

Research Paper

مقاله پژوهشی

## Performance Evaluation of Hydrothermal Carbonation Treatment to Biogas Production from Anaerobic Digestion of Organic Waste

## بررسی کارایی پردازش کربنیزاسیون گرمایی بر تولید بیوگاز ناشی از هضم بی‌هوازی مواد آلی

Reza Ghasemzadeh<sup>1</sup>, Mohammad Ali Abdoli<sup>2\*</sup>, Omid Bozorg-Haddad<sup>3</sup> and Maryam Pazoki<sup>4</sup>

رضا قاسم‌زاده<sup>۱</sup>، محمدعلی عبدلی<sup>۲\*</sup>، امید بزرگ حداد<sup>۳</sup> و مریم پازکی<sup>۴</sup>

1- M.Sc., Faculty of Environment, College of Environmental Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

۱- کارشناس ارشد، مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

2- Professor, Faculty of Environment, College of Environmental Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

۲- استاد، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

3- Professor, School of Irrigation and Reclamation Engineering, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Tehran, Iran.

۳- استاد، گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

4- Assistant Professor, School of Environment, College of Environmental Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

۴- استادیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

\*نویسنده مسئول، ایمیل: [mabdoli@ut.ac.ir](mailto:mabdoli@ut.ac.ir)

\*Corresponding Author, Email: [mabdoli@ut.ac.ir](mailto:mabdoli@ut.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۰۶

Received: 28/07/2021

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۰/۰۶/۲۵

Revised: 16/09/2021

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۹

Accepted: 20/09/2021

© IWWA

© انجمن آب و فاضلاب ایران

### Abstract

### چکیده

The most problems in the field of municipal waste management are related to the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). In this experimental study, the effect of hydrochars produced at 150, 190, and 230 °C on AD process was analyzed with a sample of the OFMSW of Tehran. Due to the hydrothermal carbonization process, with increasing temperature, the hydrochar yield decreased and due to the increase in thermal value, the energy yield in hydrochar-190 was maximum. The effect of hydrochars on biogas production was variable and in hydrochars-150 and 190, 23.25 and 41.3% increase in biogas production was observed, respectively. This phenomenon was due to the destruction of the hard structure of the OFMSW. On the other hand, in hydrochar-230, there was a 30.63% reduction in biogas production, which was due to the production of inhibitor products such as phenol and furfural in the hydrothermal carbonation process. According to the results, the best conditions for the maximum production of biogas in the produced hydrochar at temperature of 190 °C and a retention time of 40 minutes. Also, the percentage of methane production in this condition was 63.25%.

بیشترین مشکلات در زمینه مدیریت پسماند شهری مربوط به بخش آلی پسماندهای شهری است. در این پژوهش که به صورت تجربی انجام شد، اثر هیدروچارهای تولیدی در دماهای ۱۵۰، ۱۹۰ و ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد بر فرایند هضم بی‌هوازی با نمونه بخش آلی پسماندهای شهری تهران بررسی شد. بر اثر فرآیند کربنیزاسیون گرمایی، با افزایش دما، میزان بازدهی هیدروچار کاهش یافت و در عین حال با توجه به افزایش ارزش حرارتی، میزان بازدهی انرژی در هیدروچار-۱۹۰ به بیشینه حالت خود رسید. اثرگذاری هیدروچار بر میزان تولید بیوگاز متغیر بود و در هیدروچارهای ۱۵۰ و ۱۹۰ به ترتیب ۲۳/۲۵ و ۴۱/۰۳ درصد افزایش تولید بیوگاز مشاهده شد که ناشی از تخریب ساختار سخت بخش آلی پسماندهای شهری بود. از طرفی در هیدروچار-۲۳۰، ۳۰/۶۳ درصد کاهش تولید بیوگاز رخ داد که ناشی از تولید محصولات بازدارنده مانند فنول و فورفورال در فرایند کربنیزاسیون گرمایی بود. با توجه به نتایج حاصل شده، بهترین شرایط به منظور تولید بیشینه بیوگاز در هیدروچار تولیدی در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۴۰ دقیقه بود. هم‌چنین درصد تولید متان در این شرایط معادل ۶۳/۲۵ درصد بود.

**Keywords:** Hydrothermal carbonization, Anaerobic digestion, Organic fraction of municipal solid waste, Biogas production, Hydrochar

**کلمات کلیدی:** کربنیزاسیون گرمایی، هضم بی‌هوازی، بخش آلی پسماند شهری، تولید بیوگاز، هیدروچار

تبدیل می‌کند: ۱- بیوگاز دارای ارزش حرارتی به‌عنوان یک سوخت تجدیدپذیر که می‌تواند الکتریسیته و حرارت تولید نماید و یا این که به‌عنوان سوخت مصرفی در تجهیزات و خودروها مورد استفاده قرارگیرد. ۲- کود (مواد هضم شده) تولید کند که به‌صورت مستقیم و یا ترکیب شده در کشاورزی مورد مصرف قرارگیرد (Bolzonella et al., 2006).

در طول سالیان گذشته، هضم بی‌هوازی به‌صورت گسترده به‌عنوان روش مدیریت بخش آلی پسماندهای شهری و سایر پسماندهای آلی مورد استفاده قرار گرفته و انرژی تولیدی به فرم بیوگاز بازیابی شده است. محققین زیادی در جهت بهبود و افزایش میزان بیوگاز پیش‌پردازش‌های شیمیایی مانند از نرنی، افزودن اسید و قلیا، فیزیکی مانند خرد کردن، حرارتی، میکروویو، التراسونیک، بیولوژیکی انجام داده‌اند (Zeynali et al., 2017; Cesaro et al., 2019; Cesaro et al., 2014; Liu et al., 2020; Yu et al., 2019).

هیدروچار یک جاذب جامد کربنی است که از فرایند کربنیزاسیون گرمایی به‌عنوان یک روش نوین تبدیل حرارتی مواد آلی به‌دست می‌آید (Libra et al., 2011). معمولاً فرایند کربنیزاسیون گرمایی در بازه دمایی  $150^{\circ}\text{C}$  -  $230^{\circ}\text{C}$ ، فشار حداکثر ۲۰ بار و در محیط مرطوب صورت می‌پذیرد (Libra et al., 2011). طبق مطالعات گذشته اضافه نمودن هیدروچار به فرایند هضم بی‌هوازی، ظرفیت بافری را افزایش داده، عوامل بازدارنده فرآیند را کاهش و میزان تولید بیوگاز را افزایش می‌دهد. در این مطالعه بیشینه میزان بیوگاز تولیدی  $450\text{ mL/g-VS}$  بود و میزان درصد متان تولیدی از  $57/5\%$  به  $69/8\%$  رسید. هر گرم هیدروچار، ۲۵ میلی‌گرم آمونیوم و ۵۰ میلی‌گرم اسیدهای چرب فرار را حذف کرد (Xu et al., 2018). در مطالعه دیگری، اثر هیدروچار بر فرایند هضم بی‌هوازی مورد بررسی قرار گرفت که که بیشترین میزان تولید بیوگاز و متان در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  و به‌ترتیب معادل  $\text{L/Kg VS}$  ۲۸۸ و ۲۰۷ بود که به‌ترتیب ۲۴ و ۳۷ درصد افزایش یافته بود. هم‌چنین در بازه زمانی ۱۰-۱۳ روز، ۹۵٪ بازدهی بیوگاز ثبت شد. در این مطالعه با افزایش دما، میزان بازدهی تولید متان کاهش یافت (Choe et al., 2021).

در مطالعه دیگری نشان داده شده است که کاربرد هیدروچار تولیدی در دمای  $240^{\circ}\text{C}$  در فرآیند هضم بی‌هوازی، متان کمتری نسبت به دماهای پایین‌تر تولید می‌کند (Zhu et al., 2021). علاوه بر این، Mustafa et al. (2018) اثر هیدروچار را بر تولید بیوگاز فرایند هضم بی‌هوازی باگاس مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند در بازه دمایی  $160^{\circ}\text{C}$  -  $180^{\circ}\text{C}$ ، بازدهی تولید بیوگاز افزایش و از ۱۸۰ تا ۲۰۰-۲۲۰ درجه سانتی‌گراد، بازدهی تولید

روش‌های دفع معمول پسماند شهری شامل دفن بهداشتی، روش‌های حرارتی (در کشورهای با سطح درآمد بالا)، کمپوست و تلبار (در کشورهای با سطح درآمد پایین) است. دفن بهداشتی اگر به‌صورت مناسب انجام نشود ممکن است منابع آبی نزدیک به محل دفن و خاک اطراف را به‌وسیله شیرابه که حاوی فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی پایدار و پاتوژن‌های میکروبی است، آلوده نماید. هم‌چنین محل‌های دفن با مدیریت ضعیف به وسیله انتشار بو، گازهای گلخانه‌ای و ترکیبات آلی فرار باعث آلودگی هوا می‌شوند (Pham et al., 2015; Vergara and Tchobanoglous, 2015; Wilson et al., 2015; Liu et al., 2017). زباله‌سوزی به‌عنوان یک روش حرارتی هزینه سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری بالایی دارد و تولید خاکستر، مواد زائد و آلاینده‌های گازی مانند  $\text{CO}_2$ ،  $\text{SO}_2$ ،  $\text{NO}_x$ ، دیوکسین و فوران می‌نماید. روش‌هایی مانند پیرولیز و گازی‌سازی از نظر تکنیکی در حال پیشرفت هستند ولی در مقیاس صنعتی به‌صورت فراگیر مورد استفاده قرار نگرفته‌اند (Babu et al., 2021). روش کمپوست نیز به‌دلیل تولید محصول دارای ارزش کم از پسماند و کاهش حجم محدود پسماند، مورد اقبال عمومی قرار نگرفته است (Ferrari et al., 2020).

یکی از چالش‌های مدیریت پسماند شهری در کشورهای در حال توسعه، درصد بالای بخش آلی پسماند شهری و رطوبت بالای آن است. در کشورهای با سطح درآمد کم و متوسط ۵۰-۷۰ درصد از کل پسماند شهری و در کشورهای با سطح درآمد بالا، ۲۰-۴۰ درصد از کل پسماند شهری را قسمت آلی تشکیل می‌دهد (Pham et al., 2015). اگر مدیریت بخش آلی پسماند شهری به‌صورت صحیح انجام شود، می‌تواند منبع با ارزشی از انرژی قابل تجدیدپذیر باشد.

پسماند شهری به دلیل دارا بودن ترکیبات آلی زیاد در خود، به‌عنوان یک خوراک برای میکروارگانیسم‌های بی‌هوازی به‌شمار می‌رود و بخش آلی آن می‌تواند به ترکیبات ساده‌تر تجزیه شوند (Abudi et al., 2016). فرایند هضم بی‌هوازی به فرایندی اطلاق می‌شود که مواد آلی به‌وسیله برخی میکروارگانیسم‌ها در یک محیط بدون اکسیژن تجزیه می‌شوند. هضم بی‌هوازی نه تنها به‌عنوان یک منبع انرژی، بلکه یک روش مناسب برای کاهش آلودگی‌های ناشی از مدیریت نامناسب پسماندهای آلی و جلوگیری از رهاسازی گازهای گلخانه‌ای به‌شمار می‌رود (Abudi et al., 2016; Zamri et al., 2021).

فرایند هضم بی‌هوازی مواد آلی را به دو محصول با ارزش

$$(1) \quad = \text{بازدهی هیدروچار تولیدی} (\%) \\ \left( \frac{\text{جرم هیدروچار خشک شده تولیدی (گرم)}}{\text{جرم بخش آلی پسماند شهری مصرف شده (گرم)}} \right) \times 100$$

$$(2) \quad \times \text{بازدهی هیدروچار تولیدی} = \text{بازدهی انرژی} (\%) \\ \left( \frac{\text{ارزش حرارتی هیدروچار تولیدی}}{\text{ارزش حرارتی بخش آلی پسماند شهری}} \right)$$

## ۲-۳- آزمایش هضم بیهوازی

پتانسیل تولید متان بخش آلی پسماندهای شهری و انواع هیدروچار به وسیله بطری‌های شیشه‌ای به حجم ۱۱۸ میلی‌لیتر به‌عنوان راکتور ناپیوسته استفاده شد. درون هر راکتور مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از مخلوط میکروبی شامل لجن فعال و ۵ میلی‌لیتر آب مقطر به‌همراه ۰/۲۵ گرم بر مبنای وزن خشک سوبسترا ریخته (هیدروچار تولیدی از فرایند کربنیزاسیون گرمایی در درجه حرارت‌های طراحی‌شده) و درب آن توسط درپوش لاستیکی و کلاهک آلومینیومی محکم شد. در جدول‌های ۱ و ۲ خصوصیات محتوای مخلوط میکروبی ارائه شده است. سپس به‌مدت سه دقیقه گازی با ترکیب ۸۰٪ نیتروژن و ۲۰٪ دی‌اکسیدکربن به درون این بطری‌ها تزریق و به‌طور هم‌زمان توسط سرنگی دیگر هوای داخل آن تخلیه شد تا سیستم بی‌هوازی ایجاد شود. این سیستم ناپیوسته به‌روش هانسن معروف بوده و در آزمایش‌های بسیاری از محققین به‌عنوان راکتور ناپیوسته هضم بی‌هوازی مورد استفاده قرار گرفته است (Hansen et al., 2004). هاضم بی‌هوازی مورد استفاده در گستره دمایی مزوفیلیک (۳۷ °C) فعال بود.

## ۲-۴- نمونه برداری و آنالیز گاز

آنالیز بیوگاز تولیدی و تعیین درصد متان و دی‌اکسیدکربن (مجموع گازهای متان، دی‌کسید کربن و نیتروژن به‌عنوان بیوگاز تولیدی در نظر گرفته شده است) با استفاده از یک دستگاه GC انجام گرفت. دستگاه مجهز به نرم‌افزار peak ABC بوده که برای تجزیه و تحلیل شکل‌های حاصل از تزریق نمونه‌ها از آن استفاده شد. از هلیوم به‌عنوان گاز حامل با شدت جریان ۲۰ ml/min استفاده شد. دمای ستون، دمای تزریق کننده و دمای شناساگر به ترتیب ۵۰، ۹۰ و ۱۴۰ °C تنظیم شد. در ابتدا پیک‌های گازهای خالص متان، دی‌اکسیدکربن، نیتروژن و هوای محیط تحت شرایط مشخص برای دستگاه GC تعیین شد. هم‌چنین زمان آشکار شدن گاز توسط شناساگر مشخص شد (Ebrahimian et al., 2020).

هر سه روز یک‌بار نمونه‌گیری از راکتورها و آنالیز گاز تولید شده در این بازه زمانی انجام گرفت. در نمونه‌برداری از راکتورهای

بیوگاز کاهش یافته است. Li and Jin (2015) اثر پیش‌پردازش‌های حرارتی در گستره دمایی ۵۰-۱۶۰ °C را به‌واسطه تغییر خصوصیات حل‌شدگی بر هضم بی‌هوازی پسماند آشپزخانه بررسی کردند. بهترین شرایط به‌منظور تولید متان در دمای ۹۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد به ترتیب در زمان‌های ماند ۷۰ و ۵۰ دقیقه به دست آمد. هدف اصلی این مطالعه بررسی اثر هیدروچار تولیدی در درجه حرارت‌های متفاوت در فرایند کربنیزاسیون گرمایی و اثر آن بر هضم بیهوازی بخش آلی پسماندهای شهری است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- تهیه نمونه‌ها

نمونه‌های بخش آلی پسماندهای شهری از محل دفن پسماند آزادکوه شهر تهران واقع در جنوب تهران نزدیک شهر کهریزک در جاده قدیم تهران-قم تهیه شد و در اندازه‌های ۱-۱/۵ میلی‌متر مورد استفاده قرار گرفت. لجن فعال شده به‌عنوان ماده تلقیحی یا مخلوط میکروبی از لجن بی‌هوازی تصفیه‌خانه فاضلاب شهری جنوب تهران جمع‌آوری شد. از آن‌جا که لجن تهیه شده حاوی ذرات جامد با اندازه‌های مختلف بود، لذا قبل از استفاده توسط صافی با روزهایی در ابعاد ۱-۱/۵ میلی‌متر صاف شد تا جامدات موجود در مخلوط میکروبی جدا شوند.

### ۲-۲- پایلوت کربنیزاسیون گرمایی

فرایند تولید هیدروچار در راکتوری به ظرفیت ۳ لیتر (ظرفیت کاری: ۲ لیتر) از جنس فولاد ضدزنگ با توانایی فعالیت در دما و فشار متفاوت انجام شده است. در هر آزمایش براساس طراحی انجام شده، مقدار ۴۵۰ گرم بخش آلی پسماند شهری به‌همراه ۱/۸ لیتر آب مقطر مخلوط شده و بعد از هم‌زدن به‌مدت ۱۰ دقیقه، در راکتور به‌صورت عایق بسته شده و ۴۰ دقیقه به‌عنوان زمان ماند واکنش در نظر گرفته شد. هر آزمایش به‌منظور دقت کافی، سه بار صورت پذیرفت. فشارسنج به‌ازای تغییرات دما، میزان فشار ۴-۱۰ بار را نشان داد. هیدروچار تولیدی به‌منظور خشک شدن، به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در انتها همه نمونه‌های هیدروچار تولیدی به‌منظور نگهداری و سپس استفاده در فرایند هضم بی‌هوازی، در کیسه‌های پلاستیکی در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. بازدهی هیدروچار و انرژی تولیدی براساس فرمول‌های (۱ و ۲) به‌دست آمدند.

از ۱۰۰٪ حاصل شد (Volpe et al., 2018). مقدار pH نیز به‌وسیله testo 250 pH meter انجام شد. هم‌چنین میزان مواد فرار (VM)، کربن ثابت (FC) بر اساس استاندارد متد ASTM D-3175-89 به‌دست آمد (Volpe et al., 2018).

### ۳- نتایج و بحث

در جدول ۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ماده تلقیحی و بخش آلی پسماند شهری برای آشنایی با خوراک مورد استفاده در هاضم و فرایند کربنیزاسیون گرمایی ارائه شده است. هم‌چنین در جدول ۲ نتایج آنالیز نهایی شامل درصد کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن و آنالیز تقریبی شامل درصد VS، FC و خاکستر برای خوراک هاضم بی‌هوازی از جمله بخش آلی پسماند شهری و هیدروچارهای تولید شده در دماهای متفاوت فرایند کربنیزاسیون گرمایی شامل ۱۶۰، ۱۹۰ و ۲۳۰ درجه سانتیگراد ارائه شده است.

جدول ۱- خصوصیات بخش آلی پسماند شهری و ماده تلقیحی

پارامتر	بخش آلی پسماندهای شهری	ماده تلقیحی
درصد TS (براساس وزن تر)	۲۵/۷۲	۳/۳
درصد VS (براساس وزن تر)	۲۰/۶۱	۱/۹
نسبت VS/TS (براساس وزن خشک)	۸۰/۱۳	۵۷/۵۸
درصد مجموع کربن (براساس وزن خشک)	۴۹/۲۲	۲۵/۷۴
درصد مجموع نیتروژن (براساس وزن خشک)	۳/۸۲	۲/۸۱
درصد هیدروژن (براساس وزن خشک)	۶/۱	۳/۵۴
درصد گوگرد (براساس وزن خشک)	۰/۴	۱/۲۲
درصد هیدروژن (براساس وزن خشک)	۴۰/۴۶	۶۶/۶۹
نسبت کربن به نیتروژن (C/N)	۱۲/۸۸	۹/۱۶
pH	۵/۲	۶/۶
میزان خاکستر	۴/۹۸	-

جدول ۲- پارامترهای فیزیکی و شیمیایی بخش آلی پسماندهای شهری و هیدروچار در دماهای مختلف

نمونه	آنالیز نهایی (بر اساس وزن خشک)						
	کربن (%)	هیدروژن (%)	نیتروژن (%)	گوگرد (%)	اکسیژن (%)	درصد VM	درصد FC
بخش آلی پسماندهای شهری	۴۹/۲۲	۶/۱	۳/۸۲	۰/۴	۴۰/۴۶	۷۱/۵۴	۲۴/۰۳
هیدروچار-۱۵۰	۵۲/۹۱	۶/۱	۵/۱۲	۰/۴۴	۳۵/۴۳	۶۸/۹۷	۲۵/۷۸
هیدروچار-۱۹۰	۵۸/۷۴	۷/۰۸	۴/۲۴	۰/۴۶	۲۹/۴۸	۶۶/۰۱	۲۷/۰۲
هیدروچار ۲۳۰	۶۶/۵۷	۶/۳۴	۳/۹۴	۰/۴۶	۲۲/۶۹	۶۱/۱۴	۳۰/۹۶

در جدول ۳ نتایج مربوط به بازدهی هیدروچار تولیدی (٪)، ارزش حرارتی (MJ/kg)، بازدهی انرژی (٪) و سطح ویژه هیدروچارهای تولیدی در فرایند کربنیزاسیون گرمایی درج شده است. درصد بازدهی برای هیدروچار-۱۵۰، ۱۹۰ و ۲۳۰ به‌ترتیب برابر با ۶۱/۵۴، ۵۶/۷۴ و ۴۷/۵۳ بود. همین‌طور میزان ارزش حرارتی برای بخش آلی پسماندهای شهری و هیدروچارهای-۱۵۰، ۱۹۰ و ۲۳۰ برابر با ۲۰/۳۷، ۲۴/۸۴ و ۲۷/۶۴ گزارش شد که براساس بازدهی هیدروچار و ارزش حرارتی و هم‌چنین فرمول (۱)، میزان بازدهی انرژی برای هر یک از هیدروچارهای اشاره شده به‌ترتیب برابر با ۶۸/۸۴، ۷۷/۴ و ۷۲/۱۴ به‌دست آمد.

ناپیوسته هضم بی‌هوازی، میزان ۲۵۰ میکرولیتر از نمونه گاز تولیدی به‌وسیله سرنگ قفل‌کننده فشار به دستگاه GC تزریق شده و نتایج حاصل از تزریق بیوگاز تولیدی به دستگاه GC ذخیره و برای محاسبه ترکیب درصد بیوگاز و حجم متان و دی‌اکسیدکربن استفاده شد (Ebrahimi et al., 2020).

### ۲-۵- آزمایشات انجام شده

در این مطالعه به‌منظور شناخت خوراک از جمله بخش آلی پسماند شهری، ماده تلقیحی و انواع هیدروچار، درصد مواد جامد فرار (VS) و درصد کل مواد جامد (TS) از روش استاندارد APHA به‌دست آمد (Federation and APH Association, 2005). میزان خاکستر نمونه‌ها در دمای  $575 \pm 5$  درجه سانتی‌گراد و براساس ASTM D-1102 به‌دست آمد (ASTM, 2021). آنالیز عنصر یا نهایی به‌وسیله آنالیزور "Elementary Trading Shanghai Co., Ltd. China" برای تشخیص میزان کربن، نیتروژن، هیدروژن و سولفور انجام پذیرفت. میزان اکسیژن نیز از کاهش عناصر مذکور

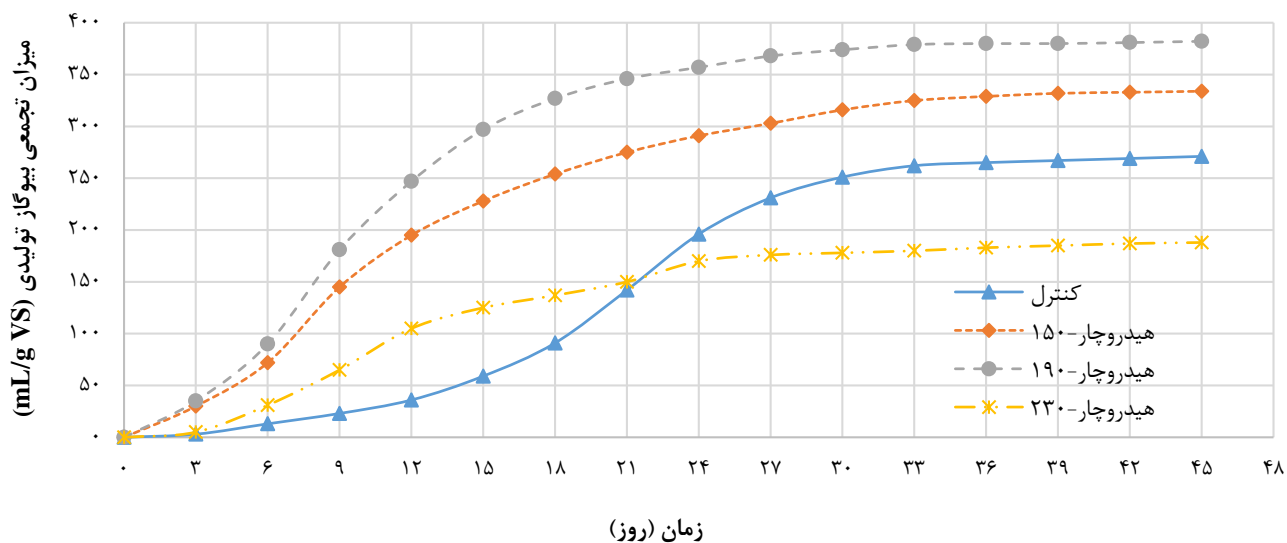
در جدول ۳ نتایج مربوط به بازدهی هیدروچار تولیدی (٪)، ارزش حرارتی (MJ/kg)، بازدهی انرژی (٪) و سطح ویژه هیدروچارهای تولیدی در فرایند کربنیزاسیون گرمایی درج شده است. درصد بازدهی برای هیدروچار-۱۵۰، ۱۹۰ و ۲۳۰ به‌ترتیب برابر با ۶۱/۵۴، ۵۶/۷۴ و ۴۷/۵۳ بود. همین‌طور میزان ارزش

جدول ۳- بازدهی فرایند کربنیزاسیون گرمایی و بیوگاز تولیدی

نمونه	بازدهی هیدروچار (%)	ارزش حرارتی (MJ/kg)	بازدهی انرژی (%)	مجموع بیوگاز تولیدی در هاضم (mL/g VS)	درصد متان تولیدی (%)
بخش آلی پسماندهای شهری	-	۱۸/۲۱	-	۲۷۱	۵۶/۸۳
هیدروچار-۱۵۰	۶۱/۵۴	۲۰/۳۷	۶۸/۸۴	۳۳۴	۶۸/۳۳
هیدروچار-۱۹۰	۵۶/۷۴	۲۴/۸۴	۷۷/۴	۳۸۲	۶۳/۲۵
هیدروچار-۲۳۰	۴۷/۵۳	۲۷/۶۴	۷۲/۱۴	۱۸۸	۶۱/۶۲

در شکل ۱ میزان بیوگاز تولیدی در هریک از هاضم‌ها به صورت تجمعی در ۴۵ روز نشان داده شده است. میزان بیوگاز تولیدی در انتهای ۴۵ روز در نمونه کنترل (مخلوط بخش آلی پسماندهای شهری و ماده تلقیحی) معادل ۲۷۱ mL/g VS بود. نمونه کنترل به‌منظور دریافت میزان تغییرات قبل و بعد از فرایند گرمایی انجام شده است. هم‌چنین میزان بیوگاز تولیدی در نمونه‌های هاضم بیهوازی هیدروچار-۱۵۰، ۱۹۰ و ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد و ماده تلقیحی نشان داده شده است که به‌ترتیب برابر با ۳۳۴، ۳۸۲ و ۱۸۸ mL/g VS بود. برای هیدروچارهای ۱۵۰ و

۱۹۰ افزایش و برای هیدروچار ۲۳۰ کاهش را نشان داده است. میزان بیوگاز تولیدی به‌صورت مقطعی (هر سه روز یک‌بار) در شکل ۲ ارائه شده است. رفتار هاضم بی‌هوازی از حیث میزان تولید بیوگاز به‌صورت جزئی‌تر و در گذر زمان نشان داده شده است. بیشترین میزان بیوگاز تولیدی در هاضم‌های دارای هیدروچار ۱۵۰ و ۱۹۰ در روز نهم، برای هاضم دارای هیدروچار-۲۳۰ در روز دوازدهم و در نمونه کنترل در روز بیست و چهارم از شروع تولید بیوگاز اتفاق افتاد.

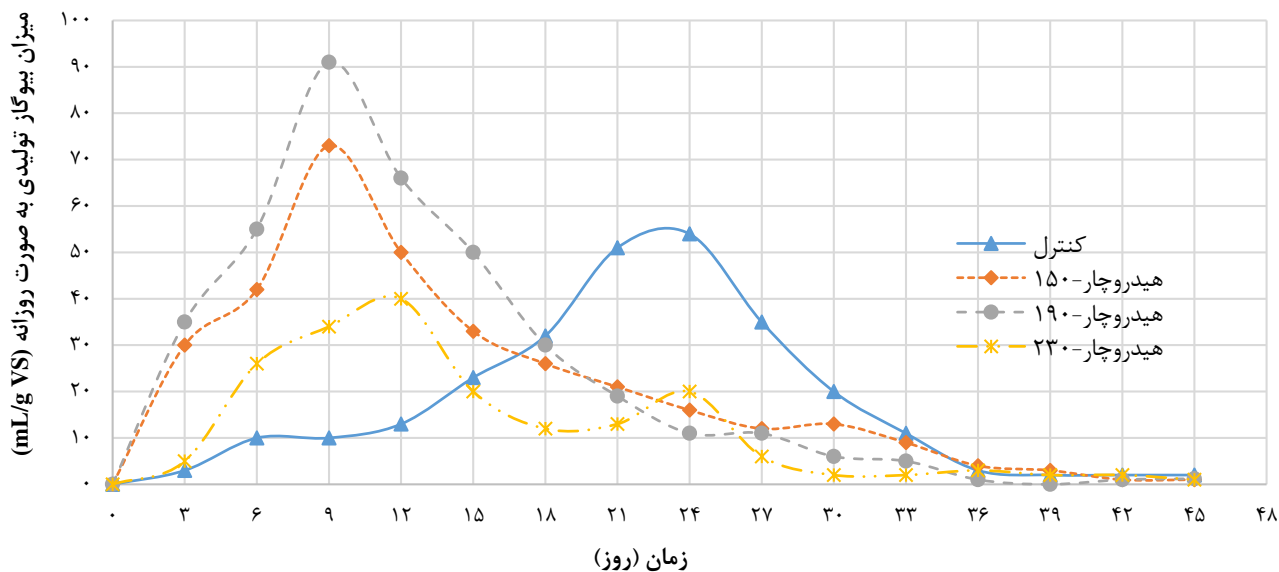


شکل ۱- بازدهی بیوگاز تولیدی به‌صورت تجمعی در هاضم بی‌هوازی در طول ۴۵ روز

بر اثر افزایش دما بالاتر رفته، مواد آلی بیشتری به مواد کربنی تبدیل می‌شوند. این موارد در دیگر مطالعات نیز مشاهده شده است (Basso et al., 2016; Mäkelä et al., 2015; Benavente et al., 2015). طبق گزارش محققین، طی فرایند کربنیزاسیون گرمایی، درصد کربن در بازه دمایی ۱۸۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، از ۴۵/۰۲ به ۵۳/۸۴٪ (افزایش ۱۹/۶٪) رسیده (Basso et al., 2016) و در بازه دمایی ۲۰۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، از ۵۵/۵۲ به ۶۶/۲۴٪ (افزایش ۱۹/۳٪) رسید. طبق بررسی‌های به‌عمل آمده، میزان تغییرات کربن نسبت به مطالعات مشابه بیشتر بوده است.

### ۳-۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خوراک و هیدروچار تولیدی

درصد کربن در آنالیز تقریبی با افزایش درجه حرارت فرایند کربنیزاسیون گرمایی افزایش یافته است. میزان افزایش در هیدروچار-۱۵۰، ۱۹۰ و ۲۳۰ به‌ترتیب از ۴۹/۲۲٪ (قبل از انجام فرایند کربنیزاسیون گرمایی) به ۵۲/۹۱، ۵۸/۷۴ و ۶۶/۵۷٪ رسیده که به میزان ۷/۵، ۱۹/۳ و ۳۵/۲٪ افزایش یافته است. در نتیجه این تغییرات، هیدروچار تولیدی نسبت به خوراک اولیه یا همان بخش آلی پسماندهای شهری دارای نسبت کربن به نیتروژن بالاتری است. با توجه به این‌که شدت فرایند کربنیزاسیون گرمایی



شکل ۲- بازدهی بیوگاز تولیدی روزانه در ۴۵ روز در هاضم بیهوازی

هرچند در مطالعه دیگری نشان داده شده است که در دماهای بالاتر مانند ۲۶۰ و ۲۸۰ درجه سانتیگراد، میزان بازدهی هیدروچار افزایشی است که ناشی از واکنش بک-پلیمریزاسیون از فاز مایع به جامد در فرایند کربنیزاسیون گرمایی است که بر میزان تجزیه مواد آلی اولیه فائق می‌آید (Coronella et al., 2014). برخلاف بازدهی هیدروچار، میزان ارزش حرارتی با افزایش دمای فرآیند کربنیزاسیون گرمایی، افزایش پیدا کرده است. میزان تغییرات ارزش حرارتی هیدروچارهای تولیدی در دماهای ۱۵۰، ۱۹۰ و ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به خوراک ورودی به راکتور کربنیزاسیون گرمایی معادل ۱۱/۹، ۳۶/۴ و ۵۱/۸٪ است. با توجه به افزایش درصد کربن، پیش‌بینی می‌شد که ارزش حرارتی افزایش داشته باشد و این مورد نیز توسط برخی مطالعات بر روی سایر خوراک‌ها به اثبات رسیده است. دلیل اصلی آن، افزایش زغالی‌سازی ماده خروجی بر اثر افزایش دمای فرایند کربنیزاسیون گرمایی است. در دیگر مطالعات تا ۶۱٪ افزایش در ارزش حرارتی به‌زای افزایش درجه حرارت تا ۲۵۰ C° نیز گزارش شده است (Volpe and Fiori, 2017; Jain et al., 2016). در نتیجه موارد ارائه شده و فرمول (۲)، میزان بازدهی انرژی با افزایش دمای فرایند کربنیزاسیون گرمایی، ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است درصد بازدهی انرژی برای هیدروچار-۱۹۰ برابر ۷۷/۴٪ است.

### ۳-۳- اثرگذاری پردازش کربنیزاسیون گرمایی بر هضم

#### بیهوازی

با توجه به شکل ۱، میزان بیوگاز تولید شده در نمونه کنترلی

طبق نتایج آنالیز تقریبی در جدول ۲، میزان مواد فرار (VM) با افزایش درجه حرارت فرایند کربنیزاسیون گرمایی کاهش و میزان کربن ثابت (FC) افزایش دارد. این مورد ناشی از زغالی‌سازی بیشتر در نتیجه افزایش درجه حرارت فرایند گرمایی است (Volpe and Fiori, 2015). براساس نتایج آنالیز عنصری، میزان گوگرد بسیار ناچیز است (کمتر از ۰/۵٪ وزنی). با افزایش دمای فرایند کربنیزاسیون گرمایی، نسبت‌های O/C و H/C کاهش پیدا کرده که ناشی از واکنش دی‌هیدراسیون در فرآیند کربنیزاسیون گرمایی است (Volpe and Fiori, 2015).

### ۲-۳- بازدهی فرآیند گرمایی

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، میزان بازدهی هیدروچار با افزایش دما، کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه میزان هیدروچار کمتری در طی فرایند ایجاد می‌شود. درصد کاهش به‌ترتیب در هیدروچارهای تولیدی در دمای ۱۹۰ و ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد معادل ۷/۸ و ۲۲/۸٪ است. سایر مطالعات نیز مشابه این موضوع را نشان می‌دهند، به‌طوری‌که در تحقیقی، میزان بازدهی جرمی زغال آلی در بازه دمایی ۱۸۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، بیش از ۵۰٪ کاهش یافت (Basso et al., 2015; Frunke and Ziegler, 2011). این مشاهدات نتیجه یک‌سری واکنش‌ها تحت‌عنوان دی‌هیدراتاسیون و دی‌کربوکسیلاسیون است که در دماهای بالاتر اثرگذاری بیشتری دارند و واکنش را به سمت تولید گاز بیشتر و کاهش ماده جامد سوق می‌دهند. در نتیجه کربن‌دی‌اکسید و مونواکسیدکربن بیشتری تولید می‌شود (Basso et al., 2015; Choe et al., 2019).

خام افزایش داد، تولید بیوگاز در بازه زمانی کمتری رخ داد و تأخیر زمانی در تولید بیوگاز به وجود نیامد. طبق نتایج به دست آمده، پیش پردازش توسط فرایند کربنیزاسیون گرمایی به صورت مستقیم بر میزان و زمان تولید بیوگاز و همچنین درصد متان تولیدی در بیوگاز اثرگذار بود. میزان تولید بیوگاز وابسته به شرایط فرایند گرمایی بود که طبق نتایج به دست آمده با افزایش دمای تولید هیدروچار، ابتدا تولید بیوگاز در راکتور هضم بی‌هوازی افزایش و در دماهای بالا به صورت سریع کاهش یافت. لذا قبل از استفاده از فرآیند پیش‌پردازش کربنیزاسیون گرمایی باید دمای بهینه به دست آید. در خصوص بازه زمانی، با توجه به این که در ساختار سخت مواد در فرایند کربنیزاسیون گرمایی، شکست رخ می‌دهد، تأخیر در تولید بیوگاز رخ نخواهد داد و در انواع هیدروچار (تولیدی در درجه حرارت‌های مختلف) بازه زمانی تولید بیوگاز کاهش خواهد یافت. هرچند که در دماهای بالاتر امکان تولید ترکیباتی وجود دارد که به عنوان مانع در مسیر تکمیل فرایند هضم بی‌هوازی قرار گیرند. با توجه به نتایج به دست آمده، فرآیند کربنیزاسیون گرمایی اگر به صورت بهینه مورد استفاده قرار گیرد می‌تواند در دو حالت شامل ۱- افزایش تولید بیوگاز و ۲- کاهش تأخیر زمانی تولید بیوگاز، تأثیر به‌سزایی در افزایش راندمان هاضم‌های بیهوازی بخش آلی پسماند شهری داشته باشد. همچنین در انتها پیشنهاد می‌شود سایر عوامل اثرگذار مانند زمان ماند، pH، غلظت خوراک فرایند هیدروترمال کربنیزاسیون و اثرگذاری این پارامترها بر یکدیگر مورد مطالعه سایر محققین قرار گیرد.

#### ۵- سپاسگزاری

از اساتید محترم و آزمایشگاه "تبدیل پسماند به انرژی" دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران و پژوهشکده مواد و انرژی به دلیل تسهیل روند انجام آزمایش‌ها تشکر می‌شود. لازم به ذکر است که این کار تحقیقاتی مستخرج از رساله در مقطع دکتری بوده است.

#### ۶- مراجع

- Abudi, Z.N., Hu, Z., Sun, N., Xiao, B., Rajaa, N., Liu, C., and Guo, D., (2016), "Batch anaerobic co-digestion of OFMSW (organic fraction of municipal solid waste), TWAS (thickened waste activated sludge) and RS (rice straw): Influence of TWAS and RS pretreatment and mixing ratio", *Energy*, 107, 131-140.
- Aragón-Briceño, C., Ross, A.B., and Camargo-Valero, M.A., (2017), "Evaluation and comparison of product

طی ۴۵ روز معادل ۲۷۱ mL/g VS بود و پس از انجام پردازش کربنیزاسیون گرمایی، این میزان در هیدروچار-۱۵۰ و ۱۹۰ به ترتیب ۲۳/۲۵ و ۴۱/۰۳٪ افزایش و در هیدروچار-۲۳۰، ۶۳/۳۰٪ کاهش داشته است. افزایش میزان تولید بیوگاز به دلیل شکسته شدن ترکیبات آلی پیچیده به ترکیبات مولکولی سنگین در فرایند کربنیزاسیون گرمایی است. ترکیبات با جرم مولکولی سنگین شامل کربوهیدرات، پروتئین و دیگر محصولات هیدرولیز شده است. این ترکیبات پتانسیل بیشتری برای تبدیل شدن به ترکیبات با جرم مولکولی سبک دارند و در نتیجه تولید بیوگاز دارند (Phuttaro et al., 2019). کاهش میزان تولید بیوگاز در هیدروچار-۲۳۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل کاهش مواد فرار در هیدروچار از ۶۸/۹۷ به ۶۱/۱۴٪ است. دلیل دیگر نیز مربوط به تولید فنول و فورفورال و تولید سایر ترکیبات با جرم مولکولی بالا و غیرقابل تجزیه در دماهای بالا در فرایند کربنیزاسیون گرمایی است. فنول و فورفورال به عنوان مانع در انجام واکنش کامل فرایند هضم بی‌هوازی شناخته می‌شوند. علاوه بر این درصد تولید متان در هیدروچار-۱۵۰ بیشترین مقدار خود و معادل ۶۸/۳۳٪ بود که با افزایش درجه حرارت فرایند کربنیزاسیون گرمایی، درصد تولید متان نسبت به کل بیوگاز کاهش یافته است. در سایر محققین نیز به نتایج مشابهی در بازه‌های دمایی متفاوت رسیده‌اند (Choe et al., 2017; He et al., 2014; Aragón-Briceño et al., 2017). هم‌زمان سرعت تولید بیوگاز نیز در انواع هیدروچار نسبت به نمونه کنترل افزایش یافته است و به تعبیری نقطه عطف هیدروچارها در شکل ۱ در بازه زمانی کمتری نسبت به نمونه کنترل انجام پذیرفته است. همچنین در شکل ۲، قله هر یک از نمودارهای تولید بیوگاز در بازه زمانی کمتری اتفاق می‌افتد. میزان بیشینه تولید بیوگاز در نمونه کنترلی، هیدروچارهای-۱۵۰، ۱۹۰ و ۲۳۰ به ترتیب در روزهای ۲۴، ۹، ۹ و ۱۲ اتفاق افتاده است. این مورد نشان‌دهنده این موضوع است که به هاضم‌هایی با ظرفیت (حجم) کمتر نیاز خواهد بود و در نتیجه هزینه‌های عملیاتی کاهش پیدا خواهد کرد (Rani et al., 2012).

#### ۴- نتیجه‌گیری

هدف از انجام این کار تحقیقاتی، به دست آوردن اثر پیش‌پردازش فرایند کربنیزاسیون گرمایی بر هضم بی‌هوازی پسماند آلی در درجه حرارت‌های مختلف بود. در بین نمونه‌های بررسی شده، بهترین عملکرد مربوط به هیدروچار تولید شده در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد بود که میزان تولید بیوگاز را نسبت به نمونه

- Greco, A., (2020), "An innovative IoT-oriented prototype platform for the management and valorisation of the organic fraction of municipal solid waste", *Journal of Cleaner Production*, 247, 119618.
- Funke, A., and Ziegler, F., (2011), "Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass", *Bioresource Technology*, 102(16), 7595-7598.
- Hansen, T. L., Schmidt, J.E., Angelidaki, I., Marca, E., la Cour Jansen, J., Mosbæk, H., and Christensen, T.H., (2004), "Method for determination of methane potentials of solid organic waste", *Waste Management*, 24(4), 393-400.
- He, C., Chen, C.L., Giannis, A., Yang, Y., and Wang, J.Y., (2014), "Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 1127-1142.
- Jain, A., Balasubramanian, R., and Srinivasan, M.P., (2016), "Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review", *Chemical Engineering Journal*, 283, 789-805.
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. and Emmerich, K.H., (2011), "Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis", *Biofuels*, 2(1), 71-106.
- Li, Y., and Jin, Y., (2015), "Effects of thermal pretreatment on acidification phase during two-phase batch anaerobic digestion of kitchen waste", *Renewable Energy*, 77, 550-557.
- Liu, Y., Ni, Z., Kong, X., and Liu, J., (2017), "Greenhouse gas emissions from municipal solid waste with a high organic fraction under different management scenarios", *Journal of Cleaner Production*, 147, 451-457.
- Liu, J., Zhao, M., Lv, C., and Yue, P., (2020), "The effect of microwave pretreatment on anaerobic co-digestion of sludge and food waste: Performance, kinetics and energy recovery", *Environmental Research*, 189, 109856.
- Mäkelä, M., Benavente, V., and Fullana, A., (2015), "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties", *Applied Energy*, 155, 576-584.
- Mustafa, A.M., Li, H., Radwan, A.A., Sheng, K., and Chen, X., (2018), "Effect of hydrothermal and Ca (OH)<sub>2</sub> pretreatments on anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production", *Bioresource Technology*, 259, 54-60.
- Pham, T.P.T., Kaushik, R., Parshetti, G.K., Mahmood, R., and Balasubramanian, R., (2015), "Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions", *Waste Management*, 38, 399-408.
- Phuttaro, C., Sawatdeenarunat, C., Surendra, K.C., Boonsawang, P., Chairapat, S., and Khanal, S.K., (2019), "Anaerobic digestion of hydrothermally-pretreated lignocellulosic biomass: Influence of pretreatment temperatures, inhibitors and soluble yields and bio-methane potential in sewage digestate following hydrothermal treatment", *Applied Energy*, 208, 1357-1369.
- ASTM E1621-21, (2021), *Standard guide for elemental analysis by wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Babu, R., Veramendi, P.M.P., and Rene, E.R., (2021), "Strategies for resource recovery from the organic fraction of municipal solid waste", *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 100098.
- Basso, D., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., Rada, E.C., Weiss-Hortala, E., and Fiori, L., (2016), "Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization", *Waste Management*, 47, 114-121.
- Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., and Fiori, L., (2015), "Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A byproduct of the organic municipal solid waste treatment", *Bioresource Technology*, 182, 217-224.
- Bolzonella, D., Pavan, P., Mace, S., and Cecchi, F., (2006), "Dry anaerobic digestion of differently sorted organic municipal solid waste: A full-scale experience", *Water Science and Technology*, 53(8), 23-32.
- Benavente, V., Calabuig, E., and Fullana, A., (2015), "Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 89-98.
- Cesaro, A., and Belgiorno, V., (2014), "Pretreatment methods to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions", *Chemical Engineering Journal*, 240, 24-37.
- Cesaro, A., Belgiorno, V., Siciliano, A., and Guida, M., (2019), "The sustainable recovery of the organic fraction of municipal solid waste by integrated ozonation and anaerobic digestion", *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 390-397.
- Choe, U., Mustafa, A.M., Lin, H., Xu, J., and Sheng, K., (2019), "Effect of bamboo hydrochar on anaerobic digestion of fish processing waste for biogas production", *Bioresource Technology*, 283, 340-349.
- Choe, U., Mustafa, A.M., Zhang, X., Sheng, K., Zhou, X., and Wang, K., (2021), "Effects of hydrothermal pretreatment and bamboo hydrochar addition on anaerobic digestion of tofu residue for biogas production", *Bioresource Technology*, 336, 125279.
- Coronella, C.J., Lynam, J.G., Reza, M.T., and Uddin, M.H., (2014), "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass", *Biomass Conversion and Biorefinery*, 5(2), 173-181.
- Ebrahimian, F., Karimi, K., and Kumar, R., (2020), "Sustainable biofuels and bioplastic production from the organic fraction of municipal solid waste", *Waste Management*, 116, 40-48.
- Federation, W.E., and APH Association., (2005), "Standard methods for the examination of water and wastewater", *American Public Health Association (APHA)*, Washington, DC, USA.
- Ferrari, F., Striani, R., Minosi, S., De Fazio, R., Visconti, P., Patrono, L., Catarinucci, L., Corcione, C.E. and



- organics on methane yield”, *Bioresource Technology*, 284, 128-138.
- Rani, R.U., Kumar, S.A., Kaliappan, S., Yeom, I.T., and Banu, J.R., (2012), “Low temperature thermochemical pretreatment of dairy waste activated sludge for anaerobic digestion process”, *Bioresource Technology*, 103(1), 415-424.
- Vergara, S.E., and Tchobanoglous, G., (2012), “Municipal solid waste and the environment: a global perspective”, *Annual Review of Environment and Resources*, 37, 277-309.
- Volpe, M., Goldfarb, J.L., and Fiori, L., (2018), “Hydrothermal carbonization of *Opuntia ficus-indica* cladodes: Role of process parameters on hydrochar properties”, *Bioresource Technology*, 247, 310-318.
- Volpe, M., and Fiori, L., (2017), “From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 63-72.
- Wilson, D.C., Rodic, L., Modak, P., Soos, R., Carpintero, A., Velis, K., Iyer, M. and Simonett, O., (2015), *Global waste management outlook*, UNEP.
- Xu, J., Mustafa, A. M., Lin, H., Choe, U. Y., and Sheng, K., (2018), “Effect of hydrochar on anaerobic digestion of dead pig carcass after hydrothermal pretreatment”, *Waste Management*, 78, 849-856.
- Yu, Q., Liu, R., Li, K., and Ma, R., (2019), “A review of crop straw pretreatment methods for biogas production by anaerobic digestion in China”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 51-58.
- Zamri, M.F.M.A., Hasmady, S., Akhilar, A., Ideris, F., Shamsuddin, A.H., Mofijur, M., Fattah, I.R., and Mahlia, T.M.I., (2021), “A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137, 110637.
- Zeynali, R., Khojastehpour, M., and Ebrahimi-Nik, M., (2017), “Effect of ultrasonic pre-treatment on biogas yield and specific energy in anaerobic digestion of fruit and vegetable wholesale market wastes”, *Sustainable Environment Research*, 27(6), 259-264.
- Zhu, K., Liu, Q., Dang, C., Li, A., and Zhang, L., (2021), “Valorization of hydrothermal carbonization products by anaerobic digestion: Inhibitor identification, biomethanization potential and process intensification”, *Bioresource Technology*, 341, 125752.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.