

Investigation of Hydrothermal Carbonization Process for Optimizing Hydrochar Production from Cigarette Filter Waste

Ebrahim Yazdani

1- Ph.D. Student, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Sakine Shekoohiyan

* Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

(Corresponding

Author) s.shekoohiyan@modares.ac.ir

Gholamreza Moussavi

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

Abstract

Background and Objective: Cigarette filters are hazardous municipal solid waste. This study investigated hydrothermal carbonization to produce hydrochar with maximum higher heating value and mass yield from this waste

Materials and Methods: The process was conducted in a batch reactor using response surface methodology on cigarette filters. The effects of temperature (180-300 °C), time (30-360 min), and liquid-to-solid ratio (1:1-10:1) on higher heating value and mass yield were evaluated. Hydrochar was characterized via CHNSO, BET, SEM, and FTIR analyses.

Results: A quadratic model fitted the data well, with R² values of 0.9911 and 0.9893 for heating value and mass yield, respectively. Analysis of variance confirmed the significance of independent variables and some interactions. Optimal conditions for maximum heating value (28.75 MJ/kg) and mass yield (74.91%) were 232 °C, 97 min, and a 3:1 liquid-to-solid ratio. Hydrochar surface area (10.11 m²/g) decreased compared to the feedstock (18.64 m²/g). FTIR revealed intensified hydroxyl (O-H) bands (3700-3200 cm⁻¹) and stable carbonyl (C=O) and alkyl (C-H) groups. Atomic H/C and O/C ratios changed from 2.23 to 1.13 and 0.57 to 0.41, respectively, indicating higher carbon maturity on the Van Krevelen diagram.

Conclusion: Hydrothermal carbonization can effectively convert cigarette filter waste into hydrochar with suitable fuel quality.

Keywords: Analysis of Variance, Cellulose Acetate, Hydrothermal Carbonization, Waste Management

Open Access Policy: This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. To view a copy of this licence, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Received: 2025/07/06

Accepted: 2025/11/23

Doi: 10.22038/jreh.2026.27431

► **Citation:** Yazdani E, Shekoohiyan S, Moussavi Gh. Investigation of Hydrothermal Carbonization Process for Optimizing Hydrochar Production from Cigarette Filter Waste. *Journal of Research in Environmental Health*. 11(4):33-56.

بررسی فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال در بهینه‌سازی تولید هیدروچار تولیدی از پسماندهای فیلتر سیگار

ابراهیم یزدانی

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

سکینه شکوهیان

* دانشجویار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران. (نویسنده

مسئول

s.shekoohiyan@modares.ac.ir

سیدغلامرضا موسوی

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

چکیده

زمینه و هدف: فیلتر سیگار از پسماندهای خطرناک شهری بوده و هدف این مطالعه، بررسی فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال برای تولید هیدروچار با بیشترین ارزش حرارتی و بازده جرمی از این پسماند بوده است.

مواد و روش‌ها: فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال در راکتور بسته و با استفاده از طراحی آزمایش سطح-پاسخ روی فیلترهای سیگار انجام شد. اثر متغیرهای مستقل دما (۳۰۰-۱۸۰ درجه سانتی‌گراد)، زمان واکنش (۳۰-۳۶۰ دقیقه) و نسبت مایع-به-جامد (۱:۱ تا ۱:۱۰) بر ارزش حرارتی و بازده جرمی بررسی گردید. هیدروچار تولیدی با آنالیزهای CHNSO، BET، SEM و FTIR بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که مدل درجه دوم با R^2 ۰/۹۹۱۱ و ۰/۹۸۹۳ به ترتیب با داده‌های ارزش حرارتی و بازده جرمی برازش دارد. تحلیل واریانس نیز معناداری اثر متغیرهای مستقل و برخی برهمکنش‌ها را تأیید و شرایط بهینه برای حداکثر ارزش حرارتی (۲۸/۷۵ مگاژول بر کیلوگرم) و بازده جرمی (۷۴/۹۱ درصد) در دمای ۲۳۲ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹۷ دقیقه و نسبت مایع-به-جامد ۱:۳ به دست آمد. سطح ویژه هیدروچار (۱۰/۱۱ مترمربع بر گرم) نسبت به ماده اولیه (۱۸/۶۴ مترمربع بر گرم) کاهش و طیف FTIR افزایش شدید باند هیدروکسیل (O-H) در محدوده ۳۲۰۰-۳۷۰۰ بر سانتیمتر و پایداری نسبی گروه‌های کربونیل (C=O) و آلکیل (C-H) را نشان داد. نسبت‌های اتمی H/C در هیدروچار از ۲/۲۳ به ۱/۱۳ و O/C نیز از ۰/۵۷ به ۰/۴۱ تغییر و بر طبق نمودار ون کروئن در منطقه سوخت‌های با بلوغ کربنی بالاتر رسید.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال می‌تواند به‌طور مؤثری پسماند فیلتر سیگار را به هیدروچار با کیفیت سوختی مناسب تبدیل کند.

کلیدواژه: آنالیز واریانس، استات سلولز، کربونیزاسیون هیدروترمال، مدیریت پسماند

◀ **استناد:** یزدانی، شکوهیان س، موسوی غ. بررسی فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال در بهینه‌سازی تولید هیدروچار تولیدی از پسماندهای فیلتر سیگار. فصلنامه‌ی پژوهش در بهداشت محیط. زمستان ۱۴۰۴؛ ۱۱(۴): ۳۳-۵۶.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۰۲

نوع مقاله: پژوهشی

در دهه‌های اخیر، رشد پسماندهای پلاستیکی به صورت تصاعدی افزایش یافته است و پسماندهای فیلترهای سیگار زیرمجموعه‌ای خطرناک از این گروه بوده که متشکل از استات سلولز، کاغذ و تباکوی نسوخته به-همراه ترکیبات شیمیایی بسیار خطرناک مانند قطران، نیکوتین و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) و ... می‌باشد که در اثر رها شدن در محیط می‌توانند وارد اکوسیستم‌های آبی و خاکی شده و زندگی موجودات زنده را با مشکل مواجه سازند (۱). سالانه حدود ۱۰۲ میلیون تن پسماند فیلتر سیگار تولید شده که اندازه کوچک، وزن سبک و پراکندگی گسترده آن، جمع‌آوری و مدیریت مؤثر را دشوار ساخته و پایداری زیستی آن را افزایش می‌دهد (۲). اگرچه در سطح جهانی، راهکارهای مختلفی برای جمع‌آوری فیلترهای سیگار اجرا شده است که از جمله می‌توان به نصب سطل‌های مخصوص ته‌سیگار در اماکن عمومی کشورهای اروپایی و برخی کلان‌شهرهای آسیایی اشاره کرد که با هدف کاهش پراکندگی این پسماند در محیط‌های شهری طراحی شده‌اند (۳). علاوه بر این، برنامه‌های جمع‌آوری مشارکتی توسط سازمان‌های مردم‌نهاد و گروه‌های محلی در کشورهایی مانند استرالیا و ایالات متحده به‌طور منظم برای پاکسازی پارک‌ها، سواحل و فضاهای عمومی اجرا می‌شود (۴). در برخی کشورها نظیر هلند، سیستم‌های سپرده‌ای به‌صورت آزمایشی راه‌اندازی شده‌اند که در آن با تحویل بسته‌های حاوی فیلترهای جمع‌آوری شده به مراکز بازیافت، پاداش‌های کوچک نقدی یا غیرنقدی به مشارکت‌کنندگان اعطا می‌شود (۵). هم‌چنین در ژاپن و کره جنوبی، دستگاه‌های خودکار معکوس تعبیه شده‌اند که در ازای دریافت فیلترهای سیگار، اعتبار تلفن همراه یا کوپن‌های خرید به کاربران ارائه می‌دهند (۶)، اما این اقدامات عمدتاً بر کنترل پراکندگی متمرکز بوده و راهکار پایدار نهایی برای ارزش‌افزایی به این جریان عظیم پسماند ارائه نمی‌دهند.

از این‌رو، محققان به دنبال تبدیل این پسماند به محصولات با ارزش بوده‌اند. بر اساس مطالعات صورت گرفته، فیلترهای سیگار به‌عنوان یک پسماند شهری فراوان، پتانسیل بالایی

برای تبدیل به محصولات باارزش در حوزه‌های مختلف دارند.

مهم‌ترین کاربردهای آن‌ها براساس متون علمی عبارتند از تولید مصالح ساختمانی سبز و زیرسازی جاده، تولید سوخت زیستی، کاربرد در کامپوزیت‌های پلیمری، تولید انرژی و جذب آلودگی‌های نفتی (۷). استفاده از فیلتر سیگار به‌عنوان پرکننده در آجر، بلوک‌های سیمانی و آسفالت منجر به کاهش وزن و بهبود عایق‌بندی حرارتی آن‌ها می‌شود (۸). یکی از ترکیبات استخراج شده از فیلتر سیگار، تری‌استین بوده که به‌عنوان پیش‌ماده در تولید بیودیزل کاربرد دارد (۹). به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها برای ارتقای خواص مکانیکی کاربرد داشته (۱۰) و هم‌چنین به‌عنوان جاذب کم‌هزینه در پاک‌سازی لکه‌های نفتی نیز به‌کار رفته است (۱۱). برخلاف پسماندهای لیگنوسلولزی فراوان، فیلترهای سیگار جریان‌ی پراکنده و خطرناک از زباله‌های شهری محسوب می‌شوند. از این‌رو، توسعه راهبردهای مناسب برای مدیریت فیلترهای سیگار نه تنها بازیابی انرژی، بلکه استفاده مؤثر از آن‌ها را فراهم می‌کند. روش‌های فعلی دفع این پسماند رهاسازی در محیط، ورود به لندفیل و سوزاندن بوده که هر کدام با مشکلاتی همراه بوده که لزوم یافتن راه‌حل‌های نوآورانه و پایدار را بیش از پیش آشکار می‌سازد (۱۲).

در این میان، فرآیندهای ترموشیمیایی مانند کربونیزاسیون هیدروترمال (HTC)^۱ به‌دلیل قابلیت تبدیل مستقیم پسماندهای مرطوب به سوخت‌های جامد با ارزش حرارتی بالا (هیدروچار)، مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۳). در فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال، مواد آلی در دمای ۱۸۰-۲۶۰ درجه سانتی‌گراد و تحت فشار بالای ۴-۲۰ مگاپاسکال به جامدات غنی از کربن تبدیل شده که یکی از مزایای فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال این است که پسماندهای تر بدون فرایند خشک کردن می‌توانند در این روش مدیریت شوند (۱۴). عوامل مؤثر بر این فرایند شامل دمای واکنش، زمان ماند، نسبت مایع-به-جامد (نسبت وزنی آب مقطر به خوراک اولیه خشک وارد شده به فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال) یا (L:S ratio)، نوع و ویژگی‌های ماده اولیه، اتمسفر راکتور،

^۱ Hydrothermal Carbonization (HTC)

هیدروترمال و حجم عظیم پسماند فیلتر سیگار، مطالعه جامعی که به طور همزمان به بهینه سازی شرایط فرآیند (دما، زمان و نسبت مایع-به-جامد) برای تولید هیدروچار با کیفیت سوختی بهینه (با در نظر گرفتن توأم ارزش حرارتی و بازده هیدروچار) از این ماده ی اولیه خاص بردارد، انجام نشده است. بنابراین، هدف اصلی این مطالعه، مدل سازی و بهینه سازی فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال برای تبدیل پسماند فیلتر سیگار به هیدروچار با استفاده از روش سطح-پاسخ^۴ (RSM) است. متغیرهای مستقل مورد بررسی، دمای واکنش (۳۰۰-۱۸۰ درجه سانتی گراد)، زمان واکنش (۳۰-۳۶۰ دقیقه) و نسبت مایع-به-جامد (۱:۱ تا ۱۰:۱) بودند و متغیرهای پاسخ ارزش حرارتی و بازده هیدروچار در نظر گرفته شدند. همچنین، ویژگی های هیدروچار بهینه تولید شده با استفاده از آنالیزهای^۵ CHNSO،^۶ BET،^۷ SEM و^۸ FTIR مورد بررسی قرار گرفت تا تأثیر فرآیند بر روند کربونیزاسیون و ویژگی های فیزیکوشیمیایی محصول مشخص شود.

روش کار

نوع مطالعه و طراحی آزمایش

این مطالعه، تجربی-کاربردی و از نوع آزمایشگاهی بوده که بر روی پسماند فیلتر سیگار انجام شد. فیلترهای سیگار از افراد سیگاری جمع آوری و به آزمایشگاه منتقل شد. به منظور ایجاد یکنواختی در نمونه و حذف اثر نوع خاصی از فیلتر بر کیفیت هیدروچار تولیدی، تمامی فیلترها با هم مخلوط شدند. سپس کاغذ و تنباکوی نسوخته از فیلترها جدا و عملیات پاکسازی اولیه انجام شد. در نهایت، فیلترها با دست باز شدند تا تمام بخش ها در فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال وارد شوند. در این تحقیق کارایی فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال و تأثیر متغیرهای مستقل دما، زمان ماند و نسبت مایع-به-جامد بر متغیرهای پاسخ ارزش حرارتی و بازده هیدروچار پسماند فیلتر سیگار با نرم افزار طراحی آزمایش^۹ (DoE) نسخه ۱۱ و به روش سطح پاسخ و طراحی مرکب مرکزی

حضور کاتالیزور، نرخ گرمایش، pH محیط، اندازه ذرات و فشار (۱۵). اونگ و همکاران (۱۶) دریافتند که افزایش دما و زمان واکنش در فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال اگرچه باعث کاهش بازدهی هیدروچار^۱ (HY) به دلیل تجزیه بیشتر ماده اولیه می شود، ولی از طریق افزایش درجه کربونیزاسیون و حذف ترکیبات اکسیژنه، ارزش حرارتی بالای محصول را ارتقا می دهد. افزایش نسبت مایع-به-جامد معمولاً بر هر دو پارامتر ارزش حرارتی^۲ (HHV) و بازده هیدروچار اثر کاهشی داشته است. واکنش های مختلفی مانند اکسیداسیون، هیدرولیز، دکربوکسیلاسیون، دامیناسیون و دهیدراتاسیون رخ می دهند. همچنین آب داغ تحت فشار به عنوان یک واکنش سبز محسوب شده که منجر به تولید کربن یا هیدروچار با بازدهی ۳۵ تا ۶۰ درصد می گردد. بخش مایع نیز حاوی ترکیبات آلی محلول بوده که به دلیل خطرات ناشی از ورود آلاینده های خطرناک به محیط، نیاز به مدیریت زیست محیطی دارد. همچنین مقدار گاز تولید شده در این فرآیند بسیار ناچیز بوده است (۱۷). هیدروچار تولیدی از این فرآیند کاربردهای فراوانی به عنوان سوخت، ابرخازن ها، پیل سوختی و جاذب را دارد (۱۸).

مطالعه ی بهوندی و همکاران (۱۹) نشان داد که از هیدروچار سنتز شده برای جذب دی اکسید کربن استفاده شده که این جاذب دارای ظرفیت جذب ۱۰۲۸/۳۵ میلی گرم بر گرم بوده و مکانیسم جذب ترکیبی از فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی تحت تأثیر ساختار قطبی، سطح ویژه و گروه های عاملی هیدروچار شناسایی شد. در مطالعه ی کولنیک و همکاران (۲۰)، تجزیه پلی لاکتیک اسید^۳ (PLA) در شرایط زیربحرانی در فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال بررسی شد. بالاترین بازده اسید لاکتیک در حضور N₂ تحت دمای ۲۰۰ درجه ی سانتی گراد و ۶۰ دقیقه بود و بازده هیدروچار برای پلی لاکتیک اسید در حدود ۸۸/۹۶ درصد بود. با این فناوری پایدار، پلی لاکتیک اسید را می توان با موفقیت تا سطح مونومر بازیافت کرد و ماده اولیه برای سنتز مجدد پلیمر فراهم نمود و تأثیر بر محیط زیست را کاهش داد. با این وجود، علی رغم پتانسیل بالای کربونیزاسیون

⁴ Response Surface Methodology (RSM)

⁵ Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur, and Oxygen (CHNSO)

⁶ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

⁷ Scanning Electron Microscopy (SEM)

⁸ Fourier Transform Infrared (FTIR)

⁹ Design of Experiment (DoE)

¹ Hydrochar Yield (HY)

² Higher Heating Value (HHV)

³ Poly lactic Acid (PLA)

به منظور حذف تداخل هوا، شیرهای ورودی و خروجی راکتور باز گذاشته تا هوای موجود در راکتور تخلیه و سپس فرایند شروع گردد. پس از اتمام واکنش و سرد شدن راکتور، هیدروچار خروجی از فرایند، توسط دستگاه فیلتر خلاء جمع‌آوری شد و مورد آنالیز قرار گرفت.



شکل ۱- راکتور کربونیزاسیون هیدروترمال مورد استفاده در این مطالعه

آنالیز فیلتر خام سیگار و هیدروچار تولیدی

پسماند خام فیلتر سیگار (منظور پسماندی که وارد فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال نشده است) و هیدروچار تولیدی مورد آنالیزهایی مانند درصد رطوبت، درصد مواد فرار^۳ (VM)، درصد خاکستر^۴، درصد کربن ثابت^۵ (FC)، آنالیز عنصری CHNSO و ارزش حرارتی قرار گرفت. میزان رطوبت به روش ASTM D3173 (۲۳)، درصد مواد فرار به روش ASTM D3175 (۲۴)، درصد کربن ثابت به روش ASTM D3172 (۲۵)، درصد خاکستر به روش ASTM D3174 (۲۶) و ارزش حرارتی به روش ASTM E711 (۲۷) قرار گرفت که نتایج آن در ادامه ارائه شده است. ارزش حرارتی توسط بمب کالریمتری Gallenkamp ساخت کشور انگلستان سنجش شد. همچنین برای مقایسه کیفیت هیدروچار تولیدی در برابر پسماند فیلتر سیگار خام از لحاظ بهبود کیفیت انرژی و

۱) CCD صورت پذیرفت. در طراحی آزمایش، از آنالیز واریانس^۲ (ANOVA) جهت تعیین عوامل مؤثر بر فرایند، تعیین برهمکنش بین متغیرها، مدل‌سازی و رگرسیون استفاده شد (۲۱). داده‌های به دست آمده برای ارزش حرارتی و بازده هیدروچار در یک مدل درجه دوم برازش داده شدند تا رابطه بین متغیرهای مستقل و پاسخ‌ها توصیف شود (معادله ۱):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii}^2 X_{ii} + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_{ij} + \varepsilon \quad (1) \text{ معادله}$$

که در این معادله، Y مقدار پیش‌بینی شده متغیر پاسخ (ارزش حرارتی و بازده هیدروچار)، β_0 عرض از مبدأ پاسخ، β_i ضریب اثر خطی متغیرهای مستقل، β_{ii} ضریب اثر درجه دوم متغیرهای مستقل، β_{ij} ضریب اثر تعاملی بین متغیرهای مستقل، X_i و X_j نیز متغیرهای مستقل کدگذاری شده و ε نشان‌دهنده خطای تصادفی یا باقی‌مانده مدل است (۲۲).

بر اساس بررسی متون انجام شده (۲، ۱۱، ۱۹)، مقادیر تعیین شده برای دما در ۵ سطح $+\alpha$ ، $+\alpha$ ، 0 ، -1 و $-\alpha$ به ترتیب برابر با ۳۰۰، ۲۷۵، ۲۴۰، ۲۰۴ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، برای زمان واکنش به ترتیب ۳۶۰، ۲۹۳، ۱۹۵، ۹۷ و ۳۰ دقیقه و برای نسبت مایع-به-جامد به ترتیب ۱:۱۰، ۱:۸، ۱:۶، ۱:۳ و ۱:۱ در نظر گرفته شد. براین اساس، تعداد ۲۰ آزمایش پیش‌بینی شد که در جدول ۲ ارائه شده است.

بهره‌برداری راکتور و جمع‌آوری داده

برای انجام آزمایشات کربونیزاسیون هیدروترمال از یک راکتور هیدروترمال (شکل ۱) از جنس استیل ۳۱۶ با پوشش داخلی PTFE و توانایی تحمل فشار ۱۰۰ بار استفاده شد. حجم کاری راکتور برابر با ۲۰۰ میلی‌لیتر و دارای شیر ورودی و خروجی، سوپاپ اطمینان و فشارسنج بوده است. برای گرم کردن محتویات راکتور از یک ژاکت حرارتی استفاده شده که کل بدنه راکتور را پوشانده است. بر طبق شرایط راهبری پیش‌بینی شده در جدول ۲، پسماند وارد راکتور شده و پس از تنظیم نسبت مایع-به-جامد، راکتور روشن شده و دما و زمان تنظیم در ابتدا

³ Volatile Matter (VM)

⁴ Ash Percent

⁵ Fixed Carbon (FC)

¹ Central Composite Design (CCD)

² Analysis of Variance (ANOVA)

وزن خشک باقیمانده وزن گردیدند. سپس میزان مواد فرار با معادلات ۴-۶ محاسبه شد (۲۹، ۳۰).

$$\text{معادله ۴} \quad (M) = \left(\frac{A - B}{B} \right) \times 100 \quad \text{درصد رطوبت}$$

$$\text{معادله ۵} \quad (F) = \left(\frac{G - H}{G} \right) \times 100 \quad \text{درصد کاهش وزن}$$

$$\text{معادله ۶} \quad M - F = \text{میزان ماده فرار}$$

که در روابط بالا، A و B به ترتیب برابر است با گرم وزن اولیه نمونه یا هیدروچار قبل از خشک شدن و وزن ثانویه بعد از خشک شدن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد و M نیز برابر است با میزان رطوبت. هم چنین E و G نیز به ترتیب برابر با وزن اولیه ماده قبل از قرار گرفتن در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد و وزن ثانویه بعد از دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد و F نیز برابر است با درصد کاهش وزن.

در نهایت، درصد کربن ثابت نمونه اولیه و هیدروچار نیز طبق معادله ۷ از کم کردن مقادیر به دست آمده برای رطوبت، خاکستر و مواد فرار از ۱۰۰٪ مشخص گردید (۲۹، ۳۰).

$$\text{معادله ۷} \quad \left[(\text{درصد خاکستر}) - (\text{درصد رطوبت}) - (\text{درصد مواد فرار}) \right] - 100 = \text{درصد کربن ثابت}$$

با توجه به محتوای عناصر آلی در آنالیز نهایی، نسبت های اتمی H/C و O/C در نمونه اولیه و هیدروچار با استفاده از معادلات ۸ و ۹ تعیین گردید (۳۱).

$$\text{معادله ۹} \quad \text{نسبت H/C} = \frac{\left(\frac{\text{درصد وزنی هیدروژن در نمونه اولیه یا هیدروچار}}{\text{وزن اتمی هیدروژن}} \right)}{\left(\frac{\text{درصد وزنی کربن در نمونه اولیه یا هیدروچار}}{\text{وزن اتمی کربن}} \right)}$$

$$\text{معادله ۱۰} \quad \text{نسبت O/C} = \frac{\left(\frac{\text{درصد وزنی اکسیژن در نمونه اولیه یا هیدروچار}}{\text{وزن اتمی اکسیژن}} \right)}{\left(\frac{\text{درصد وزنی کربن در نمونه اولیه یا هیدروچار}}{\text{وزن اتمی کربن}} \right)}$$

معیارهای عملکرد فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال بر روی هیدروچار محاسبه بازده هیدروچار، چگالی و بازده انرژی و نسبت سوخت در هیدروچار تولیدی

کربونیزاسیون، تعیین عناصر CHNSO (LECO 932-CHNS، کشور سازنده آمریکا) بر روی برخی از هیدروچارها صورت گرفت و نسبت O/C و H/C تعیین و براساس منحنی ون-کرون^۱ نیز ارزش سوختی هیدروچار تولیدی مشخص گردید (۲۸). دستگاه CHNS از روش آنالیز احتراقی به همراه کروماتوگرافی گازی برای تعیین عناصر استفاده می کند. آنالیزهای ساختار سطحی مانند مساحت سطح و اندازه منافذ توسط آنالیز (BET) شرکت BEL ژاپن، مورفولوژی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرکت TESCAN کشور چک و تعیین گروه های عاملی توسط آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) شرکت Bruker آلمان، بر روی پسماند خام و هیدروچار تولیدی انجام شد.

میزان رطوبت با توزین و خشک کردن ۵ گرم نمونه تا وزن ثابت در آن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱-۲ ساعت تعیین و از طریق معادله ۲ **Error!** Reference source not found. محاسبه گردید (۲۹، ۳۰).

$$\text{معادله ۲} \quad (M) = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \quad \text{درصد رطوبت}$$

که در این رابطه، A و B به ترتیب برابر است با گرم وزن اولیه نمونه قبل از خشک شدن و وزن ثانویه بعد از خشک شدن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد. برای تعیین میزان خاکستر نیز ۵ گرم از نمونه پسماند تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد در کوره حرارت داده شد و پس از آن نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه در این دما مشتعل و سپس کوره تا دمای ۵۷۵ درجه سانتی گراد گرم شد و به مدت ۳ ساعت مشتعل شدند و با استفاده از معادله ۳ محاسبه گردید (۲۹، ۳۰).

$$\text{معادله ۳} \quad \text{درصد خاکستر هیدروچار} = \frac{(C - D)}{E} \times 100$$

که C، D و E به ترتیب وزن باقیمانده پس از دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد، وزن بوته چینی خالی به همراه درب و وزن نمونه قرار داده شده در بوته چینی می باشد. محتوای مواد فرار با قرار دادن ۵ گرم نمونه اولیه یا هیدروچار در یک کوره مافل و حرارت دادن به مدت ۷ دقیقه در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد به دست آمد. نمونه ها تا احتراق کامل حرارت داده شدند و برای تعیین

^۱ Van Krevelen

برطبق آنالیزهای صورت گرفته، مقدار رطوبت، خاکستر، مواد فرار و کربن ثابت موجود در فیلتر سیگار خام به ترتیب برابر با ۱/۸۰، ۳/۸۹، ۸۴/۷۵ و ۹/۵۶ درصد بوده است. همچنین آنالیز عنصری CHNSO نیز نشان داد که درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد به ترتیب برابر با ۴۹/۶۳، ۹/۲۳، ۲/۳۶ و ۰/۳۴ درصد بوده است. مجموع این عناصر به همراه درصد خاکستر را اگر از ۱۰۰ کسر شود، میزان اکسیژن در فیلتر سیگار خام برابر با ۳۹/۵۵ درصد بوده است. بمب کالریمتری نیز نشان داد که میزان ارزش حرارتی پسماند فیلتر سیگار خام برابر با ۱۵/۳۵ مگاژول بر کیلوگرم بوده است.

بررسی ساختار سطحی هیدروچار تولیدی و

پسماند خام فیلتر سیگار

آنالیز عنصری CHNSO نشان داد که درصد عناصر تشکیل دهنده کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن در پسماند خام به ترتیب ۴۹/۶۳، ۹/۲۳، ۲/۳۶، ۰/۳۴ و ۳۷/۴۶ درصد بوده و در هیدروچار تولیدی نیز ۶۰/۴۶، ۵/۷۲، ۰/۳۳، ۰/۰۱ و ۳۳/۴۸ درصد بوده است. میزان اکسیژن و هیدروژن در هیدروچار تولیدی نسبت به پسماند خام به ترتیب روند افزایشی و کاهشی داشته است. بر این اساس، میزان O/C^۴ فیلتر سیگار خام و هیدروچار تولیدی در شرایط بهینه به ترتیب برابر با ۰/۵۷ و ۰/۴۱ بوده، در حالی که نسبت H/C^۵ نیز به ترتیب برابر با ۲/۲۳ و ۱/۱۳ بوده که براساس مقایسه در نمودار ون کروتن مشخص شد که ماهیت فیلتر سیگار خام و هیدروچار تولیدی از لحاظ ارزش حرارتی و میزان بلوغ به ترتیب خواصی شبیه سوخت و پیت^۶ دارد. همچنین، مساحت سطح و اندازه منافذ در پسماند خام و هیدروچار تولیدی با آنالیز BET نیز نشان داد که در فیلتر سیگار خام و هیدروچار تولیدی در شرایط

بازده هیدروچار به عنوان نسبت جرم خشک بین هیدروچار و ماده اولیه تعریف شده و با استفاده از معادله ۱۱ محاسبه گردید (۳۲).

$$\text{معادله ۱۱} \quad (\%) \text{ بازده هیدروچار} = \left(\frac{\text{Mass}_{\text{dry hydrochar}}}{\text{Mass}_{\text{dry feedstock}}} \right) \times 100$$

که در این رابطه، Mass_{dry hydrochar} و Mass_{dry feedstock} به ترتیب برابر با جرم خشک هیدروچار تولیدی و ماده اولیه برحسب گرم.

چگالی انرژی^۱ (ED) نیز به عنوان نسبتی بین مقادیر ارزش حرارتی نمونه اولیه و هر دو هیدروچار تولیدی تعیین می شود که از معادله ۱۲ محاسبه می گردد (۳۲).

$$\text{معادله ۱۲} \quad \text{چگالی انرژی} = \frac{\text{HHV}_{\text{Hydrochar}}}{\text{HHV}_{\text{Feedstock}}}$$

که در این معادله، HHV_{Hydrochar} و HHV_{Feedstock} به ترتیب برابر با ارزش حرارتی هیدروچار تولیدی و ماده اولیه برحسب مگاژول بر کیلوگرم.

بازده انرژی^۲ (EY) براساس بازده هیدروچار و چگالی حرارتی محصول تولیدی محاسبه و براساس معادله ۱۳ تعیین می گردد (۳۲).

$$\text{معادله ۱۳} \quad \text{بازده جرمی} \times \text{چگالی انرژی} = \text{بازده انرژی}$$

نسبت سوخت^۳ (FR) براساس درصد کربن ثابت و مواد فرار و براساس معادله ۱۴ تعیین می گردد (۳۲).

$$\text{معادله ۱۴} \quad \text{نسبت سوخت} = \frac{\text{FC}}{\text{VM}}$$

روش تجزیه و تحلیل اطلاعات

داده های جمع آوری شده با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش آنالیز شدند. چون این نرم افزار بر پایه آمار بوده بنابراین از آزمون آنالیز واریانس جهت بررسی اثرگذاری متغیرهای مستقل بر پاسخ های ارزش حرارتی و بازده هیدروچار استفاده و نرمال بودن داده ها نیز توسط پلات های موجود در نرم افزار بررسی شد. نمودارهای سطح-پاسخ نیز توسط نرم افزار و همچنین برخی نیز توسط اورجین ۲۰۱۸ ترسیم گردید.

یافته ها

مشخصات فیلتر سیگار خام ورودی

^۴ Oxygen to Carbon Ratio (O/C)

^۵ Hydrogen to Carbon Ratio (H/C)

^۶ Peat

^۱ Energy Density (ED)

^۲ Energy Yield (EY)

^۳ Fuel Ratio (FR)

بررسی اثر همزمان متغیرهای اثرگذار بر میزان ارزش حرارتی و بازده هیدروچار حاصل از فیلتر سیگار

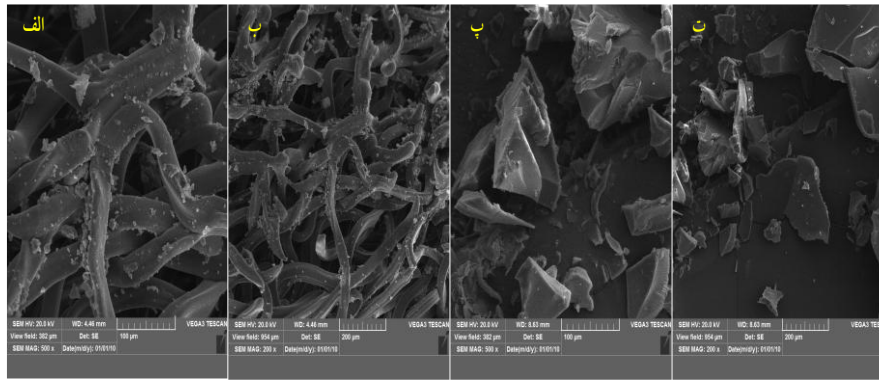
در جدول ۱، میزان برازش و تناسب داده‌های ارزش حرارتی و بازده هیدروچار با مدل‌های خطی، دو فاکتوری، درجه دوم و مکعبی ارایه شده است. همان‌طور که نتایج نشان داد برای هر دو متغیر پاسخ، میزان R^2_{adj} ، R^2 یا تعدیل‌شده و R^2_{pred} یا پیش‌بینی شده در معادله درجه دوم بالاتر از سایر مدل‌ها است. میزان R^2_{adj} ، R^2 و R^2_{pred} در معادله درجه دوم برای پیش‌بینی ارزش حرارتی هیدروچار به ترتیب برابر با ۰/۹۸۳۱، ۰/۹۹۱۱ و ۰/۹۴۹۹ بوده، در حالی که برای بازده هیدروچار به ترتیب برابر با ۰/۹۸۹۳، ۰/۹۷۹۶ و ۰/۹۳۲۹ بوده است که نشان می‌دهد مدل درجه دوم به خوبی داده‌ها را توضیح می‌دهد. مقدار p-Value این مدل برای ارزش حرارتی و بازده هیدروچار کمتر از ۰/۰۰۰۱ بوده که نشان می‌دهد که مدل درجه دوم به‌طور معناداری بهتر از سایر مدل‌ها توانایی ارزش حرارتی و بازده هیدروچار را دارد. علاوه بر معنی‌دار بودن p-Value، مقدار عدم برازش^۱، مدل درجه دوم برای ارزش حرارتی و بازده هیدروچار به ترتیب برابر با ۰/۱۹۵۲ و ۰/۰۹۸۰ بوده که معنی‌دار نیست و این بدان معناست که هیچ عدم تناسبی در این مدل با داده‌ها مشاهده نمی‌شود. همچنین مجموع مجذورات خطای پیش‌بینی شده^۲ (PRESS) در معادله درجه دوم برای ارزش حرارتی و بازده هیدروچار به ترتیب برابر با ۶/۰۷ و ۳۱۴/۷۴ بوده است که در مقایسه با سایر مدل‌ها میزان خطا کمتر است. آماره PRESS یک معیار بسیار مهم در اعتبارسنجی مدل‌های رگرسیونی، به ویژه در روش‌هایی مانند روش سطح-پاسخ است (۲۲). مقدار انحراف معیار استاندارد^۳ (SD) این معادله نیز پایین و برای ارزش حرارتی و بازده هیدروچار به ترتیب برابر با ۰/۳۳ و ۲/۲۴ بوده است که نشان‌دهنده دقت بالای این مدل در پیش‌بینی میزان ارزش حرارتی و بازده هیدروچار است.

بهینه مساحت سطح به ترتیب ۱۸/۶۴ و ۱۰/۱۱ مترمربع بر گرم بوده که در طی فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال میزان مساحت سطح آن کاهش یافته است. علاوه بر مساحت سطح، حجم منافذ در فیلتر سیگار خام و هیدروچار تولیدی به ترتیب برابر با ۱۰/۹۴ و ۱۷/۲۸ نانومتر بوده که روند افزایشی داشته است و متوسط اندازه منافذ در محدوده مزوپور بوده (۲-۵۰ نانومتر) بوده است. مورفولوژی فیلتر سیگار خام و هیدروچار تولیدی در شرایط بهینه در شکل ۲ نشان داده شده است. مورفولوژی فیلتر خام سیگار و هیدروچار تولیدی نیز در بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ نشان داده شده است. طبق بخش الف و ب شکل ۲، فیلتر سیگار خام ساختار فیبری منظم، بلند و در هم‌تنیده، الیاف سالم و بدون ترک‌خوردگی و با سطح نسبتاً صاف با آلودگی‌های سطحی بوده است. در بخش پ و ت شکل ۲، در هیدروچار تولیدی الیاف کاملاً از بین رفته‌اند؛ ساختار تبدیل به ذرات شکسته با سطوح ناهموار شده‌اند. ذرات کروی و نامنظم مشاهده می‌شود که ممکن است ناشی از نرم شدن و سپس بازآرایی در طی فرایند گرمایش باشد و افزایش تخلخل در سطح ذرات نیز دیده می‌شود. همچنین تغییرات گروه‌های عاملی موجود در این دو نمونه در نمودار ۱ نشان داده شده است. FTIR مربوط به فیلتر سیگار خام در بخش الف نمودار ۱ نشان داده شده است. بر طبق بررسی متون (۳۳-۳۷)، استات سلولز اصولاً در محدوده‌های اعداد موجی ۳۲۰۰-۳۷۰۰، ۲۷۰۰-۳۰۰۰، ۲۳۳۰-۲۳۶۰، ۱۷۳۰-۱۷۵۰، ۱۶۳۱، ۱۳۵۱-۱۴۷۴، ۱۴۲۰-۱۴۲۵، ۱۲۴۰ و ۹۰۰-۱۵۰۰ بر سانتی‌متر می‌تواند به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O - H)، ارتعاش کششی (نامتقارن و متقارن) گروه آلکیل (C-H)، ارتعاش کششی O=C=O (دی‌اکسیدکربن)، ارتعاش کششی کربونیل (C=O)، ارتعاش کششی C=C (آروماتیک/آلکن)، ارتعاش خمشی C-H (متیل/متیلن)، ارتعاش کششی C-N، ارتعاش کششی استیل (C-O) و ارتعاش کششی C-O (اتر/الکل) باشد. علاوه بر فیلتر سیگار خام، FTIR هیدروچار تولیدی در شرایط بهینه (بخش ب نمودار ۱) تغییرات مشخصی در طیف مشاهده شده که نمایانگر فرآیندهای شیمیایی رخ داده در طی فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال است.

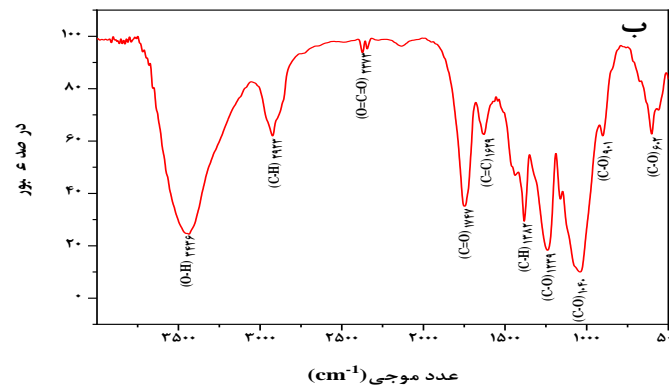
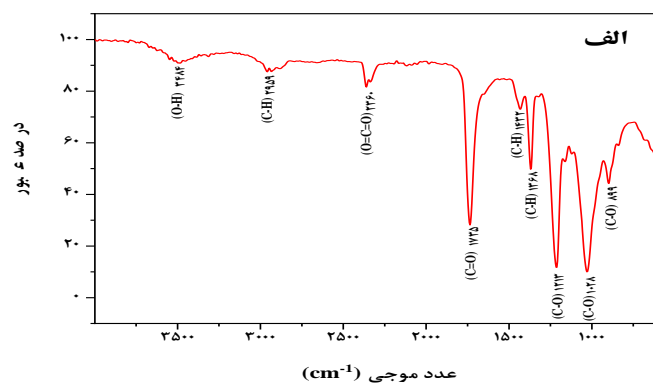
¹ Lack of Fit

² Predicted Residual Sum of Squares (PRESS)

³ Standard Deviation (SD)



شکل ۲- مورفولوژی سطح فیلتر سیگار، الف و ب (نمونه خام، پ و ت) هیدروچار تولیدی در شرایط بهینه (۲۳۲ درجه سانتی‌گراد، ۹۷ دقیقه و نسبت مایع-به-جامد ۱:۳)



نمودار ۱- طیف FTIR مربوط به الف (فیلتر سیگار خام، ب) هیدروچار فیلتر سیگار در شرایط بهینه (۲۳۲ درجه سانتی‌گراد، ۹۷ دقیقه و نسبت مایع-به-جامد ۱:۳)

۱/۰۱ - ۱/۲۸ که کمترین آن در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۹۵ دقیقه و

نسبت مایع-به-جامد برابر با ۱:۶ بوده و بیشترین آن نیز در دمای ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۹۵ دقیقه و نسبت مایع-به-جامد برابر با ۱:۶ مشاهده شده است. مقدار بازده انرژی نیز بر طبق جدول در محدوده ۴۴/۱۶ - ۹۵/۸۱ قرار گرفته که کمترین آن در دمای ۲۷۶ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۹۳ دقیقه و نسبت مایع-به-جامد برابر با ۱:۸ بوده و هم‌چنین بیشترین آن نیز در دمای ۲۰۴ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹۷ دقیقه و نسبت مایع-به-جامد برابر با ۱:۳ مشاهده شده است.

در **جدول ۳**، نتایج آنالیز واریانس برای پیش‌بینی ارزش حرارتی و بازده هیدروچار در فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال فیلتر سیگار ارایه شده است. بر طبق جدول ۳، میزان F-value معادله درجه دوم، برای ارزش حرارتی و بازده هیدروچار به ترتیب ۱۲۳/۸۲ و ۱۰۲/۶۲ بوده است که بالا بودن این ضریب نشان از آن است که متغیرهای اثرگذار و روابط آن‌ها با متغیرهای پاسخ ارزش حرارتی و بازده هیدروچار به خوبی توسط معادله درجه دوم توصیف شده‌اند.

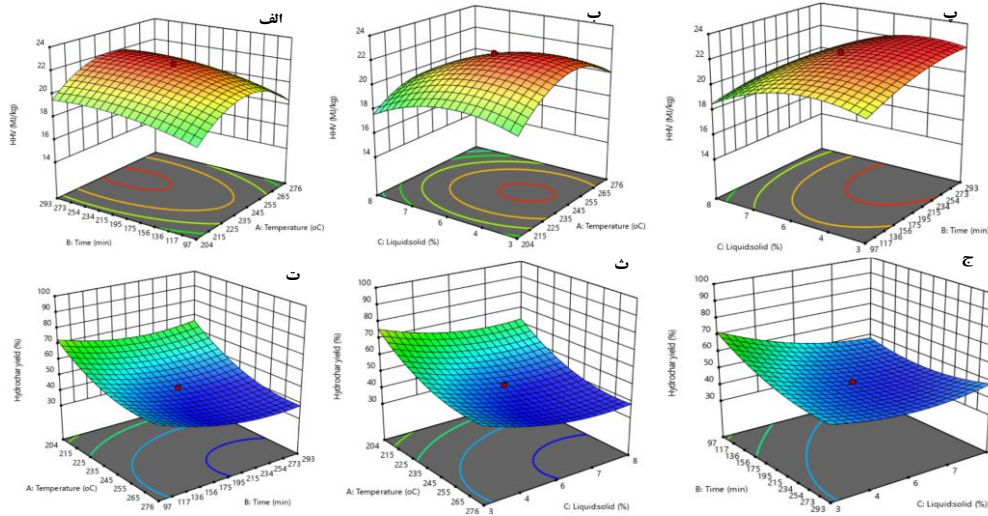
با توجه به نتایج، مدل درجه دوم به‌عنوان بهترین مدل برای تفسیر ارزش حرارتی و بازده هیدروچار حاصل در فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال فیلتر سیگار بوده است و این مدل با داشتن مقادیر بالای R^2 ، R^2_{adj} و R^2_{pred} همراه با عدم تناسب غیرمعنادار، می‌تواند تغییرات داده‌های ارزش حرارتی و بازده هیدروچار را به‌خوبی توضیح دهد. هم‌چنین، در **جدول ۲** و **نمودار ۲** تغییرات ارزش حرارتی و بازده هیدروچار در شرایط راهبری متفاوت ارایه شده است. مطابق این جدول، مقادیر ارزش حرارتی هیدروچار تولیدی در محدوده ۲۴/۶ تا ۳۱/۲ مگاژول بر کیلوگرم و بازده هیدروچار در محدوده ۴۱/۶ تا ۹۰/۲ درصد درصد متغیر بود. این تغییرات گسترده، حساسیت قابل توجه هردو پاسخ کلیدی فرآیند را نسبت به تغییر در شرایط عملیاتی (دما، زمان و نسبت مایع-به-جامد) نشان می‌دهد. علاوه بر ارزش حرارتی و بازده هیدروچار، تغییرات مواد فرار، کربن ثابت و نسبت سوخت و شاخص‌های انرژی مانند چگالی و بازده انرژی برای کربونیزاسیون هیدروترمال فیلتر سیگار در شرایط راهبری متفاوت انجام و نتایج آن در جدول ۲ ارایه شده است. برطبق جدول ۲، مقدار مواد فرار و کربن ثابت به‌ترتیب در محدوده ۳۰/۲ - ۴۴/۳ درصد و ۱۶/۸ - ۲۷/۳ درصد قرار داشته که بالاترین میزان مواد فرار و کمترین میزان کربن ثابت مربوط به شرایط راهبری در دمای ۲۰۴ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹۷ دقیقه و نسبت مایع-به-جامد برابر با ۱:۳ بوده است. علاوه بر مواد فرار و کربن ثابت، نسبت سوخت نیز از این دو پارامتر محاسبه و نتایج نشان داد که میزان نسبت سوخت در محدوده ۰/۳۸ - ۰/۹۰ قرار داشته که کمترین آن در شرایط راهبری در دمای ۲۰۴ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹۷ دقیقه و نسبت مایع-به-جامد برابر با ۱:۳ بوده و بیشترین مقدار نسبت سوخت نیز در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۹۵ دقیقه و نسبت مایع-به-جامد برابر با ۱:۶ مشاهده شد. میزان خاکستر نیز در شرایط راهبری مختلف بررسی و در محدوده ۱/۰۲ - ۱/۱۵ درصد قرار داشته است که کمترین و بیشترین مقدار آن در شرایط مشابه نسبت سوخت مشاهده شد. از شاخص‌های انرژی نیز چگالی و بازده انرژی نیز محاسبه و مقدار چگالی انرژی در محدوده

جدول ۱- نتایج برازش مدل‌ها با داده‌های ارزش حرارتی و بازده هیدروچار در فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال فیلتر سیگار

منبع	p-Value	عدم برازش مدل (p-Value)	R ²	R ² _{adj}	R ² _{pred}	SD	PRESS
ارزش حرارتی	خطی	۰/۳۱۶۳	< ۰/۰۰۰۱	۰/۱۹۳۱	۰/۰۴۱۸	۰/۱۸۷۴	۲/۴۶
	دو-فاکتوری	۰/۹۳۱۶	< ۰/۰۰۰۱	۰/۲۱۹۰	۰/۱۴۱۴	۰/۰۴۱۲	۲۴۵/۱۵
بازده هیدروچار	درجه دوم	< ۰/۰۰۰۱	۰/۱۹۵۲	۰/۹۹۱۱	۰/۹۸۳۱	۰/۹۴۹۴	۶/۰۷
	مکعبی	۰/۸۷۲۶	۰/۰۳۲۲	۰/۹۹۲۶	۰/۹۷۶۴	۰/۰۴۳۷	۱۲۵/۳۶
	خطی	۰/۰۰۰۱	< ۰/۰۰۰۱	۰/۶۲۷۴	۰/۵۵۷۵	۰/۴۶۲۹	۲۵۲۰/۹۳
	دو-فاکتوری	۰/۵۲۴۵	< ۰/۰۰۰۱	۰/۶۸۴۴	۰/۵۳۸۷	۰/۲۲۱۳	۳۶۵۴/۷۴
پیشنهادی	درجه دوم	< ۰/۰۰۰۱	۰/۰۹۸۰	۰/۹۸۹۳	۰/۹۷۹۶	۰/۹۳۲۹	۳۱۴/۷۴
	مکعبی	۰/۰۴۶۶	۰/۵۳۴۰	۰/۹۹۱۸	۰/۹۹۱۸	۰/۹۴۹۷	۲۳۵/۹۳

جدول ۲- تاثیر همزمان متغیرهای مستقل بر میزان ارزش حرارتی و بازده هیدروچار در فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال فیلتر سیگار

شماره استاندارد	X ₁ : دما (درجه سانتی‌گراد)	X ₂ : زمان واکنش (دقیقه)	X ₃ : نسبت مایع-به-جامد	Y ₁ : ارزش حرارتی (مگاژول بر کیلوگرم)	Y ₂ : بازده هیدروچار (درصد)	مواد فرار (درصد)	کربن ثابت (درصد)	نسبت سوخت	درصد خاکسرد	چگالی انرژی (درصد)	بازده انرژی (درصد)
۱	۲۰۴	۹۷	۱:۳	۲۵/۹	۹۰/۲	۴۴/۳	۱۶/۸	۰/۳۸	۱/۰۳	۱/۰۶	۹۵/۸
۲	۲۷۶	۹۷	۱:۳	۲۷/۳	۶۹/۸	۳۵/۸	۲۳/۳	۰/۶۵	۱/۱۲	۱/۱۲	۷۸/۲
۳	۲۰۴	۲۹۳	۱:۳	۲۷/۸	۷۳/۷	۴۳/۲	۱۷/۶	۰/۴۱	۱/۰۶	۱/۱۴	۸۴/۳
۴	۲۷۶	۲۹۳	۱:۳	۲۹/۷	۴۷/۱	۳۴/۲	۲۴/۶	۰/۷۲	۱/۱۴	۱/۲۲	۵۷/۴
۵	۲۰۴	۹۷	۱:۸	۲۵/۴	۶۳/۶	۴۲/۹	۲۰/۱	۰/۴۷	۱/۰۱	۱/۰۴	۶۶/۳
۶	۲۷۶	۹۷	۱:۸	۲۴/۶	۴۴/۰	۳۲/۱	۲۶/۹	۰/۸۴	۱/۰۸	۱/۰۲	۴۴/۵
۷	۲۰۴	۲۹۳	۱:۸	۲۶/۱	۷۰/۴	۴۲/۶	۱۹/۳	۰/۴۵	۱/۰۴	۱/۰۷	۷۵/۵
۸	۲۷۶	۲۹۳	۱:۸	۲۵/۸	۴۱/۶	۳۳/۳	۲۵/۵	۰/۷۷	۱/۱۰	۱/۰۶	۴۴/۲
۹	۱۸۰	۱۹۵	۱:۶	۲۴/۶	۸۷/۴	۴۱/۱	۱۸/۷	۰/۴۶	۱/۰۲	۱/۰۱	۸۸/۳
۱۰	۳۰۰	۱۹۵	۱:۶	۲۴/۹	۴۵/۸	۳۰/۲	۲۷/۳	۰/۹۰	۱/۱۵	۱/۰۲	۴۶/۹
۱۱	۲۴۰	۳۰	۱:۶	۲۸/۴	۷۰/۷	۳۹/۹	۲۰/۹	۰/۵۲	۱/۰۷	۱/۱۷	۸۲/۴
۱۲	۲۴۰	۳۶۰	۱:۶	۳۰/۷	۴۹/۷	۳۵/۱	۲۳/۶	۰/۶۷	۱/۱۳	۱/۲۶	۶۲/۶
۱۳	۲۴۰	۱۹۵	۱:۱	۲۹/۱	۶۷/۶	۴۲/۵	۱۹/۹	۰/۴۷	۱/۱۴	۱/۱۹	۸۰/۷
۱۴	۲۴۰	۱۹۵	۱:۱۰	۲۵/۷	۵۱/۰	۳۳/۲	۲۵/۱	۰/۷۶	۱/۰۳	۱/۰۶	۵۳/۸
۱۵	۲۴۰	۱۹۵	۱:۶	۳۱/۱	۴۳/۵	۳۸/۵	۲۲/۱	۰/۵۷	۱/۰۹	۱/۲۸	۵۵/۶
۱۶	۲۴۰	۱۹۵	۱:۶	۳۰/۶	۴۲/۴	۳۷/۹	۲۱/۶	۰/۵۷	۱/۰۸	۱/۲۶	۵۳/۳
۱۷	۲۴۰	۱۹۵	۱:۶	۳۱/۲	۴۶/۰	۳۸/۶	۲۲/۲	۰/۵۸	۱/۰۹	۱/۲۸	۵۸/۹
۱۸	۲۴۰	۱۹۵	۱:۶	۳۰/۸	۴۴/۹	۳۸/۲	۲۱/۸	۰/۵۷	۱/۰۷	۱/۲۷	۵۶/۸
۱۹	۲۴۰	۱۹۵	۱:۶	۳۱/۱	۴۵/۸	۳۸/۵	۲۲/۱	۰/۵۷	۱/۰۹	۱/۲۸	۵۸/۵
۲۰	۲۴۰	۱۹۵	۱:۶	۳۰/۶	۴۳/۱	۳۷/۹	۲۱/۶	۰/۵۷	۱/۰۸	۱/۲۶	۵۴/۲



نمودار ۲- اثر همزمان متغیرهای مستقل بر هیدروچار حاصل از فیلتر سیگار الف و ت) اثر همزمان زمان و دما بر ارزش حرارتی و بازده هیدروچار، ب و ث) اثر همزمان دما و نسبت مایع-به-جامد بر ارزش حرارتی و بازده هیدروچار و پ و ج) اثر همزمان زمان و نسبت مایع-به-جامد بر ارزش حرارتی و بازده هیدروچار

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس برای میزان ارزش حرارتی و بازده هیدروچار در فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال فیلتر سیگار

متغیر پاسخ	منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F- Value	مقدار p- Value	وضعیت
ارزش حرارتی	مدل	۱۱۹/۰۴	۹	۱۳/۲۳	۱۲۳/۸۲	< ۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
	X_1 : دما	۰/۵۸۱۷	۱	۰/۵۸۱۷	۵/۴۵	۰/۰۴۱۸	
	X_2 : زمان	۷/۵۱	۱	۷/۵۱	۷۰/۲۷	< ۰/۰۰۰۱	
	X_3 : نسبت مایع-به-جامد	۱۵/۱۰	۱	۱۵/۱۰	۱۴۱/۳۷	< ۰/۰۰۰۱	
	X_1X_2	۰/۰۱۴۲	۱	۰/۰۱۴۲	۰/۹۷۵۹	۰/۳۴۶۵	
	X_1X_3	۲/۲۵	۱	۲/۲۵	۲۱/۱۱	۰/۰۰۱۰	
	X_2X_3	۰/۷۶۰۶	۱	۰/۷۶۰۶	۷/۱۲	۰/۰۲۳۶	
	X_1^2	۷۳/۷۴	۱	۷۳/۷۴	۶۹۰/۳۵	< ۰/۰۰۰۱	
	X_2^2	۴/۸۶	۱	۴/۸۶	۴۵/۵۳	< ۰/۰۰۰۱	
	X_3^2	۲۵/۷۸	۱	۲۵/۷۸	۲۴۱/۳۵	< ۰/۰۰۰۱	
باقیمانده		۱۰	۱/۰۷	۰/۱۰۶۸			
بازده هیدروچار	عدم برازش مدل	۰/۷۴۱۰	۵	۰/۱۴۸۲	۲/۲۷	۰/۱۹۵۲	غیر معنی‌دار
	خطای خالص	۰/۳۲۷۱	۵	۰/۰۶۵۴			
	مجموع مربعات تصحیح شده	۱۲۰/۱۰	۱۹				
	مدل	۴۶۴۲/۹۲	۹	۵۱۵/۸۸	۱۰۲/۶۲	< ۰/۰۰۱	معنی‌دار
	X_1 : دما	۲۰۰۲/۵۲	۱	۲۰۰۲/۵۲	۳۹۸/۳۴	< ۰/۰۰۱	
	X_2 : زمان	۳۶۰/۱۰	۱	۳۶۰/۱۰	۷۱/۶۳	< ۰/۰۰۱	
	X_3 : نسبت مایع-به-جامد	۵۸۱/۶۷	۱	۵۸۱/۶۷	۱۱۵/۷۰	< ۰/۰۰۱	
	X_1X_2	۲۹/۶۱	۱	۲۹/۶۱	۵/۸۹	۰/۰۳۵۶	
	X_1X_3	۰/۲۴۱۵	۱	۰/۲۴۱۵	۰/۰۴۸۰	۰/۸۳۰۹	
	X_2X_3	۲۳۷/۷۳	۱	۲۳۷/۷۳	۴۷/۲۹	< ۰/۰۰۱	
X_1^2	۸۷۰/۵۵	۱	۸۷۰/۵۵	۱۷۳/۱۷	< ۰/۰۰۱		

X_2^2	۴۳۷/۴۴	۱	۴۳۷/۴۴	۸۷/۰۲	< ۰/۰۰۱
X_3^2	۳۸۸/۳۷	۱	۳۸۸/۳۷	۷۷/۲۵	< ۰/۰۰۱
باقیمانده	۵۰/۲۷	۱۰	۵/۰۳		
عدم برازش مدل	۳۹/۰۸	۵	۷/۸۲	۳/۴۹	۰/۰۹۸۰
خطای خالص	۱۱/۱۹	۵	۲/۲۴		
مجموع مربعات تصحیح شده	۴۶۹۳/۱۹	۱۹			

نهایت دمای واکنش بوده است که مقادیر F -value در آن‌ها به ترتیب برابر با ۱۴۱/۳۷، ۷۰/۲۷ و ۵/۴۵ بوده است، در حالی که بر متغیر پاسخ بازده هیدروچار، اثرگذاری متغیرهای مستقل به ترتیب شامل دما، نسبت مایع-به-جامد و زمان واکنش با مقادیر F -value به ترتیب برابر با ۳۹۸/۳۴، ۱۱۵/۷۰ و ۷۱/۶۳ بوده است. هم‌چنین برطبق معادله ۱۵

$$HHV \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 22.93 + 0.208 X_1 + 0.741 X_2 - 1.05 X_3 - 0.581 X_2^2 - 0.308 X_1 X_3 - 2.26 X_1^2 - 0.581 X_3^2 - 1.34 X_2^2$$

حاررتی می‌شود.

هم‌چنین، بر طبق معادله ۱۶، اثرات خطی متغیرهای مستقل بر میزان بازده هیدروچار منفی و معکوس بوده و ترتیب آن‌ها به صورت دما، نسبت مایع-به-جامد و زمان با ضرایب ۱۲/۱۱، -۶/۵۳ و -۵/۱۳ بوده است. در مورد بازده هیدروچار نیز برهمکنش متغیرها نشان داد که بین زمان با دمای واکنش (F -Value برابر با ۵/۸۹) و زمان با نسبت مایع-به-جامد (F -Value برابر با ۴۷/۲۹) برهمکنش معنی‌دار بوده است (p -Value کمتر از ۰/۰۵). اثر برهمکنشی متغیرها بر میزان بازده هیدروچار نشان داد که بین زمان با دما و زمان با نسبت مایع-به-جامد با ضرایب برابر با ۱/۹۲- و ۵/۴۵ به ترتیب رابطه منفی و مثبت بر میزان بازده هیدروچار برقرار است. اثرگذاری غیرخطی متغیرها بر میزان بازده هیدروچار نشان داد که هر سه متغیر معنی‌دار بوده است (p -Value کمتر از ۰/۰۵) و مقدار F -value دما، زمان و نسبت مایع-به-جامد برای اثرگذاری غیرخطی بر بازده هیدروچار به ترتیب برابر با ۱۷۳/۱۷، ۸۷/۰۲ و ۷۷/۲۵ بوده که تغییرات آن‌ها تأثیر شدیدی بر میزان بازده هیدروچار دارند. ضرایب غیرخطی متغیرهای دما، زمان و نسبت مایع-به-جامد بر بازده هیدروچار به ترتیب برابر با ۷/۷۷، ۵/۵۱ و ۵/۱۹ بوده که اثر مثبت و مستقیم بر میزان بازده هیدروچار داشته است.

اثرات خطی متغیرهای دما، زمان واکنش و نسبت مایع-به-جامد بر ارزش حرارتی و بازده هیدروچار معنی‌دار بوده (p -value کمتر از ۰/۰۵) و نشان‌دهنده‌ی اثرگذاری آن‌ها بر میزان ارزش حرارتی و بازده هیدروچار بوده است. از بین متغیرهای مستقل مورد بررسی، اثرگذاری آن‌ها بر ارزش حرارتی به ترتیب نسبت مایع-به-جامد، زمان واکنش و در

ضرایب متغیرهای نسبت مایع-به-جامد، زمان واکنش و دما بر ارزش حرارتی به ترتیب برابر با ۱/۰۵، ۰/۷۴۱ و ۰/۲۰۶ بوده که به جز نسبت مایع-به-جامد که اثر منفی و معکوس بر ارزش حرارتی داشته، دما و زمان واکنش اثر مثبت و مستقیم داشته است.

اثر برهمکنشی متغیرها نیز نشان داد که برهمکنش بین متغیرهای دما با نسبت مایع-به-جامد (F -Value برابر با ۲۱/۱۱) و زمان با نسبت مایع-به-جامد (F -Value برابر با ۷/۱۲) بر میزان ارزش حرارتی معنی‌دار بوده است، زیرا مقدار p -Value آن‌ها کمتر از ۰/۰۵ بوده است. اثر برهمکنشی متغیرها بر میزان ارزش حرارتی نشان داد که بین دما با نسبت مایع-به-جامد و زمان با نسبت مایع-به-جامد نیز رابطه منفی و معکوس با ضرایب ۰/۵۳۱- و ۰/۳۰۸- برقرار است. هم‌چنین اثرات غیرخطی متغیرهای مستقل نیز نشان داد که هر سه متغیر بر میزان ارزش حرارتی اثر معنی‌دار و منفی داشته و میزان اثرگذاری آن‌ها به ترتیب دمای، نسبت مایع-به-جامد و زمان واکنش با مقادیر F -value به ترتیب برابر با ۶۹۰/۳۵، ۲۴۱/۳۵ و ۴۵/۵۳ بوده است. ضرایب غیرخطی دما، نسبت مایع-به-جامد و زمان بر ارزش حرارتی به ترتیب برابر با ۲/۲۶-، ۱/۳۴- و ۰/۵۸۱- بوده که نشان می‌دهد هر متغیر پس از رسیدن به یک مقدار بهینه، افزایش

بر اساس ضرایب معنی دار شده، میزان ارزش حرارتی و بازده هیدروچار حاصل از فرایند کربونیزاسیون هیدروترومال برای

فیلتر سیگار از معادلات ۱۵ و ۱۶ قابل محاسبه است.

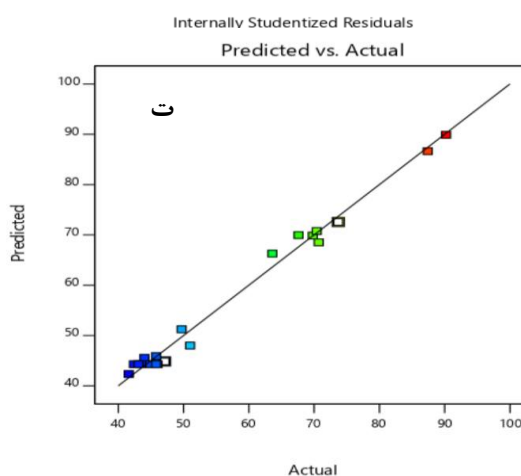
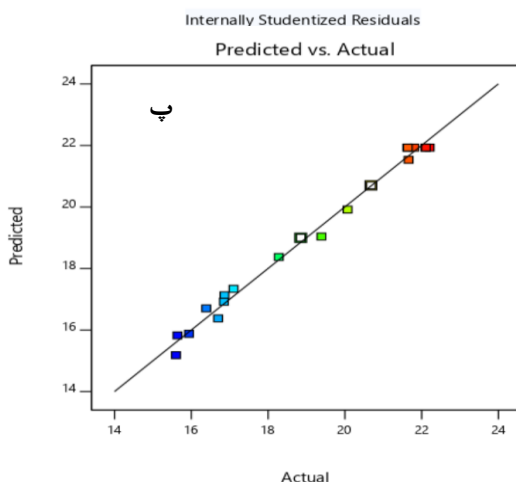
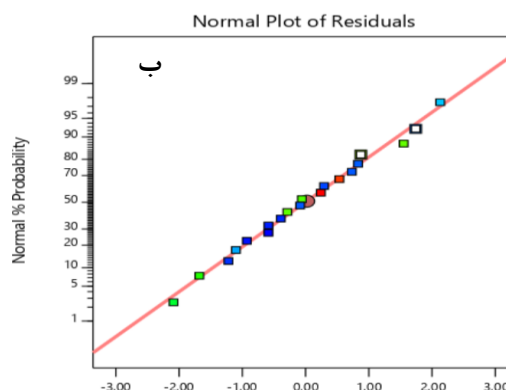
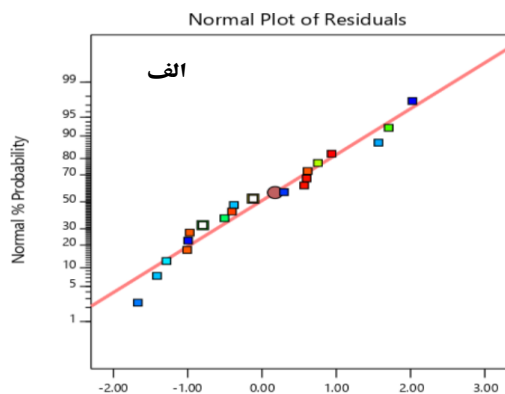
$$HHV \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 21.93 + 0.206 X_1 + 0.741 X_2 - 1.05 X_3 - 0.531 X_1 X_3 - 0.308 X_2 X_3 - 2.26 X_1^2 - 0.581 X_2^2 - 1.34 X_3^2 \quad \text{معادله ۱۵}$$

$$HY (\%) = 44.30 - 12.11 X_1 - 5.13 X_2 - 6.53 X_3 - 1.92 X_1 X_2 + 5.45 X_2 X_3 + 7.77 X_1^2 + 5.51 X_2^2 + 5.19 X_3^2 \quad \text{معادله ۱۶}$$

پلات)، تمرکز نقاط حول خط مرکزی حاکی از نرمال بودن توزیع خطاهاست. همچنین، در این نمودار مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر واقعی، پراکندگی یکنواخت داده‌ها حول خط ۴۵ درجه، عملکرد پایدار و بی‌طرف مدل را در کل محدوده آزمایش تأیید می‌کند.

بررسی وضعیت توزیع داده‌های ارزش حرارتی و بازده هیدروچار هیدروچار تولیدی از فیلتر سیگار

نحوه توزیع داده‌های ارزش حرارتی و بازده هیدروچار هیدروچار حاصل از فیلتر سیگار در نمودار ۳ نشان داده شده است. در نمودار احتمال نرمال باقی‌مانده‌ها (نرمال



نمودار ۳- پراکندگی داده‌های حاصل از فرآیند کربونیزاسیون هیدروترومال برای فیلتر سیگار (الف) نرمال پلات ارزش حرارتی، (ب) نرمال پلات بازده هیدروچار، (پ) مقادیر پیش‌بینی شده در برابر مقدار واقعی باقیمانده برای ارزش حرارتی و (ت) مقادیر پیش‌بینی شده در برابر مقدار واقعی باقیمانده برای بازده هیدروچار

اکسیژن می‌گردد. آروماتیزاسیون^۴ که سبب تشکیل ساختارهای حلقوی پایدار کربن و کاهش نسبت H/C می‌شود. این روند کاملاً با آنچه در کربونیزاسیون هیدروترمال سایر مواد گزارش شده، مطابقت دارد. مطالعه‌ی فونکه و زیگلر (۳۳) به وضوح این واکنش‌ها را به‌عنوان مکانیسم‌های کلیدی غنی‌سازی کربن در کربونیزاسیون هیدروترمال معرفی می‌کند. کاهش قابل توجه نیتروژن و گوگرد نشان می‌دهد فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال می‌تواند بخش عمده‌ای از این ناخالصی‌های نامطلوب را که در هنگام احتراق منجر به انتشار آلاینده‌هایی مانند NOx و SOx می‌شوند، از فاز هیدروچار خارج کند. این عناصر عمدتاً از طریق واکنش‌های دامیناسیون^۵ و شکستن پیوندهای گوگرددار، به فاز مایع یا گاز منتقل شده‌اند. این یافته با نتایج مطالعه رضا و همکاران (۳۴) روی کربونیزاسیون هیدروترمال زیست‌توده چوب که کاهش مشابهی در نیتروژن و گوگرد را گزارش کرد، همسو است. کاهش نسبت O/C از ۰/۵۷ به ۰/۴۱ و کاهش نسبت H/C از ۲/۲۳ به ۱/۱۳ دال بر افزایش درجه بلوغ کربنی و پیشرفت آروماتیزاسیون در هیدروچار است. قرارگیری ماده اولیه در ناحیه سوخت^۶ و انتقال هیدروچار به ناحیه پیت در نمودار ون‌کروتن، به وضوح نشان می‌دهد فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال باعث ارتقای قابلیت سوختی ماده شده است. پیت دارای ارزش حرارتی بالاتر و خصوصیات احتراق بهتری نسبت به پسماند فیلتر سیگار خام است. این مسیر حرکت (به سمت پایین و چپ نمودار ون‌کروتن) دقیقاً مسیر زغال‌شدگی طبیعی را دنبال می‌کند و تأیید می‌کند که کربونیزاسیون هیدروترمال یک فرآیند تسریع‌شده برای تولید سوخت‌های جامد با رتبه بالاتر است. مطالعاتی مانند کامبو و دوتا (۳۵) نیز کاهش مشابهی در این نسبت‌ها و انتقال به سمت نواحی با رتبه سوختی بالاتر را برای انواع مختلف زیست‌توده تأیید کرده‌اند.

بررسی مورفولوژی فیلتر خام سیگار و هیدروچار تولیدی نشان داد که فیلتر سیگار خام دارای ساختار فیبری منظم

با توجه به این‌که دو متغیر پاسخ یعنی میزان ارزش حرارتی و بازده هیدروچار در این فرایند مدنظر بوده است، بنابراین، هدف این است که شرایطی حاصل گردد که هیدروچار حاصله دارای بیشترین میزان ارزش حرارتی و بالاترین بازده هیدروچار را داشته باشد در شرایطی که متغیرهای مستقل دما، زمان واکنش و نسبت مایع-به-جامد در محدوده تعیین شده قرار گرفته باشند. محدوده دما، زمان واکنش و نسبت مایع-به-جامد ترتیب برابر با ۲۰۴-۲۷۶ درجه سانتی‌گراد، ۹۷-۲۹۳ دقیقه و ۱:۳ - ۱:۸ بوده که محدوده ارزش حرارتی و بازده هیدروچار به ترتیب برابر با ۱۵/۶۱ - ۲۲/۲۲ مگاژول بر کیلوگرم و ۴۱/۶۰ - ۹۰/۲۵ درصد بوده است. بهینه دما، زمان واکنش و نسبت مایع-به-جامد برای کسب حداکثر میزان ارزش حرارتی و بازده هیدروچار به ترتیب برابر با ۲۳۲ درجه سانتی‌گراد، ۹۷ دقیقه و ۱:۳ بوده است. در این شرایط میزان ارزش حرارتی و بازده هیدروچار به ترتیب برابر با ۲۸/۷۵ مگاژول بر کیلوگرم و ۷۴/۹۱ درصد بوده که مطلوبیت^۱ در این شرایط برابر با ۰/۶۵۵ بوده است.

بحث

بررسی ساختاری پسماندهای خام و هیدروچارهای تولیدی

آنالیز عنصری CHNSO پسماند فیلتر سیگار خام به همراه هیدروچار تولیدی در شرایط بهینه بررسی شد. نسبت O/C و H/C محاسبه شده از آنالیز CHNSO نیز به ارزیابی بلوغ کربنی (Carbon maturity) یا پیشرفت آروماتیسیت در محصولات کربن‌محور مانند هیدروچار هستند. نتایج آنالیز عنصری نشان داد که افزایش کربن از ۴۹/۶۳ به ۶۰/۴۶ درصد و کاهش همزمان هیدروژن از ۹/۲۳ به ۵/۷۲ درصد و اکسیژن از ۳۷/۴۶ به ۳۳/۴۸ درصد در هیدروچار نسبت به فیلتر سیگار خام، نشان‌دهنده وقوع واکنش‌های دگرگونی مانند دکربوکسیلاسیون^۲ که سبب حذف گروه‌های کربوکسیل (-COOH) به شکل CO₂ و کاهش اکسیژن می‌شود. واکنش دهیدراسیون^۳ که سبب حذف مولکول‌های آب از ساختار و کاهش همزمان هیدروژن و

⁴ Aromatization

⁵ Deamination

⁶ Fuel

¹ Desirability

² Decarboxylation

³ Dehydration

با سطح نسبتاً صاف است و پس از ورود به کربونیزاسیون هیدروترمال، استات سلولز نرم شده و ساختار خود را از دست می‌دهد. این امر باعث از بین رفتن تخلخل ریز فیبرها و تشکیل توده‌های متراکم‌تر می‌شود. همان‌طور که در تصاویر SEM مشاهده شده، در هیدروچار ذرات کروی و نامنظم تشکیل می‌شوند که این ذرات معمولاً دارای تخلخل درونی کمتری نسبت به ساختار فیبری باز اولیه هستند. طبق مطالعه لیما و همکاران (۳۶) انقباض حرارتی تحت شرایط دما و فشار بالا سبب شده ماتریس کربنی متراکم‌تر شده و مورفولوژی آن تغییر می‌یابد. با توجه به نتایج BET که نشان‌دهنده کاهش مساحت سطح ویژه (از $18/64$ به $10/11$ مترمربع بر گرم) و افزایش اندازه منافذ (از $10/94$ به $17/28$ نانومتر) پس از فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال است، می‌توان این تغییرات را با مکانیسم‌های شناخته‌شده در فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال تبیین و با مطالعات مشابه مقایسه نمود. در مطالعه‌ی لیما و همکاران (۳۶)، روی هیدروچار حاصل از فیلتر سیگار، مشاهده شد که فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال منجر به از بین رفتن ساختار فیبری اولیه و تشکیل ذرات کروی و ناهمگن می‌شود که با کاهش سطح همراه است. این پژوهش دلیل اصلی را ذوب نسبی و بازآرایی ساختار پلیمری استات سلولز در دمای بالا و تحت فشار بخار آب می‌داند. مطالعه‌ی رومان و همکاران (۱۵) روی کربونیزاسیون هیدروترمال زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی نیز نشان می‌دهد که افزایش دما و زمان معمولاً باعث کاهش سطح ویژه به دلیل تغییر فاز، تشکیل ترکیبات قیری و مسدود شدن منافذ ریز می‌گردد. در مطالعه‌ی برگ و همکاران (۳۷) بر روی کربونیزاسیون هیدروترمال پسماندهای شهری نیز بیان شد که تشکیل ترکیبات آلی سنگین (مثل ترکیبات آروماتیک) در سطح هیدروچار می‌تواند منافذ ریز را پر کرده و مساحت سطح را کاهش دهد. کاهش سطح ویژه و افزایش حجم منافذ در هیدروچار حاصل از فیلتر سیگار در طی فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال به چند عامل ساختاری و شیمیایی مرتبط است. فیلتر سیگار عمدتاً از سلولز استات تشکیل شده که در دماهای حدود $200-250$ درجه

سانتی‌گراد دچار نرم‌شدگی و فروپاشی ساختار پلیمری می‌شود، که این پدیده منجر به انسداد منافذ اولیه و کاهش سطح قابل دسترس می‌گردد (۹). همچنین، در طی کربونیزاسیون هیدروترمال، تشکیل ترکیبات قیری شکل و فازهای آلی سنگین مانند فنل‌ها و قیرهای آروماتیک در ساختار باقی‌مانده، باعث پر شدن یا مسدود شدن منافذ سطحی می‌شود. از سوی دیگر، فشار بخار بالای محیط واکنش موجب فشردگی ساختار هیدروچار شده و در نهایت، سطح ویژه را نسبت به ماده خام کاهش می‌دهد (۳۶، ۳۸). FTIR یک تکنیک تحلیلی قدرتمند و غیرمخرب است که به‌طور گسترده برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختارهای مولکولی در مواد مختلف استفاده می‌شود. فیلترهای سیگار عمدتاً از سلولز استات تشکیل شده‌اند، پلیمری که از سلولز طبیعی از طریق فرآیند استیله کردن به‌دست می‌آید. سلولز استات از یک ستون فقرات سلولزی تشکیل شده است که در آن گروه‌های هیدروکسیل (OH-) موجود در سلولز به‌طور جزئی یا کامل با گروه‌های استیل (OCOCH_3) جایگزین شده‌اند (۳۹). حضور گروه‌های استیل، به ویژه گروه کربونیل (C=O) و گروه‌های متیل (C-H)، و همچنین پیوندهای هیدروکسیل (O-H) و اتری (C-O-C) باقی‌مانده از ستون فقرات سلولز، اهداف اصلی برای شناسایی با FTIR هستند. فرآیند استیله‌سازی سلولز به سلولز استات، به‌طور مستقیم بر طیف FTIR تأثیر می‌گذارد؛ این فرآیند منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل (C=O) می‌شود که به‌عنوان شواهد موفقیت‌آمیز استیله‌سازی در طیف FTIR ظاهر می‌شوند (۴۰، ۴۱). افزایش چشمگیر باند هیدروکسیل (O-H) در عدد موجی $3200-3700$ بر سانتی‌متر در مقایسه با فیلتر خام مشاهده شده است. علت بزرگ شدن باند هیدروکسیل (OH-) در طیف FTIR هیدروچار، می‌تواند به عواملی مانند، ایجاد گروه‌های قطبی جدید در اثر کربونیزاسیون هیدروترمال، افزایش گروه‌های هیدروکسیل به دلیل شکستن پیوندهای اتر و استری، افزایش سطح ویژه و جذب آب و فعالیت سطحی بالاتر هیدروچار نسبت داد (۳۶). در فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال، در اثر واکنش‌های هیدرولیز، دکربوکسیلاسیون و دامیناسیون، ساختار شیمیایی ماده خام تغییر می‌کند. در این فرآیند، گروه‌های

بررسی اثرگذاری متغیرهای مستقل بر ارزش حرارتی و بازده هیدروچار

نتایج مدل‌ها نشان داد که مقادیر بسیار بالای R^2 و R^2_{adj} و R^2_{pred} برای هر دو پاسخ، نشان‌دهنده برازش خوب مدل درجه دوم است. مطالعه آفولابی و همکاران (۲۲) در بهینه‌سازی کربونیزاسیون هیدروترمال پسماند قهوه با سطح-پاسخ، مقادیر R^2 را برای پیش‌بینی بازده هیدروچار و ارزش حرارتی آن به ترتیب در محدوده ۰/۹۴ - ۰/۹۷ گزارش کردند. مقادیر R^2 و R^2_{adj} مطالعه حاضر ۰/۹۹۱۱ و ۰/۹۸۹۳ اندکی بالاتر است که ممکن است نشان‌دهنده کنترل بهتر تغییرات آزمایشگاهی یا پاسخ خطی‌تر سیستم مورد مطالعه حاضر باشد. در پژوهشی توسط هی و همکاران (۴۷) بر روی کربونیزاسیون هیدروترمال کاتالیستی لجن فاضلاب نشان داد که معادله درجه دوم با مقادیر R^2 بالای ۰/۹۶ برای پاسخ‌های مختلف انتخاب شد. آن‌ها همچنین تأیید کردند که عدم برازش مدل معنی‌دار نبوده که نشان از کفایت مدل دارد. این نتیجه دقیقاً با یافته‌های مطالعه حاضر مطابقت دارد. مقدار p-value کمتر از ۰/۰۰۰۱ برای کل مدل و همچنین معنی‌دار نبودن عدم برازش مدل (۰/۱۹۵۲) و مدل (p-value = ۰/۰۹۸) دو شاخص کلیدی برای پذیرش نهایی مدل هستند. این الگو در بسیاری از مطالعات موفق سطح-پاسخ در زمینه کربونیزاسیون هیدروترمال تکرار شده است. مقادیر پایین مجموع مجذورات خطای پیش‌بینی شده و انحراف استاندارد برای مدل درجه دوم، مجدداً بر دقت و پایایی آن تأکید می‌کند. انحراف استاندارد پایین نشان می‌دهد که داده‌های پیش‌بینی شده به‌طور متوسط فاصله کمی از خط رگرسیون دارند. نمودار نرمال پلات نشان داد که تمرکز نقاط باقیمانده‌های استاندارد شده حول خط راست مرکزی به وضوح نشان می‌دهد که توزیع خطاها یا باقیمانده‌ها از قانون نرمال پیروی می‌کند. این امر یکی از پیش‌فرض‌های کلیدی برای اعتبار آزمون‌های آماری آنالیز واریانس و استنباط‌های حاصل از مدل رگرسیون است. پراکندگی یکنواخت و بدون الگوی خاص داده‌ها حول خط ۴۵ درجه (خط برابری کامل) حاکی از این است که این مدل به‌طور سیستماتیک مقادیر پایین یا بالا را پیش‌بینی نمی‌کند. خطاها در کل محدوده مقادیر پاسخ، به

عاملی جدیدی مانند هیدروکسیل‌ها (OH-) روی سطح هیدروچار تشکیل شده یا گروه‌های پنهان شده در ساختار پلیمر اصلی به سطح فعال می‌رسند. در شرایط کربونیزاسیون هیدروترمال، پیوندهای استری در ساختار استات سلولز شکسته می‌شوند و گروه‌های استات حذف می‌گردند، که این فرایند می‌تواند منجر به تولید گروه‌های هیدروکسیل آزاد شود (۳۶). گروه عاملی آلکیلی (C - H) پایداری نسبتاً بالایی در مقایسه با فیلتر خام داشته و دلایل آن می‌تواند تولید گروه‌های آلکیلی جدید از طریق شکستن ساختارهای استات سلولز، پایداری نسبی گروه‌های آلکیلی در محیط بی‌هوا در فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال، تجمع گروه‌های آلکیلی در سطح به دلیل آب‌گریزی و دفع گروه‌های قطبی و تشکیل گروه‌های آلکیلی جدید از واکنش‌های تراکمی و پلیمریزاسیون مجدد باشد (۴۲-۴۵). باند کربونیل استری (C=O) مربوط به سلولز استات در هیدروچار در مقایسه با فیلتر خام کاهش نداشته که نشان‌دهنده پایداری نسبی گروه‌های استری در شرایط کربونیزاسیون هیدروترمال با دمای پایین یا زمان کوتاه، تشکیل مجدد گروه‌های استری در واکنش‌های تراکمی ثانویه و جذب ترکیبات فرار حاوی کربونیل روی سطح هیدروچار می‌باشد (۳۶). در شرایط کربونیزاسیون هیدروترمال، ممکن است الکل‌ها و اسیدهای آزاد تولید شده از تجزیه مواد آلی، وارد واکنش‌های استریفیکاسیون مجدد شوند و گروه‌های استری جدید در فاز هیدروچار ایجاد شود. این پدیده باعث باقی‌ماندن یا حتی افزایش نسبی باند C=O استری در FTIR می‌شود (۴۶). افزایش شدت پیک‌ها در ناحیه عدد موجی ۱۵۰۰-۹۰۰ بر سانتی‌متر در طیف FTIR هیدروچار حاصل از فیلتر سیگار (در مقایسه با فیلتر سیگار خام) معمولاً نشان‌دهنده تغییرات ساختاری و شیمیایی خاصی در طی فرایند کربونیزاسیون هیدروترمال است. این ناحیه به‌عنوان اثر انگشت ساختاری شناخته می‌شود و شامل ارتعاشات خمشی و کششی پیوندهای مختلف است. دلایل اصلی این افزایش شدت پیک‌ها، تمرکز نسبی بالاتر گروه‌های آلی اکسیژنه، آروماتیزه شدن نسبی و تشکیل ساختارهای پایدارتر و افزایش قابلیت قطبش پیوندها می‌باشد (۳۶، ۳۸، ۳۹، ۴۶).

صورت تصادفی توزیع شده‌اند. الگوی نرمال پلات مشاهده شده در مطالعه‌ی حاضر، مشابه نتایج گزارش شده در تحقیق هی و همکاران (۴۷) بر روی کربونیزاسیون هیدروترمال کاتالستی است، جایی که تجمع نقاط نزدیک به خط ۴۵ درجه، نشانه برآزش خوب و قابلیت اطمینان مدل برای اهداف بهینه‌سازی در نظر گرفته شد.

اثرات خطی، برهمکنشی و غیرخطی متغیرهای مستقل بر متغیرهای پاسخ ارزش حرارتی و بازده هیدروچار بررسی شد. هر سه متغیر عملیاتی دما، زمان و نسبت مایع-به-جامد تأثیر معنادار و متمایزی بر ویژگی‌های هیدروچار دارند، اما جهت و شدت این تأثیرات بر دو پاسخ ارزش حرارتی و بازده هیدروچار متفاوت است. افزایش دما و زمان باعث تشدید واکنش‌های کربونیزاسیون، دکربوکسیلاسیون و دهیدروژناسیون می‌شود که منجر به کاهش نسبت O/C، افزایش درصد کربن ثابت تشکیل ساختارهای آروماتیک و پایدار می‌گردد (۳۵). حذف گروه‌های اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل و هیدروکسیل از ماتریس سلولز استات، موجب تولید هیدروچار با انرژی حرارتی بالاتر می‌شود. همچنین، تخریب ترکیبات فرار در دما و زمان بیشتر، منجر به افزایش پایداری و چگالی انرژی محصول نهایی می‌شود (۴۸). دلیل منفی بودن اثر نسبت مایع-به-جامد بر ارزش حرارتی را می‌توان به چند دلیل علمی نسبت داد. اول، افزایش نسبت مایع-به-جامد منجر به رقیق شدن ترکیبات آلی و کاهش غلظت پیش‌سازهای کربنی مانند سلولز استات در محیط واکنش می‌شود که در نتیجه آن، تولید کربن ثابت کاهش یافته و چگالی انرژی هیدروچار افت می‌کند (۳۴). دوم، افزایش آب باعث تسهیل انحلال ترکیبات آلی حاصل از هیدرولیز، مانند اسیدهای آلی و کتون‌ها، در فاز مایع می‌شود و مقدار کربن باقی‌مانده در فاز جامد کاهش می‌یابد (۴۹). همچنین، افزایش این نسبت باعث افزایش تشکیل ترکیبات اکسیژن‌دار در فاز جامد می‌شود که نسبت به ساختارهای آروماتیک، ارزش حرارتی پایین‌تری دارند (۴۷). در نهایت، افزایش نسبت مایع-به-جامد با افزایش تولید مواد فرار و کاهش کربن ثابت، چگالی انرژی محصول را کاهش می‌دهد. با افزایش دما و زمان، ارزش حرارتی افزایش می‌یابد، گرچه شدت این اثر نسبت به مایع-به-جامد کمتر

است. اگرچه اثرات منفرد دما و زمان واکنش مثبت و معنی‌دار بودند، اما اثرات هم‌زمان آن‌ها با نسبت مایع-به-جامد منفی و معنی‌دار شده است. این نتیجه به این واقعیت برمی‌گردد که افزایش نسبت مایع-به-جامد، حتی در شرایط دمایی بالا، باعث رقیق شدن پیش‌سازهای آلی، کاهش تشکیل ساختارهای پایدار و افزایش انحلال کربن در فاز مایع می‌شود. به عبارت دیگر، حضور مقدار زیاد آب در سیستم مانع از پیشرفت کامل واکنش‌های گرافیتی شدن و پلیمریزاسیون در فاز جامد می‌شود (۵۰). طبق اثرات غیرخطی، در دماها و زمان‌های بالا، واکنش‌های تخریبی شدید موجب تجزیه ساختارهای کربنی و انتقال کربن به فاز مایع و گاز می‌شود که منجر به کاهش کربن ثابت و در نهایت ارزش حرارتی می‌گردد (۳۷). همچنین، افزایش بیش از حد مایع-به-جامد سبب انحلال بیشتر مواد آلی و بازگشت ترکیبات اکسیژن‌دار محلول به سطح هیدروچار می‌شود که کیفیت سوختی را کاهش می‌دهد (۵۱).

اثرات خطی متغیرهای دما، زمان و نسبت مایع-به-جامد بر روی میزان بازده هیدروچار فیلتر سیگار منفی بوده و این کاهش را می‌توان به تجزیه بیشتر ماده آلی و فرار شدن اجزای فرار در شرایط شدیدتر واکنش نسبت داد. با افزایش دما، واکنش‌های دگرگونی مانند دکربوکسیلاسیون، آمین‌زدایی و آب‌زدایی شدت می‌گیرند و موجب شکست ساختار پلیمری فیلتر سیگار و کاهش باقی‌مانده جامد می‌شوند. همچنین، افزایش نسبت مایع-به-جامد باعث رقیق شدن محیط واکنش و تسهیل انتقال حرارت و جرم می‌شود که شرایط را برای تجزیه بیشتر فراهم می‌کند. زمان طولانی نیز موجب ادامه تجزیه ترکیبات میان‌واسط و کاهش بیشتر بازده جامد می‌شود (۴۹، ۵۱). برهم‌کنش منفی بین دما و زمان نشان می‌دهد که وقتی هر دو عامل به طور هم‌زمان افزایش یابند، کاهش بازده هیدروچار تشدید می‌شود. این اثر می‌تواند ناشی از سینرژی بین دما و زمان باشد که باعث تسریع واکنش‌های تجزیه حرارتی و تجزیه پیشرفته اجزای مقاوم‌تر می‌شود. برهم‌کنش مثبت بین زمان و نسبت مایع-به-جامد ممکن است به این دلیل باشد که در نسبت‌های بالای آب، حضور حلال بیشتر در مدت زمان طولانی می‌تواند از تشکیل فاز گاز جلوگیری کرده و برخی از مواد

تسهیل انتقال مواد به فاز مایع، اثر منفی بر هر دو پاسخ دارد. اثرات غیرخطی مثبت بر بازده هیدروچار نیز نشان‌دهنده ظهور واکنش‌های بازترکیب ثانویه در شرایط شدیدتر است. این درک از تعامل پیچیده متغیرها، انتخاب شرایط بهینه متعادل را برای دستیابی همزمان به هیدروچار با کیفیت سوختی مطلوب و بازده انرژی قابل قبول ضروری می‌سازد.

دلیل مشاهده بالاترین میزان مواد فرار و کمترین میزان کربن ثابت در دمای ۲۰۴ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹۷ دقیقه و نسبت مایع-جامد برابر با ۱:۳ این است که دمای پایین باعث کاهش تجزیه ترکیبات آلی و در نتیجه کاهش کمتر مواد فرار و ناقص ماندن فرایند کربونیزاسیون و افزایش مقدار کربن ثابت می‌شود. هم‌چنین کمترین مقدار مواد فرار و بیشترین مقدار کربن ثابت نیز در بالاترین دمای راهبری یعنی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۹۵ دقیقه و نسبت مایع-جامد برابر با ۱:۶ رخ داده که به دلیل تجزیه حرارتی بیشتر ترکیبات آلی در دماهای بالاتر است که منجر به آزادسازی مواد فرار مانند هیدروکربن‌های سبک و ترکیبات اکسیژن‌دار و تکمیل فرایند کربونیزاسیون می‌شود. این امر منجر به کاهش میزان مواد فرار و افزایش کربن ثابت می‌گردد. افزایش نسبت سوخت و خاکستر با افزایش دما نشان‌دهنده بهبود بازده تبدیل مواد آلی به سوخت جامد در شرایط شدیدتر حرارتی است. این نتایج با یافته‌های مطالعاتی مانند رضا و همکاران (۵۳)، هی و همکاران (۵۴) و لیبرا و همکاران (۴۹) مطابقت دارد که نشان داده‌اند افزایش دما در کربونیزاسیون هیدروترمال موجب افزایش کربن ثابت و کاهش مواد فرار شده و در نهایت باعث ارتقاء کیفیت سوختی هیدروچار می‌شود.

کمترین و بیشترین مقدار چگالی انرژی به ترتیب در دماهای ۱۸۰ و ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده که ناشی از تراکم انرژی بالاتر در هیدروچار به دلیل کاهش رطوبت و افزایش کربن ثابت است. شاخص چگالی انرژی با افزایش دما از ۱۸۰ به ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته که ناشی از تمرکز انرژی در فاز جامد با کاهش رطوبت و خروج ترکیبات فرار انرژی‌پایین است. کمترین مقدار بازده انرژی در دمای ۲۷۶ درجه سانتی‌گراد به دلیل تجزیه بیش از حد مواد آلی

محلول را دوباره به فاز جامد بازگرداند یا مانع تجزیه بیش از حد شود. هم‌چنین احتمال دارد در مدت زمان طولانی‌تر، اجزای محلول با آب واکنش داده و به ساختارهای مقاوم‌تر تبدیل شوند که در فاز جامد ته‌نشین می‌شوند (۵۲).

در کنار اثرات خطی منفی، نتایج آنالیز واریانس نشان داد که اثرات غیرخطی (مربعی) همه متغیرها بر بازده هیدروچار مثبت و از نظر آماری بسیار معنادار هستند. این یافته بیانگر این است که در حالی که روند کلی افزایش هر متغیر باعث کاهش بازده هیدروچار می‌شود، نرخ این کاهش در سطوح بالاتر متغیرها کند می‌گردد. به عبارت دیگر، منحنی بازده هیدروچار نسبت به هر متغیر، شکل مقعر به سمت بالا دارد. در ابتدای واکنش در سطوح پایین دما و زمان، افزایش شدت فرآیند عمدتاً منجر به تسریع واکنش‌های تخریبی اولیه مانند هیدرولیز و دکربوکسیلاسیون می‌شود که مواد فرار را آزاد کرده و بازده هیدروچار را به سرعت کاهش می‌دهند. با این حال، در سطوح بالاتر (پس از عبور از یک آستانه)، واکنش‌های بازترکیب و پلیمریزاسیون ثانویه شروع می‌شوند که در این مرحله، پیش‌سازهای کربنی فعال و اجزای تجزیه‌شده می‌توانند مجدداً با یکدیگر یا با سطح هیدروچار در حال رشد واکنش داده و تشکیل پلیمرهای سنگین‌تر و کم‌فرارتر بدهند. این واکنش‌های بازترکیبی که به حرارت و زمان کافی نیاز دارند، تا حدی از دست‌رفتن جرم به فاز مایع یا گاز را جبران می‌کنند و از کاهش بیشتر بازده هیدروچار جلوگیری می‌نمایند. این مکانیسم دوگانه (تجزیه در مقابل بازترکیب) توسط محققانی مانند فونکه و زیگلر (۳۳) به‌عنوان هسته اصلی شیمی کربونیزاسیون هیدروترمال تشریح شده است و توضیح‌دهنده شکل غیرخطی پاسخ بازده هیدروچار می‌باشد. در مجموع، رفتار متضاد پاسخ‌های ارزش حرارتی و بازده هیدروچار در برابر تغییرات عملیاتی، بازتابی مستقیم از رقابت بین مسیرهای شیمیایی مختلف در فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال است. افزایش دما و زمان با تسریع واکنش‌های کربونیزاسیون و حذف اکسیژن، کیفیت سوخت را افزایش می‌دهد، اما همزمان با تشدید واکنش‌های تخریبی، باعث کاهش بازده هیدروچار می‌شود. از سوی دیگر، افزایش نسبت مایع-جامد عمدتاً با رقیق‌سازی و

به گازهای غیرقابل استفاده (مانند CO_2) بوده و کمترین آن در دمای 204 درجه سانتی‌گراد مشاهده شده که این شرایط احتمالاً تعادل بهینه‌ای بین تجزیه مواد فرار و حفظ ترکیبات انرژی‌زا ایجاد می‌کند. این الگو نیز با مطالعات ژائو و همکاران (۵۵) و ژانگ و همکاران (۵۶) سازگار است که نشان داده‌اند با افزایش دما، انرژی ویژه در واحد جرم افزایش می‌یابد. اما شاخص بازده انرژی الگوی متفاوتی داشته و بیشترین مقدار آن در دمای 204 درجه سانتی‌گراد و کمترین نیز در 276 درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است. دلیل این تفاوت آن است که در دماهای بسیار بالا، مواد آلی ارزشمند دچار تجزیه بیش از حد شده و به گازهای کم‌ارزش مانند CO_2 تبدیل می‌شوند که دیگر در فاز جامد ذخیره نمی‌شوند. بنابراین، در شرایط بسیار شدید حرارتی، اگرچه چگالی انرژی افزایش می‌یابد، اما بازده انرژی کاهش پیدا می‌کند، چون بخشی از انرژی از طریق فاز گاز از دست می‌رود. این رفتار توسط مطالعه فونکه و زیگلر (۳۳) و یاوا اسپتزر و همکاران (۵۷) نیز گزارش شده است که تأکید می‌کنند دماهای بالا همیشه منجر به بهینه‌ترین بازده انرژی نمی‌شوند و نقطه بهینه در محدوده میانی دما قرار دارد. نتایج نشان می‌دهد که بهبود کیفیت سوختی هیدروچار با افزایش ارزش حرارتی و چگالی انرژی مستلزم افزایش شدت فرآیند (دما و زمان) است، اما این امر به بهای کاهش بازده هیدروچار و بازده انرژی تمام می‌شود. نقطه بهینه عملیاتی دمای 232 درجه سانتی‌گراد جایی است که تعادل مطلوبی بین کیفیت بالای سوخت و حفظ بازده قابل قبول انرژی برقرار می‌گردد. این یافته بر ضرورت بهینه‌سازی چندهدفه برای دستیابی به کارایی کلی فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال تأکید دارد.

نتیجه‌گیری

این مطالعه اثربخشی فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال را در تبدیل پسماند فیلتر سیگار به هیدروچار با ارزش حرارتی بالا تأیید کرد. با استفاده از روش بهینه‌سازی سطح-پاسخ، شرایط عملیاتی بهینه (دمای 232 درجه سانتی‌گراد، زمان

97 دقیقه و نسبت مایع-به-جامد $1:3$) برای حصول حداکثر ارزش حرارتی ($28/75$ مگاژول بر کیلوگرم) و بازده هیدروچار ($74/91$ درصد) تعیین شد. تحلیل‌های ساختاری نشان‌دهنده تغییرات معنادار در مورفولوژی، کاهش سطح ویژه و افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در هیدروچار نسبت به ماده اولیه بود. بهبود نسبت‌های H/C و O/C و حرکت هیدروچار به سمت ناحیه پیت نشان‌دهنده افزایش ارزش حرارتی و کاهش دودزایی است. در مجموع، بهینه‌سازی موفق فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال در این مطالعه نشان داد که پسماند فیلتر سیگار قابلیت تبدیل به هیدروچار با کیفیت سوختی بالا و هم‌چنین تولید کاتالیست و ارتقای آن از طریق فرایند مذکور را داشته و می‌تواند به‌عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر مورد توجه قرار گیرد.

تشکر و قدردانی: این مقاله حاصل بخشی از رساله با عنوان کربونیزاسیون هیدروترمال هم‌زمان بیومس و فیلترهای سیگار: بهینه‌سازی هیدروچار تولیدی در مقطع دکتری با کد اخلاق IR.MODARES.REC.1403.112 است که با حمایت دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس و بنیاد ملی علم ایران با شماره 40242276 اجرا شده است.

تعارض منافع: نویسندگان اعلام می‌نمایند که هیچ‌گونه تضاد منافی ندارند.

حمایت مالی: این مطالعه با حمایت مالی بنیاد ملی علم ایران و هم‌چنین دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس صورت گرفته 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 نیز IR.MODARES.REC.1403.112 بوده است.

سهام نویسندگان: نویسندگان در تمامی مراحل انجام پژوهش و تفسیر نتایج و نگارش خروجی حاصل از آن مشارکت داشته‌اند.

References

1. Munir MT, Mansouri SS, Udugama IA, Baroutian S, Gernaey KV, Young BR. Resource recovery from organic solid waste using hydrothermal processing: Opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;96:64-75. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.039>
2. Torkashvand J, Farzadkia M, Sobhi HR, Esrafil A. Littered cigarette butt as a well-known hazardous waste: A comprehensive systematic review. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;383:121242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121242> PMID:31563043
3. Smith EA, Novotny TE. Whose butt is it? Tobacco industry research about smokers and cigarette butt waste. *Tobacco control*. 2011;20(Suppl 1):i2-i9. <https://doi.org/10.1136/tc.2010.040105> PMID:21504919 PMCID:PMC3088475
4. Mutuku J. Cleaning up plastic pollution in marine environ: a case study of Australian waters': University of Tasmania; 2024.
5. Mohamed D, Fayad A, Mohamed A-MO, Al Nahyan MT. Transforming Waste into Wealth: The Role of E-Waste in Sustainable Mineral Resource Management. 2025. <https://doi.org/10.20944/preprints202503.0024.v1>
6. Shah G, Bhatt U, Soni V. A comprehensive review on triple R eco-management strategies to reduce, reuse and recycle of hazardous cigarette butts. *Heliyon*. 2023;9(6). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16642> PMID:37292331 PMCID:PMC10245253
7. Battista F. Reclaiming cigarette butts: biorefinery technologies toward circular waste valorization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2025;222:108470. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2025.108470>
8. Mohajerani A, Kadir AA, Larobina L. A practical proposal for solving the world's cigarette butt problem: Recycling in fired clay bricks. *Waste management*. 2016;52:228-44. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.012> PMID:26975623
9. Yousef S, Eimontas J, Zakarauskas K, Striūgas N. Pyrolysis of cigarette butts as a sustainable strategy to recover triacetin for low-cost and efficient biodiesel production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2023;175:106167. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106167>
10. Cabrera FC. Eco-friendly polymer composites: A review of suitable methods for waste management. *Polymer Composites*. 2021;42(6):2653-77. <https://doi.org/10.1002/pc.26033>
11. De Cesaris MG. Recycling of cigarette filters: recovery of cellulose acetate for the preparation of low-cost sorbent materials. 2025.
12. Conradi M, Sánchez-Moyano JE. Toward a sustainable circular economy for cigarette butts, the most common waste worldwide on the coast. *Science of The Total Environment*. 2022;847:157634. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157634> PMID:35905959
13. Bangalore M, Hochman G, Zilberman D. Policy incentives and adoption of agricultural anaerobic digestion: A survey of Europe and the United States. *Renewable Energy*. 2016;97:559-71. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.05.062>
14. Shen Y. A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. *Biomass and Bioenergy*. 2020;134:105479. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105479>
15. Román S, Libra J, Berge N, Sabio E, Ro K, Li L, et al. Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. *Energies*. 2018;11(1):216. <https://doi.org/10.3390/en11010216>
16. Ong M, Nomanbhay S, Rosman C, Yusaf T, Silitonga A, editors. Hydrochar production through co-hydrothermal carbonization of water hyacinth and plastic waste. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*; 2024: IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1372/1/012034>
17. Ischia G, Berge ND, Bae S, Marzban N, Román S, Farru G, et al. Advances in Research and Technology of Hydrothermal Carbonization: Achievements and Future Directions. *Agronomy*. 2024;14(5):955. <https://doi.org/10.3390/agronomy14050955>
18. Ahmed MJ, Hameed BH, Khan MA. Recent progress on carbonaceous materials-based adsorbents derived from cigarette wastes for

sustainable remediation of aquatic pollutants: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2024;183:106779.

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106779>

19. Behvandi D, Arefizadeh M, Ghaemi A, Shahhosseini S. Optimization of hydrochar production from cigarette filters for enhanced CO₂ adsorption. *Results in Engineering*. 2024;22:102308.

<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102308>

20. Čolnik M, Irgolič M, Škerget M. Hydrothermal decomposition of virgin and waste polylactic acid with subcritical water under N₂ and air atmospheres. *Polymer Testing*. 2025;146:108783.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2025.108783>

21. Sabnis A, Wadajkar AS, Aswath P, Nguyen KT. Factorial analyses of photopolymerizable thermoresponsive composite hydrogels for protein delivery. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2009;5(3):305-15.

<https://doi.org/10.1016/j.nano.2008.11.003>

PMid:19231314 PMCID:PMC2735603

22. Afolabi OOD, Sohail M, Cheng Y-L. Optimisation and characterisation of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonisation. *Renewable Energy*. 2020;147:1380-91.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.098>

23. American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke (ASTM D3173-11). 2017.

24. American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke (ASTM D3175). 2020.

25. American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke (ASTM D3172). 2021.

26. American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal (ASTM D3174). 2018.

27. American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter (ASTM E711). 2023.

28. Ghalandari V, Smith H, Volpe M, Messineo A, Reza T. Effect of acidic hydrochar on plastic crude oil produced from hydrothermal liquefaction of waste PVC. *Processes*. 2022;10(12):2538.

<https://doi.org/10.3390/pr10122538>

29. Onuegbu IV, Gunorubon AJ. Characteristics and Composition Analysis of Municipal Solid Waste in Port Harcourt City, Nigeria-A Prelude to Methane Emission Estimation in the City's Dump Sites. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2004;9:2004-9.

30. Omari AM. Characterization of Municipal solid waste for energy recovery. *Journal of multidisciplinary engineering science and technology*. 2015;2(1):3159-40.

31. Gamgoum R, Dutta A, Santos RM, Chiang YW. Hydrothermal conversion of neutral sulfite semi-chemical red liquor into hydrochar. *Energies*. 2016;9(6):435.

<https://doi.org/10.3390/en9060435>

32. Islam MT, Reza MT. Evaluation of fuel and combustion properties of hydrochar derived from Co-hydrothermal carbonization of biomass and plastic. *Biomass and Bioenergy*. 2023;172:106750.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106750>

33. Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2010;4(2):160-77.

<https://doi.org/10.1002/bbb.198>

34. Reza MT, Yan W, Uddin MH, Lynam JG, Hoekman SK, Coronella CJ, et al. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology*. 2013;139:161-9.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.028>

PMid:23651600

35. Kambo HS, Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;45:359-78.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>

36. Lima HHC, Maniezzo RS, Kupfer VL, Guilherme MR, Moises MP, Arroyo PA, et al. Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants. *Journal of Environmental Chemical*

- Engineering. 2018;6(6):7054-61. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.012>
37. Berge N, Ro K, Mao J, Flora J, Chappell M, Bae S. Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. *Environmental science & technology*. 2011;45:5696-703. <https://doi.org/10.1021/es2004528> PMID:21671644
38. De Lima H, dos Santos Maniezzo R, Kupfer V, Guilherme M, P. Moisés M, Arroyo P, et al. Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.012>
39. Yogaswara D, Cordova M, Shofarudin U. A preliminary investigation of associated chemicals in cigarette butt waste from the tourist beach area of North Jakarta, Indonesia. *BIO Web of Conferences*. 2024;106:02001. <https://doi.org/10.1051/bioconf/202410602001>
40. Wilkinson E, Stack M, Hoh E, Poletti S, Mladenov N, Youssef G. Cigarette filters: a benchmarking investigation of thermal and chemical attributes. *Cellulose*. 2024;31(17):10359-73 <https://doi.org/10.1007/s10570-024-06202-2>
41. UKEssays. November 2018. IR spectroscopy of cigarette smoke. [online]. Available from: <https://www.ukessays.com/essays/chemistry/ir-spectroscopy-of-cigarette-smoke.php?vref=1> [Accessed 7 June 2025].
42. Satira A, Paone E, Bressi V, Iannazzo D, Marra F, Calabrò PS, et al. Hydrothermal Carbonization as Sustainable Process for the Complete Upgrading of Orange Peel Waste into Value-Added Chemicals and Bio-Carbon Materials. *Applied Sciences*. 2021;11(22):10983. <https://doi.org/10.3390/app112210983>
43. Petrović J, Simić M, Mihajlović M, Koprivica M, Kojić M, Nuić I. Upgrading fuel potentials of waste biomass via hydrothermal carbonization. *Hemjska industrija*. 2021;75(5):297-305. <https://doi.org/10.2298/HEMIND210507025P>
44. Lin Y, Xu H, Gao Y, Zhang X. Preparation and characterization of hydrochar-derived activated carbon from glucose by hydrothermal carbonization. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021;13. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01407-y>
45. Holliday MC, Parsons DR, Zein SH. Microwave-Assisted Hydrothermal Carbonisation of Waste Biomass: The Effect of Process Conditions on Hydrochar Properties. *Processes*. 2022;10(9):1756. <https://doi.org/10.3390/pr10091756>
46. Wilkinson E, Hoh E, Stack M, Mladenov N, Youssef G. Thermal, Physical, Chemical, and Mechanical Properties of Cellulose Acetate From Cigarette Filters. *Journal of Applied Polymer Science*. 2025;142. <https://doi.org/10.1002/app.56946>
47. He M, Cao Y, Xu Z, You S, Ruan R, Gao B, et al. Process water recirculation for catalytic hydrothermal carbonization of anaerobic digestate: Water-Energy-Nutrient Nexus. *Bioresource Technology*. 2022;361:127694. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127694> PMID:35905882
48. Hoekman SK, Broch A, Robbins C. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy & Fuels*. 2011;25(4):1802-10. <https://doi.org/10.1021/ef101745n>
49. 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. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
50. Yuan H, Lu T, Huang H, Zhao D, Kobayashi N, Chen Y. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015;20. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.010>
51. Reza MT, Andert J, Herklotz B, Busch D, Pielert J, Lynam J, et al. Review Article: Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Applied Bioenergy*. 2014;1. <https://doi.org/10.2478/apbi-2014-0001>
52. Lu X, Ma X, Chen X, Yao Z, Zhang C. Co-hydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and corncob for clean solid fuel production. *Bioresource Technology*. 2020;301:122763.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122763>
PMid:31972403

53. Reza MT. Upgrading biomass by hydrothermal and chemical conditioning: University of Nevada, Reno; 2013.

54. He Q, Cheng C, Raheem A, Ding L, Lam SS, Yu G. Effect of hydrothermal carbonization on woody biomass: From structure to reactivity. *Fuel*. 2022;330:125586.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125586>

55. Zhao P, Lin C, Li Y, Zhang J, Huang N, Cui X, et al. Combustion and slagging characteristics of hydrochar derived from the co-hydrothermal carbonization of PVC and alkali coal. *Energy*. 2022;244:122653.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122653>

56. Zhang X, Zhang L, Li A. Co-hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and waste polyvinyl chloride for high-quality solid fuel production: Hydrochar properties and its combustion and pyrolysis behaviors. *Bioresource technology*. 2019;294:122113.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122113>
PMid:31542495

57. Yahav Spitzer R, Belete YZ, Johnson HA, Kolusheva S, Mau V, Gross A. Hydrothermal carbonization reaction severity as an indicator of human-excreta-derived hydrochar properties and its combustion. *Science of The Total Environment*. 2023;872:162176.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162176>
PMid:36775163