از نیروگاه‌های بیوگاز که با زباله‌های جامد شهری (MSW: Municipal Solid Waste) تغذیه می‌شوند در سراسر جهان نصب شده‌اند. با این حال، تحقیقات گسترده‌ای با هدف به حداکثر رساندن عملکرد فرآیند هضم بی‌هوازی، به منظور مقایسه بیشتر آن با سوخت‌های فسیلی انجام می‌شود. یکی از مهم‌ترین مشکل این فرایند و اصلی‌ترین مانع این تبدیل ساختار پیچیده لیگنوسلولز و سختی تبدیل زیستی آن است. برای این منظور، اثر غلظت‌های مختلف نانو ذرات (NPs: magnetite nanoparticles) آهن صفر ظرفیتی (ZVI: Zero Valent Iron) (۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ ppm ZVI NPs) در حداکثرسازی تولید بیوگاز و متان مورد ارزیابی قرار گرفت. در این مطالعه، نسبت اختلاط هضم مشترک زباله جامد شهری و لجن فاضلاب (SS: Sewage Sludge) از مطالعات قبلی ما تعیین شد که بعنوان نسبت بهینه انتخاب شده بود (MSW:SS: 60:40). نتایج نشان داد که بالاترین عملکرد متان با اضافه کردن ۹۰ ppm ZVI NPs بر اساس آنالیز آماری (حداقل تفاوت معنی‌داری با استفاده از آزمون دانکن) نسبت به تیمار شاهد بدست آمد ( $p < 0.05$ ). همچنین نانو ذرات آهن (Fe NPs) به افزایش ۸۵ درصد سلولز، کاهش ۶۴ درصد لیگنین و کاهش ۳۳ درصد همی‌سلولز نیز منجر شد که نشان‌دهنده افزایش قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی به دلیل NPs است. بیشترین تولید متان در غلظت ۹۰ ppm ZVI NPs حاصل شد که نسبت به تیمار شاهد رشد ۴۵ درصدی را تجربه کرد و بالاترین کاهش TS و VS نیز در این هاضم برتریب ۳۱ و ۱۷ درصد نسبت به هاضم شاهد بدست آمد.

**کلیدواژه‌ها:** "بیوگاز"، "تخریب‌پذیری زیستی"، "نانو ذرات صفر ظرفیتی"، "هضم مشترک"، "زباله جامد شهری"

**عنوان مکرر:** تأثیر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر تولید متان از زباله شهری

## • ۱- مقدمه

درجه سانتی‌گراد) و ترموفیلیک (۵۰ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد) رخ دهد، اگرچه تخریب‌پذیری زیستی در شرایط دمای مزوفیلیک رایج‌تر است. همچنین سرعت بارگذاری بالاتر و تخریب بیشتر عوامل بیماری‌زا را نسبت به هضم هوازی امکان‌پذیر می‌کند (Krishna, 2013). مواد افزودنی بیولوژیکی و شیمیایی مختلف تحت شرایط عملیاتی مختلف است. استفاده از مواد افزودنی در هضم بی‌هوازی، عملکرد آن را به میزان قابل توجهی بهبود می‌بخشد. مناسب بودن یک مواد افزودنی به شدت به نوع سوپسترا بستگی دارد (Sreekrishnan et al., 2004). نانو ذرات آهن به دلیل ویژگی‌های سوپر پارامغناطیسی، وادارندگی بالا<sup>۱</sup>، غیرسمی بودن و زیست سازگار است و در فرایند هضم بی‌هوازی برای افزایش تولید متان و تخریب سوپسترا استفاده شده است (Demirel & Scherer, 2011). گزارش شده است که اضافه شدن Fe، موجب تحریک و ایجاد ثبات در هاضم‌های بی‌هوازی و در نتیجه بهبود عملکرد تولید بیوگاز می‌شود (Hanay et al., 2009). نانو ذرات آهن ناپایدار است و می‌تواند یون‌های آهن را به آرامی حل کرده و تأمین کند. در واقع، یون‌های آهن عناصر اصلی تشکیل‌دهنده کوفاکتورها (بیوشیمیایی) و آنزیم‌ها هستند، و افزودن آنها به هاضم‌های بی‌هوازی باعث افزایش فعالیت میکروارگانیسم‌های Archaea (مهم‌ترین میکروارگانیسم‌های متانوزن) می‌شود (Hao et al., 2017 Hanay et al., 2009). اگرچه افزودن نانو

فلزات کمیاب تأثیر قابل توجهی بر عملکرد راکتورهای هضم بی‌هوازی دارند. هضم بی‌هوازی (AD: Anaerobic Digestion)، به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های مورد استفاده برای تبدیل ضایعات آلی به انرژی‌های تجدیدپذیر در قالب فرآورده‌های جانبی متان (به عنوان شکلی از سوخت)، ممکن است هزینه تصفیه را کاهش دهد (Wang et al., 2012). همچنین، هضم بی‌هوازی یک فن‌آوری مطلوب با تحول بیولوژیکی بالا برای مبارزه با ضایعات آلی است و برای تولید برق، گرمایش مسکونی و پخت‌وپز و غیره برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی و تولید انرژی تجدیدپذیر استفاده شود (Yin et al., 2014). از این رو، یک روش محبوب به طور فزاینده‌ای، برای دفن مواد زائد آلی مانند ضایعات جامد شهری (Krishna, 2013)، پسماند غذایی (Sreekrishnan et al., 2004) و پساب کارخانجات (Qiang et al., 2012) استفاده شده است و همه آن‌ها نتایج امیدوارکننده‌ای دارند. نتیجه کلی هضم بی‌هوازی، تبدیل مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیکی به متان، کربن دی‌اکسید، سولفید هیدروژن، آمونیاک و زیست‌توده باکتریایی جدید است (Hendroko et al., 2014). هضم بی‌هوازی توسط گروهی از میکروارگانیسم‌ها انجام شده و به عوامل مختلفی مانند pH، دما، زمان ماند هیدرولیکی (HRT: Hydraulic Retention Time)، نسبت C/N و غیره بستگی دارد (Feng et al., 2014). دمای داخل هاضم تأثیر عمده‌ای بر روند تولید بیوگاز دارد که شامل یک سری فرایندهای میکروبی است که مواد آلی را به متان و کربن دی‌اکسید تبدیل می‌کند و تحت شرایط سایکروفیلیک (کمتر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد)، مزوفیلیک (۲۵ تا ۴۰

<sup>1</sup> high coercivity

ذرات آهن، تولید بیوگاز را در ۲۴ تا ۴۸ ساعت اولیه افزایش می‌دهد، اما غلظت بالای آن اثر سمی بر روی باکتری‌ها دارد که در ادامه به کاهش تولید بیوگاز منجر می‌شود (Yanfeng et al., 2008). بر این اساس، نانو ذرات آهن به دلیل عدم اشباع و فراهمی زیستی<sup>۲</sup> کاندیدی مناسبی برای حفظ غلظت بهینه آهن طی فرآیند هضم بی‌هوازی است. ضمناً، در چندین مطالعه تایید شده است استفاده از نانو ذرات آهن مکمل تسهیل‌کننده انتقال الکترون بین گونه‌های مستقیم (direct DIET: interspecies electron transfer) که یک گزینه جایگزین برای انتقال  $H_2$  یا فرمات بین متانوژن‌های سینروفی است (Carlsson et al., 2012). گوستاوسون و همکاران گزارش کردند که با افزودن نانو ذرات آهن (7nm, 100 ppm) به هاضم‌های بی-هوازی مواد زائد در شرایط دمایی مزوفیلیک، تولید بیوگاز (۱۸۰٪) و تولید متان (۲۳۴٪) را افزایش می‌دهد (Gustavsson et al., 2013). همچنین در تحقیقات مشابه دیگر گزارش شده است که اضافه کردن نانو ذرات آهن با غلظت ۲۰ mg/l، عملکرد متان را به میزان ۱۶/۱۰۰٪ افزایش داده بود و فاز تاخیری را به دلیل آزادسازی آهن از نانو ذرات آهن برای حفظ غلظت یون‌های آهن در هضم بی‌هوازی به طور قابل توجهی کاهش یافته است (Demirel & Scherer, 2011). بعلاوه، با افزودن نانو ذرات آهن به یک راکتور بی‌هوازی، تولید متان را ۶۹٪ در مقایسه با نمونه شاهد افزایش داده بود. این به نوبه خود نشان می‌دهد که اضافه کردن نانو ذرات آهن بدلیل پتانسیل انتقال الکترون بینایی بین باکتری‌های متانوژن‌ها و اسیدوژن‌ها و در نتیجه تسریع هضم بی‌هوازی ضایعات آلی منجر شده است (Zhang et al., 2011). ژانگ و همکاران اشاره کردند که افزودن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (ZVI: Zero Valent Iron) به راکتورهای بی‌هوازی، نه تنها به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کند، بلکه ممکن است با ایجاد یک محیط بی‌هوازی مطلوب به عملکرد راکتورهای مورد استفاده برای زباله‌های جامد شهری کمک کند (Zhang et al., 2011). نانو ذرات آهن دارای خواص منحصر به فردی از جمله ایجاد سطح بزرگ، واکنش‌پذیری زیاد به دلیل نسبت سطح به حجم و ویژگی‌های برتر زیادی دارد (Nassar, 2010). بنابراین، نانو ذرات آهن در تخریب‌پذیری زیستی و ایجاد شرایط مطلوب در فرایند هضم بی‌هوازی نقش مهمی بازی می‌کند (Raiswell et al., 2008). کدار و همکاران (Kadar et al., 2012) نشان دادند که استفاده از نانو آهن نسبت به Fe-EDTA در کشت‌های آزمایشگاهی در محیط‌های رشد عمومی ترجیح داده شده است و این نشان می‌دهد که شکل نانو ذرات در فعالیت میکروارگانیسم‌ها بسیار موثر است. در مقایسه با نمونه‌های اتمی یا همان ماده در اندازه ذرات بزرگتر به دلیل اثر مزوسکوپی، اندازه کوانتوم و سطح، از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی از ویژگی‌های بالایی برخوردار هستند. اخیراً، نانو ذرات آهن به دلیل پارامغناطیس بالا، high coercivity و دمای کوری کم به شدت مورد بررسی قرار گرفته اند. علاوه بر این ویژگی‌ها، نانو ذرات آهن نیز غیر سمی و زیست سازگار هستند (Kim et al., 2003). بنابراین، کاسال و همکاران (Casals et al., 2014) بیان کردند که گام مهم برای بهبود فعالیت باکتری‌ها، حفظ غلظت بهینه آهن است. مو و همکاران (Mu et al., 2011) چهار نوع نانو ذرات از اکسیدهای فلزی (nano-

ذرات آهن، تولید بیوگاز را در ۲۴ تا ۴۸ ساعت اولیه افزایش می‌دهد، اما غلظت بالای آن اثر سمی بر روی باکتری‌ها دارد که در ادامه به کاهش تولید بیوگاز منجر می‌شود (Yanfeng et al., 2008). بر این اساس، نانو ذرات آهن به دلیل عدم اشباع و فراهمی زیستی<sup>۲</sup> کاندیدی مناسبی برای حفظ غلظت بهینه آهن طی فرآیند هضم بی‌هوازی است. ضمناً، در چندین مطالعه تایید شده است استفاده از نانو ذرات آهن مکمل تسهیل‌کننده انتقال الکترون بین گونه‌های مستقیم (direct DIET: interspecies electron transfer) که یک گزینه جایگزین برای انتقال  $H_2$  یا فرمات بین متانوژن‌های سینروفی است (Carlsson et al., 2012). گوستاوسون و همکاران گزارش کردند که با افزودن نانو ذرات آهن (7nm, 100 ppm) به هاضم‌های بی-هوازی مواد زائد در شرایط دمایی مزوفیلیک، تولید بیوگاز (۱۸۰٪) و تولید متان (۲۳۴٪) را افزایش می‌دهد (Gustavsson et al., 2013). همچنین در تحقیقات مشابه دیگر گزارش شده است که اضافه کردن نانو ذرات آهن با غلظت ۲۰ mg/l، عملکرد متان را به میزان ۱۶/۱۰۰٪ افزایش داده بود و فاز تاخیری را به دلیل آزادسازی آهن از نانو ذرات آهن برای حفظ غلظت یون‌های آهن در هضم بی‌هوازی به طور قابل توجهی کاهش یافته است (Demirel & Scherer, 2011). بعلاوه، با افزودن نانو ذرات آهن به یک راکتور بی‌هوازی، تولید متان را ۶۹٪ در مقایسه با نمونه شاهد افزایش داده بود. این به نوبه خود نشان می‌دهد که اضافه کردن نانو ذرات آهن بدلیل پتانسیل انتقال الکترون بینایی بین باکتری‌های متانوژن‌ها و اسیدوژن‌ها و در نتیجه تسریع هضم بی‌هوازی ضایعات آلی منجر شده است (Zhang et al., 2011). ژانگ و همکاران اشاره کردند که افزودن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (ZVI: Zero Valent Iron) به راکتورهای بی‌هوازی، نه تنها به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کند، بلکه ممکن است با ایجاد یک محیط بی‌هوازی مطلوب به عملکرد راکتورهای مورد استفاده برای زباله‌های جامد شهری کمک کند (Zhang et al., 2011). نانو ذرات آهن دارای خواص منحصر به فردی از جمله ایجاد سطح بزرگ، واکنش‌پذیری زیاد به دلیل نسبت سطح به حجم و ویژگی‌های برتر زیادی دارد (Nassar, 2010). بنابراین، نانو ذرات آهن در تخریب‌پذیری زیستی و ایجاد شرایط مطلوب در فرایند هضم بی‌هوازی نقش مهمی بازی می‌کند (Raiswell et al., 2008). کدار و همکاران (Kadar et al., 2012) نشان دادند که استفاده از نانو آهن نسبت به Fe-EDTA در کشت‌های آزمایشگاهی در محیط‌های رشد عمومی ترجیح داده شده است و این نشان می‌دهد که شکل نانو ذرات در فعالیت میکروارگانیسم‌ها بسیار موثر است. در مقایسه با نمونه‌های اتمی یا همان ماده در اندازه ذرات بزرگتر به دلیل اثر مزوسکوپی، اندازه کوانتوم و سطح، از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی از ویژگی‌های بالایی برخوردار هستند. اخیراً، نانو ذرات آهن به دلیل پارامغناطیس بالا، high coercivity و دمای کوری کم به شدت مورد بررسی قرار گرفته اند. علاوه بر این ویژگی‌ها، نانو ذرات آهن نیز غیر سمی و زیست سازگار هستند (Kim et al., 2003). بنابراین، کاسال و همکاران (Casals et al., 2014) بیان کردند که گام مهم برای بهبود فعالیت باکتری‌ها، حفظ غلظت بهینه آهن است. مو و همکاران (Mu et al., 2011) چهار نوع نانو ذرات از اکسیدهای فلزی (nano-

#### • تهیه سوبسترا و تلقیح (Inoculum)

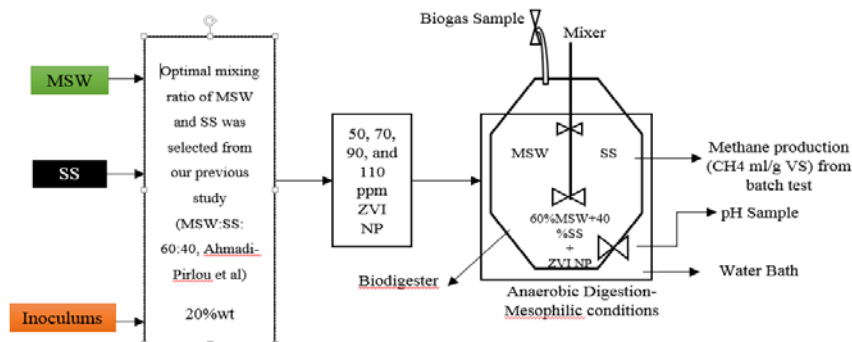
مواد اولیه آزمایش بخش آلی زباله‌های جامد شهری (OFMSW: Organic Fraction Municipal Solid Waste) و لجن فاضلاب است. OFMSW از سلف و خوابگاه دانشگاه محقق اردبیلی اردبیل، ایران تهیه شد. بعد از برداشتن ناخالصی‌ها (همچون استخوان، فلزات، کاغذ، شیشه و پلاستیک) ترکیب اصلی نمونه ۳۳٪ میوه، ۲۳٪ سیب زمینی، ۳۲٪ سبزیجات، ۹٪ زباله مواد غذایی و ۳٪ کاغذ بود. سپس برای هضم بهتر به کمک خردکن برقی به قطعات کمتر از ۵mm خرد شدند. لجن فاضلاب مورد نیاز نیز از قسمت لجن ثانویه تصفیه‌خانه فاضلاب شهری اردبیل، ایران تهیه شد. لجن تهیه شده برای حفظ شرایط بی‌هوازی به مدت ۱۵ دقیقه با گاز نیتروژن خالص به طور کامل بی‌هوازی شد. در نهایت بعد از آماده‌سازی، نمونه‌ها برای استفاده‌های بعدی در داخل پلاستیک در دمای ۴ °C نگهداری شد. برای تهیه ماده تلقیحی (Inoculum)، کود گاوی از یکی از گاوداری صنعتی روستای سامیان اردبیل، ایران تهیه شد و سپس به مدت ۵ هفته در شرایط بی‌هوازی مورد هضم قرار گرفت تا مواد آلی باقی‌مانده از آن خارج شود. در نهایت پس از هضم در داخل بطری و در دمای ۴ °C به صورت بی‌هوازی نگهداری و در هنگام بارگذاری ۲۰ درصد حجم کاری هاضم (۱۳۳/۵ ml)، از ماده تلقیحی بارگذاری شد. قبلاز شروع فرایند هضم، ماده تلقیحی به مدت ۶ ساعت در دمای ۳۲ درجه سانتی-گراد انکوبه شد تا میکروارگانیسم‌ها فعال شوند (Lee et al., 2019).

#### هاضم آزمایشگاهی

هاضم‌های آزمایشگاهی دسته‌ای (Batch) شامل بطری شیشه‌ای (۱۰۰۰mL) بود که ۶۶۷ mL آن با سوبسترا و  $\frac{1}{3}$  بصورت خالی آب-بندی شد. از گاز نیتروژن برای بی‌هوازی کردن شرایط داخل هاضم‌ها

<sup>۲</sup> bioavailability

تولیدی و نمونه‌برداری، هاضم‌ها برای مدت تقریباً ۳۰ ثانیه شیک شدند تا اختلاط بهتر شود (Angelidaki et al., 2009). شکل ۱ شماتیک هاضم آزمایشگاهی و روند اعمال تیمارها را نشان می‌دهد.



شکل ۱ شماتیک هاضم آزمایشگاهی و روند اعمال تیمارها

• آزمایشات انجام

نرخ بارگذاری آلی در ابتدای فرایند 16.4gVS/L بود. آزمایشات هضم بی‌هوازی در شرایط مزوفیلیک و با زمان ماند هیدرولیکی ۳۰ روز انجام شد. آزمایش‌ها شامل: (۱) تیمار شاهد، براساس مطالعات قبلی ما که به‌عنوان نسبت اختلاط بهینه زباله جامد شهری و لجن فاضلاب تعیین شده بود انتخاب شد (Ahmadi-Pirlou et al., 2017) (MSW بدون نانو ذرات) و (۲) زباله شهری با غلظت‌های مختلف نانو ذرات ZVI (50, 70, 90, and 110 ppm) بود. غلظت‌های نانو ذرات در شروع فرایند هضم بی‌هوازی اضافه می‌شدند. غلظت‌های انتخابی نانو ذرات براساس نتایج مطالعات قبلی انجام گرفت (Sreekanth & Sahu, Abdelsalam et al., 2017; 2015). راکتورهایی حاوی ماده تلقیحی نیز برای یافتن حجم بیوگاز تولید شده توسط ماده تلقیح به تنهایی انجام گرفت. این حجم بعد از حجم تمام راکتورهای دیگر بیوگاز برای تعیین بیوگاز تولید شده کسر شد.

• روش‌های آنالیز

TS و VS ماده آزمایشی مطابق روش استاندارد انجمن بهداشت عمومی زیست امریکا (APHA) با شماره‌ی B-۲۵۴۰ و C-۲۵۴۰ اندازه‌گیری شد (APHA, 1998). برای تعیین میزان کل کربن آلی (Total organic carbon: TOC) و همچنین نیتروژن کل با روش کج‌لدال (Total Kjeldahl nitrogen:TKN) از استاندارد APHA استفاده شده است (APHA, 1998). تجزیه و تحلیل لیگنوسولز MSW برای لیگنین، سلولز و همی‌سلولز همانند روش چسون (۱۹۷۸) انجام گرفت. عملکرد فرایند هضم بی‌هوازی زباله جامد شهری با تولید روزانه بیوگاز، عملکرد بیوگاز جمععی، عملکرد متان و راندمان حذف جامدات مورد بررسی قرار گرفت. حجم بیوگاز روزانه با استفاده از روش جابجایی آب اندازه‌گیری شد. میزان متان و دی‌اکسید کربن در تمام هاضم‌ها در طول ۳۰ روز هضم با استفاده از آنالایزر بیوگاز آزمایشگاهی (GEOTECH, UK 5000) اندازه‌گیری شد. میانگین عملکرد متان بر اساس درصد متان محاسبه شد. زیست تخریب‌پذیری مواد جامدات کل و جامدات فرار قبل و پس از هضم نیز برای تجزیه و تحلیل تأثیرات نانو ذرات در کاهش مواد جامد محاسبه شد. اسیدیته هر هاضم به‌صورت روزانه توسط اسیدیته سنج مدل pH-201 ساخت کشور تایوان تعیین می‌شد. ویژگی‌های زباله جامد شهری، لجن فاضلاب و ماده تلقیح در جدول ۱ نشان داده شده است.

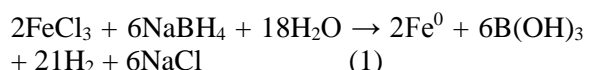
در شروع آزمایش‌ها (به مدت ۱ دقیقه) استفاده شد (Angelidaki et al., 2009). سوپسترا شامل ۱۵ درصد ماده جامد آلی بود. هاضم‌ها در حمام آب گرم و مجهز به سیستم دیجیتالی کنترل دما در شرایط مزوفیلیک (۳۷ °C) بارگذاری شدند. در هر روز، قبل از تعیین حجم گاز

• ویژگی‌های نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (ZVINPs)

ویژگی‌های ساختار نانو ذرات آهن با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD: X-Ray Diffraction) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy) در محدوده طول موج ۴۰۰-۴۰۰۰ nm تعیین شد. برای تعیین ساختار کریستالی نانو ذرات از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PW1800 ساخت کارخانه PHILIPS کشور هلند و برای تعیین ساختار نانو ذرات، از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FTIR) مدل TENSOR27 ساخت BRUKER OPTICS کشور آلمان و برای بدست آوردن نوع ساختار و اندازه نانو ذرات از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 محصول شرکت TESCAN کشور جمهوری چک استفاده شد.

• تهیه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

نانو ذرات ZVI با افزودن محلول بوروهیدرید سدیم (NaBH<sub>4</sub>) ۰/۱۶ مولار به محلول کلرید-فریک (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) ۰/۱ مولار در دمای محیط سنتز شد. برای ساخت محلول کلرید فریک از آب دی‌یونیزه خنثی-سازی شده با گاز نیتروژن و به منظور ساخت محلول بوروهیدرید سدیم از هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار استفاده شد. پس از آماده‌سازی محلول-ها، محلول بوروهیدرید سدیم به صورت قطره قطره و در شرایط اختلاط شدید و خلا به محلول کلرید فریک افزوده شد. این مرحله حدود ۳۰ دقیقه به طول انجامید. در زمان انجام واکنش، درب ظرف کاملاً بسته شد تا سنتز نانو ذرات در شرایط خلا صورت گیرد. بوروهیدرید سدیم طبق واکنش ۱ با کلرید فریک واکنش داده و سبب احیای Fe<sup>2+</sup> به Fe<sup>0</sup> گردید.

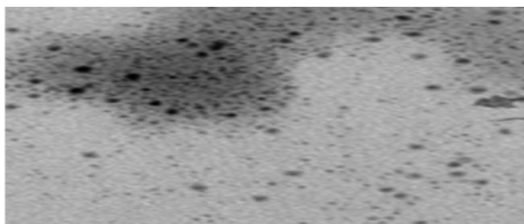


پس از انجام این واکنش، نانو ذرات ZVI به صورت ذرات سیاه رنگ بسیار ریزی ته‌نشین شدند. این واکنش در زیر هود انجام شد.

جدول ۱- ترکیبات هضم مشترک زباله جامد شهری و لجن فاضلاب

پارامتر	MSW	SS	تلقیح
TS (%)	۲۲/۸	۱۸/۳	۹/۸
VS (%)	۷۷/۵	۵۹/۳	۵۹/۷
VS/TS	۳/۴۰	۴/۴۶	۶/۰۹
MC (%)	۷۷/۲۰	۸۱/۷	۹۰/۲
C (%)	۴۵/۲۰	۳۲/۵	۳۰/۸
N (%)	۱/۷۹	۲/۵۷	۲/۸۵
C/N	۲۵/۲۰	۱۲/۶۵	۱۰/۸۰
P (%)	۰/۱۶۲	۰/۷۳۵	۰/۶۸۵
K (%)	۰/۲۸۱	۰/۹۷	۰/۱۲۰
pH	۷/۳	۶/۷	۶/۹
Cellulose (%)	۳۲/۲	-	-
Hemicellulose (%)	۲۸/۳	-	-
Lignin (%)	۱۵/۱	-	-

ZVI بترتیب ۲۱ نانومتر، با نسبت سطح به جرم  $20-8 \text{ m}^2/\text{g}$  می‌باشد (شکل ۲). نانو ذرات با روش کاهش سنتز شدند. خصوصیات نانو ذرات با استفاده از XRD و SEM تجزیه و تحلیل شد (۱۵ دقیقه بعد از مرحله آماده‌سازی). در بررسی، تجزیه و تحلیل XRD در مشخصات خط پراش یافت شده است.



شکل ۲- تصویر SEM نانو ذرات ZVI

#### ویژگی‌های سوپسترا

ویژگی‌های نمونه‌های سوپسترا (زباله‌های جامد شهری و لجن فاضلاب) و ماده تلقیح در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت، نمونه سرشار از TS، VS، لیگنین و محتوای کربن بود. زباله‌های جامد شهری حاوی TS (۲۲/۸٪)، VS (۷۷/۵۰٪) و کربن (۴۵/۲۰) است، در حالی که، لجن فاضلاب شامل TS (۱۸/۳۰٪)، VS (۵۹/۳۰٪) و کربن (۳۲/۵۰٪) بترتیب بر اساس wt% بود. با توجه به داده‌های جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که مواد خام مورد استفاده شرایط مناسبی برای AD دارند. شرایط نسبت اختلاط بهینه زباله جامد شهری و لجن فاضلاب (MSW:SS:60:40) انتخاب شده برای این مطالعه، براساس نتایج مطالعات قبلی ما بود (Ahmadi-Pirlou et al., 2017). نسبت کم C/N لجن فاضلاب بعد از اضافه نمودن زباله بهبود یافت و در محدوده مناسب هضم بی‌هوازی (۳۰-۱۵) قرار گرفت (Siripong & Dulyakasem, 2012) (جدول ۱). در مقایسه با نمونه شاهد، پیش‌تیمار با نانو ذرات آهن به افزایش ۷۸٪ سلولز منجر شده است، تاثیر این فرایند بر لیگنین و همی سلولز به ترتیب ۶۲٪ و ۳۲٪ کاهش را نشان داده است. افزایش سلولز نشان دهنده حل محلول لیگنین و همی سلولز و تبدیل سلولز متیلور به سلولز آمورف است (Yanfeng et al., 2008). تجزیه‌پذیری زیست‌توده را می‌توان با

- آنالی آنالیتامام آزمایش‌ها و تجزیه و تحلیل‌های آماری در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار انجام شد و نتایج آن‌ها با مقادیر میانگین ارائه شده است. برای هر یک از پارامترها از جمله TS، VS، TOC، نسبت C/N، کاهش TS، کاهش VS، سلولز، همی سلولز، لیگنین، عملکرد بیوگاز روزانه و تجمعی، مقادیر انحراف استاندارد در کنار مقادیر آن‌ها در نمودارها و جداول مربوطه وارد شدند. آزمایش محتوای متان بصورت روزانه اندازه‌گیری شد. تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه (ANOVA) با استفاده از نرم افزار SPSS 16، جهت ارزیابی تأثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات بر عملکرد بیوگاز تجمعی انجام شد.

تمام آزمایش‌ها و تجزیه و تحلیل‌های آماری در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار انجام شد و نتایج آن‌ها با مقادیر میانگین ارائه شده است. برای هر یک از پارامترها از جمله TS، VS، TOC، نسبت C/N، کاهش TS، کاهش VS، سلولز، همی سلولز، لیگنین، عملکرد بیوگاز روزانه و تجمعی، مقادیر انحراف استاندارد در کنار مقادیر آن‌ها در نمودارها و جداول مربوطه وارد شدند. آزمایش محتوای متان بصورت روزانه اندازه‌گیری شد. تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه (ANOVA) با استفاده از نرم افزار SPSS 16، جهت ارزیابی تأثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات بر عملکرد بیوگاز تجمعی انجام شد.

#### ۳- نتایج و بحث

##### • خصوصیات نانو ذرات ZVI

مورفولوژی و توزیع نانو ذرات مورد استفاده در هضم مشترک بی‌هوازی، نمونه‌ها سنتز شده توسط UV-Vis، SEM و XRD مشخص شدند. با توجه به تصویر SEM نشان داد که نانو ذرات ZVI دارای شکل کروی همگن بوده و از کاهش اندازه پشتیبانی می‌کنند و اندازه ذرات تولیدی را در محدوده نانو نشان می‌دهد. اندازه موثر نانو ذرات

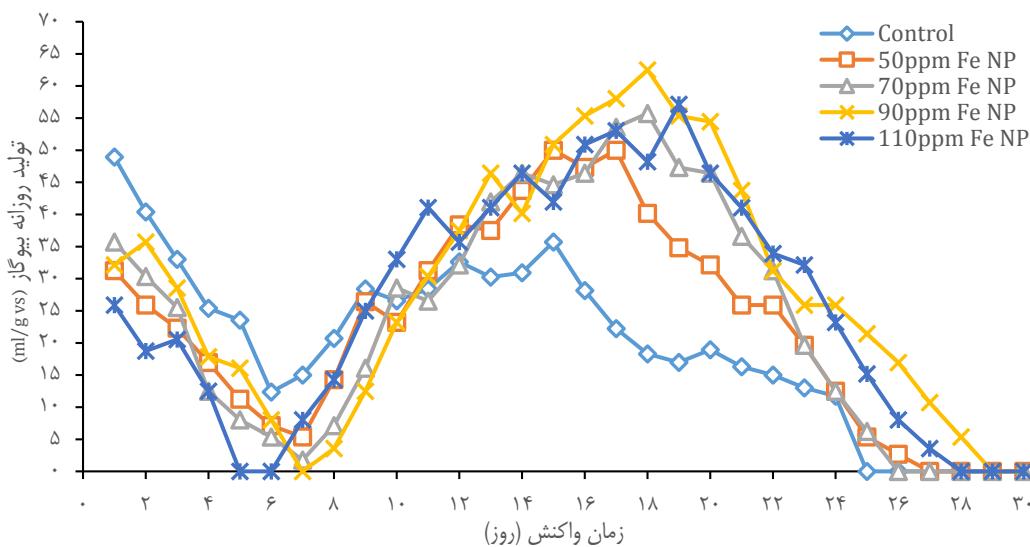
۱۱۸ و ۱۹ام مشاهده شد. هنگامی که تولید بیوگاز از هضم مشترک زباله جامد شهری و لجن فاضلاب در معرض نانو ذرات آهن با غلظت- های مختلف قرار گرفت، بهبود یافت. شکل ۳ تاثیرات روند تولید تجمعی بیوگاز با غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن را با زمان ماند هیدرولیکی ۳۰ روز نشان می‌دهد که عملکرد بیوگاز در هر یک از هاضم‌ها با غلظت ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ ppm ZVI NPs به ترتیب ۶۸۱، ۷۱۸، ۷۷۷ و ۸۵۰ میلی‌لیتر بر گرم VS بود، در حالی که در هاضم شاهد عملکرد بیوگاز ۵۹۳ میلی‌لیتر بر گرم VS بدست آمد که نسبت به تمام غلظت‌های نانو ذرات تولید پایین‌تری مشاهده شد. همانطور که در شکل ۳ نیز نشان داده شده است اضافه کردن نانو ذرات آهن منجر به افزایش عملکرد بیوگاز شد، زیرا نانو ذرات آهن باعث ایجاد ثبات در فرایند هضم بی‌هوازی در طول ۳۰ روز آزمایش (بویژه در مرحله متنازایی) می‌شود. درنهایت، حجم متان تولید شده در تمام راکتورها با غلظت‌های مختلف نانو ذرات نسبت به راکتور شاهد افزایش یافته بود، آنچنانکه عبدالسلام و همکاران نیز به این مهم تاکید داشتند (Abdelsalam et al., 2017). عبدالسلام و همکاران با استفاده از ۲۰ mg/l ZVI NPs بر روی سوبسترا، عملکرد بیوگاز و متان را به ترتیب ۱/۷ و ۲ برابر بیشتر از هاضم شاهد مشاهده کردند. با این حال، لی و همکاران (Li et al., 2017) با افزودن ۵ mg/l NPs به هاضم‌ها باعث کاهش عملکرد بیوگاز و متان به میزان ۱۴ و ۳۰٪ شد، که با تحقیق حاضر همخوانی ندارد.

نسبت لیگنین به سلولز تعیین کرد (Scharer & Moo-Young, 1979). نسبت پایین لیگنین به سلولز، تجزیه‌پذیری بالای زیست‌توده را نشان می‌دهد. نسبت لیگنین به سلولز زباله جامد شهری نمونه شاهد و نانو ذرات آهن به ترتیب ۰/۳۲ و ۰/۷۱ بود، که نشان دهنده افزایش قابلیت تجزیه‌پذیری پیش‌تیمار با استفاده از نانو ذرات است.

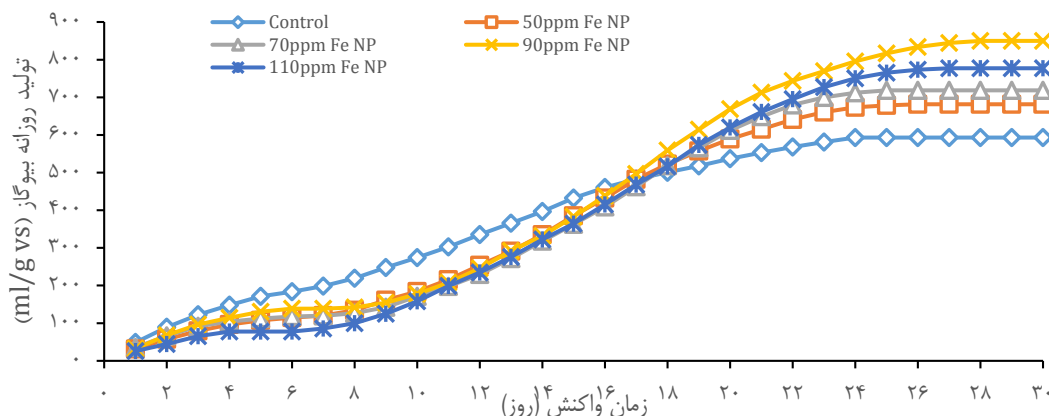
### • تأثیر غلظت‌های مختلف ZVI NPs بر عملکرد بیوگاز و متان

#### • تأثیر ZVI NPs بر عملکرد بیوگاز

شکل ۲ نمودار تولید روزانه بیوگاز را در طول فرایند هضم بی‌هوازی سوبسترا نشان می‌دهد که تولید بیوگاز از روز اول آزمایش شروع شد و نوسان داشت و سپس، کاهش ناگهانی در تولید بیوگاز تا پایان هفته اول آزمایش در تمام تیمارها مشاهده شد. علاوه بر این، با اضافه کردن نانو ذرات آهن با غلظت‌های مختلف، زمان رسیدن به بیشترین عملکرد بیوگاز را در مقایسه با نمونه شاهد کاهش داد. چنین حالتی با مطالعات انجام شده توسط وانگ و همکاران قابل تشریح است (Wang et al., 2012)، که گزارش کردند مکمل یک سوبسترا با غلظت mg/g ZVI NPs ۱۰۰ باعث افزایش عملکرد متان به میزان ۱۱۷٪ نسبت به نمونه شاهد است. حداکثر عملکرد بیوگاز روزانه در روز ۱۵ام به مقدار ۳۵/۸۴ میلی‌لیتر در گرم برای نمونه شاهد بدست آمد، در حالی که نانو ذرات آهن با غلظت‌های مختلف ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ ppm ZVI NPs به ترتیب ۵۰، ۵۵، ۶۲/۵ و ۵۸ میلی‌لیتر بر گرم VS در روزهای



شکل ۲- تولید روزانه بیوگاز در غلظت‌های مختلف نانو ذرات ZVI

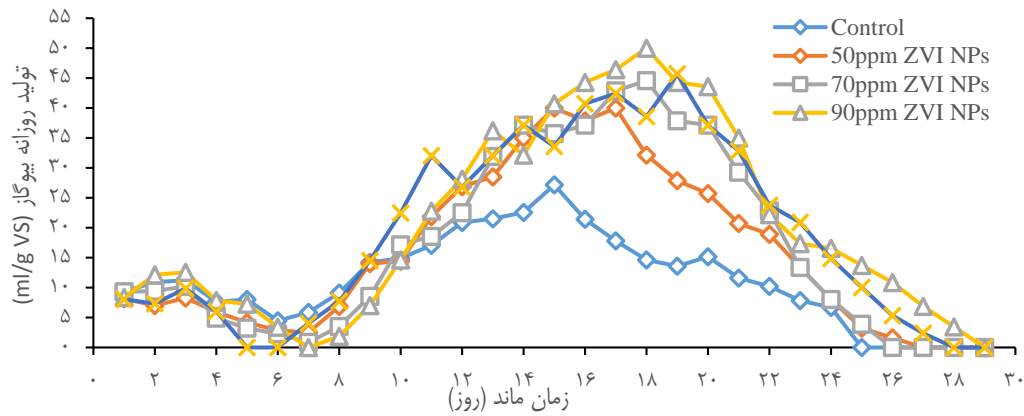


شکل ۳- تولید تجمعی بیوگاز در غلظت‌های مختلف نانو ذرات ZVI

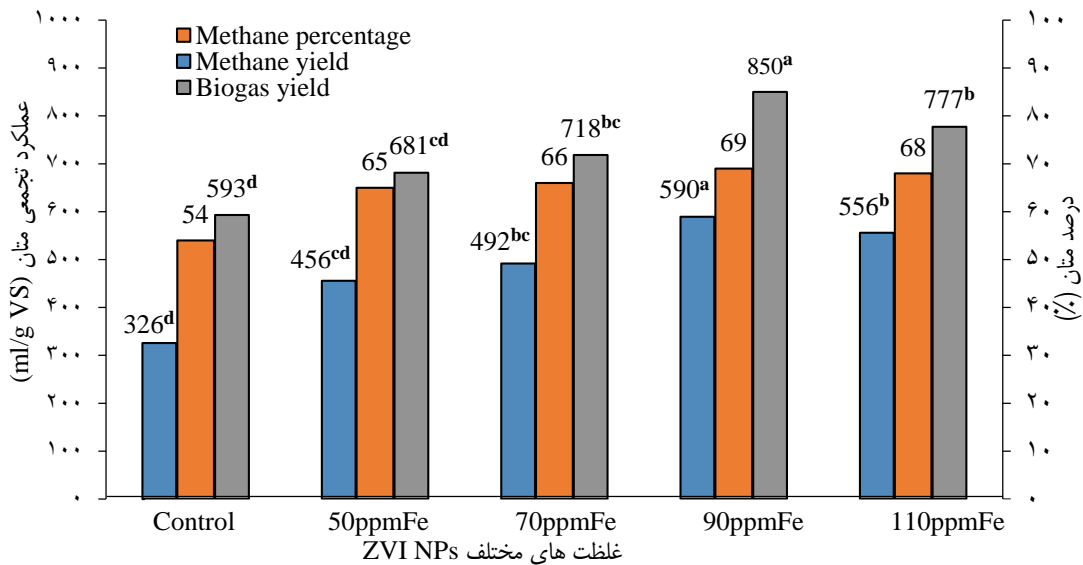
## • تاثیر ZVI NPs بر عملکرد متان

غلظت‌های بالاتر، فعالیت باکتری‌ها را مختل کرده و با ایجاد سمیت، عملکرد تولید متان را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Ali et al., 2017). فرآیند متانوژن توسط میکروارگانیسم‌های archaea انجام می‌شود (Kim et al., 2003)، که عملکرد حیاتی در چرخه کربن دارد. هموستاز آهن برای همه اشکال زندگی به ویژه میکروارگانیسم‌های archaea ضروری است. یون‌های آهن در عملکرد تولید برق و همسان‌سازی DNA کاربرد دارند. یون‌های آهن آزاد شده توسط نانو ذرات آهن، به داخل سلول‌ها نفوذ کرده و باعث سنتز آنزیم‌های کلیدی و رشد میکروارگانیسم‌ها، به ویژه متانوژن‌ها می‌شود (Zhen et al., 2015). نانو ذرات آهن با توجه به سهولت به دست آوردن یا از دست دادن الکترون، به عنوان سیتوکروم و فرودکسین در متابولیسم انرژی از متانوژن‌های متیل شرکت کرده و با استفاده از اتوتروفیک متانوژن‌ها، منجر به کاهش دی اکسید کربن به متان می‌شود (Luna-delRisco et al., 2011). بنابراین، مطالعه حاضر نشان می‌دهد که نانو ذرات ZVI به طور مستقیم کلیه مراحل درگیر در فرآیند هضم بی‌هوازی را با تحریک ترشح آنزیم‌ها و رشد سریع میکروارگانیسم‌های مصرف کننده هیدروژن افزایش دهد (Mu et al., 2011). با این حال، یون‌های آهن به راحتی می‌تواند رادیکال‌های واکنش‌پذیر و سمی تولید کنند که فعالیت مولکول‌ها را تحت تأثیر قرار دهد (Izumi et al., 2010). کاهش TS و VS مواد آلی قبل و بعد از آزمایش برای ارزیابی تخریب‌پذیری و تولید بیوگاز در طول ۳۰ روز زمان ماند هیدرولیکی انجام شد (شکل ۶). با افزایش تجزیه TS و VS بازده بیوگاز و متان افزایش یافت. بالاترین تجزیه‌زیستی TS (۶۴٪) و VS (۸۰٪) زمانی حاصل شد که مواد اولیه با غلظت ppm ZVI NPs ۹۰ تحت تیمار قرار گرفتند که با تحقیق انجام شده توسط دین و همکاران (Dinh et al., 2004) همخوانی دارد که بیان کردند نانو ذرات آهن منجر به افزایش تخریب‌پذیری زیستی و عملکرد متان را افزایش می‌دهد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است. تولید بیوگاز و متان از مواد اولیه تیمار شده با غلظت‌های مختلف ZVI NPs در شکل ۵ برای هر یک از تیمارها نشان داده شده است. تفاوت‌های معنی‌داری بین مقادیر ویژه بیوگاز مواد اولیه تیمار شده با افزودنی‌های (p>0/05) ZVI NPs مشاهده شد که بالاترین مقادیر تولید بیوگاز را در مقایسه با سایر تیمارها داشتند (p<0/05) و با افزودن ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ ppm NPs بترتیب ۶۸۱، ۷۱۸، ۸۵۰ و ۷۷۷ ml Biogas/g VS بود. از سوی دیگر، تفاوت معنی‌داری بین تولید متان در بین تمام افزودنی‌ها نسبت به نمونه شاهد مشاهده شد (p>0/05). علاوه بر این، افزودن 90ppm Fe NPs به مواد اولیه، بالاترین مقدار تولید متان را به همراه داشت که 590 ml CH<sub>4</sub>/g VS بود (p>0/05).

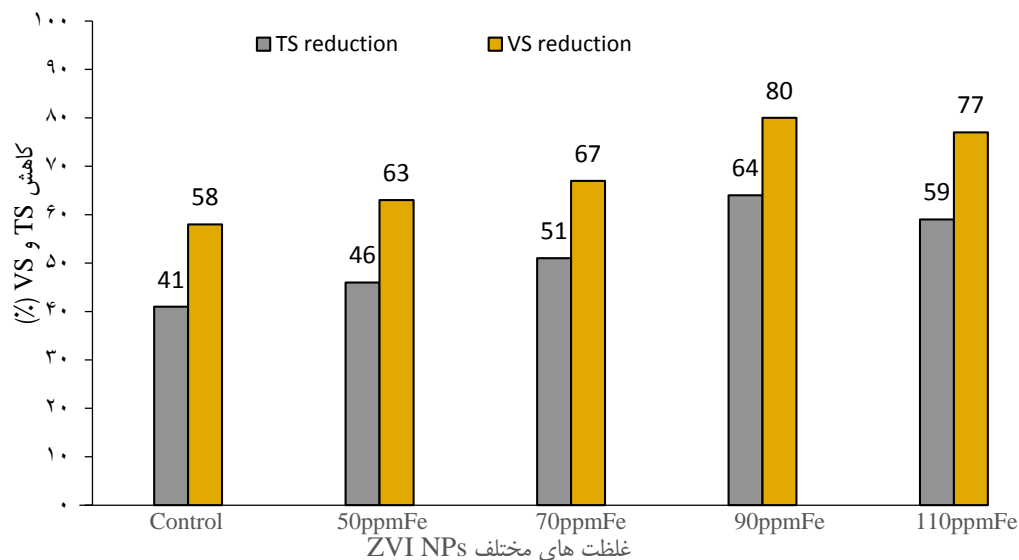
جهت افزایش تولید متان از هضم مشترک سوپسترا با غلظت‌های مختلف ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ ppm ZVI NPs مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ و ۵ تولید تجمعی متان و روند تولید روزانه آن را نشان می‌دهد. نوسانات زیادی در روند تولید متان مشاهده شد. برخی از نوسانات تولید متان با غلظت‌های ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ ppm ZVI NPs بترتیب ۴۰ (۱۷امین روز)، ۴۵/۷ (۱۹امین روز)، ۵۰ (۱۸امین روز) و ۴۶ (۱۸امین روز) بدست آمد و عملکرد متان را ۱/۴، ۱/۵، ۱/۸ و ۱/۷ برابر نسبت به نمونه شاهد افزایش داد. تولید متان در تمام هاضم‌های بی‌هوازی به دلیل اضافه کردن ZVI NPs از روزهای اول آزمایش شروع شد و این نشان‌دهنده ماده تلقیح مناسب و حضور نانو ذرات آهن در هاضم‌ها است که شرایط پایدارتری ایجاد کرده است (Lu et al., 2017) (شکل ۱). بالاترین تولید متان از غلظت ppm ZVI NPs ۹۰ به میزان ۵۹۰ ml/g VS حاصل شد که نسبت به نمونه شاهد ۴۵ درصد تولید متان افزایش یافته بود و سایر غلظت‌های ۵۰، ۷۰ و ۱۱۰ ppm ZVI NPs بترتیب ۴۵۶، ۴۹۲ و ۵۵۶ ml/g VS بدست داد. علاوه بر این، تولید متان در نمونه شاهد (بدون نانو ذرت) به میزان ۳۲۶ ml/g VS بدست آمد که در شکل ۵ نشان داده شده است. درصد متان با اضافه کردن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با غلظت‌های مختلف ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ ppm ZVI NPs بترتیب ۲۸/۵، ۳۳/۸، ۴۴/۵ و ۴۱/۵ درصد نسبت به هاضم شاهد در طول فرآیند هضم بی‌هوازی شد (شکل ۵). از این رو، بالاترین درصد متان با اضافه کردن ppm ZVI NPs ۹۰ که به میزان ۶۹ درصد در روز ۱۸ام بود که بالاتر از متان تولید شده توسط فنگ و همکاران است (Feng et al., 2014). نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که عملکرد متان پس از ۳۰ روز زمان ماند هیدرولیکی بطور معنی‌داری نسبت به نمونه شاهد بیشتر بود (P<0.05). در طول آزمایش، میانگین عملکرد متان برای تمام غلظت‌های نانو ذرات ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ ppm ZVI NPs نسبتاً مشابه بود و مشاهده شد که غلظت بالاتر نانو ذرات آهن (ppm ZVI NPs ۱۱۰) نسبت به پایین‌ترین غلظت نانو ذرات آهن (ppm ZVI NPs ۵۰) تولید متان بالاتری داشت. بنابراین، غلظت بهینه شرایط بهتری (از لحاظ مواد مغذی) برای تحریک فعالیت میکروارگانیسم‌ها دارد و منجر به تسریع فرآیند هیدرولیز و تخمیر می‌شوند که با مطالعات انجام شده توسط فنگ و همکاران مطابقت دارد که گزارش کردند که تولید متان با افزایش غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به ۹۰ ppm افزایش می‌یابد. همچنین، نتایج مطالعه حاضر با مطالعات انجام شده توسط عبدالسلام و همکاران همخوانی دارد (Abdelsalam et al., 2017) که آنها بیان کردند که غلظت بهینه نانو ذرات باعث افزایش عملکرد متان و تحریک فعالیت‌های باکتری‌های متان‌زا می‌شود. از این رو، غلظت‌های بالاتر از ۱۱۰ ppm ZVI NPs اثر نامطلوبی بر روند هضم بی‌هوازی داشته و قلبیاتی را افزایش می‌دهد. یون‌های آزادکننده



شکل ۴- تولید روزانه متان با اضافه کردن غلظت‌های مختلف ZVI NPs



شکل ۵- عملکرد متان، درصد متان و عملکرد بیوگاز با اضافه کردن غلظت‌های مختلف ZVI NPs



شکل ۶- کاهش TS و VS با اضافه کردن غلظت‌های مختلف ZVI NPs

• آنالیز آماری

(ANOVA) به روش آزمون LSD با استفاده از بسته نرم افزاری Minitab 17 آماری برای هضم مشترک با غلظت‌های مختلف نانو ذرات ZVI انجام شد. مطالعات زیادی از جمله عبدالسلام و همکاران

حجم بیوگاز و متان دو شاخص مهم در ارزیابی عملکرد هاضم‌ها محسوب می‌شوند، نتایج تجزیه واریانس یک طرفه تیمارها

حالی که میانگین عملکرد متان با افزودن ۹۰ ppm ZVI NPs بیشتر از ۵۰ و ۷۰ ppm ZVI NPs بود ( $p < 0.05$ ). همچنین بر اساس آنالیز آماری ANOVA، می‌توان نتیجه گرفت که حضور نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی برای تقویت فعالیت‌های میکروارگانیسم‌ها مفیدتر است. علاوه بر این، جدول ۲ میانگین کلی تولید بیوگاز و متان تحت تاثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را در مقایسه با نمونه شاهد در طول ۶ بازه زمانی خلاصه می‌کند.

(Abdelsalam et al., 2017) و همکاران (Amen et al., 2018) از روش آزمون LSD برای آنالیز پتانسیل متان استفاده کردند. تجزیه و تحلیل آماری میانگین بازده بیوگاز و متان نشان داد که موثرترین افزودنی نانو ذرات آهن با غلظت ۹۰ ppm ZVI NPs بود که بیشترین عملکرد بیوگاز و متان پس از ۳۰ روز زمان ماند هیدرولیکی به عنوان میانگین به مقدار ۸۵۰ و ۵۹۰ ml/g VS بترتیب بدست آمد ( $p < 0.05$ )، همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است. اگرچه، میانگین عملکرد بیوگاز با افزودن ۵۰ ppm ZVI NPs نسبت به نمونه ۷۰ ppm ZVI NPs تفاوت چندانی نداشت ( $p > 0.05$ )، در

جدول ۲- میانگین عملکرد بیوگاز و متان (میلی لیتر) در غلظت‌های مختلف ZVI NPs در فواصل زمانی مختلف فرایند در طول فرایند هضم بی‌هواری

تیمارها	شاخص	زمان (روز)						میانگین
		(۱-۴)	(۸-۴)	(۱۲-۸)	(۱۶-۱۲)	(۲۰-۱۶)	(۲۴-۲۰)	
<sup>d</sup> Control	بیوگاز	۴۲۲۰	۳۹۱۰	۳۶۸۲	۱۹۳۷	۵۹۰	۷۰	۲۵۱۸
	متان	۱۳۹۵	۱۴۹۳	۲۳۹۵	۱۵۲۲	۴۷۲	۴۹	۱۲۲۱
<sup>cd</sup> 50 ppm ZVI NPs	بیوگاز	۵۳۷۵	۴۱۵۰	۳۶۸۵	۲۱۸۵	۱۰۴۰	۲۶۰	۲۷۸۲
	متان	۱۷۰۸	۱۷۵۵	۲۳۳۲	۱۷۲۰	۸۳۲	۱۹۳	۱۴۲۳
<sup>bc</sup> 70 ppm ZVI NPs	بیوگاز	۵۴۶۵	۴۳۷۰	۴۱۵۵	۲۷۳۰	۱۱۸۰	۲۹۵	۳۰۳۲
	متان	۲۰۶۱	۲۰۱۹	۲۷۹۴	۲۱۶۸	۹۴۴	۲۲۰	۱۷۰۱
<sup>a</sup> 90 ppm ZVI NPs	بیوگاز	۵۹۰۰	۴۴۴۵	۴۱۴۵	۳۲۷۰	۱۷۸۵	۷۵۵	۳۳۸۳
	متان	۲۶۵۶	۲۳۴۲	۲۷۷۷	۲۵۷۷	۱۴۲۸	۵۵۱	۲۰۵۵
<sup>b</sup> 110 ppm ZVI NPs	بیوگاز	۵۷۶۰	۴۶۹۵	۴۰۲۰	۲۶۸۰	۱۶۰۵	۳۵۵	۳۱۸۵
	متان	۲۲۶۳	۲۴۹۴	۲۸۰۰	۲۰۰۳	۱۲۵۲	۲۶۶	۱۸۴۶

حروفات a,b,c,d بیانگر تفاوت معنی داری گروه‌های داده‌ها با هم دارد

۴۶ درصد و ۲۶۲ درصد بیشتر بود. و همچنین بیشترین تخریب‌پذیری زیستی (کاهش TS و VS) نیز در این غلظت بدست آمد. نتایج نشان داد که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی می‌تواند به طور موثر عملکرد بیوگاز و متان را افزایش دهد و یک رویکرد جدید برای بهینه‌سازی تولید بیوگاز از زباله شهری باشد. تحقیقات بیشتری برای فرایند هضم بی‌هواری ضروری است که شامل مکانیسم بازیافت آهن باقیمانده از هضم باشد.

#### ۴ - نتیجه گیری

هدف از این تحقیق ارزیابی اثرات نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی تولید بیوگاز و متان از هضم مشترک بخش آلی زباله‌های جامد شهری و لجن فاضلاب در هاضم‌های دسته‌ای و با شرایط دمایی مزوفیلیک بود. بیشترین تولید بیوگاز و متان در هاضم با اضافه کردن نانو ذرات با غلظت ۹۰ ppm ZVI مشاهده شد که نسبت به نمونه شاهد بترتیب

#### منابع

- Abdelsalam, E., Samer, M., Attia, Y., Abdel-Hadi, M., Hassan, H., Badr, Y., 2017. Influence of zero valent iron nanoparticles and magnetic iron oxide nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of manure. *Energy*, 120, 842-853.
- Ahmadi-Pirlou, M., Ebrahimi-Nik, M., Khojastehpour, M., Ebrahimi, S.H., 2017. Mesophilic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge: effect of mixing ratio, total solids, and alkaline pretreatment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 125, 97-104.
- Ali, A., Mahar, R.B., Soomro, R.A., Sherazi, S.T.H., 2017. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles facilitated anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste for enhancement of methane production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(16), 1815-1822.
- Amen, T.W., Eljamal, O., Khalil, A.M., Sugihara, Y., Matsunaga, N. 2018., Methane yield enhancement by the addition of new novel of iron and copper-iron bimetallic nanoparticles. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 130, 253-261.
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J., Guwy, A., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., Van Lier, J., 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic



- wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*, 59(5), 927-934.
- APHA., 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington DC.
  - Borowski, S., Weatherley, L., 2013. Co-digestion of solid poultry manure with municipal sewage sludge. *Bioresource technology*, 142, 345-352.
  - Carlsson, M., Lagerkvist, A., Morgan-Sagastume, F., 2012. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: a review. *Waste management*, 32(9), 1634-1650.
  - Casals, E., Barrena, R., García, A., González, E., Delgado, L., Busquets-Fité, M., Font, X., Arbiol, J., Glatzel, P., Kvashnina, K., 2014. Programmed iron oxide nanoparticles disintegration in anaerobic digesters boosts biogas production. *Small*, 10(14), 2801-2808.
  - Chesson, A., 1978. The maceration of linen flax under anaerobic conditions. *J. of Applied Bacteriology*, 45(2): p. 219-230.
  - Demirel, B., Scherer, P., 2011. Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. *Biomass and bioenergy*, 35(3), 992-998.
  - Dinh, H.T., Kuever, J., Mußmann, M., Hassel, A.W., Stratmann, M., Widdel, F., 2004. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. *Nature*, 427(6977), 829-832.
  - Feng, Y., Zhang, Y., Quan, X., Chen, S., 2014. Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge digestion by the addition of zero valent iron. *Water research*, 52, 242-250.
  - Gustavsson, J., Yekta, S.S., Sundberg, C., Karlsson, A., Ejlerthsson, J., Skyllberg, U., Svensson, B.H., 2013. Bioavailability of cobalt and nickel during anaerobic digestion of sulfur-rich stillage for biogas formation. *Applied energy*, 112, 473-477.
  - Hanay, O., Hasar, H., Kocer, N.N., 2009. Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 703-710.
  - Hao, H., Tian, Y., Zhang, H., Chai, Y., 2017. Copper stressed anaerobic fermentation: biogas properties, process stability, biodegradation and enzyme responses. *Biodegradation*, 28(5-6), 369-381.
  - Hendroko, S.R., Wahono, S.K., Praptiningsih, G., Yudhanto, A.S., Wahyudi, I., Dohong, S., 2014. The study of optimization hydrolysis substrate retention time and augmentation as an effort to increasing biogas productivity from *Jatropha curcas* Linn. Capsule husk at two stage digestion. *Energy Procedia*, 47, 255-262.
  - Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P., 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource technology*, 100(22), 5478-5484.
  - Izumi, K., Okishio, Y.-k., Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., Toda, T., 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International biodeterioration & biodegradation*, 64(7), 601-608.
  - Kadar, E., Rooks, P., Lakey, C., White, D.A., 2012. The effect of engineered iron nanoparticles on growth and metabolic status of marine microalgae cultures. *Science of the Total Environment*, 439, 8-17.
  - Kim, M., Gomec, C.Y., Ahn, Y., Speece, R., 2003. Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environmental technology*, 24(9), 1183-1190.
  - Krishna, R.H., 2013. Role of factors influencing on anaerobic process for production of bio hydrogen: Future fuel. *International Journal of Advanced Chemistry*, 1(2), 31-38.
  - Lee, M., Reddy, C.N., Min, B., 2019. In situ integration of microbial electrochemical systems into anaerobic digestion to improve methane fermentation at different substrate concentrations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(4), 2380-2389.
  - Li, W., Lu, C., An, G., Chang, S., 2017. Comparison of alkali-buffering effects and co-digestion on high-solid anaerobic digestion of horticultural waste. *Energy & Fuels*, 31(10), 10990-10997.
  - Lu, X., Wang, H., Ma, F., Zhao, G., Wang, S., 2017. Enhanced anaerobic digestion of cow manure and rice straw by the supplementation of an iron oxide-zeolite system. *Energy & Fuels*, 31(1), 599-606.
  - Luna-delRisco, M., Orupöld, K., Dubourguier, H.-C., 2011. Particle-size effect of CuO and ZnO on biogas and methane production during anaerobic digestion. *Journal of hazardous materials*, 189(1-2), 603-608.

- Mu, H., Chen, Y., Xiao, N., 2011. Effects of metal oxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion. *Bioresource technology*, 102(22), 10305-10311.
- Nassar, N.N., 2010. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 538-546.
- Qiang, H., Lang, D.-L., Li, Y.-Y., 2012. High-solid mesophilic methane fermentation of food waste with an emphasis on Iron, Cobalt, and Nickel requirements. *Bioresource technology*, 103(1), 21-27.
- Raiswell, R., Benning, L.G., Tranter, M., Tulaczyk, S., 2008. Bioavailable iron in the Southern Ocean: the significance of the iceberg conveyor belt. *Geochemical transactions*, 9(1), 1-9.
- Scharer, J., Moo-Young, M., 1979. Methane generation by anaerobic digestion of cellulose-containing wastes. in: *Advances in Biochemical Engineering*, Volume 11, Springer, pp. 85-101.
- Siripong, C., Dulyakasem, S., 2012. Continuous co-digestion of agro-industrial residues.
- Sreekanth, K., Sahu, D., 2015. Effect of iron oxide nanoparticle in bio digestion of a portable food-waste digester. *J. Chem. Pharm. Res*, 7(9), 353-359.
- Sreekrishnan, T., Kohli, S., Rana, V., 2004. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresource technology*, 95(1), 1-10.
- Vintiloiu, A., Boxriker, M., Lemmer, A., Oechsner, H., Jungbluth, T., Mathies, E., Ramhold, D., 2013. Effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the bioavailability of trace elements during anaerobic digestion. *Chemical engineering journal*, 223, 436-441.
- Vintiloiu, A., Lemmer, A., Oechsner, H., Jungbluth, T., 2012. Mineral substances and macronutrients in the anaerobic conversion of biomass: An impact evaluation. *Engineering in Life Sciences*, 12(3), 287-294.
- Wang, X., Yang, G., Feng, Y., Ren, G., Han, X., 2012. Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. *Bioresource technology*, 120, 78-83.
- Yanfeng, H., Yunzhi, P., Yanping, L., Xiujin, L., Kuisheng, W., 2008. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. *Energy Fuels*, 22, 2775-2781.
- Yin, D., Liu, W., Zhai, N., Yang, G., Wang, X., Feng, Y., Ren, G., 2014. Anaerobic digestion of pig and dairy manure under photo-dark fermentation condition. *Bioresource technology*, 166, 373-380.
- Zhang, Y., Jing, Y., Zhang, J., Sun, L., Quan, X., 2011. Performance of a ZVI-UASB reactor for azo dye wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(2), 199-204.
- Zhen, G., Lu, X., Li, Y.-Y., Liu, Y., Zhao, Y., 2015. Influence of zero valent scrap iron (ZVSI) supply on methane production from waste activated sludge. *Chemical Engineering Journal*, 263, 461-470.

## Effects of different concentrations of zero valent iron nanoparticles on biogas production from co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge

Mansour Ahmadi-Pirlou<sup>\*1</sup>, Tarahhom Mesri Gundoshmian<sup>2</sup>, Mansour Rasekh<sup>2</sup>

<sup>\*</sup>1. Renewable Energy, Department of Biosystems Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

2. Associate Professor, Department of Biosystems Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

\*Email Address: Ahmadipirlou@uma.ac.ir

### Abstract

A large number of biogas plants fed by municipal solid waste (MSW) are installed around the world. However, extensive research is being conducted with the aim of maximizing the performance of the anaerobic digestion process, in order to further compare it with fossil fuels. One of the most important problems of this process and the main obstacle to this transformation is the complex structure of lignocelluloses and the difficulty of its biological transformation. For this purpose, the effect of different concentrations of nanoparticles (NPs) of zero valent iron (ZVI) (50, 70, 90 and 110 ppm ZVI NPs) on maximizing biogas and methane production was evaluated. In this study, the ratio of co-digestion mixing MSW and sewage sludge (SS) was determined from our previous studies as the optimal ratio (MSW: SS: 60:40). The results showed that the highest methane yield was obtained by adding 90 ppm ZVI NPs based on statistical analysis (at least a significant difference using Duncan test) compared to the control treatment ( $p < 0.05$ ). Iron nanoparticles (Fe NPs) also led to an 85% increase in cellulose, a 64% decrease in lignin and a 33% decrease in hemicellulose, indicating an increase in biodegradability due to NPs. The highest methane production was obtained at 90 ppm ZVI NPs concentration which increased by 45% compared to the control treatment and the highest reduction of TS and VS in this digester was 31 and 17% compared to the control digester, respectively.

### Introduction

Anaerobic Digestion (AD), as one of the most important methods used to convert organic waste into renewable energy in the form of methane by-products (as a form of fuel), may reduce the cost of treatment (Holm-Nielsen et al., 2009; Wang et al., 2012). Also, anaerobic digestion is a desirable technology with high biological evolution to fight organic waste and to be used for electricity generation, residential heating and cooking, etc. to save energy and produce renewable energy (Yin et al., 2014). Hence, an increasingly popular method has been used for landfilling organic waste such as municipal solid waste (Krishna, 2013), food waste (Sreekrishnan et al., 2004) and industrial wastewater (Qiang et al., 2012), all of which have promising results. The overall result of anaerobic digestion is the conversion of biodegradable organic matter to methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, ammonia and new bacterial biomass (Hendroko et al., 2014). Different biological and chemical additives are subject to different operating conditions. The use of additives in anaerobic digestion significantly improves its performance. The suitability of an additive strongly depends on the type of substrate (Sreekrishnan et al., 2004).

Iron nanoparticles are due to their super paramagnetic properties, high inductance, non-toxicity and biocompatibility and have been used in anaerobic digestion to increase methane production and substrate degradation (Demirel & Scherer, 2011; Gustavsson et al., 2013). The addition of Fe has been reported to stimulate and stabilize anaerobic digestion and thus improve biogas production performance (Hanay et al., 2009). Iron nanoparticles are unstable and can slowly dissolve and supply iron ions. In fact, iron ions are the main constituents of cofactors (biochemicals) and enzymes, and their addition to anaerobic digestion increases the activity of Archaea microorganisms (the most important metanogenic microorganisms) (Hanay et al., 2009; Hao et al., 2017). Although the addition of iron nanoparticles increases biogas production in the first 24 to 48 hours, its high concentration has a toxic effect on bacteria, which further leads to a decrease in biogas production (Yanfeng et al., 2008). Accordingly, iron nanoparticles are a good candidate for maintaining the optimal concentration of iron during anaerobic digestion due to their unsaturation and bioavailability.

The aim of this study was to anaerobic co-digestion of municipal solid waste organic wastewater and sewage sludge and to investigate the effects of different concentrations of zero valent iron nanoparticles on methanogenic activity and thus increase biogas and methane production in batch reactors with mesophilic temperature conditions.

### **Methodology**

The raw materials for testing the organic Fraction of municipal solid waste (OFMSW) and sewage sludge. To increase the microbial population, cow manure was used as an inoculum. Finally, after preparing the raw materials, they were stored at 4 °C until used.

Batch laboratory digestion consisted of glass bottles (1000 mL) of which 667 mL were sealed with substrate and 1/3 empty. Nitrogen gas was used to anaerobic the conditions inside the digestors at the beginning of the experiments (for 1 minute) (Angelidaki et al., 2009). The substrate contained 15% organic solid. Digesters were loaded in a hot water bath equipped with a digital temperature control system under mesophilic conditions (37 °C). Each day, before determining the volume of gas produced and sampling, the digestions were stirred for approximately 30 seconds to improve mixing (Angelidaki et al., 2009).

The organic loading rate at the beginning of the process was 16.4 gVS/L. Anaerobic digestion tests were performed under mesophilic conditions with a hydraulic retention time of 30 days. Experiments including: (1) control treatment was selected based on our previous studies which was determined as the optimal mixing ratio of municipal solid waste and sewage sludge [27] (MSW without nanoparticles) and (2) municipal waste with different concentrations of nanoparticles ZVI (50, 70, 90, and 110 ppm). Concentrations of nanoparticles were added at the beginning of the anaerobic digestion process.

### **Conclusion**

The aim of this study was to evaluate the effects of zero-valent iron nanoparticles on biogas and methane production from the co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge in batch digesters with mesophilic temperature conditions. The highest production of biogas and methane in the digester was observed by adding nanoparticles with a concentration of 90 ppm ZVI, which was 46% and 262% higher than the control sample, respectively, and also the highest biodegradability (reduction of TS and VS) was obtained at this concentration. The results showed that zero-valent iron nanoparticles can effectively increase the yield of biogas and methane and be a new approach to optimize biogas production from municipal waste. Further research is needed on the anaerobic digestion process, including the mechanism for recycling residual iron from digestion.

### **Keywords**

Biogas; Biodegradability; Co-Digestion; Nanoparticles; Municipal Solid Waste