



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

مقاله پژوهشی

## بررسی کیفیت هیدروچار تولیدی از پسماند قهوه مصرف شده و تعیین ارزش حرارتی آن

انیس سجادی، سکینه شکوهیان\*، غلامرضا موسوی

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: افزایش روزافزون پسماند قهوه مصرف‌شده، نگرانی‌های محیط زیستی فراوانی ایجاد کرده است. این پژوهش با هدف ارزیابی کارایی فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال در تبدیل این پسماند به سوخت جامد با ارزش انجام شد.  
روش بررسی: مطالعه آزمایشگاهی با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش و روش سطح-پاسخ انجام شد. اثر متغیرهای مستقل دما ( $180^{\circ}\text{C}$ - $290^{\circ}\text{C}$ )، زمان ( $30$ - $90$  min) و نسبت وزنی آب-به-پسماند خشک (L:S برابر با  $1:1$ - $15:1$ ) بر ویژگی‌های هیدروچار بررسی شد. مجموعاً ۲۰ آزمایش طراحی و آنالیزهای فیزیکوشیمیایی بر روی هیدروچار و آب فرایندی انجام گرفت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۰۸

تاریخ ویرایش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۵

تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۹/۲۳

یافته‌ها: نتایج نشان داد که مدل درجه دوم توانایی بالایی در پیش‌بینی بازده هیدروچار (HY) و ارزش حرارتی بالا (HHV) دارد ( $R^2 > 0.98$ ). آنالیز واریانس نشان داد که هر سه متغیر مستقل اثر معنی‌داری بر HY و HHV داشته‌اند. میزان HHV و HY محصول تولیدی به ترتیب  $28.5/17.9$  MJ/kg و  $77.2/17.5$  درصد بوده است. آنالیز سطح-پاسخ نشان داد که در دمای  $235^{\circ}\text{C}$ ، زمان  $180$  min و نسبت  $4:1$  L:S، هیدروچار تولیدی کیفیت مطلوبی به لحاظ HY و HHV دارد. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که دمای  $229^{\circ}\text{C}$ ، زمان  $160$  min و نسبت  $4:1$  L:S، سبب حصول هیدروچار با HHV و HY به ترتیب برابر با  $27.8/27.9$  MJ/kg و  $67.9/67.9$  درصد شده که مطلوبیت  $0.891$  داشته است. آنالیز CHNSO نشان داد که نسبت H/C و O/C در هیدروچار کاهش و مساحت سطح از  $2/4$  به  $12/6$   $\text{m}^2/\text{g}$  افزایش داشته است.

واژگان کلیدی: پسماند قهوه مصرف‌شده،

کربونیزاسیون هیدروترمال، ارزش حرارتی بالا، بازدهی هیدروچار

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج مطلوب HHV هیدروچار تولیدی، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند پیشنهادی می‌تواند روشی مؤثر برای تولید سوخت جامد از زیست‌توده‌ها باشد.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

s.shekoohian@modares.ac.ir

Please cite this article as: Sajadi A, Shekoohian S, Moussavi Gh. Evaluation of hydrochar quality and high heating value derived from spent coffee grounds. Iranian Journal of Health and Environment. 2025;18(3):447-74.



## مقدمه

قهوه که در بیش از ۸۰ کشور جهان کشت می‌شود، یکی از پرمصرف‌ترین نوشیدنی‌های دنیا به‌شمار می‌آید و پس از نفت، دومین کالای تجاری بزرگ در سطح بین‌المللی محسوب می‌گردد (۱). طی دو دهه اخیر، ترویج فرهنگ مصرف قهوه موجب رشد سریع بازار جهانی آن و افزایش تنوع محصولات وابسته شده است. طبق گزارش سازمان بین‌المللی قهوه، سالانه حدود ۲/۸۵ Mt قهوه در جهان تولید می‌شود (۲). در ایران نیز مصرف قهوه روند افزایشی داشته، به‌گونه‌ای که طبق آمار گمرک جمهوری اسلامی ایران در سال ۱۴۰۱، بیش از ۳۶۰۰۰ ton قهوه وارد کشور شده که منجر به تولید حدود ۳۰۰۰۰ ton پسماند قهوه مصرف‌شده (Spent coffee grounds (SCG)) گردیده است (۳). با توجه به اینکه حدود ۹۰ درصد قهوه مصرفی به SCG تبدیل می‌شود، سرانه تولید این پسماند در ایران با جمعیتی نزدیک به ۸۳ میلیون نفر، حدود ۰/۳۴ kg/p.y برآورد می‌شود. در سطح بین‌المللی، بیشترین میزان مصرف سرانه قهوه به کشورهای اسکاندیناوی اختصاص دارد، به‌گونه‌ای که مصرف سالیانه هر فرد در کشورهای فنلاند، نروژ، ایسلند، دانمارک و سوئد به ترتیب ۱۲، ۹/۹، ۹، ۸/۷ و ۸/۲ kg/p.y گزارش شده است (۲). با افزایش مصرف جهانی قهوه، تولید سالانه SCG نیز به‌طور فزاینده‌ای رشد یافته و به یک چالش مهم محیط زیستی تبدیل شده است (۴).

SCG حاوی ترکیبات ارزشمندی مانند اسیدهای چرب، لیگنین، سلولز، همی سلولز و سایر پلی‌ساکاریدهاست که آن را به ماده‌ای مستعد برای تولید محصولات متنوعی تبدیل می‌کند (۲). در صنایع مختلف، این پسماند توسط نهادهای تخصصی جمع‌آوری شده و در مسیرهای گوناگونی نظیر تولید بیودیزل (۵)، استخراج قندها (۶)، تولید کربن فعال (۷)، کمپوست‌سازی (۸) و حذف آلاینده‌ها به‌وسیله جذب سطحی (۹)، پرورش قارچ و تولید محصولات آرایشی (۵) به کار گرفته می‌شود. با این حال، همچنان بخش زیادی از SCG از طریق دفن یا سوزاندن دفع می‌شود که نه تنها هزینه‌بر، بلکه تهدیدی برای محیط‌زیست به

شمار می‌آید (۱۰، ۱۱). در ایران نیز با وجود برخی مطالعات پراکنده در زمینه‌هایی مانند استخراج آنتی‌اکسیدان‌ها یا تولید بیودیزل از SCG (۱۲)، بیشتر این پسماند بدون استفاده مؤثر، به‌صورت مستقیم دفن می‌شود. این در حالی است که با توجه به گسترش فرهنگ مصرف قهوه و افزایش تعداد مراکز عرضه و فرآوری آن در دنیا، حجم قابل توجهی از پسماند SCG تولید می‌شود. این پسماند ظرفیت بالایی برای بازیافت و تولید ارزش افزوده دارد. از اینرو، استفاده از فناوری‌های نوین برای مدیریت آن، به‌ویژه با رویکرد بازیابی انرژی، نه تنها امکان‌پذیر بلکه از نظر فنی، اقتصادی و محیط زیستی نیز کاملاً موجه است (۱۳). با توجه به ویژگی‌های خاص این نوع پسماند، ایجاد آلودگی آب و خاک، رشد میکروارگانیسم‌های مضر، انتشار گازهای گلخانه‌ای در صورت عدم مدیریت صحیح و ارزش حرارتی قابل توجه، توسعه و به‌کارگیری روش‌هایی که بتوانند ضمن کاهش اثرات محیط زیستی، ارزش افزوده‌ای برای این پسماند ایجاد کنند، ضرورتی انکارناپذیر است. یکی از فناوری‌های نوظهور در این زمینه، فرایند کربونیزاسیون هیدروترومال (Hydrothermal carbonization (HTC)) است که به‌ویژه برای پسماندهای مرطوب نظیر SCG، بسیار مناسب است. این پسماند به‌دلیل محتوای ارزش حرارتی بالا، قابلیت تبدیل به محصولات پرا انرژی مانند هیدروچار را داراست (۱۴). HTC یک فرایند ترموشیمیایی است که در آن زیست‌توده در شرایط زیربحرانی (Subcritical)، دماهای ۱۸۰ تا ۲۵۰°C و تحت فشار خودبخودی (معمولاً ۱۰-۲ MPa) در حضور آب به‌عنوان محیط واکنش‌دهنده، تبدیل به هیدروچار می‌شود. در این شرایط، آب خاصیت یونی بیشتری پیدا کرده و ویسکوزیته آن کاهش می‌یابد، که این امر موجب تسهیل نفوذپذیری، افزایش واکنش‌پذیری و انحلال ترکیبات آلی می‌گردد (۱۵، ۱۶). در این شرایط، تجزیه ترکیبات زیستی مانند سلولز، همی سلولز، لیگنین و چربی‌های موجود در SCG تسهیل شده و منجر به تولید هیدروچار با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مشابه زغال‌سنگ، اما با اثرات محیط زیستی کمتر می‌شود. از

هیدروچار (Hydrochar yield (HY)) فرایند HTC بر روی SCG در شرایط بهینه ۶۴ درصد بوده که با افزایش دما در طی فرایند، میزان HHV در هیدروچار نسبت به ماده خام اولیه از ۱۵/۸ به ۴۴/۷ درصد افزایش داشته که این امر سبب افزایش محتوای کربن و کاهش نسبت‌های O/C و H/C و بهبود خواص سوختی هیدروچار شده است. در مطالعه دیگری Santos Santana و همکاران (۲۱) دانه‌های قهوه معیوب را به مدت ۴۰ min تحت دماهای ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ °C وارد فرایند HTC نموده و نتایج نشان داد که کاهش VM و خاکستر با افزایش دما، سبب افزایش محتوای FC و افزایش HHV شده است. نتایج مطالعه Venkatesan و همکاران (۲۲) نیز نشان داد که با افزایش دما در HTC، HY از ۲۱ به ۱۰/۲ درصد کاهش یافته، در حالی که HHV از ۱۹/۱ MJ/kg به ۲۱/۲ افزایش داشته است. این تغییرات منجر به افزایش محتوای کربن هیدروچار از ۵۰/۱ به ۵۵/۹ درصد و کاهش محتوای اکسیژن از ۴۰/۵ به ۳۸/۷ درصد شده است.

با توجه به مطالعات صورت گرفته در سطح بین‌المللی و نیاز به کسب دانش فنی در این زمینه و نبود پژوهشی جامع در مورد این پسماند، انجام این مطالعه با هدف بررسی امکان‌سنجی و بهینه‌سازی شرایط فرایند HTC جهت تبدیل SCG به سوخت جامد ارزشمند، ضرورت می‌یابد. همچنین، این مطالعه یک گام عملی و بومی‌سازی شده برای مدیریت SCG یا سایر زیست‌توده‌ها در کشور محسوب می‌شود که می‌تواند راهنمای سیاست‌گذاران و فعالان حوزه انرژی‌های تجدیدپذیر باشد. در همین راستا، مطالعه حاضر برای نخستین بار در ایران به بررسی فرایند HTC پسماند قهوه جهت تولید هیدروچار پرداخته است. هدف این مطالعه، بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و تاثیر متغیرهای اثرگذار مانند دمای واکنش، زمان فرایند و نسبت L:S به منظور دستیابی به بیشینه HY و HHV از پسماند SCG بوده است. همچنین، تحلیل دقیق ویژگی‌های هیدروچار و آب فرایندی حاصل از واکنش، تصویر جامعی از کارایی و جنبه‌های محیط زیستی این روش فراهم کرده است.

جمله مزایای HTC نسبت به روش‌هایی نظیر پیرولیز، می‌تواند به امکان پردازش مستقیم پسماندهای مرطوب بدون نیاز به خشک‌کردن، دمای واکنش پایین‌تر، مصرف انرژی کمتر و کاهش گازهای گلخانه‌ای اشاره کرد (۱۶، ۱۷). دمای واکنش، زمان ماند، نسبت وزنی آب-به-پسماند خشک (Liquid-to-solid ratio (L:S)) و استفاده از کاتالیست از جمله عوامل کلیدی مؤثر بر راندمان و کیفیت محصول در این فرایند هستند (۱۸).

بررسی متون نشان داد که در ایران مطالعه‌ای بر روی SCG با فرایند HTC وجود نداشته و مطالعات بین‌المللی مانند پژوهش Hu و همکاران (۱۴) که بر روی SCG در راکتوری استیل ضدزنگ به حجم ۵۰۰ L، دماهای ۱۵۰-۲۳۰ °C، به مدت ۳۰-۱۲۰ min و با L:S برابر با ۱:۱ تا ۱:۱۵ انجام شد، نشان داد که در شرایط نسبتاً ملایم (۱۵۰ °C، ۳۰ min و L:S برابر با ۵:۱)، مقدار ارزش حرارتی بالا (High heating value (HHV)) معادل ۲۳/۵ MJ/kg به دست آمد که نسبت به روش پیرولیز عملکرد بهتری داشته است. آنها نتیجه‌گیری کردند که HTC روشی مؤثر برای تولید سوخت جامد از SCG است و هیدروچار تولیدی قابلیت کاربرد در سیستم‌های گرمایش خانگی یا نیروگاه‌های احتراقی در مقیاس بزرگ را دارد. در مطالعه دیگری، Kim و همکاران (۱۹)، فرایند HTC پسماند قهوه را در دو نسبت L:S: ۱/۵ و ۴:۱ و دمای واکنش در بازه ۱۸۰-۲۵۰ °C انجام دادند. به منظور بررسی ویژگی‌های سوختی و حرارتی محصولات واکنش، تحلیل‌هایی شامل بازده جرم و انرژی، آنالیز عنصری، آنالیز تقریبی و سنجش HHV انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای واکنش، میزان کربن کلی و کربن ثابت ((Fixed carbon (FC)) افزایش و میزان اکسیژن و مواد فرار ((Volatile matter (VM)) کاهش یافته که در نهایت منجر به افزایش HHV محصولات شده و ویژگی‌های سوختی آن‌ها به سوخت‌های فسیلی مانند زغال سنگ نزدیک‌تر گردیده است. در مطالعه Afolabi و همکاران (۲۰) میزان بازدهی

## مواد و روش‌ها

محدوده، نوع مطالعه و تهیه سوپسترای مورد نیاز

این مطالعه یک مطالعه آزمایشگاهی از نوع توصیفی-تحلیلی بود که در بازه زمانی پاییز ۱۴۰۲ تا پاییز ۱۴۰۳ بر روی پسماندهای قهوه به روش HTC انجام شد. در این مطالعه، کارایی فرایند کربونیزاسیون SCG با نرم‌افزار طراحی آزمایش (Design of expert (DoE)) از روش سطح-پاسخ (Response surface methodology (RSM)) و برپایه طراحی ترکیبی مرکزی (Central composite design (CCD)) بررسی شد. برای طراحی آزمایش از نرم‌افزار DoE نسخه ۱۳ و روش CCD استفاده شد. در این روش از آنالیز واریانس (Analysis of Variance (ANOVA)) جهت ارزیابی داده‌های به دست آمده و برای شناسایی متغیرهای اثرگذار و معنی‌دار استفاده شد (۲۳). به این منظور، تاثیر متغیرهای موثر بر فرایند شامل دما، زمان واکنش و L:S بر متغیرهای پاسخ مانند HHV و HY مورد بررسی قرار گرفت. سطوح آزمایش به ترتیب شامل سطح +α، +۱، ۰، -۱ و -α بودند. براساس بررسی متون صورت گرفته (۲۱، ۲۲، ۲۴، ۲۵)، مقادیر تعیین شده برای دما به ترتیب برابر ۲۹۰، ۲۶۸، ۲۳۵، ۲۰۲ و ۱۸۰°C، برای زمان واکنش به ترتیب ۳۰۰، ۲۵۱، ۱۸۰، ۱۰۸ و ۶۰ min و برای L:S به ترتیب ۱:۱۵، ۱:۱۲، ۱:۸، ۱:۴ و ۱:۱ در نظر گرفته شد. براین اساس، تعداد ۲۰ آزمایش پیش‌بینی شد که در جدول ۱ ارائه شده است. به منظور اطمینان از پایداری نتایج، آزمایشات ۲ بار تکرار شد و میانگین متغیرهای پاسخ برای آنالیز وارد نرم‌افزار شد.

برای تهیه SCG، به کافی‌شاپ‌های مستقر در محدوده مرکزی شهر تهران مراجعه شد و هماهنگی‌های لازم برای جمع‌آوری پسماندهای SCG با آنها انجام شد. از آنها درخواست شد که زایدات قهوه عربیکا-روبوستا با نسبت ۷۰:۳۰ را جداگانه جمع‌آوری کنند و سپس به آزمایشگاه منتقل شدند. برای یکسان بودن سوپسترای ورودی، مقدار زیادی از این SCG

جمع‌آوری شد و با یکدیگر مخلوط گردیدند. همچنین برای جلوگیری از کپک‌زدگی، پسماندها در دمای ۸۰ °C در آن خشک شدند و جهت استفاده نگهداری گردیدند.

– راکتور و بهره‌برداری

این مطالعه در یک سیستم ناپیوسته و به وسیله راکتور هیدروترمال (شکل ۱) انجام گرفت. راکتور مورد استفاده در این مطالعه از جنس استیل ۳۱۶ بود که توانایی مقاومت در فشار و دماهای بالا را داشت و برای جلوگیری از خوردگی استیل نیز یک پوشش پلی‌تترافلوروئورواتیلن (Polytetrafluoroethylene (PTFE)) در داخل آن تعبیه شد. حجم کاری راکتور برابر با ۲۰۰ mL و دارای قابلیت تنظیم دما، زمان بود. همچنین دو شیر خروجی، سوپاپ اطمینان و فشارسنج به منظور ایمنی بر روی آن نصب شده بود. برای گرم کردن محتویات، راکتور به یک ژاکت حرارتی مجهز شده بود. پس از تعیین مشخصات اولیه SCG، آزمایشات کربونیزاسیون هیدروترمال براساس جدول ۱ و شرایط ذکر شده در آن انجام شد. به این صورت که براساس حجم پرشدگی ۵۰ درصد راکتور و نسبت L:S، قهوه با آب مخلوط شد و در داخل راکتور قرار گرفت. در ابتدای فرایند، شیرهای ورودی و خروجی هوا در راکتور باز گذاشته شدند تا تخلیه هوای موجود در راکتور صورت گیرد که هدف از این کار حذف هوا و مداخله اکسیژن به منظور انجام واکنش کربونیزاسیون بود. دما و زمان واکنش تنظیم شدند و پس از گذشت مدت زمان ۲۰ min، شیر خروجی بسته شد و واکنش آغاز گردید. با شروع واکنش و افزایش دما، فشار نیز افزایش یافت و با توجه به اینکه این راکتور قابلیت تحمل فشار ۱۰۰ bar را داشت، تا فشار ۵۰ bar تخلیه فشار صورت نگرفت ولی در فشارهای بالاتر به منظور رعایت ایمنی، مقداری شیر تخلیه فشار باز شد تا فشار کاهش یابد. در شرایط راهبری ارائه شده در جدول ۱، براساس دما، زمان و نسبت‌های L:S مختلف، فشار در محدوده ۵۰-۱۰ bar بوده است.



شکل ۱- راکتور مورد استفاده در فرایند HTC، الف) در حال راهبری و ب) محصولات تولیدی (هیدروچار و آب فرایندی)

که در این معادله،  $Mass_{dry\ hydrochar}$  و  $Mass_{dry\ feedstock}$  به ترتیب برابر با جرم خشک هیدروچار تولیدی و ماده اولیه برحسب گرم بوده است. آنالیزهای صورت گرفته بر روی SCG و هیدروچار تولیدی عبارت بودند از آنالیز تقریبی درصد رطوبت (Moisture) به روش ASTM D3173 (۲۶)، محتوای خاکستر بیومس به روش ASTM E1755 (۲۷) و خاکستر هیدروچار به روش ASTM 3174 (۲۸)، میزان VM به روش ASTM D3175 (۲۹) و مقدار FC به روش ASTM D3172 (۳۰) و آنالیز نهایی (ارزش حرارتی و CHNSO). روابط مورد استفاده برای محاسبه پارامترهای فوق در معادلات ۲ تا ۱۱ ارائه شدند. در شرایط بهینه نیز درصد عناصر تشکیل دهنده مانند کربن، هیدروژن، نیتروژن، سولفور و اکسیژن (Carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen (CHNSO)) هیدروچار نیز توسط

پس از اتمام زمان واکنش، راکتور خاموش شد و شیر تخلیه فشار خروجی باز گردید و اجازه داده شد تا محتویات راکتور خنک گردد. پس از سرد شدن، هیدروچار تولیدی و آب فرایندی در راکتور به صورت جداگانه جمع‌آوری و آنالیز شدند. برای این منظور از دستگاه فیلتر خلاء برای جدا کردن آب فرایندی از هیدروچار استفاده شد.

#### آنالیزها و محاسبات

پس از جداسازی هیدروچار، برای تعیین HY، هیدروچار به مدت ۲۴ h در دمای  $105^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد و درصد HY از معادله ۱ محاسبه گردید (۱۴). میزان HY، به عنوان نسبت جرم خشک بین هیدروچار و ماده اولیه تعریف شده و با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید (۱۴).

$$HY \text{ درصد} = \left( \frac{Mass_{dry\ hydrochar}}{Mass_{dry\ feedstock}} \right) \times 100 \quad (1)$$

دمای °C ۷۵۰، وزن بوته چینی خالی به همراه درب و وزن نمونه قرار داده شده در بوته چینی بودند. همچنین  $m_{ash}$ ،  $m_{cont}$  و  $m_{od}$  به ترتیب عبارت بودند از: جرم خاکستر ظرف پس از استقرار در دمای °C ۵۷۵، جرم ظرف و جرم اولیه ظرف و نمونه پس از خشک شدن در دمای °C ۱۰۵.

تعیین میزان VM

مواد فرار با قرار دادن ۵ g نمونه اولیه یا هیدروچار در یک کوره مافل و حرارت دادن به مدت ۷ min در دمای °C ۹۵۰ به دست آمد و با استفاده از معادلات ۵ تا ۷ محاسبه شد.

$$D = \left( \frac{A - B}{B} \right) \times 100 \quad (۵)$$

درصد رطوبت

$$C = \left( \frac{E - G}{E} \right) \times 100 \quad (۶)$$

درصد کاهش وزن

$$VM = C - D \quad (۷)$$

درصد VM

که در معادلات بالا، A و B به ترتیب برابر بودند با گرم وزن اولیه نمونه یا هیدروچار قبل از خشک شدن و وزن ثانویه بعد از خشک شدن در دمای °C ۱۰۵ و D نیز برابر بود با میزان رطوبت. همچنین E و G نیز به ترتیب برابر بودند با وزن اولیه ماده قبل و بعد از قرار گرفتن در دمای °C ۹۵۰ و C نیز برابر بود با درصد کاهش وزن. از تفاوت درصد کاهش وزن و میزان رطوبت نیز میزان ماده فرار بدست آمد.

تعیین محتوای کربن ثابت

در نهایت، محتوای کربن ثابت نمونه اولیه و هیدروچار طبق معادله ۸ با کم کردن مقادیر بدست آمده برای رطوبت، خاکستر و محتوای فرار از ۱۰۰ درصد مشخص شد.

$$100 - \left[ \begin{array}{c} \text{(درصد مواد فرار)} \\ - \\ \text{(درصد رطوبت)} \\ - \\ \text{(درصد خاکستر)} \end{array} \right] = \text{درصد کربن ثابت} \quad (۸)$$

دستگاه CHNS آنالایزر (FLASH2000) تعیین گردید. همچنین مساحت سطح هیدروچار حاصل در شرایط بهینه نیز با تکنیک BET (مدل BEL ژاپن) مورد بررسی قرار گرفت و مقاومت حرارتی نمونه اولیه و هیدروچار تولیدی در شرایط بهینه با آنالیز توزین حرارتی (Thermogravimetric analysis (TGA)) (دستگاه TGA STA6000) بررسی شد.

تعیین میزان رطوبت

میزان رطوبت با توزین و خشک کردن ۵ g نمونه تا وزن ثابت در آون در دمای °C ۱۰۵ به مدت ۱-۲ h تعیین شد. میزان رطوبت به صورت درصد و براساس تفاوت وزن اولیه و ثانویه از طریق معادله ۲ محاسبه گردید.

$$\text{درصد HY} = \left( \frac{\text{Mass}_{\text{dry hydrochar}}}{\text{Mass}_{\text{dry feedstock}}} \right) \times 100 \quad (۲)$$

که در این معادله، A و B بترتیب برابر است با گرم وزن اولیه نمونه قبل از خشک شدن و وزن ثانویه بعد از خشک شدن.

تعیین میزان خاکستر

برای تعیین میزان خاکستر نیز ۵ g از نمونه پسماند تا دمای °C ۲۵۰ در کوره مافل حرارت داده شد و پس از آن نمونه‌ها به مدت ۳۰ min در این دما مشتعل شدند. در ادامه، کوره تا دمای °C ۵۷۵ افزایش یافت و نمونه‌ها به مدت ۳ h نمونه محترق شدند. همچنین، محتوای خاکستر هیدروچار با حرارت دادن نمونه‌های با وزن مشخص در دمای °C ۷۵۰ طی ۲ h و سپس احتراق به مدت ۲ h دیگر تا سوختن کامل، تعیین گردید. مقدار خاکستر در هیدروچار و بیومس با استفاده از معادلات ۳ و ۴ محاسبه شد.

$$\text{درصد خاکستر هیدروچار} = \frac{(A - B)}{C} \times 100 \quad (۳)$$

$$\text{درصد خاکستر بیومس} = \left[ \left( \frac{m_{ash} - m_{cont}}{m_{od} - m_{cont}} \right) \right] \times 100 \quad (۴)$$

که در معادله ۳، A، B و C به ترتیب وزن باقیمانده پس از

### آنالیز نهایی

آنالیز نهایی شامل تعیین مقادیر عناصر CHNSO نمونه اولیه و هیدروچار با استفاده از یک آنالیزور عنصری انجام شد و محتوای اکسیژن با استفاده از معادله ۹ محاسبه گردید.

$$\left[ \begin{array}{c} \text{درصد کربن} \\ + \\ \text{درصد هیدروژن} \\ + \\ \text{درصد نیتروژن} \\ + \\ \text{درصد گوگرد} \\ + \\ \text{درصد خاکستر} \end{array} \right]$$

$$(9) \quad \text{درصد اکسیژن} = 100 -$$

### تعیین HHV

برای سنجش HHV نیز از دستگاه بمب کالریمتری ایزوپریبول (Parr6200) استفاده شد. HHV نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM E711 (۳۲)، از طریق احتراق کامل نمونه در حضور اکسیژن خالص و اندازه‌گیری افزایش دمای آب اطراف محفظه احتراق تعیین شد. برای این منظور، نمونه‌ها پس از خشک کردن و آسیاب، ۱ g از آنها در دستگاه بمب کالریمتری با اکسیژن خالص تا فشار حدود ۳۰ atm احتراق داده شدند و تغییر دمای آب اطراف برای محاسبه HHV ثبت شد. همچنین معیارهای عملکرد فرایند نیز عبارت بودند از چگالی انرژی (Energy densification (ED)، بازده انرژی (Energy yield (EY) و نسبت سوخت (Fuel ratio (FR) که از طریق معادلات ۱۲ تا ۱۴ محاسبه شدند (۳۱).

### تعیین چگالی انرژی

چگالی انرژی به عنوان نسبتی بین مقادیر ارزش حرارتی بالای نمونه اولیه و هیدروچار تولیدی تعیین شد که از معادله ۱۲ محاسبه گردید (۳۱).

$$(12) \quad \text{چگالی انرژی (ED)} = \frac{\text{HHV}_{\text{Hydrochar}}}{\text{HHV}_{\text{Feedstock}}}$$

که در این معادله،  $\text{HHV}_{\text{Hydrochar}}$  و  $\text{HHV}_{\text{Feedstock}}$  به ترتیب برابرند با ارزش حرارتی بالای هیدروچار تولیدی و ماده اولیه برحسب MJ/kg.

### تعیین بازده انرژی

بازده انرژی براساس جرم و ارزش حرارتی بالای نمونه اولیه و هیدروچار تولیدی و براساس معادله ۱۳ تعیین گردید (۳۱).

$$(13)$$

$$\text{بازده جرمی} \times \text{چگالی انرژی} = \text{EY} \quad \text{بازده انرژی}$$

### تعیین نسبت سوخت

نسبت سوخت براساس کربن ثابت و محتوای مواد فرار و براساس معادله ۱۴ تعیین شد (۳۱).

با توجه به محتوای عناصر آلی در آنالیز نهایی، نسبت‌های اتمی H/C و O/C در نمونه اولیه و هیدروچار بهینه تولیدی با استفاده از معادلات ۱۰ و ۱۱ تعیین شدند و براساس نمودار ولن کروئلن (Van Krevelen) میزان بلوغ هیدروچارها در شرایط بهینه شناسایی شد (۳۱).

$$(10) \quad \text{نسبت H/C} = \frac{\left( \begin{array}{c} \text{درصد وزنی هیدروژن در نمونه} \\ \text{اولیه یا هیدروچار} \\ \text{وزن اتمی هیدروژن} \\ \text{درصد وزنی کربن در نمونه اولیه} \\ \text{یا هیدروچار} \\ \text{وزن اتمی کربن} \end{array} \right)}$$

$$(11) \quad \text{نسبت O/C} = \frac{\left( \begin{array}{c} \text{درصد وزنی اکسیژن در نمونه اولیه} \\ \text{یا هیدروچار} \\ \text{وزن اتمی اکسیژن} \\ \text{درصد وزنی کربن در نمونه اولیه یا} \\ \text{هیدروچار} \\ \text{وزن اتمی کربن} \end{array} \right)}$$

مقادیر  $R^2_{adj}$  و  $R^2_{pred}$  برای ارزیابی برازش مدل‌ها و قدرت پیش‌بینی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در آنالیز ANOVA، سه شاخص اصلی مورد بررسی قرار گرفت. مجموع مربعات (Sum of squares (SS)) که نشان‌دهنده سهم هر عامل در ایجاد تغییرات در متغیر پاسخ است، درجه آزادی (Degrees of freedom (DF)) که بیانگر تعداد مقادیر مستقل مورد استفاده در برآورد هر پارامتر آماری بوده است و میانگین مربعات (Mean square (MS)) که از تقسیم SS بر DF به دست می‌آید و معیار اصلی برای محاسبه مقدار آماره  $F_{Value}$  است. این مقادیر به همراه نسبت آماری  $F_{Value}$  و مقدار P برای ارزیابی معنی‌داری اثر عوامل بر پاسخ مورد استفاده قرار گرفتند. کلیه تحلیل‌ها در سطح معنی‌داری ۹۵ درصد انجام شد.

### یافته‌ها

بررسی اثر همزمان متغیرهای اثرگذار بر میزان  $HHV$  و  $HY$  پسماند قهوه در ابتدا مشخصات SCG مورد استفاده از لحاظ آنالیز تقریبی و نهایی ارائه شده است. برطبق آنالیزهای صورت گرفته، درصد رطوبت، درصد خاکستر، VM و FC موجود در SCG خام به ترتیب برابر با ۷/۵، ۱/۳، ۷۳/۸ و ۱۷/۴ درصد بوده است. همچنین نتایج آنالیز CHNSO نشان داد که درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد در SCG به ترتیب برابر با ۵۲/۵، ۶/۱، ۱/۹ و ۰/۰۵ درصد بوده است. با کسر مجموع این عناصر از ۱۰۰ درصد، میزان اکسیژن برابر با ۳۹/۴۵ درصد محاسبه شد. نتایج حاصل از بمب کالریمتری نیز نشان داد که میزان  $HHV$  پسماند SCG برابر با ۱۷/۹ MJ/kg بوده است. از طریق مقدار  $HHV$  اولیه SCG و همچنین  $HHV$  هیدروچار حاصله، ابتدا ED، سپس EY و FR محاسبه و به جدول ۱ اضافه گردید.

در جدول ۱ اثر همزمان متغیرهای اثرگذار مانند دما، زمان واکنش و نسبت L:S بر  $HHV$  و  $HY$  در فرایند HTC برای

$$(FR) = \frac{FC}{VM} \quad (14)$$

که در این معادله، FC و VM به ترتیب عبارت بودند از میزان کربن ثابت و مواد فرار.

### آنالیزهای روی آب فرایندی

بر روی آب فرایندی بدست آمده در نسبت‌های L:S مختلف، غلظت فلزات سنگین و آنیون‌ها بررسی شد. برای تعیین غلظت فلزات سنگین پس از هضم اسیدی توسط آنالیز پلاسمای جفت‌شده القایی-طیف‌سنج‌نشرنوری (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)) (مدل ۵۸۰۰ Agilent) تعیین مقدار شدند. از بین فلزات مورد بررسی، آلومینیوم (Al)، کروم (Cr)، مس (Cu)، آهن (Fe) و روی (Zn) در محدوده قابل تشخیص دستگاه بودند که گزارش گردیدند. همچنین برای تعیین آنیون‌ها از یون کروماتوگرافی (Metrohm مدل ۸۳۳) استفاده شد و آنیون‌های نترات ( $NO_3^-$ )، بروماید ( $Br^-$ )، فسفات ( $PO_4^{3-}$ )، کلراید ( $Cl^-$ ) و فلوراید ( $F^-$ ) سنجش شدند. بر روی آب فرایندی تمامی آزمایشات، میزان pH (WTW مدل ۷۱۱۰)، هدایت الکتریکی (Electrical conductivity (EC)) و کل املاح محلول (Total dissolved solid (TDS)) (EZDO CTS-406) اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (Chemical oxygen demand (COD)) (WTW مدل 2200-CR) تعیین شدند.

### نرم‌افزار و آزمون‌های آماری مورد استفاده

برای طراحی آزمایش و بررسی تأثیر متغیرهای مستقل بر پاسخ‌های مورد نظر، از روش RSM بر پایه CCD استفاده شد. طراحی آزمایش، تحلیل رگرسیون، تحلیل واریانس، آزمون معنی‌داری ضرایب و ترسیم نمودارهای نرمال پلات و نمودارهای سه‌بعدی RSM با استفاده از این نرم‌افزار انجام گرفت (نسخه ۱۳). مجموع مربعات خطای پیش‌بینی شده (Prediction error sum of squares (PRESS)) و

بیشترین مقدار در دماهای ۲۶۸ °C و ۱۸۰ °C، زمان واکنش ۲۵۱ min و نسبت L:S:۱۲:۱ و ۱:۱ مشاهده شده است. FR نیز محاسبه و در محدوده ۰/۹۸ - ۰/۵۲ قرار داشته که به ترتیب کمترین و بیشترین مقدار در دماهای ۱۸۰ °C و ۲۳۵ °C، زمان واکنش ۱۸۰ min و ۳۰۰ min و نسبت L:S:۴:۱ و ۱:۱ مشاهده شده است. همچنین در دمای ۲۶۸ °C، زمان ۲۵۱ min و نسبت L:S:۴:۱ نیز مقدار FR برابر با ۰/۹۲ بوده است.

SCG ارائه شده است. مقادیر ED، EY و FR نیز برای ۲۰ آزمایش محاسبه و در جدول ۱ اضافه شد. برطبق جدول ۱، مقادیر ED در محدوده ۱/۵۹ - ۱ قرار داشته که پایین‌ترین مقدار مربوط به دمای ۱۸۰ °C و زمان ۱۸۰ min و نسبت L:S:۸:۱ بوده، درحالی‌که بالاترین مقدار ED در دمای ۲۳۵ °C، زمان ۱۸۰ min و نسبت L:S:۱:۱ بوده است. مقدار EY نیز در محدوده ۹۷/۸ - ۳۰/۱ درصد بوده که به ترتیب کمترین و

جدول ۱- مقدار HHV و HY در طراحی آزمایش در روش CCD در فرایند HTC جهت SCG

استاندارد	ران	X <sub>1</sub> : دما (°C)	X <sub>2</sub> : زمان واکنش (min)	X <sub>3</sub> : L:S	Y <sub>1</sub> : HHV (MJ/kg)	Y <sub>2</sub> : HY (درصد)	ED	EY (درصد)	FR
۱	۱۲	۲۰۲	۱۰۹	۴:۱	۲۲/۸	۷۴/۹	۱/۲۷	۹۵/۴	۰/۶۳
۲	۱۱	۲۶۸	۱۰۹	۴:۱	۲۴/۷	۷۳/۵	۱/۳۸	۷۳/۸	۰/۷۹
۳	۲۰	۲۰۲	۲۵۱	۴:۱	۲۴/۹	۵۱/۴	۱/۳۹	۷۱/۵	۰/۸۵
۴	۱۴	۲۶۸	۲۵۱	۴:۱	۲۶/۸	۳۳/۷	۱/۵۰	۵۰/۵	۱/۱
۵	۱۰	۲۰۲	۱۰۹	۱۲:۱	۲۲/۰	۴۷/۳	۱/۲۳	۵۸/۲	۰/۹۲
۶	۱۷	۲۶۸	۱۰۹	۱۲:۱	۲۱/۲	۲۷/۷	۱/۱۸	۳۲/۸	۰/۷۶
۷	۱۵	۲۰۲	۲۵۱	۱۲:۱	۲۱/۸	۴۴/۱	۱/۲۲	۵۳/۷	۰/۶۹
۸	۹	۲۶۸	۲۵۱	۱۲:۱	۲۱/۳	۲۵/۳	۱/۱۹	۳۰/۱	۰/۸۰
۹	۶	۱۸۰	۱۸۰	۸:۱	۱۷/۹	۷۷/۲	۱/۰۰	۷۷/۲	۰/۵۲
۱۰	۲	۲۹۰	۱۸۰	۸:۱	۱۹/۲	۳۹/۶	۱/۰۷	۴۲/۵	۰/۹۸
۱۱	۵	۲۳۵	۶۰	۸:۱	۲۵/۸	۴۳/۷	۱/۴۴	۶۳/۰	۰/۷۴
۱۲	۳	۲۳۵	۳۰۰	۸:۱	۲۷/۲	۱۷/۵	۱/۵۲	۲۶/۶	۱/۲
۱۳	۱۶	۲۳۵	۱۸۰	۱:۱	۲۸/۵	۶۱/۴	۱/۵۹	۹۷/۸	۰/۸۹
۱۴	۱۹	۲۳۵	۱۸۰	۱۵:۱	۲۲/۱	۳۴/۸	۱/۲۳	۴۳/۰	۰/۷۶
۱۵	۱۳	۲۳۵	۱۸۰	۸:۱	۲۷/۵	۵۷/۳	۱/۵۴	۸۸/۰	۰/۹۰
۱۶	۱۸	۲۳۵	۱۸۰	۸:۱	۲۷/۲	۵۸/۴	۱/۵۲	۸۸/۷	۰/۹۰
۱۷	۴	۲۳۵	۱۸۰	۸:۱	۲۷/۶	۵۹/۰	۱/۵۴	۹۱/۰	۰/۹۰
۱۸	۷	۲۳۵	۱۸۰	۸:۱	۲۷/۲	۶۰/۹	۱/۵۲	۹۲/۵	۰/۹۱
۱۹	۱	۲۳۵	۱۸۰	۸:۱	۲۷/۵	۶۱/۸	۱/۵۴	۹۴/۹	۰/۸۹
۲۰	۸	۲۳۵	۱۸۰	۸:۱	۲۷/۷	۵۹/۱	۱/۵۵	۹۱/۵	۰/۸۹

عدم برازش یا Lack of fit این مدل برای HHV و HY نیز به ترتیب برابر با ۰/۳۱۰۰ و ۰/۳۱۳۵ بوده که معنی دار نیست و این بدان معناست که هیچ عدم تناسبی در این مدل مشاهده نمی‌شود یا عبارت دیگر، این مدل توانایی برازش با داده‌های HHV و HY هیدروچار تولیدی ناشی از فرایند HTC را دارد. همچنین در این مدل PRESS برای HHV و HY به ترتیب برابر با ۲/۹۴ و ۱۶۹/۸۳ داشته است. مقدار انحراف استاندارد (Standard deviation (SD)) معادله درجه دوم نیز پایین و برای HHV و HY به ترتیب برابر با ۰/۲۳۶ و ۱/۸۲ بوده است که نشان‌دهنده دقت بالای این مدل در پیش‌بینی متغیرهای پاسخ است. با توجه به نتایج، مدل درجه دوم به عنوان بهترین مدل برای تفسیر HHV و HY هیدروچار حاصل از فرایند HTC برای SCG بوده است و این مدل با داشتن مقادیر بالای  $R^2$  پیش‌بینی شده و تعدیل‌شده، همراه با عدم تناسب غیرمعنی‌دار، نشان می‌دهد که می‌تواند تغییرات داده‌ها را به خوبی توضیح دهد.

مدل مناسب برای میزان HHV و HY هیدروچار تولیدی از SCG در جدول ۲، میزان برازش و تناسب داده‌های HHV و HY هیدروچار تولیدی با مدل‌های خطی (Linear)، دو فاکتوری (2FI)، درجه دوم (Quadratic) و مکعبی (Cubic) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان ضریب همبستگی تعدیل‌شده یا  $R^2_{adj}$  و پیش‌بینی شده یا  $R^2_{pred}$  در معادله درجه دوم برای هر دو متغیر پاسخ HHV و HY بالاتر از سایر مدل‌ها بوده و مدل نزدیک به آن بعد از درجه دوم، معادله مکعبی بوده است که تا حدودی همپوشانی دارد. مقادیر  $R^2_{pred}$  و  $R^2_{adj}$  در معادله درجه دوم برای پیش‌بینی HHV به ترتیب برابر با ۰/۹۹۴۶ و ۰/۹۸۵۲ بوده، در حالی که برای HY به ترتیب برابر با ۰/۹۸۷۱ و ۰/۹۶۵۳ بوده که نشان می‌دهد مدل درجه دوم به خوبی داده‌ها را توضیح می‌دهد. مقدار p برای هر دو متغیر پاسخ نیز کمتر از ۰/۰۰۰۱ بوده است. این مقدار نشان می‌دهد که مدل درجه دوم به طور معنی‌داری بهتر از سایر مدل‌هاست. علاوه بر معنی‌دار بودن p، مقدار

جدول ۲- انتخاب مدل مناسب برای میزان HHV و HY تولیدی در فرایند کربونیزاسیون SCG

منبع	p	عدم برازش مدل (p)	$R^2_{adj}$	$R^2_{pred}$	SD	PRESS
HHV	خطی	۰/۲۲۹۰	< ۰/۰۰۰۱	۰/۰۸۶۳	۰/۲۱۹۷	۲۴۱/۲۳
	دو-فاکتوری	۰/۹۱۷۷	< ۰/۰۰۰۱	۰/۰۸۳۱	۰/۶۲۱۳	۳۲۰/۶۶
	درجه دوم	< ۰/۰۰۰۱	۰/۳۱۰۰	۰/۹۹۴۶	۰/۹۸۵۲	۲/۹۴
	مکعبی	۰/۱۶۶۶	۰/۸۷۸۹	۰/۹۹۶۵	۰/۹۹۷۲	۰/۵۵۳
HY	خطی	۰/۰۰۱۲	۰/۰۰۰۱	۰/۵۴۸۲	۰/۳۹۴۰	۲۹۶۵/۷۱
	دو-فاکتوری	۰/۷۱۲۰	< ۰/۰۰۰۱	۰/۴۹۷۸	۰/۲۳۴۶	۳۷۴۵/۷۰
	درجه دوم	< ۰/۰۰۰۱	۰/۳۵۱۵	۰/۹۷۷۱	۰/۹۶۵۳	۱۹۶/۸۳
	مکعبی	۰/۱۹۴۲	۰/۸۹۳۵	۰/۹۹۱۱	۰/۹۹۳۵	۳۱/۵۹

برابر با  $۷۳۳/۷۴$ ،  $۵۴/۴۷$  و  $۲۸/۶۸$  بوده است. شاخص  $F_{-value}$  بیانگر میزان اهمیت یا شدت اثرگذاری متغیرهای مستقل بر متغیر پاسخ بوده است. اثر خطی متغیرهای مستقل اثرگذار با HY نیز نشان داد که ترتیب آنها عبارت است از دما، نسبت L:S و زمان واکنش که دارای مقادیر  $F_{-value}$  برابر با  $۴۳۶/۷۸$ ،  $۲۵۸/۷۷$  و  $۱۹۰/۵۸$  بوده است. اثر برهمکنشی و غیرخطی متغیرها بر میزان HHV نیز نشان داد که به جز برهمکنش بین زمان و دمای واکنش، سایر موارد معنی‌دار بوده است. اثر برهمکنشی متغیرها بر میزان HY نیز نشان داد که برهمکنش بین زمان و نسبت L:S معنی‌دار بوده و سایر موارد غیرمعنی‌دار بوده است. همچنین اثرات غیرخطی متغیرها بر میزان HY نیز نشان داد که فقط اثر غیرخطی دما معنی‌دار نبوده و دو متغیر دیگر معنی‌دار بوده و اثرگذاری غیرخطی زمان واکنش بیشتر از نسبت L:S بوده است. معنی‌دار شدن اثرات غیرخطی متغیرها یعنی روابط بین متغیرهای مستقل و پاسخ، صرفاً خطی نیستند بلکه شامل اثرات درجه دوم و اثرات متقابل نیز هستند.

در جدول ۳، نتایج ANOVA برای پیش‌بینی HHV و HY هیدروچار تولیدی از فرایند HTC برای SCG ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، معادله درجه دوم پیشنهادی در بالا برای HHV دارای مقادیر  $p$  و  $F_{-value}$  به ترتیب برابر با کمتر از  $۰/۰۰۰۱$  و  $۳۹۲/۴۷$  بوده و برای HY نیز به ترتیب کمتر از  $۰/۰۰۰۱$  و  $۱۶۲/۶۶$  بوده که حاکی از آن است که عوامل انتخاب شده و روابط آنها با متغیر پاسخ HHV و HY به خوبی توسط معادله درجه دوم توصیف شده‌اند. علاوه بر این عدم برازش نیز برای هر دو متغیر پاسخ معنی‌دار نبوده و این هم نکته خوبی است که داده‌ها با مدل انتخابی برازش مناسبی دارند. از این جدول علاوه بر تایید تطابق مدل با داده‌ها، ارتباط داده‌ها یا تاثیر آنها بر روی میزان HHV و HY نیز بررسی گردید. اثرات خطی متغیرهای دما، زمان واکنش و نسبت L:S بر میزان HHV و HY معنی‌دار بوده ( $p$  کمتر از  $۰/۰۵$ ) است. از بین متغیرهای مستقل مورد بررسی، ترتیب اثرگذاری بر HHV عبارت است از نسبت L:S، زمان واکنش و در نهایت دمای واکنش که مقادیر  $F_{-value}$  در آنها به ترتیب

جدول ۳- نتایج ANOVA برای میزان HHV و HY در فرایند HTC جهت SCG

متغیر پاسخ	منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	مقدار p
HHV	مدل	۱۹۷/۲۲	۹	۲۱/۹۱	۳۹۲/۴۷	$< ۰/۰۰۰۱$
	$X_1$ : دما	۱/۶۰	۱	۱/۶۰	۲۸/۶۸	$۰/۰۰۰۳$
	$X_2$ : زمان	۳/۰۴	۱	۳/۰۴	۵۴/۴۷	$< ۰/۰۰۰۱$
	$X_3$ : نسبت L:S	۴۰/۹۷	۱	۴۰/۹۷	۷۳۳/۷۴	$< ۰/۰۰۰۱$
	$X_1X_2$	۰/۰۱۲۰	۱	۰/۰۱۲۰	۰/۲۱۵۱	$۰/۶۵۲۷$
	$X_1X_3$	۳/۲۶	۱	۳/۲۶	۵۸/۴۶	$< ۰/۰۰۰۱$
	$X_2X_3$	۲/۳۲	۱	۲/۳۲	۴۱/۵۹	$< ۰/۰۰۰۱$
	$X_1^2$	۱۴۳/۰۵	۱	۱۴۳/۰۵	۲۵۶۱/۹۹	$< ۰/۰۰۰۱$
	$X_2^2$	۱/۶۶	۱	۱/۶۶	۲۹/۸۰	$۰/۰۰۰۳$
	$X_3^2$	۸/۴۱	۱	۸/۴۱	۱۵۰/۶۸	$< ۰/۰۰۰۱$
باقیمانده		۰/۵۵۸۳	۱۰	۰/۰۵۵۸		
عدم برازش مدل		۰/۳۴۳۳	۵	۰/۰۶۸۷	۱/۶۰	$۰/۳۱۰۰$
خطای خالص		۰/۲۱۵۰	۵	۰/۰۴۳۰		

## ادامه جدول ۳- نتایج ANOVA برای میزان HHV و HY در فرایند HTC جهت SCG

متغیر پاسخ	منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	مقدار p
	مجموع مربعات تصحیح شده	۱۹۷/۷۸	۱۹			
	مدل	۴۸۶۰/۷۲	۹	۵۴۰/۰۸	۱۶۲/۶۶	< ۰/۰۰۱
	X <sub>1</sub> : دما	۱۴۵۰/۲۹	۱	۱۴۵۰/۲۹	۴۳۶/۷۸	< ۰/۰۰۱
	X <sub>2</sub> : زمان	۶۳۲/۸۰	۱	۶۳۲/۸۰	۱۹۰/۵۸	< ۰/۰۰۱
	X <sub>3</sub> : نسبت L:S	۹۴۸/۸۷	۱	۹۴۸/۸۷	۲۸۵/۷۷	< ۰/۰۰۱
	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	۲/۵۳	۱	۲/۵۳	۰/۷۶۲۳	۰/۴۰۳۱
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	۰/۰۶۱۲	۱	۰/۰۶۱۲	۰/۰۱۸۴	۰/۸۹۴۷
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	۱۷۷/۶۶	۱	۱۷۷/۶۶	۵۳/۵۱	< ۰/۰۰۱
	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	۲/۱۷	۱	۲/۱۷	۰/۶۵۳۸	۰/۴۳۷۶
	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	۱۵۰۴/۳۲	۱	۱۵۰۴/۳۲	۴۳۵/۰۵	< ۰/۰۰۱
	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	۲۳۴/۰۲	۱	۲۳۴/۰۲	۷۰/۴۸	< ۰/۰۰۱
	باقیمانده	۳۳/۲۰	۱۰	۳/۳۲		
	عدم برازش مدل	۱۹/۵۵	۵	۳/۹۱	۱/۴۳	۰/۳۵۱۵
	خطای خالص	۱۳/۶۵	۵	۲/۷۳		
	مجموع مربعات تصحیح شده	۴۸۹۳/۹۳	۱۹			
HY						

$$HHV (MJ/kg) = 27.45 + 0.342 X_1 + 0.472 X_2 - 1.73 X_3 - 0.639 X_1 X_3 - 0.539 X_2 X_3 - 3.15 X_1^2 - 0.339 X_2^2 - 0.764 X_3^2 \quad (15)$$

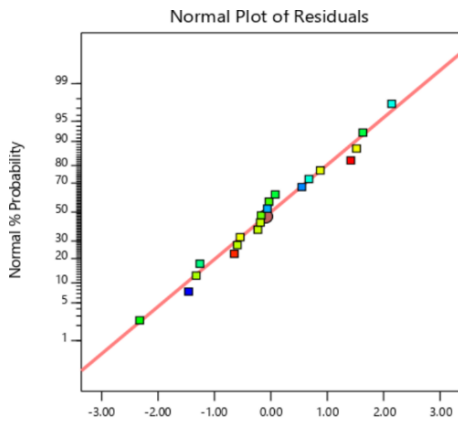
برطبق معادله ۱۶، متغیرهای دما، زمان واکنش و نسبت L:S به ترتیب با ضرایب ۱۰/۳۱، -۶/۸۱ و -۸/۳۴ بر روی HY اثرگذار بوده که هر سه متغیر اثر منفی و معکوس بر روی این پارامتر داشته است. اثر برهمکنشی بین زمان واکنش و نسبت L:S متغیرها بر میزان HY نشان داد که اثر منفی و معکوس بر آن داشته است. ضریب برهمکنش بین دما و نسبت L:S برابر با ۴/۷۱ بوده که نشان داد که اثر مثبت و مستقیم بر روی میزان HY داشته است. اثرات غیرخطی متغیرهای زمان واکنش و نسبت آب L:S بر میزان HY نیز منفی و معکوس بوده و به ترتیب برابر با ۱۰/۲۲- و ۴/۰۳- بوده است که اثر غیرخطی زمان واکنش بر روی میزان HY بیشتر از نسبت L:S بوده است.

براساس ضرایب ارائه شده و معنی‌دار، میزان HHV و HY هیدروچار حاصل از فرایند HTC برای SCG از معادلات ۱۵ و ۱۶ قابل محاسبه است. برطبق معادله ۱۵، متغیرهای دما، زمان واکنش و نسبت L:S به ترتیب با ضرایب ۰/۳۴۲، ۰/۴۷۲ و -۱/۷۳ بر روی HHV اثرگذار بوده که دما و زمان واکنش اثر مثبت و مستقیم، درحالی که نسبت L:S اثر منفی و معکوس بر میزان HHV دارد. اثر برهمکنشی متغیرها بر میزان HHV نشان داد که اثر منفی و معکوس بر آن داشته و ضرایب برهمکنش بین دما و نسبت L:S برابر با -۰/۶۳۹ و برهمکنش بین زمان واکنش و نسبت L:S برابر با -۰/۵۳۹ بوده است. اثرات غیرخطی متغیرها بر میزان HHV نیز منفی و معکوس بوده و برای دما، زمان واکنش و نسبت L:S به ترتیب برابر با ۳/۱۵-، -۰/۳۳۹ و -۰/۷۶۴ بوده است که بیشترین اثر غیرخطی منفی و معکوس بر روی HHV مربوط به دما بوده است.

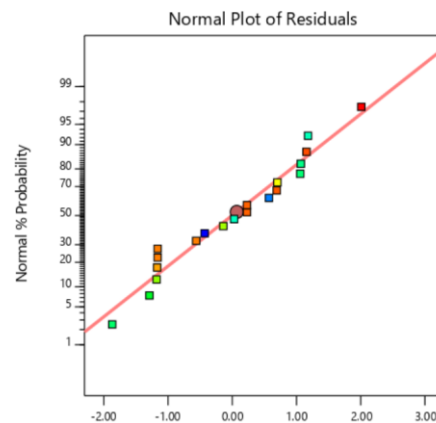
نشان دهنده توزیع نرمال مناسب داده‌هاست. برطبق بخش پ و نمودار ۱ که به ترتیب مقادیر پیش‌بینی شده در برابر مقادیر واقعی HHV و HY را نشان می‌دهد، پراکندگی داده‌ها به‌طور یکنواخت در اطراف خط قطری نشان‌دهنده این است که مدل به‌طور پایدار عمل می‌کند و به‌عنوان یک ابزار تشخیصی برای ارزیابی دقت پیش‌بینی عمل می‌کند. از مجموع نمودارهای مورد بررسی می‌توان نتیجه گرفت که مدل آماری استفاده‌شده برای تحلیل HHV و HY هیدروچار حاصل از SCG از اعتبار مناسبی برخوردار است.

$$HY \text{ درصد} = 59.42 - 10.31 X_1 - 6.81 X_2 - 8.34 X_3 + 4.71 X_2 X_3 - 10.22 X_2^2 - 4.03 X_3^2 \quad (16)$$

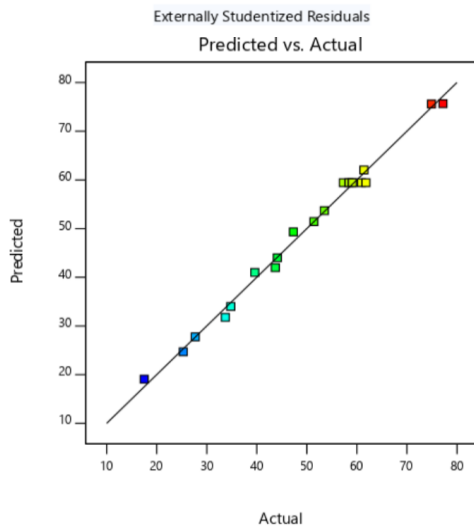
نحوه توزیع داده‌های HHV و HY هیدروچار حاصل از SCG در نمودار ۱ نشان داده شده است. برطبق بخش الف و ب نمودار ۱، نرمال پلات نشان داده که داده‌های HHV و HY در فاصله نزدیک یا بروی خط قرمز و در یک امتداد قرار گرفته‌اند و



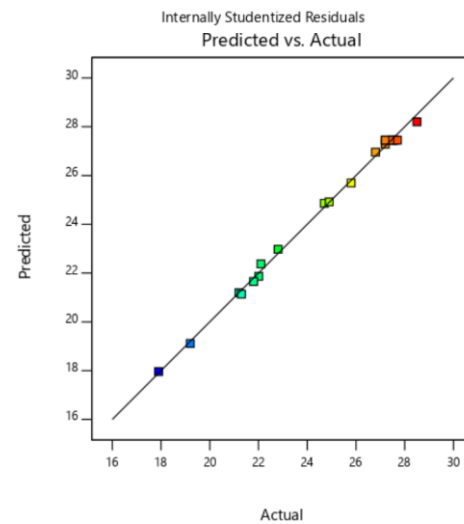
ب



الف



ت

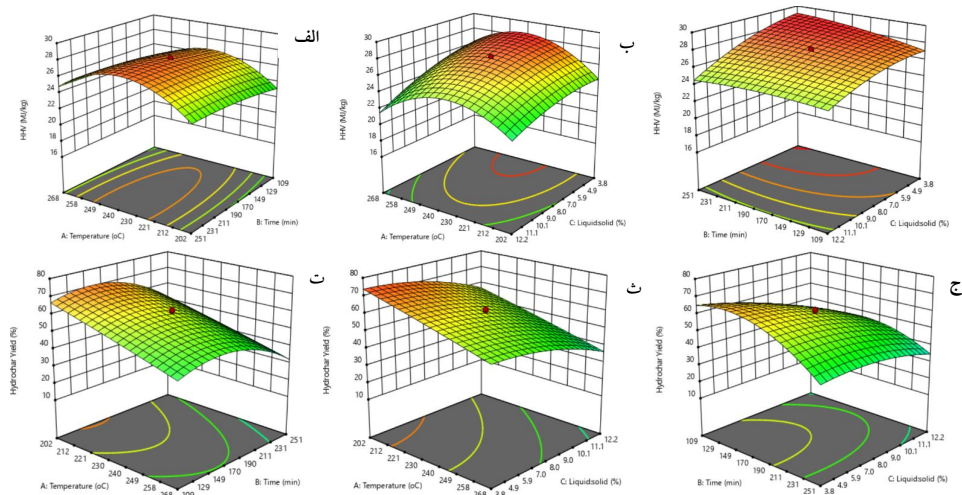


ب

نمودار ۱- پراکندگی داده‌های حاصل از فرایند HTC برای SCG (الف) نرمال پلات HHV، ب) نرمال پلات HY، پ) مقادیر پیش‌بینی شده در برابر مقدار واقعی باقیمانده برای HHV و ت) مقادیر پیش‌بینی شده در برابر مقدار واقعی باقیمانده برای HY

بیشترین میزان HHV حاصل شده است. با افزایش نسبت L:S نیز میزان HHV کاهش یافته و در نسبت ۱:۸ بیشترین میزان HHV حاصل شده است. برطبق بخش ۲ نمودار ۲، با افزایش دمای واکنش و نسبت L:S نیز میزان HY کاهش یافته و بالاترین میزان HY در دمای ۲۳۵ °C و نسبت L:S ۸:۱ حاصل شده است. در بخش ۲ نمودار ۲ اثر همزمان زمان واکنش و نسبت L:S بر میزان HHV هیدروچار حاصل از SCG نشان داده شده است. با افزایش زمان واکنش میزان HHV افزایش کمی داشته ولی شدت تغییرات در مقایسه با تغییرات حاصل از نسبت L:S ناچیز است. در نسبت پایین‌تر L:S میزان HHV بالاتر بوده و بنابراین بهینه شرایط برای حصول بیشینه HHV هیدروچار، زمان واکنش و نسبت L:S به ترتیب برابر با ۱۸۰ min و ۸:۱ بوده است. تغییرات HY در اثر تغییر همزمان زمان و نسبت L:S در بخش ۲ نمودار ۲ نشان داده شده و برطبق آن افزایش زمان واکنش و نسبت L:S سبب کاهش میزان HY شده است و بیشترین بازدهی هیدروچار در زمان ۱۸۰ min و نسبت L:S ۸:۱ مشاهده شده است.

اثرات سه بعدی متغیرهای مستقل بر میزان HHV و HY در نمودار ۲ به صورت RSM نمایش داده شده است. برطبق بخش الف نمودار ۲ که اثر سه بعدی زمان و دمای واکنش بر میزان HHV هیدروچار حاصل از SCG را نشان می‌دهد، با افزایش دمای واکنش از ۲۰۲ به ۲۶۸ °C میزان HHV افزایش یافته و همچنین با افزایش زمان واکنش از ۱۰۹ به ۲۵۱ min نیز افزایش بسیار جزئی در HHV مشاهده شد. در نقطه قرمز مرکزی مشخص شده بر روی نمودار RSM، در دمای ۲۳۵ °C و زمان واکنش ۱۸۰ min، بیشترین مقدار HHV هیدروچار حاصل شد. نمودار ۲ بخش ت نیز اثر زمان و دمای واکنش بر میزان HY بوده که با افزایش زمان و دمای واکنش به ترتیب از ۱۰۹ به ۲۵۱ min و ۲۰۲ به ۲۶۸ °C، میزان HY کاهش یافته و در دمای ۲۳۵ °C و زمان ۱۸۰ min بالاترین میزان HY حاصل شده است. در بخش ب نمودار ۲ اثر سه بعدی دما و نسبت L:S بر میزان HHV هیدروچار نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، غیرخطی بودن اثرات این متغیرها کاملاً مشهود است و با افزایش دمای واکنش در ابتدا، HHV افزایش و سپس کاهش یافته و در دمای ۲۳۵ °C



نمودار ۲- اثر همزمان متغیرهای مستقل بر HHV و HY هیدروچار حاصل از SCG در نمودار RSM الف) اثر همزمان زمان و دما بر HHV، ب) اثر همزمان زمان و دما بر HY، پ) اثر همزمان دما و نسبت L:S بر HHV، ت) اثر همزمان دما و نسبت L:S بر HY، ج) اثر همزمان زمان و نسبت L:S بر HHV، ث) اثر همزمان زمان و نسبت L:S بر HY

بهینه‌سازی همزمان  $HHV$  و  $HY$  هیدروچار حاصل از فرایند  $HTC$  برای  $SCG$

با توجه به اینکه دو متغیر پاسخ یعنی میزان  $HHV$  و  $HY$  هیدروچار در این فرایند مدنظر بوده است بنابراین، هدف این است که شرایطی حاصل گردد که هیدروچار حاصله بیشترین میزان  $HHV$  و بالاترین  $HY$  را داشته باشد؛ در شرایطی که متغیرهای مستقل دما، زمان واکنش و نسبت  $L:S$  در محدوده تعیین شده قرار گرفته باشند. بهینه دما، زمان واکنش و نسبت  $L:S$  برای کسب بیشینه  $HHV$  و  $HY$  به ترتیب برابر با  $229\text{ }^\circ\text{C}$ ،  $160\text{ min}$  و  $4:1$  بوده است. در این شرایط میزان  $HHV$  و  $HY$  به ترتیب برابر با  $27/8\text{ MJ/kg}$  و  $67/9\%$  درصد بوده که مطلوبیت (Desirability) در این شرایط برابر با  $0/891$  بوده است.

بررسی خصوصیات آب فرایندی و هیدروچار تولیدی

آب فرایندی از لحاظ پارامترهای فیزیکوشیمیایی مانند  $pH$ ،  $EC$ ،  $COD$ ،  $TDS$ ، فلزات سنگین و آنیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که در همه آزمایشات مورد بررسی  $pH$  از حالت خنثی در ابتدای فرایند (در حدود 7) به شرایط اسیدی رسیده است که  $pH$  در تمامی آزمایشات در محدوده  $3/34 - 4/39$  بوده است. آنالیز  $COD$  نیز نشان داد که محدوده آن در آزمایشات مورد بررسی  $30-86\text{ g/L}$  بوده است. بررسی متغیرهای اثرگذار بر واکنش نشان داد که زمان و دمای واکنش تاثیر چندانی بر تغییرات  $COD$  نداشته و نسبت  $L:S$  بالاترین اثرگذاری بر  $COD$  آب فرایندی داشته است. در نسبت‌های  $L:S$   $1:1$ ،  $4:1$ ،  $8:1$  و  $12:1$  و  $15:1$  بدون توجه به دما و زمان واکنش میزان  $COD$  به ترتیب برابر با  $33$ ،  $54$ ،  $75$ ،  $86$  و  $31\text{ g/L}$  بوده است. همچنین نتایج آنالیز  $EC$  و  $TDS$  نیز منطبق بر نتایج  $COD$  بوده است، یعنی روند تغییرات غلظت با تغییر در نسبت  $L:S$  همخوانی داشته است. میزان  $EC$ ،  $TDS$  و آنیون‌ها در نسبت‌های  $L:S$  مختلف ( $1:1$  تا  $15:1$ ) بررسی شد. میزان  $EC$  و  $TDS$  به ترتیب برابر با  $75/5-12/0\text{ mS/cm}$  و  $375-175\text{ mg/L}$  بوده است. همچنین غلظت آنیون‌های

بهینه‌سازی همزمان  $HHV$  و  $HY$  هیدروچار حاصل از فرایند  $HTC$  برای  $SCG$

با توجه به اینکه دو متغیر پاسخ یعنی میزان  $HHV$  و  $HY$  هیدروچار در این فرایند مدنظر بوده است بنابراین، هدف این است که شرایطی حاصل گردد که هیدروچار حاصله بیشترین میزان  $HHV$  و بالاترین  $HY$  را داشته باشد؛ در شرایطی که متغیرهای مستقل دما، زمان واکنش و نسبت  $L:S$  در محدوده تعیین شده قرار گرفته باشند. بهینه دما، زمان واکنش و نسبت  $L:S$  برای کسب بیشینه  $HHV$  و  $HY$  به ترتیب برابر با  $229\text{ }^\circ\text{C}$ ،  $160\text{ min}$  و  $4:1$  بوده است. در این شرایط میزان  $HHV$  و  $HY$  به ترتیب برابر با  $27/8\text{ MJ/kg}$  و  $67/9\%$  درصد بوده که مطلوبیت (Desirability) در این شرایط برابر با  $0/891$  بوده است.

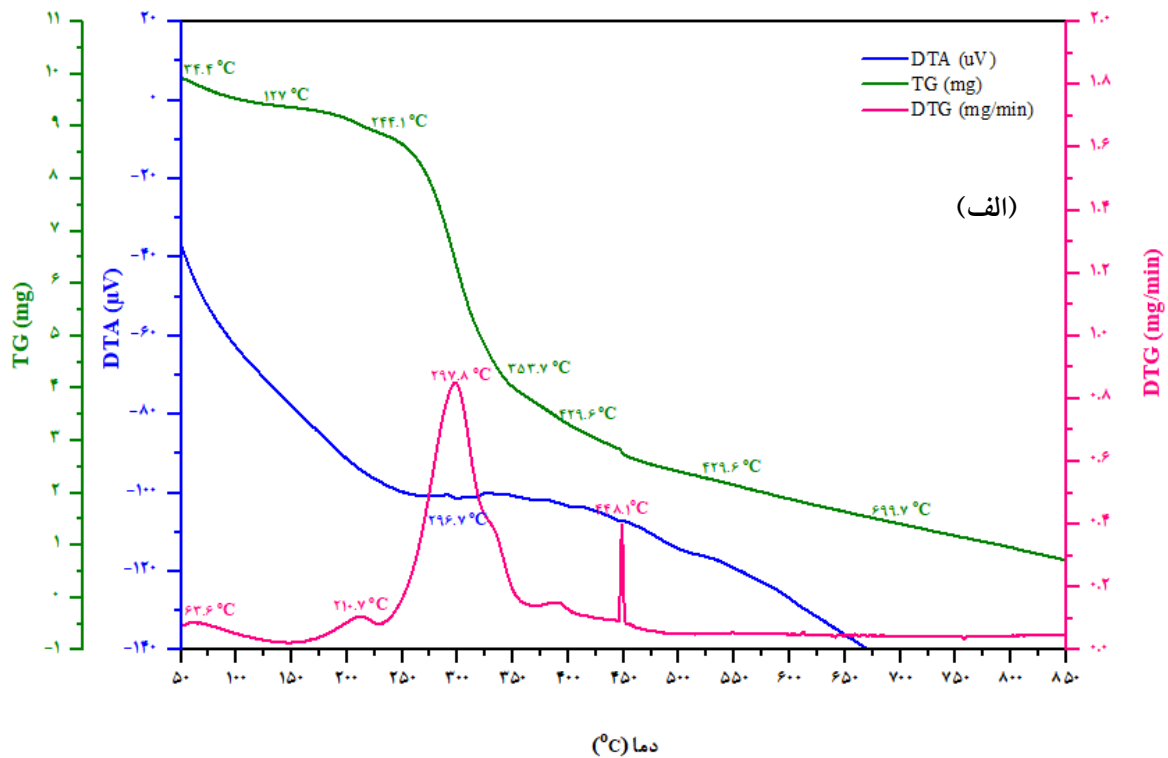
بررسی خصوصیات آب فرایندی و هیدروچار تولیدی

آب فرایندی از لحاظ پارامترهای فیزیکوشیمیایی مانند  $pH$ ،  $EC$ ،  $COD$ ،  $TDS$ ، فلزات سنگین و آنیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که در همه آزمایشات مورد بررسی  $pH$  از حالت خنثی در ابتدای فرایند (در حدود 7) به شرایط اسیدی رسیده است که  $pH$  در تمامی آزمایشات در محدوده  $3/34 - 4/39$  بوده است. آنالیز  $COD$  نیز نشان داد که محدوده آن در آزمایشات مورد بررسی  $30-86\text{ g/L}$  بوده است. بررسی متغیرهای اثرگذار بر واکنش نشان داد که زمان و دمای واکنش تاثیر چندانی بر تغییرات  $COD$  نداشته و نسبت  $L:S$  بالاترین اثرگذاری بر  $COD$  آب فرایندی داشته است. در نسبت‌های  $L:S$   $1:1$ ،  $4:1$ ،  $8:1$  و  $12:1$  و  $15:1$  بدون توجه به دما و زمان واکنش میزان  $COD$  به ترتیب برابر با  $33$ ،  $54$ ،  $75$ ،  $86$  و  $31\text{ g/L}$  بوده است. همچنین نتایج آنالیز  $EC$  و  $TDS$  نیز منطبق بر نتایج  $COD$  بوده است، یعنی روند تغییرات غلظت با تغییر در نسبت  $L:S$  همخوانی داشته است. میزان  $EC$ ،  $TDS$  و آنیون‌ها در نسبت‌های  $L:S$  مختلف ( $1:1$  تا  $15:1$ ) بررسی شد. میزان  $EC$  و  $TDS$  به ترتیب برابر با  $75/5-12/0\text{ mS/cm}$  و  $375-175\text{ mg/L}$  بوده است. همچنین غلظت آنیون‌های

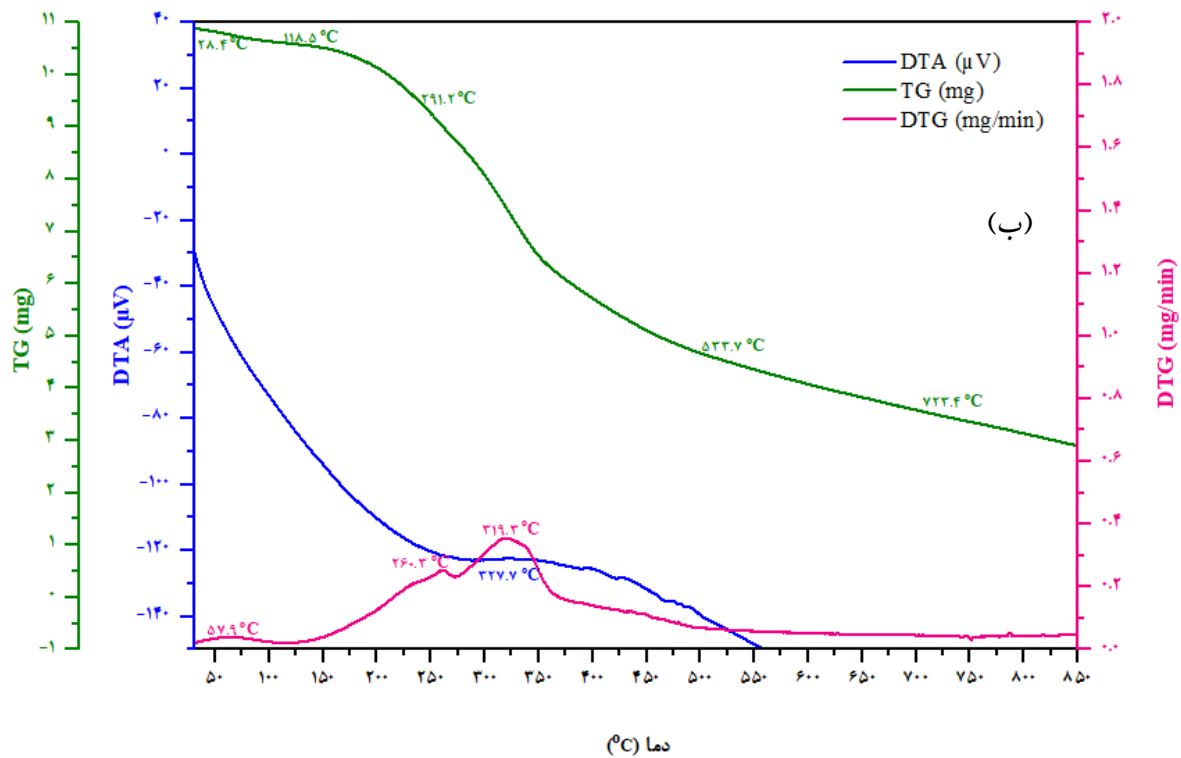
بر روی هیدروچار تولیدی، آنالیز  $BET$  و  $TGA$  صورت گرفت. نتایج  $BET$  نشان داد که مساحت سطح پسماند خام قهوه  $2/4\text{ g/m}^2$  بوده که هیدروچار تولید شده در شرایط بهینه یعنی دمای  $235\text{ }^\circ\text{C}$ ، زمان  $180\text{ min}$  و نسبت  $L:S$   $8:1$  به  $12/6\text{ g/m}^2$  افزایش یافته است. علاوه بر مساحت سطح، حجم منافذ ( $V_m$ ) نیز در  $SCG$  و هیدروچار به ترتیب برابر با  $0/55$  و  $0/29\text{ g/cm}^3$  بوده، درحالی که متوسط قطر منافذ در همین دو ماده نیز به ترتیب برابر با  $54/1$  و  $34/9\text{ nm}$  بوده است. متوسط قطر منافذ در  $SCG$  در محدوده ماکروپور (بزرگتر از  $50\text{ nm}$ ) و در هیدروچار نیز در محدوده مزوپور ( $2-50\text{ nm}$ ) قرار گرفته است. نتایج حاصل از آنالیز توزین حرارتی یا  $TGA$  در نمودار 3 نشان داده شده است. برطبق نمودار 3 بخش الف، کاهش جرم  $SCG$  در منحنی  $TG$  به ترتیب در دماهای  $127$ ،  $244/1$ ،  $353/7$ ،  $486/2$  و  $699/7\text{ }^\circ\text{C}$  بوده که درصد کاهش وزن در این دماها به ترتیب برابر با  $6/1$ ،  $6/7$ ،  $46/4$ ،  $15/2$  و  $10/8$  درصد بوده است. درحالی که برطبق نمودار 3 بخش ب، میزان تغییر جرم هیدروچار در دماهای  $28/4$ ،  $118/5$ ،  $291/2$ ،  $533/7$  و  $723/4\text{ }^\circ\text{C}$  بوده که میزان این کاهش جرم کمتر بوده

است، درحالی که در هیدروچار در دماهای مشخص شده بر روی منحنی به ترتیب برابر با ۰/۰۳۹، ۰/۲۵۳ و ۰/۳۵۵ mg/min بوده است. نمودار تحلیل حرارتی تفاضلی (Differential Thermal Analysis (DTA)) ناشی از SCG یک پیک منفی برابر با مقدار ۱۰۱  $\mu V$ - بوده که در دمای ۲۹۶/۷ °C رخ داده، درحالی که در هیدروچار در دمای ۳۲۷/۷ °C و برابر با ۱۲۲/۵  $\mu V$ - بوده است.

است. در دمای ۶۹۹/۷ °C در حدود ۱۳/۹ درصد از SCG باقیمانده است، درحالی که در هیدروچار در حدود ۳۱/۹ درصد از ماده باقیمانده که خاکستر بوده و نشان از مقاومت دمایی بالاتر هیدروچار نسبت به SCG است. بر طبق نمودار مشتق گرما-وزنی (Derivative Thermogravimetry (DTG)) که بیانگر نرخ تغییر جرم ماده نسبت به زمان بوده، نرخ تغییرات در SCG به ترتیب برابر با ۰/۰۶۸، ۰/۱۰۶، ۰/۸۴۹، ۰/۳۹۹، ۰/۳۸۶ و ۰/۱۵۱ mg/min بوده



نمودار ۳- منحنی آنالیز توزین حرارتی الف) SCG و ب) هیدروچار حاصله در شرایط بهینه (۲۳۵ °C، ۱۸۰ min و نسبت (۸:۱) L:S



ادامه نمودار ۳- منحنی آنالیز توزین حرارتی الف) SCG و ب) هیدروچار حاصله در شرایط بهینه (۲۳۵ °C، ۱۸۰ min و نسبت L:S:۱) (۸:۱)

## بحث

بررسی تاثیر متغیرهای فرایند بر روی میزان HHV و HY هیدروچار حاصله فرایند HTC برای SCG در این مطالعه نشان داد که متغیرهای کلیدی شامل دما، زمان واکنش و نسبت L:S تأثیر قابل توجهی بر کیفیت محصول نهایی یا هیدروچار دارند که این کیفیت عمدتاً از طریق پارامترهایی مانند HHV، ED، EY و FR ارزیابی شد. در ابتدا، آنالیز اولیه مشخص کرد که این ماده اولیه دارای مقدار بالای ماده فرار (۷۳/۸ درصد) و مقدار مناسبی از کربن (۵۲/۵ درصد) و HHV برابر با ۱۷/۹ MJ/kg است که آن را به گزینه‌ای مناسب برای فرایند تبدیل زیستی و حرارتی تبدیل می‌کند.

بسته به نوع قهوه و ترکیب آن مقادیر HHV در مطالعات متفاوت بوده و در محدوده ۱۶-۲۴ MJ/kg قرار داشته است (۱۴، ۳۳). نتایج نشان داد که افزایش دمای واکنش به‌طور پیوسته منجر به افزایش HHV هیدروچار شد، که نشان‌دهنده بهبود ارزش سوختی محصول نهایی است. با این حال، این افزایش دما باعث کاهش محسوس در میزان HY شد که نشان‌دهنده تخریب بیشتر ماده اولیه در دماهای بالاتر است. اثر زمان واکنش نیز مشابه دما بود، افزایش زمان واکنش از ۱۰۹ به ۲۵۱ min در دمای ثابت منجر به بهبود HHV کاهش HY شد. نسبت L:S نیز عامل تعیین‌کننده دیگری بود که با افزایش آن از ۱:۴ به ۱:۱۲ (در شرایط دمایی مختلف)، کاهش در هر دو پارامتر HHV و HY مشاهده شد. این

موضوع را می‌توان به رقیق‌شدن محیط واکنش و انتقال جرم ضعیف‌تر نسبت داد که باعث کاهش تجمع کربن و در نتیجه HY می‌شود (۱۴).

ترکیب متغیرها در شرایط مختلف نشان داد که یافتن شرایط بهینه نیاز به موازنه بین دما، زمان و نسبت L:S دارد. در میان داده‌ها، شرایط میانی مانند دمای  $235^{\circ}\text{C}$  با زمان‌های متوسط (180 min) و نسبت L:S برابر با ۸:۱، هیدروچاری با مقادیر نسبتاً بالای HHV (25/8 MJ/kg) و HY (43/7 درصد) نتیجه داد که بیانگر نقطه بهینه نسبی در فرایند است. همچنین بررسی مقادیر ED، EY و FR نشان داد که در شرایط بهینه انرژی زیادی قابل بازیابی است. مدل‌سازی آماری داده‌های تجربی با هدف بررسی و پیش‌بینی رفتار پارامترهای کلیدی فرایند HTC برای SCG شامل HHV و HY نیز نشان داد که مدل درجه دوم دارای بالاترین میزان برازش با داده‌هاست ( $p < 0/0001$ ) وجود مقادیر بالای  $F_{\text{-Value}}$  برای هر دو متغیر پاسخ HHV و HY نشان از قدرت بالای مدل در توجیه تغییرات دارد. عدم برازش مدل یا همان Lack of Fit نیز بیانگر نبود انحراف ساختاری در مدل است. بررسی ضرایب تأثیر متغیرها نیز نشان داد که اثرات خطی، برهمکنشی و غیرخطی متغیرهای مستقل بر HHV و HY به صورت معنی‌داری ظاهر شده‌اند. در بررسی توسط RSM نتایج نشان داد که دما و زمان واکنش اثر مثبت و مستقیم و نسبت L:S اثر منفی و معکوس بر میزان HHV داشته‌اند. همچنین اثرات برهمکنشی بین دما و نسبت L:S و نیز زمان و نسبت L:S، تأثیر منفی داشته‌اند. بر میزان HY هر سه متغیر اصلی اثر منفی داشته‌اند اما برهمکنش بین دما و نسبت L:S دارای تأثیر مثبت بوده است. در تحلیل غیرخطی، تنها دما اثر غیرمعنی‌دار داشته و سایر متغیرها اثر معنی‌دار و منفی نشان داده‌اند.

در مطالعه حاضر، نتایج آنالیز واریانس نشان داد که اثرات خطی متغیرهای مستقل بر روی متغیر پاسخ HHV، به ترتیب نسبت L:S، زمان واکنش و دمای واکنش با بیشترین اثرگذاری بوده است (براساس مقادیر  $F_{\text{-Value}}$  ارائه شده در جدول ۳). مقادیر

$F_{\text{-Value}}$  این متغیرها به ترتیب برابر با ۷۳۳/۷۴، ۵۴/۴۷ و ۲۸/۶۸ بوده است. در مورد HY نیز ترتیب اثرگذاری خطی متغیرها به صورت دما، نسبت L:S و زمان واکنش با مقادیر  $F_{\text{-Value}}$  برابر با ۴۳۶/۷۸، ۲۵۸/۷۷ و ۱۹۰/۵۸ بوده است. در مطالعه Venkatesan و همکاران (۲۲) از روش RSM برای کربونیزاسیون هیدروترومال SCG استفاده شد که با محدوده متغیرهای دما، زمان واکنش و نسبت L:S به ترتیب برابر با  $230-290^{\circ}\text{C}$ ، زمان 60-120 min و نسبت L:S 1:1 تا 15:1، 20 آزمایش بدست آمد که HY و درصد تبدیل هیدروچار به عنوان متغیرهای پاسخ بررسی شد. نتایج نشان داد که معادله درجه دوم بهترین مدل برای پیش‌بینی نرخ تبدیل و بازیابی هیدروچار بوده و دمای واکنش دارای بیشترین تأثیر خطی بر متغیرهای پاسخ بوده است، زیرا دارای مقدار  $F_{\text{-Value}}$  بزرگ و برابر با ۲۵۵/۷ و مقدار p کمتر از 0/0001 بوده است. در مطالعه حاضر نیز به جز برهمکنش بین دما و زمان واکنش بر میزان HHV، سایر برهمکنش‌ها و اثرات غیرخطی بر میزان HHV معنی‌دار و اثرگذار بوده است. در حالی که در مورد HY نیز به جز معنی‌دار بودن برهمکنش بین زمان و نسبت L:S، سایر برهمکنش‌ها معنی‌دار نبوده است. اثرات غیرخطی نیز نشان داد که فقط اثر دما و نسبت L:S بر میزان HY معنی‌دار بوده است. معنی‌دار شدن اثرات غیرخطی متغیرها یعنی روابط بین متغیرهای مستقل و پاسخ، صرفاً خطی نیستند بلکه شامل اثرات درجه دوم و اثرات متقابل نیز هستند. در مطالعه Venkatesan و همکاران (۲۲) به جز اثر خطی واکنش بر میزان HY و نرخ تبدیل، اثرات خطی زمان واکنش و نسبت L:S به همراه اثرات برهمکنشی و غیرخطی آنها معنی‌دار نبوده است. با توجه به اینکه یکی از اهداف مهم طراحی آزمایش بهینه‌سازی متغیرهای پاسخ بوده است، در این مطالعه دو متغیر پاسخ HHV و HY به منظور حصول بیشینه هر دو مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای مستقل مانند زمان واکنش، دما و نسبت L:S در محدوده مورد بررسی انتخاب شد. نتایج نشان داد که HHV و HY در آزمایشات مورد بررسی

زغال سنگ قرار دارد. در حالی که در SCG این نسبت‌ها به ترتیب برابر با ۱/۳۹ و ۰/۵۶ بوده که در محدوده ارزش حرارتی بیومس قرار دارد. با افزایش دمای واکنش، محتوای کربن و FC افزایش، در حالی که مقادیر اکسیژن و VM کاهش داشته است که این موضوع تأییدی بر آن است که تجزیه ترکیبات فرار حاوی اکسیژن در طی فرایند HTC برای SCG منجر به افزایش نسبی مقدار کربن شده است. کاهش نسبت O/C و H/C در سوبسترای اولیه نسبت به هیدروچار تولیدی حاصل در این پژوهش با نتایج گزارش شده توسط Ipiates و همکاران (۳۴) نیز همخوانی دارد. این کاهش می‌تواند به دلیل پیشرفت واکنش‌های آب‌زدایی (Dehydration) و دکربوکسیلاسیون (Decarboxylation) در دماهای بالاتر باشد که موجب کاهش پیوسته محتوای اکسیژن می‌گردد. به طور معمول، کاهش نسبت‌های اتمی یادشده باعث تولید سوخت‌هایی با ارزش حرارتی بالاتر می‌شود. هیدروچارهای تولیدشده در مطالعه Ipiates و همکاران (۳۴) از نظر ترکیب عنصری در محدوده زغال پیت (Peat) قرار گرفته‌اند و قابلیت استفاده به عنوان سوخت حرارتی را دارند.

Kim و همکاران (۱۹) نشان دادند که افزایش دما در HTC پسماند قهوه باعث کاهش HY می‌شود، به طوری که نرخ تغییرات در  $250^{\circ}\text{C}$  بیشتر از دماهای دیگر بود که به دلیل وقوع سریع‌تر واکنش کربونیزاسیون است. دمای بهینه برای فرایند بین  $220^{\circ}\text{C}$  تا  $240^{\circ}\text{C}$  پیشنهاد شد. نسبت L:S در محدوده ۱:۴-۱/۵ بررسی شد و نتایج نشان داد که در نسبت L:S ۱:۱/۵، HHV هیدروچار حاصله بالاتر بوده که به دلیل ناکافی بودن مقدار آب و همچنین کمتر بودن میزان اکسیژن اشاره شده است. در مطالعه Hu و همکاران (۱۴) نیز مشاهده شد که افزایش دمای HTC به  $250^{\circ}\text{C}$  منجر به بهبود ساختار کربنی و عملکرد احتراقی هیدروچار حاصل از پسماند قهوه و کاهش HY از ۸۱/۴ به ۶۳/۸ درصد گردید. همچنین در مطالعه Liang و همکاران (۳۵) که HTC بر روی SCG در دمای  $230^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$  انجام شد، نتایج نشان داد که در دمای

به ترتیب در محدوده  $28/17\text{ MJ/kg}$  -  $9/5$  و  $77/2$  -  $17/5$  درصد قرار گرفته است. با توجه به محدوده متغیرهای مستقل، برای دستیابی به بالاترین بازدهی هیدروچار با بالاترین انرژی، یعنی HVV و HY به ترتیب برابر با  $27/8\text{ MJ/kg}$  و  $67/9$  درصد، بایستی متغیرهای مستقل مانند دمای واکنش، زمان و نسبت L:S به ترتیب بر روی  $229^{\circ}\text{C}$ ،  $160\text{ min}$  و ۴:۱ قرار گیرد. به عبارت دیگر با تنظیم متغیرهای مستقل بر روی این اعداد، هیدروچار حاصله از لحاظ بازایی و انرژی در محدوده تعیین شده قرار می‌گیرد که مطلوبیت برای حصول نتایج نیز برابر با ۰/۸۹۱ است، یعنی ۸۹ درصد احتمال دستیابی به این نتایج امکانپذیر است.

بررسی آنالیز CHNSO نیز نشان داد که هیدروچار حاصله در شرایط بهینه در مقایسه با قهوه خام دارای مقادیر بیشتر کربن و کمتر اکسیژن بوده است. بعبارت دیگر، هیدروچار حاصله در دمای  $235^{\circ}\text{C}$  و زمان  $180\text{ min}$  و نسبت L:S ۸:۱ دارای مقادیر کربن و اکسیژن به ترتیب برابر با  $66/8$  و  $26/1$  درصد در مقایسه با قهوه خام دارای کربن و اکسیژن برابر با  $52/5$  و  $39/5$  درصد بوده است. همین کاهش میزان اکسیژن و افزایش میزان کربن سبب کاهش نسبت O/C شده که خواص و ارزش حرارتی سوخت حاصله را بهبود و به لیگنیت نزدیک می‌کند. در هیدروچار حاصله در این شرایط نسبت O/C برابر با ۰/۲۹ بوده و علاوه بر اکسیژن، هیدروژن نیز دچار کاهش جزئی در فرایند HTC شده و در همین شرایط از ۶/۱ به ۵/۳ درصد کاهش یافته و همین امر سبب شده که نسبت H/C نیز کاهش و در این هیدروچار به ۰/۹۵ برسد. سوخت حاصله برطبق منحنی ون-کروئن دارای ارزش حرارتی معادل لیگنیت بوده است. نتایج نشان داد که در نسبت‌های پایین‌تر L:S، هیدروچار حاصله بدلیل کمتر بودن میزان اکسیژن و هیدروژن، این دو عنصر در آن بیشتر کاهش یافته و کیفیت سوخت تولیدی بهبود می‌یابد. در همین شرایط دمایی و زمان واکنش، با کاهش نسبت L:S به ۱:۱، نسبت O/C و H/C در هیدروچار حاصله به ترتیب برابر با ۰/۸۹ و ۰/۲۶ بوده که برطبق منحنی ون کروئن در محدوده

در محصول است (۱۴، ۱۸، ۱۹، ۳۴). افزایش آب همچنین واکنش‌های هیدرولیز را شدت می‌بخشد (۳۸)، کربن را به فاز مایع انتقال داده و باعث تشکیل ترکیباتی با ارزش حرارتی کمتر می‌شود (۳۹).

بررسی اثرات برهمکنشی متغیرها نشان داد که به جز ترکیب زمان و دما، سایر برهم‌کنش‌ها بر HHV اثر منفی داشتند (۴۰) که به دلیل کاهش فرایندهای پلیمریزاسیون، افزایش انحلال مواد آلی و جلوگیری از تشکیل ساختارهای پایدار بوده است. اثر غیرخطی متغیرها نیز نشان داد که بعد از یک مقدار بهینه، افزایش زمان، دما یا نسبت L:S باعث کاهش HHV می‌شود (۱۴، ۱۸، ۳۴)، که به دلیل واکنش‌های تخریبی، کاهش کربن ثابت و افزایش تولید فاز مایع و گاز است. در شرایط دمایی و زمانی مناسب، پلیمریزاسیون و گرافیتی شدن باعث افزایش انرژی می‌شود، اما در شرایط شدیدتر، ترکیبات ضعیف‌تر و با چگالی انرژی پایین‌تر تشکیل می‌شوند (۱۸، ۴۱). علاوه بر HHV، HY نیز اهمیت دارد. نتایج نشان داد که دما، زمان و نسبت L:S اثر منفی بر HY داشتند. دلایل کاهش HY شامل افزایش شدت واکنش‌های تخریبی، افزایش تولید گازهای سبک، انحلال بیشتر مواد آلی در فاز مایع، پیشرفت واکنش‌های آروماتیزاسیون و کاهش عناصر اکسیژن‌دار و هیدروژن‌دار در فاز جامد است (۲۰، ۳۵، ۴۲، ۴۳). تخریب حرارتی شدیدتر در دماهای بالا باعث تولید ترکیبات گازی و مایع بیشتر و کاهش بازده جامد می‌شود. همچنین واکنش‌های دکرپوکسیلاسیون و دکرپونیزاسیون، گازهای سبک‌تری تولید کرده و میزان کربن باقیمانده را کاهش می‌دهند (۱۹، ۳۵، ۴۴). در دماهای بالا، انتقال کربن به فاز مایع و تجزیه ساختارهای سلولزی باعث افت بازده و کاهش HY می‌شود (۳۷).

– بررسی مشخصات هیدروچار تولیدی و آب فرایندی

نتایج آنالیز آب فرایندی از لحاظ pH نشان داد که در همه آزمایشات مورد بررسی pH از حالت خنثی در ابتدای فرایند به شرایط اسیدی رسیده است. دلیل اسیدی شدن pH آب فرایندی در پایان فرایند HTC ناشی از SCG را می‌توان به

۱۵۰ °C و زمان ۳۰ min و نسبت L:S برابر با ۵:۱، بالاترین EY برابر با ۸۳/۹ درصد و HHV برابر با ۲۳/۵۴ MJ/kg حاصل شد. در مطالعه حاضر، با افزایش دمای HTC تا ۲۳۵ °C، افزایش قابل‌توجهی در HHV مشاهده شد که به ۲۲/۶ MJ/kg رسید. همچنین، افزایش درصد کربن و کاهش VM با افزایش دما نیز هم‌راستا با نتایج مطالعه مذکور بوده است. با این حال، تفاوت در شرایط عملیاتی مانند نسبت L:S و زمان واکنش سبب تفاوت در مقادیر دقیق HHV گردیده است. این روند ناشی از هیدرولیز همی‌سلولز و سپس سلولز و افزایش تجزیه ترکیبات آلی به فاز مایع بوده است.

Venkatesan و همکاران (۲۲) نشان دادند که افزایش دما و نسبت L:S باعث کاهش HY شده که ناشی از تجزیه بیشتر ماکرومولکول‌های SCG است. کاهش ویسکوزیته آب در دماهای بالاتر نیز نفوذپذیری به داخل تخلخل‌ها و در نتیجه تجزیه را افزایش می‌دهد. بین دمای ۲۶۰ تا ۲۹۰ °C، فروپاشی همی‌سلولز، لیگنین و سلولز شدیدتر شده و HY کاهش می‌یابد. همچنین، به دلیل وجود ترکیبات نیتروژنی در SCG، حل شدن این ترکیبات در فاز آبی به کاهش HY کمک می‌کند (۳۱). در HTC، تولید اسیدهای آلی مانند اسید استیک (۲۶) غلظت یونی را افزایش داده و واکنش‌های دهیدراسیون و دکرپوکسیلاسیون را تسهیل می‌کند (۳۶) که نهایتاً به کاهش اکسیژن در هیدروچار و افزایش HHV منجر می‌شود. افزایش دما و زمان واکنش، به دلایلی همچون آروماتیزاسیون، کاهش مواد فرار، افزایش کربن ثابت و تکامل ساختاری هیدروچار، باعث افزایش HHV می‌شود (۱۴، ۱۸، ۲۲، ۳۵، ۳۷). در این فرایند، گروه‌های اکسیژن‌دار حذف و ساختارهای غنی از کربن و پایدارتر شکل می‌گیرند. همچنین، تجزیه بیشتر ترکیبات فرار (۳۵) و شدت یافتن فرایندهای دکرپوکسیلاسیون و دهیدروژناسیون منجر به افزایش HHV می‌شود. افزایش نسبت L:S باعث کاهش HHV می‌شود که علت آن شامل رقیق شدن ماده آلی، افزایش حلالیت محصولات کربنی، تشکیل ترکیبات اکسیژن‌دار و کاهش چگالی انرژی

با توجه به آنالیز COD و همچنین EC و TDS که بالاترین و پایین‌ترین مقادیر این پارامترها در نسبت L:S ۱:۱ و ۱۵:۱ بوده است، لذا آنالیز فلزات سنگین بر روی آب فرایندی این شرایط واکنشی به همراه آب فرایندی حاصل از شرایط تولید بهینه هیدروچار صورت گرفت. نتایج نشان داد که محدوده فلزات Zn و Fe، Cu، Cr، Al در نمونه‌های ذکر شده به ترتیب برابر با ۰/۴۸ - ۰/۱۰، ۰/۱۳ - ۰/۰۱، ۰/۰۴ - ۰/۰۱، ۰/۸۳ - ۰/۲۱ و ۲/۸ - ۰/۱۸ mg/L بوده است. در شرایط بهینه تولید هیدروچار یعنی دمای ۲۳۵ °C، زمان ۱۸۰ min و نسبت L:S ۸:۱ غلظت این فلزات به ترتیب برابر با ۰/۲۲، ۰/۰۲، ۰/۰۱، ۰/۷۷ و ۰/۲۱ mg/L بوده است. غلظت تمامی فلزات سنگین پایین‌تر از استانداردهای تخلیه به آب‌های سطحی، چاه جاذب و مصارف کشاورزی بوده است (۴۸، ۴۹). استانداردهای تخلیه به آب‌های سطحی برای این فلزات به ترتیب برابر با ۵، ۰/۵، ۱، ۳ و ۲ mg/L است (۴۹). پایین بودن غلظت فلزات سنگین در آب فرایندی از منظر محیط زیستی بسیار حائز اهمیت بوده و نشان‌دهنده این است که پسماند SCG آلودگی پایینی به فلزات سنگین داشته است (۹).

نتایج BET نشان داد که مساحت سطح هیدروچار تولیدی در مقایسه با SCG افزایش حدود ۵ برابری داشته است، در حالی که حجم و قطر منافذ به حدود نصف کاهش یافته است. در مطالعه Venkatesan و همکاران (۲۲) و Atabani و همکاران (۲۴) نیز مساحت سطح SCG برابر با ۴/۴ g/m<sup>2</sup> بوده که بعد از فرایند HTC به ۱۶/۵ g/m<sup>2</sup> افزایش یافته است. افزایش در مساحت سطح، کاهش حجم و قطر منافذ به دمای فرایند و زمان واکنش نسبت داده شده است، چرا که این شرایط باعث تجزیه گسترده ساختار قهوه شده و در نهایت منجر به بهبود ویژگی‌های ساختاری هیدروچار از جمله تخلخل‌پذیری آن شده است (۲۲). دلیل افزایش مساحت سطح هیدروچار تولیدی نسبت به SCG با افزایش دما را می‌توان به دلیل افزایش خروج مواد فرار و در نتیجه گسترش حفره‌ها در ساختار هیدروچار نسبت داد (۲۲، ۵۱). برطبق مطالعات صورت

تشکیل ترکیبات آلی محلول با خاصیت اسیدی و عدم مصرف بازهای تولیدشده یا آزاد نشدن ترکیبات بازی دانست (۳۱). در طی فرایند HTC، ترکیبات آلی پیچیده موجود در SCG (مانند کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و لیپیدها) تجزیه می‌شوند و به محصولات مختلفی از جمله اسیدهای آلی (اسید استیک، اسید فرمیک، اسید لاکتیک و اسید لوولینیک)، ترکیبات فنولی با خاصیت اسیدی و الیگومرهای اکسیژنه و قطبی تبدیل می‌گردند (۳۶، ۴۵).

آنالیز COD نیز نشان داد که محدوده آن در آزمایشات مورد بررسی ۳۰-۸۶ g/L بوده است. بررسی متغیرهای اثرگذار بر واکنش نشان داد که زمان و دمای واکنش تاثیر چندانی بر تغییرات COD نداشته و نسبت L:S بالاترین اثرگذاری را بر COD آب فرایندی داشته است. به عبارت دیگر، با افزایش نسبت L:S، میزان COD در آب فرایندی کاهش داشته است. این پدیده را می‌توان با دلایلی مانند اثر رقیق‌سازی، افزایش انحلال فاز آلی در فاز جامد (جذب سطحی)، افزایش زمان تماس و تبادل بین فازها تفسیر کرد (۴۶). با افزایش آب، انتقال حرارت و جرم در راکتور بهتر صورت می‌گیرد و می‌تواند منجر به واکنش‌های ثانویه بیشتری شود؛ به عنوان مثال پلیمریزاسیون یا تشکیل ترکیبات فرار یا جامد از ترکیبات محلول، که نهایتاً COD را کاهش می‌دهند (۴۷).

همچنین آنالیز EC و TDS و آنیون‌ها نیز نشان داد که همگی پایین‌تر از استانداردهای تخلیه به آب‌های سطحی، چاه جاذب و مصارف کشاورزی بوده است (۴۸، ۴۹). استانداردهای تخلیه به آب‌های سطحی برای این آنیون‌ها به ترتیب برابر با ۵۰، ۱، ۶، ۶۰۰، ۴۰۰ و ۲/۵ mg/L است (۴۹). پایین بودن آنیون‌های رها شده در آب فرایندی بیانگر این است که SCG دارای ترکیب شیمیایی غالباً آلی است و سهم عناصر معدنی در آن نسبتاً محدود است. در نتیجه، طی فرایند HTC، تولید آنیون‌های معدنی قابل حل بسیار کم اتفاق می‌افتد. این مسئله به‌ویژه در مقایسه با پسماندهای کشاورزی یا لجن فاضلاب، مشهودتر است (۵۰).

به تخریب سلولز که پایدارتر از همی سلولز است بوده و از دمای  $480^{\circ}\text{C}$  به بالا، تجزیه لیگنین و ترکیبات آروماتیک مقاوم رخ می‌دهد که به دلیل ساختار حلقوی‌شان، به دماهای بالاتری برای تخریب نیاز دارند. باقیمانده حدود  $13/9\%$  درصد در دمای  $699/7^{\circ}\text{C}$  مربوط به خاکستر معدنی (مواد غیرقابل تجزیه) است (۱، ۲۰).

در مورد هیدروچار نیز آنالیز TG نشان داد که تغییرات وزنی در دمای  $118/5^{\circ}\text{C}$  مربوط به تبخیر آب باقیمانده ناشی از فرایند HTC بوده که به صورت آب پیوندی (Bound water) و کوئوردیناسیونی در ساختار هیدروچار است که برخلاف ماده خام، آب آزاد کمتری دارد. آب باقیمانده به شکل شیمیایی یا درون حفرات کوچک باقیمانده و به تدریج در این دما آزاد می‌شود (۲۰). این کاهش جرم معمولاً کم و در حدود ۳-۱ درصد کل وزن است. در دمای  $291/2^{\circ}\text{C}$  نیز تخریب همی سلولزی رخ داده که در HTC به طور کامل تجزیه نشده‌اند، شروع به تخریب می‌کنند. چون HTC در شرایط بهینه در دمای زیر  $250^{\circ}\text{C}$  ( $235^{\circ}\text{C}$ ) انجام شده است، هنوز ممکن است مقداری از همی سلولز در ساختار باقیمانده باشد. این مرحله اولین افت جرمی قابل توجه پس از تبخیر آب را نشان می‌دهد. در دمای  $533/7^{\circ}\text{C}$  نیز تخریب سلولز تغییر یافته رخ داده که در این دما، سلولز باقی مانده یا ترکیبات شبه سلولزی که در HTC تا حدی تغییر یافته‌اند، دچار تجزیه حرارتی می‌شوند. ساختار آنها به دلیل آروماتیک شدن جزئی و کاهش گروه‌های اکسیژنه، پایداری حرارتی بیشتری نسبت به سلولز خام دارد و بنابراین در دمای بالاتری تخریب می‌شوند (۴۳). میزان کاهش جرم در این بخش نسبت به ماده خام کمتر و کندتر است. در دمای  $723/4^{\circ}\text{C}$  نیز تخریب لیگنین و ترکیبات پایدارتر رخ داده که در این مرحله، کاهش وزن ناشی از تجزیه لیگنین تغییر یافته و سایر ترکیبات آروماتیک مقاوم به حرارت است که در فرایند HTC تثبیت شده‌اند (۱۹). این مواد از جمله محصولات کندانسه حاصل از پلیمریزاسیون حرارتی ترکیبات آلی هستند که به سختی تجزیه می‌شوند. این

گرفته (۱۸، ۴۴)، کاهش متوسط قطر منافذ در هیدروچار در مقایسه با SCG یک پدیده رایج و قابل توجهی در فرایندهای پیش تیمار حرارتی مثل HTC است. دلیل اصلی کاهش متوسط قطر منافذ در هیدروچار را می‌توان به تخریب انتخابی اجزای زیست توده (خصوصاً همی سلولز و سلولز)، تراکم ساختاری در اثر آرایش مجدد زنجیره‌های کربنی، تشکیل محصولات ثانویه (مانند قطران‌ها و پلیمرهای آلی) و تبدیل ماکروپور به مزوپور و میکروپور نسبت داد (۱۴).

نمودار آنالیز حرارتی TGA، چندین تغییر را در مواد مورد آنالیز نشان می‌دهد. آنالیز TG بیانگر جرم باقیمانده نمونه در هر لحظه بوده و نشان می‌دهد که ماده در اثر تغییرات حرارت چگونه تجزیه شده که به دو صورت براساس درصد کاهش جرم یا کاهش وزن نمایش داده می‌شود (۱۴). در SCG در چند مرحله کاهش جرم مشاهده شده است. کاهش جرم SCG به ترتیب در دماهای  $127^{\circ}\text{C}$ ،  $244/1^{\circ}\text{C}$ ،  $353/7^{\circ}\text{C}$  و  $486/2^{\circ}\text{C}$  و  $699/7^{\circ}\text{C}$  بوده که دلایل کاهش وزن در این دماها به ترتیب به علت تبخیر آب، تبخیر ترکیبات فرار و مواد آلی سبک (اسیدها، کافئین)، تجزیه شدید همی سلولز، تخریب سلولز، تخریب لیگنین و مواد مقاوم تر به حرارت و ترکیبات واسط یا نیمه پایدار بوده است (۴). در دمای  $699/7^{\circ}\text{C}$  در حدود  $13/9\%$  درصد ماده باقی می‌ماند که خاکستر بوده است. درحالی که آنالیز TG هیدروچار تغییرات جرمی کمتری را در دماهای  $118/5^{\circ}\text{C}$ ،  $291/2^{\circ}\text{C}$  و  $533/7^{\circ}\text{C}$  و  $723/4^{\circ}\text{C}$  نشان داده که به ترتیب مربوط به تبخیر آب، تجزیه شدید همی سلولز، تخریب سلولز، تخریب لیگنین و مواد مقاوم تر به حرارت بوده است. مقایسه آنالیز TG برای SCG و هیدروچار نشان می‌دهد که افت وزن اولیه تا  $127^{\circ}\text{C}$  به دلیل از دست رفتن رطوبت سطحی و آزاد بوده، درحالی که کاهش وزن بین  $127^{\circ}\text{C}$  تا  $250^{\circ}\text{C}$  ناشی از تبخیر ترکیبات آلی فرار مانند اسیدهای آلی، کافئین و لیپیدهای سبک بوده است. همچنین، تغییرات جرم بین  $250^{\circ}\text{C}$  تا  $350^{\circ}\text{C}$  مربوط به تجزیه همی سلولز بوده که مقاومت حرارتی نسبتاً پایینی در برابر تجزیه دارد. تغییرات جرم بین  $350^{\circ}\text{C}$  تا  $480^{\circ}\text{C}$  مربوط

باشد که انرژی بیشتری برای شکستن پیوندها نیاز دارد (۵۲).

### نتیجه گیری

در این مطالعه، فرایند HTC به عنوان روشی کارآمد برای تبدیل SCG به هیدروچار تحت دمای °C ۱۸۰-۲۹۰، زمان ۶۰-۳۰۰ min و نسبت L:S ۱:۱ تا ۱۵:۱ بررسی شد. نتایج نشان داد که متغیرهای مستقل ذکر شده تأثیر معنی داری بر هر دو متغیر پاسخ HY و HHV دارند. افزایش دما و زمان واکنش منجر به افزایش HHV و کاهش HY گردید، درحالی که افزایش نسبت L:S، باعث کاهش همزمان HHV و HY شد. تحلیل آماری با مدل درجه دوم، برازش مناسبی را برای متغیرهای پاسخ نشان داد ( $R^2 > 0/98$ )، به گونه ای که اثر خطی نسبت L:S بیشترین تأثیر را بر HHV و دما بیشترین تأثیر را بر HY داشت. بهینه ترین شرایط عملیاتی برای تولید هیدروچار با مقادیر بالای HHV و HY به ترتیب برابر با ۲۷/۸ MJ/kg و ۶۷/۹ درصد در دمای °C ۲۲۹، زمان واکنش ۱۶۰ min و نسبت L:S ۴:۱ به دست آمد. آنالیزهای نهایی نشان داد که در این شرایط، ترکیب عنصری هیدروچار بهبود یافته و نسبت های H/C و O/C به ترتیب به ۰/۹۵ و ۰/۲۹ کاهش یافته که نشان دهنده بلوغ کربنی بالاتر و بهبود کیفیت سوخت است. همچنین، افزایش سطح ویژه از ۲/۴ به ۱۲/۶ g/m<sup>2</sup> و کاهش متوسط قطر منافذ از ۵۴/۱ به ۳۴/۹ nm تأیید کننده افزایش تراکم ساختاری و کاهش مواد فرار در هیدروچار بوده است. نتایج آنالیز حرارتی نیز افزایش پایداری حرارتی هیدروچار نسبت به SCG خام را نشان داد (افزایش باقیمانده حرارتی از ۱۳/۹ به ۳۱/۹ درصد). در مجموع، نتایج این پژوهش نشان داد که با بهینه سازی شرایط فرایند HTC، می توان از SCG به عنوان یک زیست توده، هیدروچاری با خواص سوختی بالا تولید کرد که ویژگی های آن به زغال سنگ لیگنیت نزدیک است. این امر نه تنها راهکاری مؤثر را برای مدیریت پسماندهای آلی فراهم می سازد، بلکه زمینه تولید انرژی از منابع تجدیدپذیر

مرحله نشان دهنده پایداری بیشتر هیدروچار نسبت به SCG خام است.

بر طبق نمودار DTG مربوط به SCG، مشاهده می شود که نرخ تغییر جرم در برخی دماها مانند °C ۲۹۷/۸ نسبتاً بالا و برابر با ۰/۸۴۹ mg/min بوده که این مسئله ناشی از وجود مقدار زیادی از ترکیبات فرار، همی سلولز و سایر مواد آلی است که به سرعت و با شدت زیادی در آن دما تجزیه می شوند. به عبارت دیگر، چون SCG پر از مواد واکنش پذیر و فرار است، وقتی به دمای خاصی می رسد، ناگهان مقدار زیادی ماده تجزیه می شود، بنابراین نرخ کاهش جرم بالا می رود (۹). در مقابل، نرخ تغییر جرم در هیدروچار در همان دماها کمتر و نسبتاً یکنواخت تر است (دمای °C ۳۱۹/۳ و برابر با ۰/۳۵۵ mg/min). این موضوع به دلیل حذف ترکیبات فرار در طول فرایند HTC است (۷). آنالیز DTA پسماند قهوه و هیدروچار ناشی از آن رخداد واکنش گرماگیر به ترتیب در دمای °C ۲۹۷ و ۳۲۷ با مقادیر ۱۰/۱۲- و ۱۲۲/۵ μV- بوده است که مربوط به واکنش های تجزیه همی سلولز/سلولز بوده است. در SCG، پیک گرماگیر مربوط به تجزیه همی سلولز و آغاز تخریب سلولز است؛ همی سلولز به صورت طبیعی و بدون تغییر در ساختار باقیمانده و بنابراین، در دمای پایین تری نسبت به هیدروچار تجزیه می شود. همی سلولز ساختار بی نظم تر داشته و به همین دلیل راحت تر و در دمای پایین تر تجزیه می شود (۷). در هیدروچار، پیک مشابه ولی در دمای بالاتری (°C ۳۲۷) رخ داده که علت اصلی آن این است که ساختار همی سلولز و سلولز در فرایند HTC بازآرایی شده و بدلیل آب زدایی صورت گرفته، ساختار پیچیده تری به خود گرفته است. به عبارتی، همی سلولز و سلولز در هیدروچار پایداری شده و برای تجزیه شدن نیاز به انرژی و دمای بیشتری دارند (۴۰). شدت بالاتر پیک در هیدروچار (۱۲۲/۵ μV-) در برابر ۱۰/۱۲- در SCG نشان می دهد که واکنش گرماگیر در هیدروچار شدیدتر بوده که می تواند به دلیل ساختار متراکم تر و تغییر یافته مولکولی

و ارتقاء بهره‌وری محیط زیستی را نیز مهیا می‌کند.

## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان "تعیین اثر کربونیزاسیون هیدروترومال بر پسماند ماسک جراحی و تعیین مشخصات محصولات تولیدی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۴۰۲ است که با حمایت مؤسسه ملی توسعه تحقیقات علوم پزشکی ایران (نیماد) با شماره طرح ۴۰۲۰۶۶۱ و دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس اجرا شده است.

## ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی مانند عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. کد اخلاق این مقاله IR.MODARES.REC.1403.074 است.

## References

- Campos Vega R, Loarca Pina G, Vergara Castaneda HA, Oomah BD. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*. 2015;45(1):24-36.
- Sidlo W, Latosinska J. Reuse of spent coffee grounds: Alternative applications, challenges, and prospects- A review. *Applied Sciences*. 2025;15(1):137.
- Statista. Coffe Iran. Hamburg. Statista; 2025 [cited 2025 July 23]. Available from: <https://www.statista.com/outlook/cmo/hot-drinks/coffee/iran>.
- Cardarelli A, Pinzi S, Barbanera M. Effect of torrefaction temperature on spent coffee grounds thermal behaviour and kinetics. *Renewable Energy*. 2022;185:704-16.
- Uddin MN, Techato K, Rasul MG, Hassan NMS, Mofijur M. Waste coffee oil: A promising source for biodiesel production. *Energy Procedia*. 2019;160:677-82.
- Lee S, Qin L, Li OL. Reducing sugar production from spent coffee grounds using microbubble-assisted synthesis of silica acid catalyst. *Catalysis Today*. 2022;388-389:3-11.
- Mukherjee A, Saha B, Niu C, Dalai AK. Preparation of activated carbon from spent coffee grounds and functionalization by deep eutectic solvent: Effect of textural properties and surface chemistry on CO2 capture performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(6):108815.
- Liu K, Price G. Evaluation of three composting systems for the management of spent coffee grounds. *Bioresource Technology*. 2011;102(17):7966-74.
- Milankovic V, Tasic T, Brkovic S, Potkonjak N, Unterweger C, Bajuk Bogdanovic D, et al. Spent coffee grounds-derived carbon material as an effective adsorbent for removing multiple contaminants from wastewater: A comprehensive kinetic, isotherm, and thermodynamic study. *Journal of Water Process Engineering*. 2024;63:105507.
- Bok JP, Choi HS, Choi YS, Park HC, Kim SJ. Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality. *Energy*. 2012;47(1):17-24.
- Karimian S, Shekoohiyan S, Moussavi G. Ecological risk assessment of heavy metals in

- landfill soil of Tehran and its adjacent residential area. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;13(4):621-38 (in Persian).
12. Valizadeh S, Valizadeh B, Khani Y, Jae J, Hyun Ko C, Park Y-K. Production of biodiesel via esterification of coffee waste-derived bio-oil using sulfonated catalysts. *Bioresource Technology*. 2024;404:130908.
13. Al Balushi J, Al Saadi S, Ahanchi M, Al Attar M, Jafary T, Al Hinai M, et al. A comprehensive review on sustainable conversion of spent coffee grounds into energy resources and environmental applications. *Biomass*. 2025;5(3):55.
14. Hu Y, Gallant R, Salaudeen S, Farooque AA, He S. Hydrothermal carbonization of spent coffee grounds for producing solid fuel. *Sustainability*. 2022;14(14):8818.
15. Che CA, Heynderickx PM. Hydrothermal carbonization of plastic waste: A review of its potential in alternative energy applications. *Fuel Communications*. 2024;18:100103.
16. Shekoohiyan S, Sajadi A, Moussavi G, Heidari M. Hydrothermal carbonization of plastic wastes and effect of influential parameters on performance and challenges: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2025;22:1-42.
17. Zheng Q, Li Z, Watanabe M. Production of solid fuels by hydrothermal treatment of wastes of biomass, plastic, and biomass/plastic mixtures: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2022;7(4):221-44.
18. Semyagina E, Mendoza C, Deviatkin I. Effect of hydrothermal carbonization and torrefaction on spent coffee grounds. *Agronomy Research*. 2021;19(S1):928-43.
19. Kim HJ, Oh SC. Hydrothermal carbonization of spent coffee grounds. *Applied Sciences*. 2021;11(14):6542.
20. Afolabi OO, Sohail M, Cheng YL. Optimisation and characterisation of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonisation. *Renewable Energy*. 2020;147:1380-91.
21. Santos Santana M, Pereira Alves R, da Silva Borges WM, Francisquini E, Guerreiro MC. Hydrochar production from defective coffee beans by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*. 2020;300:122653.
22. Venkatesan S, Baloch HA, Jamro IA, Rafique N. Evaluation of the production of hydrochar from spent coffee grounds under different operating conditions. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;49:103037.
23. Rouniasi N, Monavari S, Abdoli M, Baghdadi M, Karbasi A. Removal of heavy metals of cadmium and lead from aqueous solutions using graphene oxide nanosheets process optimization by response surface methodology. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2018;11(2):197-214 (in Persian).
24. Atabani A, Mercimek S, Arvindnarayan S, Shobana S, Kumar G, Cadir M, et al. Valorization of spent coffee grounds recycling as a potential alternative fuel resource in Turkey: An experimental study. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2018;68(3):196-214.
25. Barbanera M, Muguerza I. Effect of the

- temperature on the spent coffee grounds torrefaction process in a continuous pilot-scale reactor. *Fuel*. 2020;262:116493.
26. American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke (ASTM D3173-11). Pennsylvania: ASTM; 2017.
27. American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard Test Method for Ash in Biomass (ASTM E1755). Pennsylvania: ASTM; 2020.
28. American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal (ASTM D3174). Pennsylvania: ASTM; 2018.
29. American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke (ASTM D3175). Pennsylvania: ASTM; 2020.
30. American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke (ASTM D3172). Pennsylvania: ASTM; 2021.
31. Wang T, Zhai Y, Zhu Y, Li C, Zeng G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;90:223-47.
32. American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter (ASTM E711). Pennsylvania: ASTM; 2023.
33. Kang SB, Oh HY, Kim JJ, Choi KS. Characteristics of spent coffee ground as a fuel and combustion test in a small boiler (6.5 kW). *Renewable Energy*. 2017;113:1208-14.
34. Ipiates R, Mohedano A, Diaz E, De la Rubia M. Energy recovery from garden and park waste by hydrothermal carbonisation and anaerobic digestion. *Waste Management*. 2022;140:100-09.
35. Liang W, Wang G, Xu R, Ning X, Zhang J, Guo X, et al. Hydrothermal carbonization of forest waste into solid fuel: Mechanism and combustion behavior. *Energy*. 2022;246:123343.
36. Reza MT, Rottler E, Herklotz L, Wirth B. Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. *Bioresource Technology*. 2015;182:336-44.
37. Park JE, Lee GB, Jeong CJ, Kim H, Kim CG. Determination of relationship between higher heating value and atomic ratio of hydrogen to carbon in spent coffee grounds by hydrothermal carbonization. *Energies*. 2021;14(20):6551.
38. Massaya J, Pickens G, Mills Lampsey B, Chuck CJ. Enhanced Hydrothermal Carbonization of Spent Coffee Grounds for the Efficient Production of Solid Fuel with Lower Nitrogen Content. *Energy & Fuels*. 2021;35(11):9462-73.
39. Nakason K, Phanthuwongpakdee J, Youngjan S, Kraithong W, Phanthasri J, Toomsan W, et al. Unraveling catalytic conversion of spent coffee grounds through alkaline and alkaline earth metal phosphates in hydrothermal carbonization. *Fuel*. 2024;372:132233.

40. Santana MS, Alves RP, Santana LS, Goncalves MA, Guerreiro MC. Structural, inorganic, and adsorptive properties of hydrochars obtained by hydrothermal carbonization of coffee waste. *Journal of Environmental Management*. 2022;302:114021.
41. Toor SS, Rosendahl L, Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy*. 2011;36(5):2328-42.
42. Dang CH, Farru G, Glaser C, Fischer MG, Libra JA. Enhancing the fuel properties of spent coffee grounds through hydrothermal carbonization: output prediction and post-treatment approaches. *Sustainability*. 2024;16(1):338.
43. Gallifuoco A, Taglieri L, Scimia F, Papa AA, Di Giacomo G. Hydrothermal carbonization of biomass: New experimental procedures for improving the industrial processes. *Bioresource Technology*. 2017;244:160-65.
44. Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*. 2011;2(1):71-106.
45. Kang S, Li X, Fan J, Chang J. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-Xylose, and wood meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51(26):9023-31.
46. Theegala CS, Midgett JS. Hydrothermal liquefaction of separated dairy manure for production of bio-oils with simultaneous waste treatment. *Bioresource Technology*. 2012;107:456-63.
47. Zhang C, Ho SH, Chen WH, Xie Y, Liu Z, Chang JS. Torrefaction performance and energy usage of biomass wastes and their correlations with torrefaction severity index. *Applied Energy*. 2018;220:598-604.
48. Department of Environment (DoE). Sewage discharge standards (According to article 5 of the regulation for the prevention of water pollution). Tehran: 2010. Report Number.: ST-04/00 (in Persian).
49. Nejatjahreni Z, Nassery H, Nakhaei M, Alijani F. Assessment of the quality of groundwater for drinking purposes in Varamin aquifer: heavy metals contamination. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2018;10(4):559-72 (in Persian).
50. Liu X, Zhai Y, Li S, Wang B, Wang T, Liu Y, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Effect of feed-water pH on hydrochar's physicochemical properties, organic component and thermal behavior. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;388:122084.
51. Lua AC, Yang T. Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;276(2):364-72.
52. Shen Y. A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. *Biomass and Bioenergy*. 2020;134:105479.



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

Original Article



## Evaluation of hydrochar quality and high heating value derived from spent coffee grounds

Anis Sajadi, Sakine Shekoohiyan\*, Gholamreza Moussavi

Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 29 June 2025  
**Revised:** 13 September 2025  
**Accepted:** 16 September 2025  
**Published:** 14 December 2025

**Keywords:** Spent coffee grounds, Hydrothermal carbonization, High heating value, Hydrochar yield

### ABSTRACT

**Background and Objective:** The increasing accumulation of spent coffee grounds (SCG) has raised serious environmental concerns. This study aimed to evaluate the efficiency of the hydrothermal carbonization process in converting SCG into a valuable solid fuel..

**Materials and Methods:** An experimental study was conducted using the design of experiments (DOE) approach and response surface methodology (RSM). The effects of key independent variables—including temperature (180–290 °C), reaction time (30–90 min), and liquid-to-solid ratio (L:S, 1:1–15:1)—on the properties of the produced hydrochar were investigated. A total of 20 experiments were carried out, and physicochemical analyses were performed on both the hydrochar and the process water.

**Results:** The results indicated that the quadratic model demonstrated strong predictive capability for hydrochar yield (HY) and higher heating value (HHV) ( $R^2 > 0.98$ ). Analysis of variance showed that all three independent variables had significant effects on HY and HHV. The produced hydrochar showed HHV of 17.9–28.5 MJ/kg and HY of 17.5–77.2%. Response surface methodology identified 235 °C, 180 min, and L:S 4:1 as optimal for desirable HY and HHV. Optimization indicated 229 °C, 160 min, and L:S 4:1 yielded hydrochar with 27.8 MJ/kg HHV, 67.9% HY, with 0.891 desirability. CHNSO analysis showed a decrease in H/C and O/C ratios and an increase in surface area from 2.4 to 12.6 m<sup>2</sup>/g.

**Conclusion:** Given the favorable HHV of the produced hydrochar, it can be concluded that the proposed process is an effective method for converting biomass into solid fuel.

### \*Corresponding Author:

s.shekoohiyan@modares.ac.ir

Please cite this article as: Sajadi A, Shekoohiyan S, Moussavi Gh. Evaluation of hydrochar quality and high heating value derived from spent coffee grounds. Iranian Journal of Health and Environment. 2025;18(3):447-74.

