



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## اثر غلظت کلسیم کلرید در هضم بیولوژیک مشترک زباله جامد شهری و شیرابه لندفیل

محمدعلی ابراهیمی نیک\*، سعید قنبری آزاد پاشاکی، مهدی خجسته‌پور، عباس روحانی  
گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

### اطلاعات مقاله:

### چکیده

زمینه و هدف: در سال‌های اخیر، مدیریت و دفع مواد زائد جامد شهری به یک مشکل جهانی و به مهم‌ترین دغدغه‌های زیست محیطی تبدیل شده است. هضم بی‌هوازی علاوه بر پردازش زباله جامد، یک راه حل بالقوه و مقرون به صرفه برای پردازش پساب‌های آلی نیز به‌شمار می‌رود. هدف این تحقیق، بررسی تاثیر مثبت یا منفی کلسیم کلرید روی تولید بیوگاز حاصل از پردازش بی‌هوازی مشترک زباله شهری و شیرابه لندفیل است.

**روش بررسی:** اثر ۸ سطح کلسیم کلرید بر هضم مشترک زباله جامد شهری و شیرابه در راکتورهای ۵۰۰ mm تحت شرایط دمایی مزوفیلیک و در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار مورد بررسی قرار گرفت. راکتورها با نسبت VS سوبسترا به ماده اصلی ۲ بارگذاری و حجم بیوگاز به‌صورت روزانه اندازه‌گیری شد. جامدات کل و فرار، کربن/نیتروژن موجود در زباله و همچنین COD، BOD و فلزات سنگین شیرابه براساس استاندارد APHA اندازه‌گیری شد.

**یافته‌ها:** نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش غلظت کلسیم کلرید، pH راکتور کاهش می‌یابد. بالاترین میزان تولید بیوگاز تجمعی مربوط به تیمار  $Ca^{2+}$  (۲ g/L) با بیشترین درصد کاهش VS و TS به‌دست آمد. غلظت‌های بالاتر از این مقدار کلسیم کلرید ( $\leq 3$  g/L) سبب کاهش تجزیه پذیری جامدات فرار و کل شده و در نتیجه عملکرد هاضم کاهش یافت.

**نتیجه‌گیری:** از نتایج به روشنی می‌توان دریافت که افزودن کلسیم کلرید، راه حل موثری برای بهبود تخریب پذیری زیستی در هضم مشترک زباله جامد شهری و شیرابه بوده و با کاهش درصد جامدات کل و فرار، میزان بیوگاز افزایش می‌یابد.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۱/۱۵  
تاریخ ویرایش: ۹۷/۰۳/۳۰  
تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۰۴  
تاریخ انتشار: ۹۷/۰۶/۲۶

**واژگان کلیدی:** بیوگاز، زباله جامد شهری، شیرابه، کلسیم کلرید

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

[ebrahimi-nik@um.ac.ir](mailto:ebrahimi-nik@um.ac.ir)

## مقدمه

در کشورهای در حال توسعه و توسعه یافته، یکی از مهمترین مسائل زیست محیطی مربوط به مواد زائد شهری بوده است (۱، ۲). سیاست‌های بین‌المللی در زمینه مدیریت پسماندهای آلی به‌طور فزاینده‌ای به بازیافت گرایش پیدا کرده و فناوری‌های مختلفی همچون دفع، بازیافت و کمپوست ضایعات آلی به‌وجود آمدند (۳). یکی از سیستم‌های موثر در پردازش بیولوژیک زباله‌های آلی، هضم بی‌هوازی است که نسبت به هضم هوازی (کمپوست) به دلیل زمان ماند کوتاه‌تر، تجزیه‌پذیری بالاتر و استحصال گاز قابل اشتعال و غیره ارجحیت دارد (۴). با این حال، گاهی اوقات هضم بی‌هوازی نیز ناکارآمد می‌گردد و آن زمانی است که برخی از پسماندهای آلی به‌صورت تنها استفاده می‌گردد (۵). بر این اساس استفاده بیش از یک نوع پسماند آلی به‌عنوان سوبسترا می‌تواند سبب بهبود راندمان هضم گردد (۶).

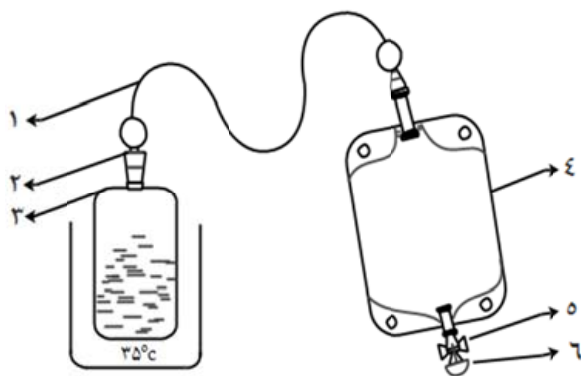
از طرفی هم با پردازش بیولوژیکی - مکانیکی مواد زائد جامد شهری، مقدار زیادی مایع آلوده‌کننده به نام شیرابه تولید می‌گردد. این شیرابه تازه حاوی غلظت بالایی از گونه‌های آلی و آلوده‌کننده محیط زیست با بوی قوی بوده و به آسانی نمی‌تواند دفع شود (۷). هضم بی‌هوازی علاوه بر پردازش زباله جامد شهری، یک راه حل بالقوه برای پردازش پساب‌های آلی نیز فراهم می‌کند (۸). چندین پژوهش کارایی هضم بی‌هوازی جهت پردازش شیرابه را کارآمد و موثر گزارش کرده اند (۹-۱۳). در دهه گذشته، غالباً ثابت شده است که هضم بی‌هوازی مقرون به‌صرفه‌ترین فناوری در پردازش شیرابه تازه بوده است (۱۰، ۱۴، ۱۵) زیرا امکان نرخ بارگذاری آلی بالاتر و هزینه‌های عملیاتی پایین‌تر را فراهم کرده و همراه با تولید بیوگاز، خروجی بدون پاتوژن بوده که به‌عنوان مواد پوششی استفاده می‌گردد (۱۶). فرایند هضم بی‌هوازی به دلیل بازدارندگی اسیدهای چرب زنجیره بلند، بسیار آهسته بوده به‌طوری که این مسئله از هیدرولیز چربی در زباله نشات می‌گیرد. از طرفی هم مواد آلی چرب در زباله‌های شهری نسبتاً زیاد بوده و سبب کاهش هیدرولیز

مواد آلی می‌گردد. علاوه بر این اسیدهای چرب فرار سبب بازدارندگی فعالیت متانوژنیک‌ها شده که این امر در ابتدا به سمیت دائمی ناشی از آسیب سلولی نسبت داده شده است (۱۷، ۱۸). مکانیسم سمیت اسیدهای چرب مربوط به جذب اسیدهای فعال سطحی بر دیواره سلولی بوده و اثر این سمیت حاد بر میکروارگانیسم‌های درگیر در متانوژنیک‌ها اعمال می‌گردد (۲۱-۱۹). افزودن بیش از حد کلسیم سبب رسوب کربنات و فسفات و در نتیجه از بین رفتن زیست توده، کاهش فعالیت متانوژنیک‌ها و از دست دادن مواد مغذی ضروری برای هضم بی‌هوازی می‌گردد (۲۲، ۲۳).

مطالعات قبلی نشان داده است که کلسیم سبب بازدارندگی ملایم اسیدهایی چرب در غلظت‌های بین ۲/۵ و ۴ g/L و بازدارندگی شدید در غلظت ۸ g/L می‌گردد (۲۴). در پژوهشی دیگر بر روی فاضلاب مصنوعی، گزارش شده است که غلظت بیشتر از ۷ g/L کلسیم هیچ اثر بازدارندگی بر متانوژنیک‌ها ندارد (۲۵). در سال ۲۰۰۶، Ahn و همکاران تحقیقی را به منظور بررسی اثر غلظت‌های مختلف کلسیم کلرید در سطوح ۰، ۱، ۳، ۵ و ۷ g/L بر هضم بی‌هوازی فاضلاب خوکی انجام دادند. نتایج تحت نرخ بارگذاری آلی  $0.1 \pm 0.06 \text{ kg VS/m}^3 \cdot \text{d}$  نشان داد که افزودن کلسیم با غلظت ۳ g/L بهترین عملکرد (کمترین فاز تاخیر، بیشترین نرخ تولید بیوگاز) را داشته است و از سوی دیگر، غلظت کلسیم در سطوح ۷-۵ g/L سبب بازدارندگی فرایند بی‌هوازی می‌گردد (۲۶).

در مطالعه‌ای که بر روی لجن بی‌هوازی انجام گرفت نتایج نشان داد که آستانه سرکوب کلسیم در غلظت ۵ g/L است (۲۷). Kumar و همکاران نیز در سال ۲۰۱۶، سه راکتور بی‌هوازی، شامل نمونه شاهد، نمونه با ۲/۵ و ۵ g/L محلول  $\text{CaCl}_2$  و به‌طور جداگانه بر روی زباله جامد شهری، مورد بررسی قرار دادند. درصد کاهش مواد جامد کل و جامدات فرار در راکتور ۵ g/L به‌طور قابل توجهی کمتر از راکتور کنترل و ۲/۵ g/L بود. تولید بیوگاز تجمعی راکتور ۲/۵ g/L (۴۶/۴۶ L) نسبت به دو راکتور دیگر، ۵ g/L و کنترل (به ترتیب ۳۷/۵۶ L و ۳۵/۳۸) برتری داشت (۲۸). بنابراین، غلظت مناسب کلسیم

بیوسسته موجود در گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشگاه فردوسی مشهد بود. جامدات کل ((Total Solid (TS)، جامدات فرار ((Volatile Solid (VS) و C/N ماده تلقیحی به ترتیب برابر ۶ درصد، ۶۹ درصد و ۱۸ بود. با اضافه کردن شیرابه تازه به ماده خام، درصد ماده جامد در سطح ۷ درصد تنظیم گردید. سپس کلسیم کلرید ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) با غلظت‌های ذکر شده در بالا به راکتورها اضافه گردید. جهت حذف اکسیژن و ایجاد وضعیت بی‌هوازی در داخل راکتورها، گاز نیتروژن به مدت ۳ min به داخل آنها تزریق شد (۳۰). درجه حرارت در محدوده مزوفیلیک ( $35^\circ\text{C}$ ) و با استفاده از بن ماری مجهز به سیستم پشتیبان و خودکار حرارتی در نظر گرفته شد. بیوگاز تولیدی روزانه در کیسه‌های ۲ L ذخیره و با سرنگ اندازه‌گیری شد. در هر روز راکتورها به صورت دستی و به مدت ۳۰ s، قبل از اندازه‌گیری حجم گاز تولیدی تکان داده می‌شدند (۳۱). میزان متان و دی اکسید کربن موجود در بیوگاز به روش انحلال  $\text{CO}_2$  در محلول قلیایی هیدروکسید سدیم ۷ M و توسط ظرف آینه‌هون (Einhorn)، اندازه‌گیری گردید. فرایند هضم، زمانی خاتمه یافته در نظر گرفته شد که نرخ تولید بیوگاز به ۱ درصد تولید تجمعی رسید (۲۹). نمای کلی راکتور و مخزن ذخیره بیوگاز مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- نمای هاضم و مخزن بیوگاز ساخته شده (مقیاس آزمایشگاهی)؛ ۱- شیلنگ گاز، ۲- درپوش هاضم، ۳- مخزن هضم، ۴- کیسه نگهداری بیوگاز، ۵- سه راهی آنژیوکت، ۶- هپارین لاک (سپتوم نمونه گیری)

کلرید در مواد اولیه مختلف متفاوت است.

بررسی منابع نشان می‌دهد که پژوهشی به منظور ارزیابی اثر کلسیم کلرید بر هضم مشترک زباله جامد شهری و شیرابه لندفیل صورت نگرفته است. در این پژوهش از شیرابه زباله شهری برای کاهش درصد ماده جامد راکتور به کار برده شد.

## مواد و روش‌ها

### تهیه مواد اولیه

مواد اولیه آزمایش، بخش آلی زباله جامد شهری و شیرابه تازه از سالن تخمیر کمپوست در محل مدیریت پسماند استان خراسان رضوی به صورت تصادفی از چند نقطه توده جمع‌آوری و برای تجزیه و تحلیل بیشتر به آزمایشگاه بیوگاز دانشگاه فردوسی مشهد منتقل شد. در ابتدا پلاستیک، کاغذ، سنگ، فلزات، شیشه و سایر مواد معدنی از زباله جامد شهری به صورت دستی جدا شد. سپس بخش آلی زباله جامد شهری توسط خردکن برقی به قطعات کمتر از ۵ mm تبدیل گردید. شیرابه نیز جهت حذف مواد جامد معلق درشت از فیلتر ۴ mm عبور داده شد. مواد اولیه تا شروع فرایند در دمای  $4^\circ\text{C}$  نگهداری و ذخیره گردید.

### آزمایشات و راکتور آزمایشگاهی

در این مطالعه، به منظور ارزیابی اثر کلسیم در غلظت‌های ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۴ و ۵ g/L، آزمایش‌ها به صورت طرح کاملاً تصادفی (Completely Randomized Design (CRD)) و در ۳ تکرار صورت گرفت. از نرم افزار Minitab 17 برای تحلیل‌های آماری داده‌ها استفاده شد. در نهایت این سطوح آزمایش به ترتیب با عناوین راکتورهای  $\text{Ca}_0$ ،  $\text{Ca}_{0/5}$ ،  $\text{Ca}_1$ ،  $\text{Ca}_{1/5}$ ،  $\text{Ca}_2$ ،  $\text{Ca}_3$ ،  $\text{Ca}_4$  و  $\text{Ca}_5$  مشخص گردید.

از بطری‌هایی به حجم ۵۰۰ mL (با حجم موثر ۴۰۰ mL) به‌عنوان راکتور استفاده گردید (۲۹). این حجم کاری راکتورها با نسبت ماده تلقیحی به ماده خام ((Inoculum-ISR) Substrate Ratios برابر ۲ (بر مبنای VS) بارگذاری شد (۲۹). ماده تلقیحی حاوی کود گاوی از پساب دایجستر نیمه

### آنالیزهای فیزیکی و شیمیایی

جامدات فرار (VS) و جامدات کل (TS)، محتوی رطوبت (Moisture Content (MC))، BOD و COD، آمونیاک زباله جامد شهری و ماده تلقیحی بر مبنای کتاب "روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب" با شماره ۲۵۴۰ B و ۲۵۴۰ C اندازه‌گیری شد و درصد نیتروژن (N)، کربن (C) و همچنین نسبت کربن به نیتروژن (C/N) نیز مطابق با استاندارد مذکور (۳۲) و به‌وسیله دستگاه کج‌دال و روش والکلی-بلک (Walkley-black) تعیین شد. مقدار pH توسط دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد.

### یافته‌ها

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی شیرابه زباله شهری در جدول ۱ آورده شده است. مواد زائد شهری نیز حاوی ۶۸ درصد مواد آلی و ۳۲ درصد مواد معدنی بود. TS، VS و C/N زباله شهری نیز برابر ۲۶، ۸۰ درصد و ۲۸ است. همچنین pH زباله شهری در محدوده ۶/۵ بود. در نهایت نسبت C/N مواد خام در بازه مطلوب بود (۳۳). میزان آمونیاک مجاز برای سامانه‌های بی‌هوازی حداکثر ۳۰۰۰ mg/L است (۳۴)، که در تمامی تیمارهای پژوهش حاضر، این مقدار از حد مجاز پایین‌تر بوده است. نسبت BOD<sub>5</sub>/COD شیرابه در این پژوهش بالاتر از ۰/۶ است که از ویژگی‌های شیرابه جوان است. با توجه به TS و

VS و همچنین میزان کربن و نیتروژن می‌توان نتیجه گرفت که مواد خام مورد استفاده شرایط مناسبی برای هضم بی‌هوازی دارند (۳۴، ۳۵). در مورد فلزات سنگین نیز همان‌طور که مشاهده می‌شود تنها مقدار فلز روی فراتر از حد مجاز بوده و دیگر فلزات در محدوده مناسب برای فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی قرار دارند (۳۴).

### آنالیز آماری

جدول ۲، نتایج تجزیه واریانس را برای میزان بیوگاز، متان و درصد متان نشان می‌دهد. مطابق با نتایج سهم تاثیر تیمارهای تولید بیوگاز در این پژوهش ۹۷/۴۰ درصد و مقدار خطا ۲/۶۰ درصد بود. به طوری که اثر غلظت‌های مختلف کلسیم کلرید بر روی تولید متان و بیوگاز در سطح ۱ درصد معنی‌دار بوده است. نمودار ۱ مقایسه میانگین‌های میزان بیوگاز، متان و درصد متان را برای ۷ سطح کلسیم کلرید و تیمار شاهد نشان می‌دهد. میزان بیوگاز و متان در سه تیمار Ca<sup>۰/۵</sup>، Ca<sup>۱</sup>، Ca<sup>۱/۵</sup> اختلاف معنی‌داری ندارند. تیمارهای Ca<sup>۰</sup>، Ca<sup>۰/۵</sup>، Ca<sup>۱</sup> و Ca<sup>۳</sup> و همچنین تیمارهای Ca<sup>۴</sup>، Ca<sup>۵</sup> نیز با مجموعه خود اختلاف معنی‌داری نداشتند در نهایت فقط راکتور Ca<sup>۲</sup> نسبت به سایر تیمارها اختلاف معنی‌داری داشته و دارای بیوگاز و متان معنی‌داری با سایر تیمارها بوده است.

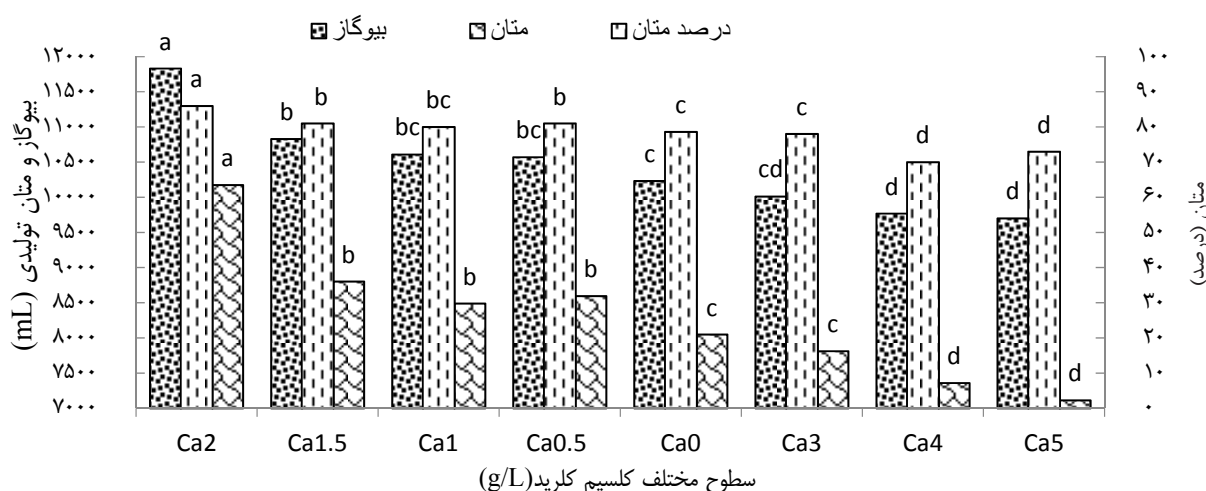
جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی شیرابه بخش تخمیر کارخانه کمپوست

پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
pH	۵/۹۵	Zn (ppm)	۴/۱
COD (mg/L)	۷۴۲۸۰	Ni (ppm)	۱
BOD (mg/L)	۴۷۱۰۰	Co (ppm)	۰/۱۳
Ammonia (mg/L)	۹۸۵	Cd (ppm)	۰/۴
TDS (mg/L)	۱۴۴۴۰	Fe (ppm)	۲۲/۶
TSS (mg/L)	۳۹۲۰۰	Mn (ppm)	۴/۸
Cr (ppm)	۰/۵	Pb (ppm)	۱

جدول ۲- آنالیز واریانس اثر کلسیم کلرید بر میزان تولید بیوگاز، درصد و تولید متان

منابع تغییر	درجه آزادی	مجموع مربعات	سهم تاثیر (درصد)	F	p
میزان بیوگاز	۷	۱۰۰۶۱۳۲۷	۹۷/۴۰	۸۵/۷۴	*۰/۰۰۰
درصد متان	۷	۳۲۱/۱۷	۸۹/۵۹	۱۹/۶۶	*۰/۰۰۰
میزان متان	۷	۱۹۴۴۸۱۷۴	۹۷/۰۸	۷۵/۹۹	*۰/۰۰۰
خطا	۱۶	۲۶۸۲۲۸	۲/۶۰		
	۱۶	۳۷/۳۳	۱۰/۴۱		
	۱۶	۵۸۴۹۶۶	۲/۹۲		
میزان بیوگاز	۲۳	۱۰۳۲۹۵۵۵	۱۰۰/۰۰		
درصد متان	۲۳	۳۵۸/۵۰	۱۰۰/۰۰		
میزان متان	۲۳	۲۰۰۳۳۱۴۰	۱۰۰/۰۰		

\* در سطح ۱ درصد معنی دار است.



نمودار ۱- مقایسه میانگین مقادیر بیوگاز، متان و درصد متان با روش فیشر

(قرارگیری حروف مشابه بر روی ستون‌های مربوط به هر کدام از پارامترها نمایانگر عدم وجود تفاوت معنی دار بین ستون‌های مربوط به هر پارامتر است). (حروف متفاوت نشانه معنی داری در سطح ۱ درصد است.)

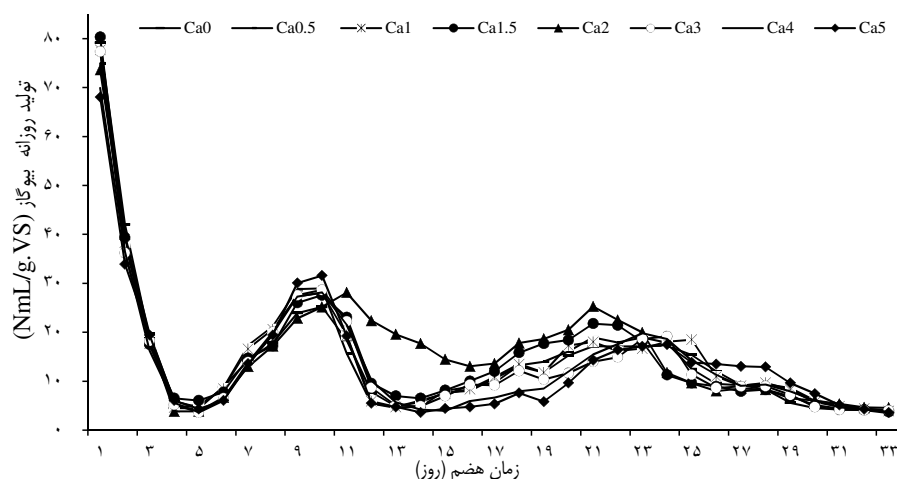
### تولید بیوگاز در غلظت‌های مختلف کلسیم کلرید

نمودار ۲ و ۳، تولید روزانه و تجمعی بیوگاز را در زمان هضم ۳۳ روز و در محدوده دمایی مزوفیلیک و شرایط STP نشان می‌دهد. نرخ تولید بیوگاز بلافاصله از روز اول با توجه به محتوای آلی و ترکیب زیست تخریب پذیری بالا در تمام راکتورها شروع

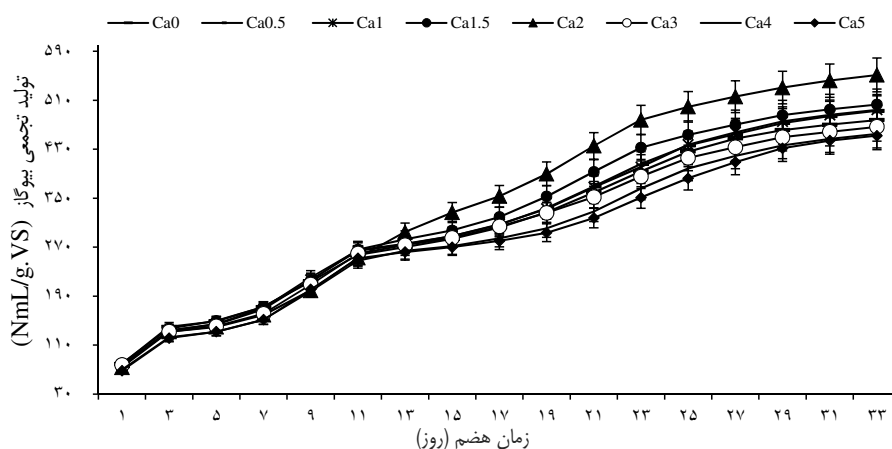
ضریب تغییرات برای طرح آماری تولید بیوگاز، متان و درصد متان به ترتیب برابر ۶/۴۲، ۱۱/۲۵ و ۴/۹۸ درصد به دست آمد که نشان دهنده قابل قبول بودن نتایج آماری برای تولید متان است و برای تولید بیوگاز و درصد متان چون کمتر از ۱۰ درصد به دست آمد، نتایج بسیار دقیق و قابل قبول هستند.

در مراحل اولیه فرایند و ترکیب شیرابه، زباله و اینوکولوم (Inoculum)، pH در همه راکتور در محدوده  $7 \pm 0.1$  قرار داشت. پس از افزودن کلسیم کلرید به راکتورهای  $Ca_0$ ،  $Ca_{0.5}$ ،  $Ca_1$ ،  $Ca_2$ ،  $Ca_3$ ،  $Ca_4$  و  $Ca_5$  به ترتیب به 7، 6/7، 6/5، 6/3، 6/2، 6، 5/8 و 5/6 کاهش یافت و در نتیجه pH اولیه با استفاده از محلول NaOH در محدوده خنثی تنظیم گردید. مقدار pH نهایی نیز برای همه راکتورها در محدوده خنثی قرار داشت. خنثی بودن pH نهایی نشان دهنده ثبات نسبتاً مناسب فرایند هضم بی‌هوازی و جمعیت مناسب ماده تلقیحی و در نتیجه عدم رخداد بازدارندگی قوی در هر یک از راکتورها است.

شد. در کل راکتورها، میزان بیوگاز تولیدی بلافاصله بعد از روز دوم، شروع به کاهش نمود ولی در هیچ یک از راکتورها متوقف نگردید. پس از گذشت 4-5 روز از فرایند به کمترین مقدار خود رسید و بعد دوباره روندی افزایشی داشته تا اینکه در روز 10ام به بیشترین مقدار خود رسید. بعد از آن نیز تولید بیوگاز کاهش یافت. بیشترین تولید تجمعی بیوگاز برابر  $551 \text{ NmL/g.VS}$  بود. فاز تاخیر تولید بیوگاز در راکتورها نسبتاً زیاد و در محدوده 5-18 روز بود. کمترین و بیشترین فاز تاخیر نیز مربوط به راکتور  $Ca_2$  و  $Ca_5$  حاصل شد. این ممکن است به علت خاصیت اسیدی بودن کلسیم کلرید بوده که در نهایت سبب کاهش بازدارندگی ناشی از اثر محلول کلسیم کلرید شده است.



نمودار ۲- تولید روزانه بیوگاز با غلظت‌های مختلف کلسیم کلرید



نمودار ۳- تولید تجمعی بیوگاز با غلظت‌های مختلف کلسیم کلرید



## کاهش VS و TS

در شروع فرایند، VS کل تیمارها برابر ۲۰ g بر حجم موثر تنظیم گردید. نمودار ۴، درصد کاهش VS و TS را نشان می‌دهد. در این تحقیق درصد کاهش VS در محدوده (۴۴-۳۲ درصد) و درصد کاهش جامدات کل نیز (۳۵-۲۸ درصد) مشاهده گردید. راکتور Ca<sub>2</sub> نسبت به راکتورهای دیگر به‌طور قابل توجهی بیشترین درصد کاهش و جامدات کل (۳۵/۱۳) و جامدات فرار (۴۴/۰۹) را به خود اختصاص داد. نتایج کاهش جامدات کل و فرار نشان می‌دهد که غلظت بالاتر از ۳ g/L سرعت فرایند هضم بی‌هوازی را کاهش می‌دهد.

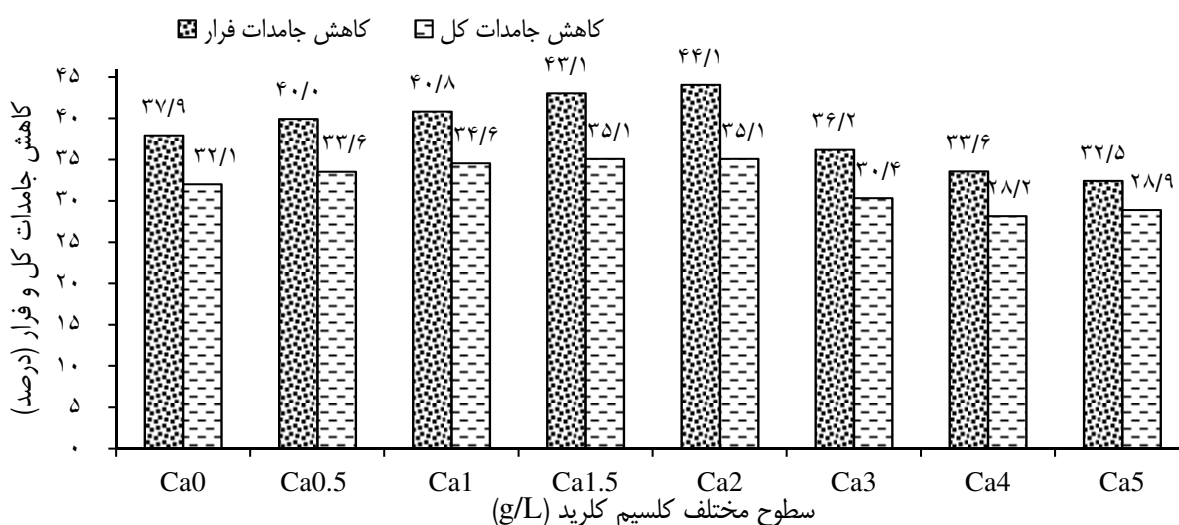
## بحث

فرایند هضم بی‌هوازی زباله و شیرابه در کشورهای در حال توسعه، یکی از مهمترین و پیچیده‌ترین مسائل بازیافت انرژی در جهت کاهش جامدات شهری و مضرات ناشی از آن بوده که در تولید بیوگاز و از بین بردن میکروب‌ها نقش مهمی دارد. از مزایای این روش نسبت به فرایندهای دیگر می‌توان به هزینه تعمیر و نگهداری کمتر، تولید لجن مازاد و بوی کم و همچنین تصفیه بهتر همراه با باقیمانده عاری از آلودگی میکروبی نام

برد. در این مطالعه، اثر غلظت‌های مختلف کلسیم کلرید در تخریب پذیری زیستی زباله جامد شهری و شیرابه مورد بررسی قرار گرفت و با نتایج سایر محققان مقایسه و مورد بحث قرار گرفته است.

## اثر سطوح مختلف کلسیم کلرید بر تولید بیوگاز

در این پژوهش میانگین بیوگاز تولیدی در محدوده ۶۸-۵۵۱ NmL/g.VS حاصل گردید. بیشترین بیوگاز تولیدی در غلظت ۲ g/L به میزان جمعی ۵۵۱ NmL/g.VS به دست آمد. در همین ۲۴۳ سطح محتوای متان برابر ۸۳-۸۰ درصد بود. روند تولید روزانه بیوگاز در این مطالعه مشابه نتایج چندین مطالعه از جمله Kumar و همکاران در سال ۲۰۱۶ (۲۸)، Patil و همکاران در سال ۲۰۱۳ (۳۶)، Ahn و همکاران در سال ۲۰۰۶ (۲۶) و Dang و همکاران در سال ۲۰۱۴ (۲۷) است. همچنین افزایش تولید بیوگاز با استفاده از کلسیم کلرید از ۶/۱۶ تا ۳۱/۳۵ درصد گزارش شده (۲۸) که میزان بیوگاز تولیدی این پژوهش نیز در این محدوده است. دلیل چنین روندی با مشاهده میزان تولید متان قابل تشریح است. فرایند اسیدزایی در روزهای اول، از طرفی باعث تولید CO<sub>2</sub> شده است (۳۷، ۳۸). در شروع فرایند



نمودار ۴- تغییرات درصد کاهش جامدات فرار و جامدات کل تیمارها

افزایش رشد باکتری‌ها همراه با ایجاد توده میکروبی و احتمالاً توزیع دما مربوط دانست.

با توجه به مطالب بیان شده، بهتر است آزمایشاتی مشابه ولی در دمای ترموفیلیک، سایر زیست‌توده‌های حاوی اسیدهای چرب بالا مانند پسماندهای رستورانی، TS و نسبت ISRهای دیگر صورت گیرد. همچنین با بکارگیری این آزمایشات در راکتورهای نوع پیوسته و دارای همزن خودکار، می‌توان نتایج جدیدی را مشاهده نمود.

### نتیجه‌گیری

با جمع‌بندی نتایج این پژوهش می‌توان دریافت که افزودن سطح بهینه کلسیم کلرید، یک راه حل موثر برای افزایش بیوگاز و متان است. بنابراین افزودن کلسیم کلرید در طی روزهای اولیه موجب بهبود عملکرد و هضم بی‌هوازی می‌شود. همچنین غلظت کلسیم کلرید (2 g/L)، به‌عنوان مقدار بهینه موجب بیشترین تولید گاز و متان و بالاترین کاهش جامدات فرار و جامدات کل می‌گردد. در غلظت‌های بالاتر  $\text{CaCl}_2$  ( $\leq 3 \text{ g/L}$ ) عملکرد فرایند هضم تضعیف می‌گردد. زیرا به نظر می‌رسد که تولید بیوگاز در اثر بازدارندگی فرایند هیدرولیز کاهش یافته است. بنابراین افزودن بیش از 3 g/L کلسیم کلرید تاثیر منفی بر عملکرد هضم بی‌هوازی خواهد داشت.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح پژوهشی با عنوان "اثر غلظت کلرید کلسیم در هضم بیولوژیکی زباله جامد شهری و شیرابه تازه" مصوب دانشگاه فردوسی مشهد در سال ۱۳۹۶ با کد ۲/۴۳۹۵۷ است که با حمایت دانشگاه فردوسی مشهد اجرا شده است.

هضم بی‌هوازی، محیط معمولاً بدلیل رشد سریع‌تر باکتری‌های اسیدزا نسبت به متان‌زها تا حدودی اسیدی می‌شود و بنابراین تولید متان کم می‌شود. پس از چند روز، با افزایش بیشتر جمعیت باکتری‌های متان‌زا و مصرف اسیدها، pH دوباره افزایش یافته و تولید بیوگاز روندی صعودی به خود خواهد گرفت (۳۹، ۴۰).

### اثر سطوح مختلف کلسیم کلرید بر کاهش جامدات کل و فرار

با توجه به نمودار ۴، غلظت (۲Ca) نسبت به غلظت‌های دیگر به‌طور قابل توجهی بیشترین درصد کاهش جامدات کل (۳۵/۱۳) و فرار (۴۴/۰۹) را به خود اختصاص داد که سبب افزایش تولید بیوگاز شد. دلیل افزایش بیوگاز در اثر افزودن کلسیم کلرید را می‌توان به بهبود تخریب پذیری زیستی (کاهش بیشتر جامدات کل و فرار سایر تیمارها نسبت به تیمار شاهد) و جلوگیری از اختلال در فرایند هضم دانست. تبدیل بیشتر VS نشان‌دهنده تجزیه بیشتر و در نتیجه تولید گاز بیشتر است. این امر می‌تواند به‌خاطر تبدیل VS به محصولات جانبی غیر از گاز مانند اسیدهای چرب فرار صورت گیرد (۴۱). همان‌طور که قبلاً اشاره شد، افزودن بیش از حد کلسیم نیز سبب رسوب کربنات و فسفات در نتیجه از بین رفتن زیست توده، کاهش فعالیت متانوژنیک‌ها و از دست دادن مواد مغذی ضروری برای هضم بی‌هوازی می‌گردد (۲۲، ۲۳). این نتایج با مطالعه Kumar و همکاران (۲۸)، همخوانی دارد. از این‌رو، بهبود نتایج کاهش جامدات کل و فرار در راکتورهای  $\text{Ca}^{+۰}/۵$  تا  $\text{Ca}^{+۲}$  نشان می‌دهد که غلظت بالاتر از 3 g/L از روند هضم بی‌هوازی جلوگیری می‌کند که با نتایج دیگر پژوهش‌های صورت گرفته همخوانی دارد (۲۸). Ahn و همکاران (۲۶) نشان دادند که سطح 3 g/L کلسیم بهترین عملکرد نرخ تولید بیوگاز و متان را به خود اختصاص می‌دهد که این تفاوت با مطالعه حاضر را می‌توان به نوع ماده اصلی و مواد آلی محلول و سپس به مواد تولیدی در نتیجه هیدرولیز نسبت داد. دلیل کاهش بیشتر جامدات فرار و کل در غلظت‌های کمتر کلسیم در این تحقیق را می‌توان به



## References

1. De Bere L. Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art. *Water Science and Technology*. 2000;41(3):283-90.
2. Tosun İ, Gönüllü MT, Günay A. Anaerobic digestion and methane generation potential of rose residue in batch reactors. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2004;39(4):915-25.
3. Haug RT. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Boca Raton: CRC Press; 1993.
4. Nasrollahi-Sarvagahaji S, Alimardani R, Sharifi M, Taghizadeh Yazdi M. Comparison of the environmental impacts of different municipal solid waste treatments using life cycle assessment (LCA) (Case Study: Tehran). *Iranian Journal of Health and Environment*. 2016;9(2):273-88 (in Persian).
5. Yamashiro T, Lateef SA, Ying C, Beneragama N, Lukic M, Masahiro I, et al. Anaerobic co-digestion of dairy cow manure and high concentrated food processing waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2013;15(4):539-47.
6. Viotti P, Di Genova P, Falcioni F. Numerical analysis of the anaerobic co-digestion of the organic fraction from municipal solid waste and wastewater: Prediction of the possible performances at Olmeto plant in Perugia (Italy). *Waste Management & Research*. 2004;22(2):115-28.
7. Fruteau de Lacos H, Thiebaut E, Saint-Joly C. Anaerobic digestion of residual municipal solid waste using biological-mechanical pre-treatment: The plant of Varennes Jarcy. *Water Science and Technology*. 2008;58(7):1447-52.
8. Kennedy K, Lentz E. Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Water Research*. 2000;34(14):3640-56.
9. Bohdziewicz J, Kwarciak A. The application of hybrid system UASB reactor-RO in landfill leachate treatment. *Desalination*. 2008;222(1-3):128-34.
10. Calli B, Mertoglu B, Roest K, Inanc B. Comparison of long-term performances and final microbial compositions of anaerobic reactors treating landfill leachate. *Bioresource Technology*. 2006;97(4):641-47.
11. Castillo E, Vergara M, Moreno Y. Landfill leachate treatment using a rotating biological contactor and an upward-flow anaerobic sludge bed reactor. *Waste Management*. 2007;27(5):720-26.
12. Chen S, Sun D, Chung J-S. Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Management*. 2008;28(2):339-46.
13. Yiping X, Yiqi Z, Donghong W, Shaohua C, Junxin L, Zijian W. Occurrence and removal of organic micropollutants in the treatment of landfill leachate by combined anaerobic-membrane bioreactor technology. *Journal of Environmental Sciences*. 2008;20(11):1281-87.
14. Kheradmand S, Karimi-Jashni A, Sartaj M. Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. *Waste Management*. 2010;30(6):1025-31.
15. Parawira W, Murto M, Zvauya R, Mattiasson B. Comparative performance of a UASB reactor and an anaerobic packed-bed reactor when treating potato waste leachate. *Renewable Energy*. 2006;31(6):893-903.
16. Han MJ, Behera SK, Park HS. Anaerobic co-digestion of food waste leachate and piggery wastewater for methane production: Statistical optimization of key process parameters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2012;87(11):1541-50.
17. Hwu C-S, Tseng S-K, Yuan C-Y, Kulik Z, Lettinga G. Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water Research*. 1998;32(5):1571-79.
18. Lalman J, Bagley DM. Effects of C18 long chain fatty acids on glucose, butyrate and hydrogen degradation. *Water Research*. 2002;36(13):3307-13.
19. Angelidaki I, Ahring B. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1992;37(6):808-12.
20. Koster I. Abatement of long-chain fatty acid inhi-

- bition of methanogenesis by calcium addition. *Biological Wastes*. 1987;22(4):295-301.
21. Pereira M, Sousa D, Mota M, Alves M. Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: Kinetics, enhancement of methanogenic activity, and effect of VFA. *Biotechnology and Bioengineering*. 2004;88(4):502-11.
  22. Keenan PJ, Iza J, Switzenbaum MS. Inorganic solids development in a pilot-scale anaerobic reactor treating municipal solid waste landfill leachate. *Water Environment Research*. 1993;65(2):181-88.
  23. Van Langerak E, Gonzalez-Gil G, Van Aelst A, Van Lier J, Hamelers H, Lettinga G. Effects of high calcium concentrations on the development of methanogenic sludge in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactors. *Water Research*. 1998;32(4):1255-63.
  24. Parkin GF, Owen WF. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering*. 1986;112(5):867-920.
  25. Jackson-Moss C, Duncan J, Cooper D. The effect of calcium on anaerobic digestion. *Biotechnology Letters*. 1989;11(3):219-24.
  26. Ahn J-H, Do TH, Kim SD, Hwang S. The effect of calcium on the anaerobic digestion treating swine wastewater. *Biochemical Engineering Journal*. 2006;30(1):33-38.
  27. Dang Y, Zhang R, Wu S, Liu Z, Qiu B, Fang Y, et al. Calcium effect on anaerobic biological treatment of fresh leachate with extreme high calcium concentration. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2014;95:76-83.
  28. Kumar S, Das A, Srinivas GLK, Dhar H, Ojha VK, Wong J. Effect of calcium chloride on abating inhibition due to volatile fatty acids during the start-up period in anaerobic digestion of municipal solid waste. *Environmental Technology*. 2016;37(12):1501-1509.
  29. Holliger C, Alves M, Andrade D, Angelidaki I, Astals S, Baier U, et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*. 2016;74(11):2515-22.
  30. Fang W, Zhang P, Zhang G, Jin S, Li D, Zhang M, et al. Effect of alkaline addition on anaerobic sludge digestion with combined pretreatment of alkaline and high pressure homogenization. *Bioresource Technology*. 2014;168:167-72.
  31. Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, Borzacconi L, Campos J, Guwy A, et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*. 2009;59(5):927-34.
  32. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association; 1998.
  33. Ahmadi-Pirlou M, Ebrahimi-Nik M, Khojastehpour M, Ebrahimi S. Effect of Alkaline Pretreatment on Improvement of Biodegradability of Organic Fraction of Municipal Solid Wastes and Biogas Production in Anaerobic Digestion. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2017;9(4):481-92 (in Persian).
  34. Metcalf & Eddy, Inc. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th ed. New York: McGraw Hill; 2015.
  35. Wang LK, Hung Y-T, Lo HH, Yapijakis C. *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*. 2nd ed. Basel: Marcel Dekker; 2004.
  36. Patil JH, AntonyRaj M, Shankar B, Shetty MK, Kumar BP. Anaerobic co-digestion of water hyacinth and sheep waste. *Energy Procedia*. 2014;52:572-78.
  37. Borowski S. Co-digestion of the hydromechanically separated organic fraction of municipal solid waste with sewage sludge. *Journal of Environmental Management*. 2015;147:87-94.
  38. Marañón E, Castrillón L, Quiroga G, Fernández-Nava Y, Gómez L, García M. Co-digestion of cattle manure with food waste and sludge to increase biogas production. *Waste Management*. 2012;32(10):1821-25.
  39. Fonoll X, Astals S, Dosta J, Mata-Alvarez J. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes: evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. *Chemical Engineering Journal*. 2015;262:1268-74.

40. Siciliano A, Stillitano M, De Rosa S. Biogas production from wet olive mill wastes pretreated with hydrogen peroxide in alkaline conditions. *Renewable Energy*. 2016;85:903-16.
41. Brown D, Li Y. Solid state anaerobic co-digestion of yard waste and food waste for biogas production. *Bioresource Technology*. 2013;127:275-80.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Effect of calcium chloride concentration on biological co-digestion of municipal solid waste and landfill leachate

MA Ebrahimi-Nik\*, S Ghanbari Azad Pashaki, M Khojastehpour, A Rohani

Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 4 April 2018

**Revised:** 20 June 2018

**Accepted:** 25 June 2018

**Published:** 17 September 2018

**Keywords:** Biogas, Municipal solid waste, Leachate, Calcium chloride

### \*Corresponding Author:

ebrahimi-nik@um.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** In recent years, management and disposal of municipal solid waste has become a global problem and the most important environmental concern. Anaerobic digestion is a cost-effective solution for treatment of both solid waste and wastewater. The aim of this study was to investigate the positive or negative effects of calcium chloride content in anaerobic digestion process of municipal solid waste and leachate on biogas production.

**Materials and Methods:** Experiments with 8 levels of calcium chloride on co-digestion of municipal solid waste and leachate were investigated in 500 ml digesters under mesophilic conditions in a completely randomized design with three replications. Reactors with a ratio of substrate to inoculum of 2 (on VS basis) were operated and the volume of the biogas was measured daily. Volatile and total solids, carbon/nitrogen of waste, COD, BOD and heavy metals were measured by following APHA.

**Results:** The results of the experiment showed that the pH was decreased with increasing calcium chloride concentration. The highest amount of cumulative biogas production was obtained in  $\text{CaCl}_2$  of 2 g/L with the highest VS and TS reduction. Higher concentrations of  $\text{CaCl}_2$  ( $\geq 3$  g/L) caused a reduction in the degradability of volatile and total solids and, as a result, a decreased performance of the digester.

**Conclusion:** The results clearly confirmed that the addition of calcium chloride was an effective solution to improve biodegradability in co-digestion of the MSW and leachate and consequently to reduce the total and volatile solids and to increase the amount of biogas.