

# آثار دما بر فرایند گازی‌سازی هیدروترمال پسماندهای کارخانه‌های تولید کاغذ (مطالعه موردی: کارخانه‌های کاغذسازی شمال ایران)

رضا قاسم‌زاده<sup>۱</sup>، مریم پازکی<sup>۲\*</sup>، حسن هویدی<sup>۳</sup>، رمضان حیدری<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران ghasemzade@yahoo.com

۲. استادیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران

۳. استادیار، گروه برنامه‌ریزی و مدیریت محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران hoveid@ut.ac.ir

۴. دانش‌آموخته دکتری برنامه‌ریزی و مدیریت محیط‌زیست، دانشگاه تهران heidari@yahoo.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۲/۲۲

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۵/۱۱/۱۵

## چکیده

در این مطالعه به بررسی فرایند گازی‌سازی هیدروترمال پسماند تولیدی کارخانه‌های کاغذسازی موجود در ایران پرداخته شده است. در این تحقیق، نخست، مشخصات نمونه‌ای از پسماند تولیدی کارخانه کاغذسازی مشخص شد و بر اثر دما بر فرایند گازی‌سازی هیدروترمال به‌دقت ارزیابی شد که روش تولید انرژی و مدیریت پسماند است. به‌منظور تهیه نمونه‌ای از پسماند کارخانه کاغذسازی که تا حد ممکن به نمونه واقعی نزدیک باشد، نمونه‌برداری از پسماند کارخانه کاغذسازی در طول یک سال و در چهار نوبت و از پنج کارخانه کاغذسازی انجام شده است. رطوبت، مواد فرار، کربن ثابت و خاکستر نمونه خشک‌شده قبل از ورود به راکتور اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد میزان گاز خروجی مستقیماً با دما در ارتباط است و با افزایش دما، میزان گاز خروجی افزایش یافت. با افزایش دما از  $500^{\circ}\text{C}$  به  $750^{\circ}\text{C}$  میزان گاز خروجی از میزان  $27,09$  به  $45,22$  mol/kg افزایش یافت. میزان  $\text{CO}_2$  نخست،  $8/38$  mol/kg است که در نهایت به  $17/21$  mol/kg افزایش می‌یابد. میزان افزایش در بازه  $600$  تا  $650$  درجه سانتی‌گراد افزایش ناگهانی دارد که بر اثر واکنش‌های مربوط به تولید  $\text{CO}_2$  است.

## کلیدواژه

پسماند، دما، کارخانه‌های کاغذسازی، گازی‌سازی، هیدروترمال پسماند.

## ۱. سرآغاز

تحقیقات زیادی روی سوخت‌های فسیلی و منابع تجدیدپذیر انرژی انجام شده و نشان داده است که به‌دلیل تغییرات آب‌وهوایی و کمبود انرژی، باید استفاده از سوخت‌های فسیلی کم شود و در مقابل، استفاده از منابع تجدیدپذیر افزایش یابد. منابع سوخت‌های فسیلی به‌دلایل مشکلاتی از قبیل ۱. محدود بودن منابع سوخت‌های

فسیلی، ۲. آثار سوء بر محیط‌زیست، ۳. عدم ثبات قیمت سوخت‌های فسیلی و سیاست امنیت انرژی، در حال کنارگذاری و جایگزینی با سوخت‌های تجدیدپذیر است (Cengiz et al., 2016; Abas et al., 2015; Hwang et al., 2012).

یکی دیگر از دلایل افزایش علاقه‌مندی به انرژی‌های تجدیدپذیر، تولید کمتر گازهای گلخانه‌ای و در نتیجه

همان‌طور که گفتیم فرایند هیدروترمال تحت فشار و دمای بالا و در حضور آب و در سه بخش انجام می‌شود. بخش نخست، کربنیزه کردن هیدروترمال و هدف آن تولید هیدروچار است و در بازه دمایی  $180-250^{\circ}\text{C}$  انجام می‌پذیرد. مایع‌سازی هیدروترمال بخش دیگری است که در بازه دمایی  $200-370^{\circ}\text{C}$  انجام می‌شود و هدف آن تولید سوخت زیستی است. در نهایت، بخش آخر دارای شرایط فوق‌بحرانی است و گازی‌سازی هیدروترمال نام دارد که هدف آن تولید گازهای قابل سوختن و موضوع این مقاله است ( Sevilla & Fuertes, 2009; Akhtar & Amin, 2011; Onwudili & Williams, 2009; He et al., 2014).

دلیل اصلی اینکه گازی‌سازی هیدروترمال فرایند دارای مزیت است این است که ویژگی‌های آب در شرایط فوق‌بحرانی تغییر می‌کند و حلالی خوب نمایان می‌شود. در نتیجه، در واکنش‌ها شرکت می‌کند. یک دلیل دیگر آن هیدرولیز سریع مواد بیومس است که باعث می‌شود تا ساختارهای پلیمریکی بیومس به سرعت تجزیه شود. با توجه به حضور آب و فراهم شدن شرایط مناسب برای انجام واکنش، واکنش‌های لازم برای تولید گاز به سرعت و پی‌درپی انجام می‌شود. در نتیجه، گاز سریع‌تر و در دمای کمتری نسبت به حالت گازی‌سازی معمولی (خشک) تولید می‌شود. قابلیت حل شدن مواد در شرایط فوق‌بحرانی زیاد می‌شود و به صورت قابل توجهی از تشکیل قیر جلوگیری می‌کند و فرایند را به سمت تولید گاز بیشتر پیش می‌برد (Kruse, 2009).

مزیت دیگر فرایند هیدروترمال این است که ماده ورودی به فرایند هیدروترمال نیاز به رطوبت به میزان ۸۰ تا ۹۰ درصد دارد و از این نظر برای مواد آلی دارای رطوبت بالا بسیار مناسب است و هزینه‌های بسیار زیاد خشک کردن در دیگر فرایندها مانند پیرولیز را ندارد ( Eboibi et al., 2015).

در سال ۲۰۱۶، تأثیر دما و فشار بر تولید هیدروژن و متان در فرایند گازی‌سازی هیدروترمال ضایعات چوبی

تولید کمتر آلودگی نسبت به سوخت‌های فسیلی است. برای دستیابی به تولید آلودگی کمتر می‌توان از پسماندهای تولیدی به منظور تولید انرژی استفاده کرد. در نتیجه، نیاز به سوخت‌های فسیلی نیز کمتر می‌شود (Caramiello et al., 2013; Styles et al., 2015; Danso-Boateng et al., 2015).

یکی از این منابع تجدیدپذیر و فراوان مواد آلی (بیومس) است. بیومس طی فرایندهای ترموشیمیایی، تبدیل به سوخت زیستی می‌شود. یکی از این روش‌های ترموشیمیایی، روش گازی‌سازی هیدروترمال است که محصولات قابل سوختن آن شامل متان ( $\text{CH}_4$ ) و هیدروژن ( $\text{H}_2$ ) است (Kruse, 2009). استحصال انرژی از بیومس به صورت قابل ملاحظه‌ای افزایش نیاز به انرژی در آینده را پاسخگوست. همچنین، از افزایش انتشار بی‌رویه  $\text{CO}_2$  جلوگیری می‌کند (Schmieder et al., 2000).

هدف از گازی‌سازی به صورت کلی تولید گاز دارای کیفیت (قابل سوختن) و تولید بیشتر گاز است؛ یعنی، با توجه به تغییر شرایط گازی‌سازی هیدروترمال، نوع گاز و میزان گاز تولیدی تغییر خواهد کرد. روش هیدروترمال به منظور حذف مرحله هزینه‌بر و مشکل خشک کردن از فرایند استحصال انرژی از بیومس معرفی شده است (He et al., 2014).

فرایند هیدروترمال در دمای  $374^{\circ}\text{C}$  و فشار ۳ MPa به دو ناحیه زیربحرانی و فوق‌بحرانی تقسیم می‌شود که خصوصیات آب از جمله ثابت دی‌الکتریکی آب، ثابت یونی، چگالی آب و جزآن در این دو ناحیه با یکدیگر متفاوت است. فرایند گازی‌سازی هیدروترمال با توجه به تغییر شرایط در آب فوق‌بحرانی در این ناحیه انجام می‌شود (Jin, 2014; Pourali et al., 2009; Marshal et al., 1981; Osada et al., 2004; Yu & Savage, 1998; Akiya & Savage, 2002). فرایند گازی‌سازی هیدروترمال در آب با دمای بالا و تحت فشار انجام می‌شود و در آن ساختار فیزیکی و شیمیایی مواد آلی تغییر می‌کند (He et al., 2014; Akiya & Savage, 2002).

گازهای گلخانه‌ای کمک زیادی می‌کند (Scott & Smith, 1995; de Alda, 2008).

در این مقاله، به بررسی فرایند گازی‌سازی هیدروترمال پسماند تولیدی کارخانه‌های کاغذسازی موجود در ایران می‌پردازیم. نخست، مشخصات نمونه‌ای از پسماند تولیدی کارخانه کاغذسازی مشخص شده است و تمرکز بر اثر دما بر فرایند گازی‌سازی هیدروترمال به‌منزله روش تولید انرژی و مدیریت پسماند ارزیابی شده است.

## ۲. مواد و روش‌ها

به‌منظور تهیه نمونه‌ای از پسماند کارخانه کاغذسازی که تا حد ممکن به نمونه واقعی نزدیک باشد، نمونه‌برداری از پسماند کارخانه کاغذسازی در طول یک سال و در چهار نوبت و از پنج کارخانه کاغذسازی انجام شده است. نمونه‌ها در آغاز هر فصل در سال ۲۰۱۴ میلادی گرفته شده است. نمونه پسماند نمونه‌برداری شده به رنگ خاکستری و حاوی ذرات و الیاف به ابعاد ۱ تا ۵ میلی‌متر بود. pH نمونه پسماند تقریباً خنثی بود. میزان رطوبت موجود در پسماند کارخانه کاغذسازی ۳۹ درصد بود که به‌منظور آماده‌سازی برای فرایند گازی‌سازی هیدروترمال نیاز به پیش‌پردازش داشت. این پیش‌پردازش شامل خردکردن نمونه‌هایی بود که اندازه بزرگ‌تری داشت. از طرفی، رطوبت نمونه‌ها افزایش داده شده است.

### ۱.۲. خصوصیات ماده اولیه (خوراک)

مواد اولیه به‌صورت خشک‌شده به‌منظور تشخیص خصوصیات، تحت تست‌های آنالیز تقریبی<sup>۲</sup>، آنالیز نهایی<sup>۳</sup> و ارزش حرارتی<sup>۴</sup> قرارگرفت. درصد رطوبت تمامی نمونه‌ها به‌کمک دستگاه رطوبت‌سنج<sup>۵</sup> و تحت برنامه دمایی خاصی در ۱۰۵ °C انجام گرفت. نحوه اندازه‌گیری آن هم به این صورت است که دمای ماده اولیه در ۱۰۵ °C نگه داشته می‌شود تا زمانی که دیگر وزن ماده تغییر نکند و پس از آن اختلاف وزن ابتدایی ماده با وزن ثانویه (بعد از خشک‌کردن) به‌صورت درصد گزارش شده است.

بررسی شد. دمای مورد بررسی ۵۰۰-۶۰۰ °C و فشار مورد بررسی ۲۰-۴۲/۵ MPa بوده است. این نتیجه به‌دست آمد که میزان تولید گاز متان و هیدروژن در دمای ۶۰۰ °C به ماکزیمم می‌رسد و با کاهش فشار، میزان تولید گاز هیدروژن افزایش پیدا می‌کند، در حالی که میزان تولید متان با کاهش روبرو می‌شود. همچنین، محصول آبی با آزمایش کروماتوگرافی بررسی شد (Cengiz et al., 2016). در تحقیق دیگری، تقریباً با همین شرایط روی زایلوس<sup>۱</sup> و با کاتالیست  $K_2CO_3$  انجام شد و نتایج مشابهی به‌دست آمد، به این صورت که در فشار ۲۰ MPa و دمای ۶۰۰ °C ماکزیمم بازدهی کربن ۸۶ درصد به‌دست آمده است (Gökkaya et al., 2016). همچنین، در تحقیقی دیگر، تأثیر دما و فشار بر فرایند هیدروترمال گازی‌سازی روی گلوکز در هر دو حالت حضور و عدم‌حضور کاتالیست  $K_2CO_3$  بررسی شد نتایج مفیدی به‌دست آمد: در حضور کاتالیست  $K_2CO_3$ ، بازدهی تبدیل کربن تا ۹۴ درصد در شرایط دمایی ۶۰۰ °C و شرایط فشاری ۲۰ MPa افزایش پیدا کرده است (Madenoglu et al., 2013).

به‌طور کلی، حدود ۳۵ درصد از مواد ورودی به کارخانه‌های کاغذسازی به‌صورت پسماندهای مختلفی مانند پسماندهای فرآوری الیاف بازیافتی، لجن، پسماند سیستم تصفیه آب و پساب و لجن بخش رنگ‌زدایی است (Ouadi et al., 2013; Onwudili & Williams, 2009). مناطق شمالی کشور ایران، به‌دلیل وجود شرایط لازم برای تولید کاغذ، کارخانه‌های کاغذسازی زیادی موجود است. در حال حاضر، به‌منظور مدیریت پسماند کارخانه کاغذسازی در مناطق شمالی ایران، از دو روش دفن در زمین و سوزاندن استفاده می‌شود که هر کدام مشکلاتی دارد. دفن در زمین نیاز به زمین زیادی دارد و ارزش زمین در مناطق شمالی ایران بسیار بالاست. از طرفی، سطح آب‌های زیرزمینی در مناطق شمالی ایران بالاست و امکان دارد که آب‌های زیرزمینی آلوده شود. زباله‌سوزها نیز هوای منطقه را آلوده می‌کند و در نتیجه سوختن، به افزایش

ارزش حرارتی ماده اولیه در واحد (MJ/kg) با دستگاه بمب کالری متر<sup>۱۲</sup> به دست آمده است. در ادامه، به منظور صحت با فرمول دولانگ بررسی شد.

$$HHV \left( \frac{MJ}{kg} \right) = 0.338 \times C + 1.444 \times (H - \frac{O}{8}) + 0.094 \times S$$

پارامترهای C, H, O و S به ترتیب میزان کربن، هیدروژن، اکسیژن و گوگرد را نشان می‌دهد و به صورت درصد در معادله دولانگ قرار می‌گیرد. ارزش حرارتی خوراک فرایند هیدروترومال گازی‌سازی در جدول ۱ نشان داده شده است.

## ۲.۲. آزمایش گازی‌سازی هیدروترومال

تمامی تست‌ها در این تحقیق با راکتور از نوع لوله‌ای انجام شده است. جنس بدنه راکتور از نوع فولاد استنلس ۳۱۶ و حجم آن ۷۵ mL بوده است. این راکتور تحمل فشار ۳۱۶ bar و ۶۰۰ و تحمل دمایی ۱۰۰۰ °C را دارد و در ساخت آن دو پارامتر حجم راکتور و فشار عملیاتی تعیین‌کننده بوده است. این راکتور با نرم‌افزار PV Elite 2016 طراحی شده است. راکتور توضیح داده شده به شیر با تحمل فشار بالا<sup>۱۳</sup> از نوع متصل بوده است. دیاگرام مربوط به تست گازی‌سازی هیدروترومال در شکل ۱ نشان داده شده است.

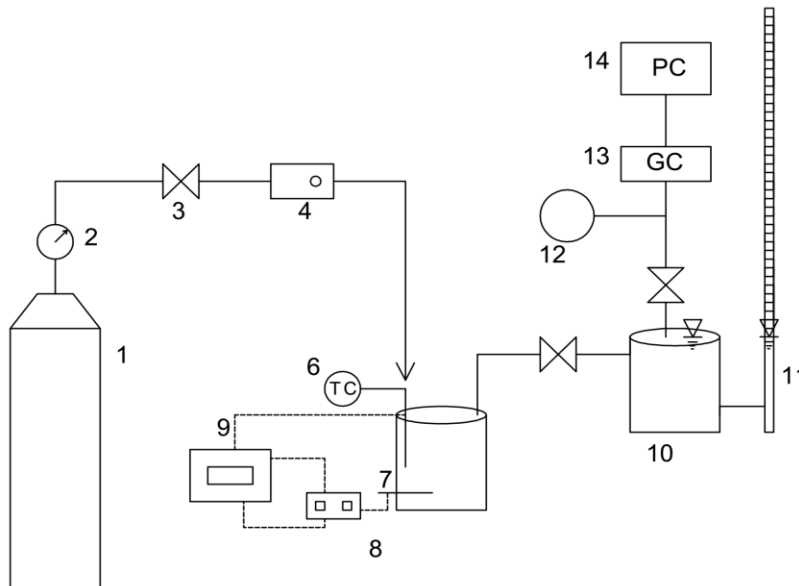
همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است روند آزمایش به این صورت است که مقدار مشخصی نمونه و آب درون راکتور قرار می‌گیرد و در آن محکم بسته می‌شود. در مرحله بعد شیر خروجی راکتور باز می‌شود و گاز نیتروژن با کپسول و از طریق ورودی راکتور به داخل آن وارد می‌شود تا میزان اکسیژن موجود در فضای بسته راکتور تخلیه شود. بعد از این مرحله، شیر خروجی راکتور بسته و دما به وسیله هیتر با سرعت ۲۰ °C/min افزایش داده می‌شود. بعد از رسیدن به شرایط دمایی و فشاری و زمان ماند مورد نظر، راکتور با فن الکتریکی سرد می‌شود و به دمای اتاق می‌رسد. به منظور سنجش حجم گاز تولیدی، مخزن جمع‌آوری تعبیه شده است که با شماره ۷ و در طول

نمونه خوراک قبل از ورود به راکتور به منظور اندازه‌گیری رطوبت، مواد فرار<sup>۶</sup>، کربن ثابت<sup>۷</sup> و خاکستر<sup>۸</sup> ماده ورودی به راکتور تحت آنالیز تقریبی قرار گرفته است. این آنالیز با تست ترموگراویمتریکی<sup>۹</sup> انجام شده و مدل دستگاه استفاده شده به این منظور دستگاه پرکین‌المر پائیریس<sup>۱۰</sup> با نمونه‌بردار اتومات بوده است. ۵ میلی‌گرم ماده خشک‌شده در محل قرارگیری نمونه بارگذاری می‌شود و دستگاه با وارد کردن گاز نیتروژن و پرکردن فضای نمونه، طبق برنامه دمایی زیر شروع به کار می‌کند (Cengiz et al., 2016):

- افزایش دمای محیط با نرخ ۵ °C/min به دمای ۵۰ °C
- نگه‌داشتن دما به مدت ۵ دقیقه در ۵۰ °C
- افزایش دما از ۵۰ °C تا ۱۰۵ °C با نرخ ۱۰۵ °C/min
- ۵
- نگه‌داشتن دما به مدت ۵ دقیقه در ۱۰۵ °C
- افزایش دما از ۱۰۵ °C تا ۹۰۰ °C با نرخ ۱۰۵ °C/min
- ۲۵
- نگه‌داشتن دما به مدت ۱۵ دقیقه در ۹۰۰ °C
- کاهش دما تا دمای محیط با سرعت ۲۵ °C/min
- میزان وزن رطوبت نمونه در دمای ۱۰۵ °C تشخیص داده می‌شود. مقدار کربن ثابت از میزان جرم ماده خشک در مرحله آخر بعد از سرد شدن به دست می‌آید و مقدار کل مواد فرار، میزان کاهش جرم ماده پس از این برنامه دمایی است.
- به منظور تشخیص مقدار خاکستر، برنامه دمایی بالا با دستگاه ترموگراویمتریکی تکرار و این بار هوا به درون دستگاه وارد می‌شود. بعد از سرد شدن در مرحله آخر، مقدار ماده خاکستر باقی‌مانده درصد خاکستر نمونه ورودی به راکتور گزارش شده است.
- نمونه خشک‌شده خوراک راکتور با دستگاه اندازه‌گیری CHNS-O<sup>۱۱</sup> انجام شده است. ترکیب عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن در جدول ۱ نشان داده شده است.

است. با ورود گاز به مخزن جمع‌آوری، آب از نمک به درون مخزن حجم‌سنجی وارد می‌شود و با توجه به این مورد که مخزن حجم‌سنجی مدرج است، می‌توان میزان گاز جمع‌آوری‌شده را اندازه‌گیری کرد. در انتها، پس از اندازه‌گیری حجم گاز تولیدی، شیر خروجی مخزن جمع‌آوری گاز باز می‌شود و گاز برای تعیین میزان اجزای آن به دستگاه گاز کروماتوگراف<sup>۱۴</sup> منتقل می‌شود. آنالیز در جدول ۲ نشان داده شده است.

۲۰ cm و قطر ۲۵ cm در شکل ۱ نشان داده شده است. این ظرف از آب نمک اشباع‌شده پر شده است. آب نمک اشباع‌شده به این دلیل استفاده شده است که گاز تولیدی از راکتور در مایع داخل مخزن جمع‌آوری حل نشود. در انتهای مخزن جمع‌آوری شیلنگی وجود دارد که به مخزن حجم‌سنجی از جنس پیرکس متصل و مایع موجود در مخزن جمع‌آوری و مخزن حجم‌سنجی با یکدیگر در تعادل است. اندازه مخزن حجم‌سنجی در طول ۲ m و قطر ۸ cm



۱. مخزن گاز نیتروژن، ۲. فشارسنج، ۳. شیر با توانایی تحمل فشار بالا، ۴. ثبت‌کننده میزان گاز انتقالی، ۵. راکتور و هیتر الکتریکی، ۶. ترموکوپل داخلی، ۷. ترموکوپل خارجی، ۸. دماسنج و کنترل‌کننده دما، ۹. ثبت‌کننده، ۱۰. مخزن جمع‌آوری گاز، ۱۱. مخزن حجم‌سنجی، ۱۲. فشارسنج، ۱۳. دستگاه گاز کروماتوگراف، ۱۴. رایانه

شکل ۱. دیاگرام شماتیک سیستم گازی‌سازی هیدروترمال

### ۳.۲. آنالیز گاز تولیدی

محصول گاز تولیدی از راکتور با دستگاه گاز کروماتوگرافی مدل آجیلنت فناوری با ردياب گرمایی<sup>۱۵</sup> اندازه‌گیری شده است. گاز آرگون با نرخ ۱۵ mL/min گاز حامل در این آنالیز استفاده شده است. راکتور گازی‌سازی هیدروترمال به شیر نمونه‌بردار گاز کروماتوگرافی متصل است و گاز بعد از تولید در راکتور به نمونه‌گیر وارد می‌شود. گاز با شیر سوئیچینگ به ستون وارد می‌شود. بعد از وارد شدن گاز به نمونه‌بردار، شیر سوئیچینگ و شیر

قبل از هر آزمایش راکتور مورد آزمایش از هیدروچار و قیر باقیمانده از آزمایش قبلی تمیز شده است. در ابتدای شروع به کار دستگاه، ۵ گرم پسماند خشک‌شده، آسیاب‌شده و عبوری از الک به شماره مش ۵۰ کارخانه کاغذسازی به همراه ۳۰ درصد آب به درون راکتور وارد می‌شود و طبق مراحل گفته‌شده در بالا فرایند انجام می‌شود. بازه دمایی مورد نظر در این آزمایش‌ها شامل ۵۰۰، ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد است و هر کدام از آزمایش‌ها به میزان ۶۰ دقیقه زمان نیاز دارد.

حجم سنجی گاز تعیین شده است، میزان مول هر کدام از اجزا تعیین و پس از آن با ضرب تعداد مول در ۲۲/۴ ثابت استاندارد گازها، میزان حجم گاز تولیدی هر کدام از اجزا تعیین می‌شود. همچنین، در ادامه ارزش حرارتی پایین<sup>۱۶</sup> و میزان تبدیل کربن و بازدهی گاز تولیدی محاسبه شده است.

$$\text{LHV (MJ/Nm}^3) = (107.98 (\text{H}_2) + 126.36 (\text{CO}) + 358.18 (\text{CH}_4) + 59.036 (\text{C}_2\text{H}_4) + 63.772 (\text{C}_2\text{H}_6)) / 1000$$

که در آن  $\text{H}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{CO}$ ،  $\text{C}_2\text{H}_6$  و  $\text{C}_2\text{H}_4$  درصد مول هر کدام از گازهای تولید شده است.

بازدهی تبدیل کربن (Xc) نیز از فرمول زیر به دست آمده است.

$$\text{Xc (\%)} = [12\text{Y}(\text{CO}\% + \text{CO}_2\% + \text{CH}_4\% + 2 * \text{C}_2\text{H}_4\% + 2 * \text{C}_2\text{H}_6\%) / (22.4 * \text{C}\%)] * 100\%$$

که در آن Y میزان گاز تولیدی ( $\text{Nm}^3/\text{kg}$ )، C% میزان کربن در آنالیز نهایی پسماند کارخانه کاغذسازی و  $\text{H}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$  و  $\text{C}_2\text{H}_6$  و  $\text{C}_2\text{H}_4$  درصد مول گاز تولیدی است.

### ۳. بحث و نتایج

در جدول ۱ نتایج آنالیزهای تقریبی، نهایی و ارزش حرارتی نمونه پسماند ورودی به راکتور آورده شده است.

راکتور بسته می‌شود. دمای ستون، نخست در  $35^\circ\text{C}$  برای ۵ دقیقه نگه داشته می‌شود، سپس با نرخ  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  به  $20^\circ\text{C}$  رسانده می‌شود. در دمای  $220^\circ\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه نگه داشته شده است. گازهای استاندارد آنالیز می‌شود و نمودار کالیبراسیون مربوط به پیک هر کدام از گازها نشان داده می‌شود. در این آزمایش هلیوم با نرخ  $30 \text{ ml}/\text{min}$  گاز حامل استفاده شده است. میزان مول هر کدام از گازها طبق فرمول زیر محاسبه شده است.

$$n_i = (y_i/y_{\text{He}}) n_{\text{He}}$$

که در آن،  $n_i$  میزان مول هر کدام از گازها،  $y_i$  سطح زیر نمودار کالیبراسیون مربوط به پیک هر کدام از گازها،  $y_{\text{He}}$  سطح زیر نمودار کالیبراسیون مربوط به پیک گاز هلیوم و  $n_{\text{He}}$  میزان مول گاز هلیوم است. برای تعیین میزان مول هلیوم در راکتور از قانون گازهای ایده‌آل استفاده شده است. به منظور دقت بیشتر، دو بار پشت سر هم این آزمایش تکرار و میانگین هر دو آنالیز در جدول ۲ ارائه شده است.

### ۴.۲. روش تحلیل

در ادامه و پس از تعیین سطح زیر پیک، هر کدام از اجزای گاز تولیدی کالیبره و تبدیل به  $\text{mol}/\text{lit}$  می‌شود (جدول ۲). با توجه به این مورد که حجم گاز تولیدی در دستگاه

جدول ۱. نتایج آنالیزهای تقریبی، نهایی و ارزش حرارتی نمونه پسماند ورودی به راکتور

نمونه پسماند کارخانه کاغذسازی	
نتایج آنالیز تقریبی (درصد وزنی) (در حالت خشک)	
۷/۲	رطوبت
۸۲/۱	مواد فرار
۶/۲	کربن ثابت
۴/۵	خاکستر
۱۶/۶	ارزش حرارتی
نتایج آنالیز نهایی (درصد وزنی) (در حالت خشک)	
۵۸/۱	کربن
۶/۴۵	هیدروژن
۳۴/۷۶	اکسیژن
۰/۶۹	نیترژن

در جدول ۲ نیز می‌توان نتایج حاصل از کروماتوگرافی گاز را به تفکیک هر کدام از گازها ملاحظه کرد. همچنین، در ادامه و با توجه به محاسبات تبدیلی و سطح زیر پیک نمودار نتایج کروماتوگرافی گاز، میزان درصد حجمی گزارش شده است. همچنین، با توجه به روابطی که در بخش روش تحلیل گفته شد، بازدهی گاز تولیدی، ارزش حرارتی گاز و بازدهی تبدیل کربن نیز در شرایط دمایی متفاوت در جدول ۲ نشان داده شده است.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان ارزش حرارتی ۱۶/۶ در حالت رطوبت ۷/۲ و میزان درصد هر کدام از عناصر کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن به ترتیب برابر با ۵۸/۱، ۶/۴۵، ۳۴/۷۶ و ۰/۶۹ است. میزان کربن بالا نشان‌دهنده این موضوع است که توانایی خوبی در تولید گاز با ارزش حرارتی بالا دارد و این در صورتی اتفاق می‌افتد که کربن بازدهی تبدیل کربن بالا باشد تا سوخت گازی با ارزش حرارتی بالا به دست آید.

جدول ۲. نتایج به دست آمده از آنالیزهای مربوط به گازهای تولیدی در فرایند گازی‌سازی هیدروترمال در دماهای متفاوت

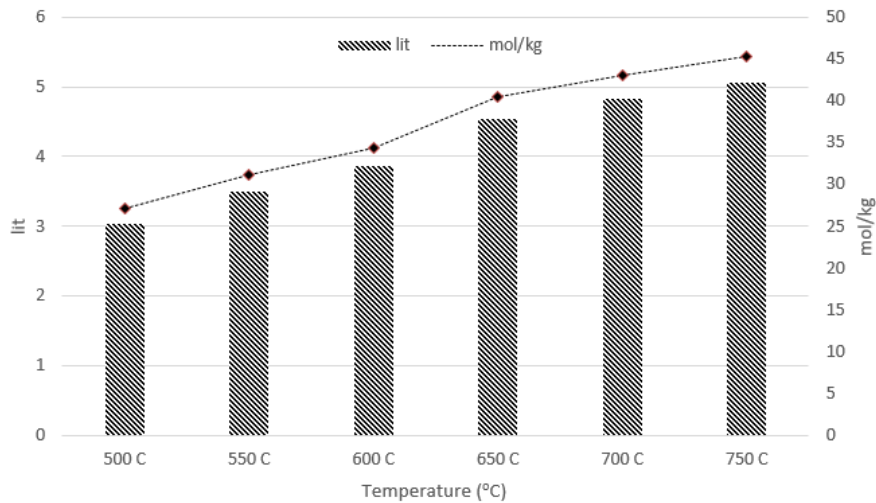
دما (سانتی‌گراد)	۷۵۰	۷۰۰	۶۵۰	۶۰۰	۵۵۰	۵۰۰
ارتفاع مخزن حجم‌سنجی (متر)	۱/۰۰۸	۰/۹۶۱	۰/۹۰۳	۰/۷۶۷	۰/۶۹۶	۰/۶۰۴
حجم گاز (لیتر)	۵/۰۶۴	۴/۸۲۸	۴/۵۳۷	۳/۸۵۳	۳/۴۹۷	۳/۰۳۴
کل گاز (mol/kg)	۴۵/۲۲	۴۳/۱۱	۴۰/۵۱	۳۴/۴۱	۳۱/۲۲	۲۷/۰۹
H <sub>2</sub> (mol/kg)	۲۰/۵۰	۱۸/۷۱	۱۷/۱۲	۱۳/۸۸	۱۲/۳۲	۱۰/۴۳
CH <sub>4</sub> (mol/kg)	۲/۹۱	۳/۴۱	۳/۵	۳/۸۳	۳/۹۸	۴/۷۸
CO (mol/kg)	۰/۵۹	۰/۸۳	۰/۸	۲/۱۷	۲/۱۰	۲/۱۲
CO <sub>2</sub> (mol/kg)	۱۷/۲۱	۱۶/۷۶	۱۵/۴۰	۱۰/۳۳	۱۰/۲۱	۸/۳۸
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (mol/kg)	۲/۵۶	۲/۱۸	۲/۳۶	۲/۴۸	۱/۵۳	۰/۷۱
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (mol/kg)	۱/۴۳	۰/۸۹	۱/۲۳	۱/۴۹	۱/۰۱	۰/۴۳
H <sub>2</sub> (vol.%)	۴۵/۳۳۸	۴۳/۴۰۳	۴۲/۲۶۵	۴۰/۳۴۲	۳۹/۴۶۱	۳۸/۴۹۶
CH <sub>4</sub> (vol.%)	۶/۴۳۶	۷/۹۱۰	۸/۶۴۱	۱۱/۱۳۲	۱۲/۷۴۸	۱۷/۶۴۲
CO (vol.%)	۱/۳۰۵	۱/۹۲۵	۱/۹۷۵	۶/۳۰۷	۶/۴۲۶	۷/۸۲۵
CO <sub>2</sub> (vol.%)	۳۸/۰۶۲	۳۸/۸۷۹	۳۸/۰۱۹	۳۰/۰۲۴	۳۲/۷۰۳	۳۰/۹۳
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (vol.%)	۵/۶۶۲	۵/۰۵۷	۵/۸۲۶	۷/۲۰۸	۴/۹۰۱	۲/۶۱
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (vol.%)	۳/۱۶۳	۲/۰۶۵	۳/۰۳۷	۴/۳۳۱	۳/۲۳۵	۱/۵۸۷
ارزش حرارتی گاز (MJ/Nm <sup>3</sup> )	۷/۹	۸/۱۹	۸/۴۴	۹/۸۴	۱۰/۱۷	۱۱/۷۲
بازدهی گاز تولیدی (Nm <sup>3</sup> /kg)	۱/۰۱	۰/۹۷	۰/۹۱	۰/۷۷	۰/۷	۰/۶۱
بازدهی تبدیل کربن (Xc)	۵۹/۰۹	۵۶/۳۱	۵۵/۶۸	۵۰/۰۸	۴۴/۱۸	۳۶/۴۵

هیدروچار باشد که با افزایش دما شرایط برای توسعه این واکنش‌ها مناسب است. در نمودار خطی ملاحظه می‌شود که با افزایش دما از ۵۰۰ °C تا ۷۵۰ °C، خروجی گاز از ۲۷/۰۹ تا ۴۵/۲۲ افزایش پیدا می‌کند. در این شکل همچنین نمودار ستونی، میزان تغییرات را بر حسب لیتر

همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد و در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، میزان خروجی گاز با دما نسبت مستقیم دارد و با افزایش دما، تولید گاز نیز افزایش پیدا می‌کند. این افزایش بازده احتمالاً ناشی از کراکینگ هیدروکربن‌های سنگین است. دلیل دیگر ممکن است ناشی از واکنش‌های گرماگیر

افزایش حجم گاز، از ۳/۰۳۴ lit شروع شده و تا ۵/۰۶۴ ادامه پیدا کرده است؛ یعنی، مقدار ۶۶/۹ درصد در این بازه دمایی و تنها بر اثر تغییرات دما افزایش حجم داشته است.

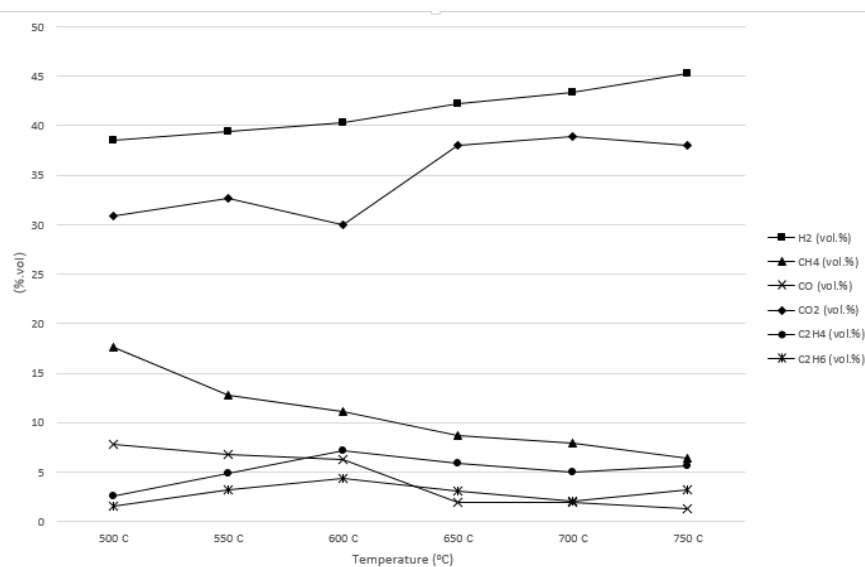
نشان می‌دهد تا میزان تغییرات حجم گاز ملموس‌تر باشد. لازم به ذکر است که با توجه به مقالات نوشته‌شده در زمینه گازی‌سازی، در گازی‌سازی به روش هیدروترمال نیز افزایش بازدهی در تولید گاز مشاهده شده است. این



شکل ۲. اثر دما بر تولید گاز در فرایند گازی‌سازی هیدروترمال

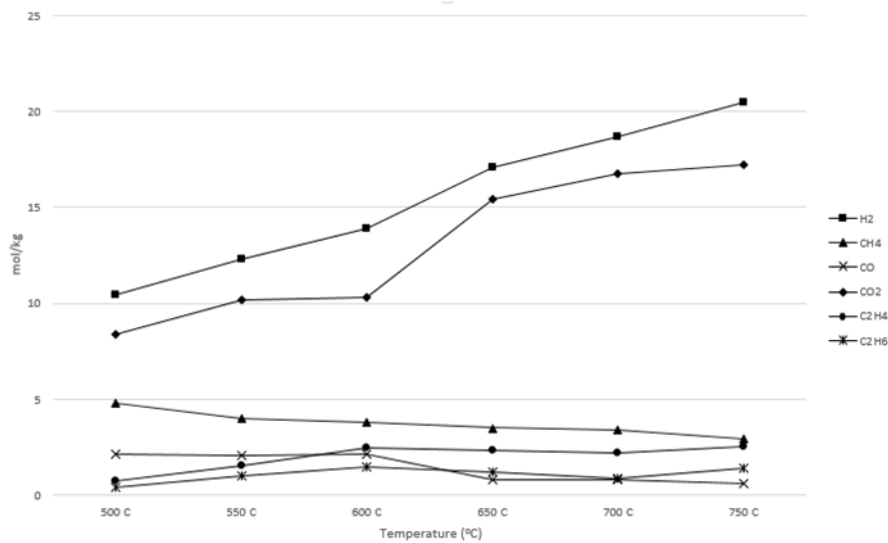
درصد حجمی هر کدام از گازها و دیگری میزان mol/kg هر کدام از اجزای گاز است که در ادامه به تفکیک هر کدام از اجزا به بررسی آن پرداخته‌ایم.

در شکل ۳ و شکل ۴ دو نمودار برای تأثیر دما بر میزان تولید اجزای گاز بر اساس اطلاعات کروماتوگرافی گاز نشان داده شده است. یکی از این نمودارها مربوط به



شکل ۳. اثر دما بر حجم ترکیبات گازهای تولیدی فرایند گازی‌سازی هیدروترمال پسماندهای کارخانه‌های کاغذسازی





شکل ۴. اثر دما بر میزان مول ترکیبات گازی تولیدی در فرایند گازی‌سازی هیدروترمال پسماندهای کارخانه‌های کاغذسازی

ناگهانی دارد که بر اثر واکنش‌های انجام‌شده و مربوط به تولید CO<sub>2</sub> است. لذا، در این ناحیه دمایی اکسیژن بیشتری در اختیار ماده قرار گرفته و در نتیجه آن، CO<sub>2</sub> بیشتری تولید شده است.

طبق شکل ۳ و ۴ میزان تولید CO کاهش داشته است. دلیل کاهشی‌بودن این نمودار این است که با افزایش نرخ بخار میزان CO بیشتری با آب واکنش نشان می‌دهد و طبق واکنش تبدیل آب-گاز تبدیل به هیدروژن و CO<sub>2</sub> می‌شود. خلاصه تغییرات به این صورت بوده است که میزان CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> افزایش و میزان تولید CO و CH<sub>4</sub> به صورت کلی کاهش یافته است و این نسبت به حالت گازی‌سازی بدون حضور رطوبت حالت بهینه‌تر را نشان می‌دهد، چرا که در حالت معمولی (گازی‌سازی معمولی)، گاز هیدروژن کمتری تولید می‌شود و این نتیجه را می‌توان برداشت کرد که آب در این فرایند کاتالیست عمل می‌کند و کمک واکنش‌کننده به منظور تولید H<sub>2</sub> وارد فرایند می‌شود و واکنش‌ها را به منظور تولید هر چه بیشتر هیدروژن تسهیل می‌کند. در واقع، نقش آب به این صورت است که در حضور آن، واکنش‌های انتقال آب-گاز بیشتر اتفاق می‌افتد و با افزایش دما، در اثر شکست هر چه بیشتر پیوندهای کربنی، میزان نرخ تبدیل آب-گاز افزایش یافته است.

در شکل ۵، میزان تغییرات بازدهی گاز به‌ازای تغییرات

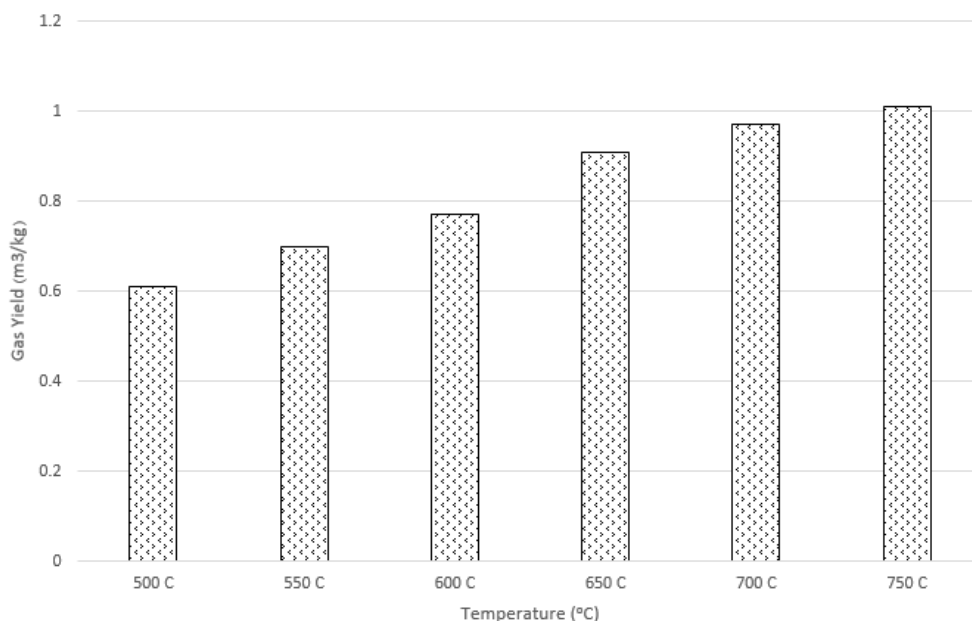
هدف از گازی‌سازی به روش هیدروترمال، تولید گاز H<sub>2</sub> است. در نتیجه باید تأثیرات هر کدام از متغیرها بر میزان تولید H<sub>2</sub> بررسی شود. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، میزان تولید گاز هیدروژن طی افزایش دما، تقریباً دو برابر شده است. به احتمال زیاد این تغییر به دلیل تکمیل فرایند کراکینگ قیر رخ داده است. میزان گاز هیدروژن خروجی به روش هیدروترمال گازی‌سازی نسبت به حالت معمولی (خشک) نیز بیشتر است.

یکی از واکنش‌های موجود در فرایند هیدروترمال گازی‌سازی واکنش استیم ریفورمینگ<sup>۱۷</sup> است. در این واکنش در اثر ترکیب متان با آب، مقدار زیادی هیدروژن تولید می‌شود. در نتیجه، این واکنش نقش مهمی در کاهش هیدروکربن‌ها از جمله متان دارد. شکل ۳ و ۴ تغییرات میزان گاز متان نسبت به دما را نشان می‌دهد. همان‌طور که گفتیم، این تغییرات به صورت نزولی است و ما را به هدف خود، یعنی افزایش گاز هیدروژن، نزدیک‌تر می‌کند.

میزان گاز CO<sub>2</sub> در کل روند صعودی دارد. برخلاف منابع مطالعاتی که نشان‌دهنده این موضوع است که گاز دی‌اکسید کربن در حالت گازی‌سازی خشک (پیرولیز) کاهش می‌یابد، میزان این گاز نخست ۸/۳۸ mol/kg است که در نهایت به ۱۷/۲۱ mol/kg افزایش می‌یابد. میزان افزایش در بازه ۶۰۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش

فشار بیشتری نیز تولید می‌کند و واکنش‌های کراکینگ در فشار بالا در شرایط بهتری اتفاق می‌افتد و مواد راحت‌تر می‌شکند. این تغییرات در بازه ۰/۶۱ تا ۱/۰۱ (m<sup>3</sup>/kg) قرار گرفته است.

دما نشان داده شده است. میزان بازدهی گاز تولیدی مانند گازی‌سازی معمولی به‌ازای افزایش دما افزایش پیدا کرده است. نتیجه دور از انتظار نبود، چرا که با توجه به افزایش دما و حضور آب، آب تبخیر می‌شود و به‌ازای دمای بالاتر،

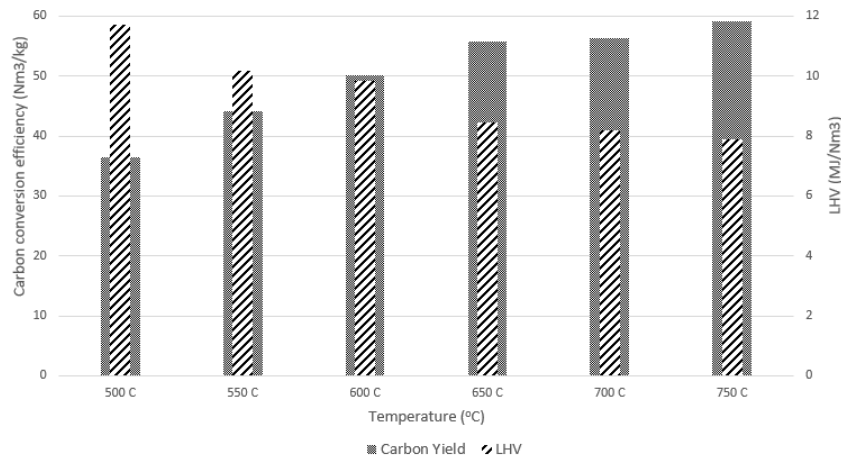


شکل ۵. اثر دما بر میزان بازدهی گاز تولیدی کل در فرایند هیدروترمال گازی‌سازی پسماندهای کارخانه‌های کاغذسازی

به‌طور کلی می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش دما در هیدروترمال گازی‌سازی، میزان گاز تولیدی افزایش می‌یابد و در طرف مقابل، میزان ارزش حرارتی آن در عین حال که میزان تبدیلات کربن افزایش پیدا کرده است، کاهش پیدا می‌کند. در نتیجه، به‌منظور بهینه‌سازی باید دمایی در نظر گرفته شود که علاوه‌بر اینکه میزان گاز تولیدی زیاد باشد، در کنار آن ارزش حرارتی بالایی داشته باشد و ارزش حرارتی قابل‌قبول بیش از ۱۰ در نظر گرفته شده است که بازه دمایی آن از ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است. در این بازه میزان بازدهی گاز تولیدی نیز در بازه ۰/۶۱ تا ۰/۷۷ قرار می‌گیرد. هر چه به دمای ۵۰۰ °C نزدیک‌تر می‌شویم، گاز خارج‌شده از راکتور ارزش حرارتی بیشتری خواهد داشت.

در شکل ۶، تأثیر دما بر ارزش حرارتی و بازدهی تبدیل کربن ملاحظه می‌شود. نکته حائز اهمیت این است که با توجه به افزایش دما، میزان ارزش حرارتی کاهش می‌یابد و در مقابل، میزان تبدیل کربن افزایش پیدا می‌کند، در حالی که با توجه به فرمول ارزش حرارتی این دو در یک جهت باید باشد؛ یعنی، اگر تبدیل کربن افزایش می‌یابد، در نتیجه باید میزان ارزش حرارتی نیز افزایش پیدا کند.

مهم‌ترین دلیل این عامل، این مورد است که افزایش حجم گاز بسیار زیاد بوده است و باعث شده که میزان تبدیلات کربنی جوابگوی حجم تولیدی گاز نباشد؛ یعنی، ۵ گرم ماده اولیه در فضای بسیار بزرگی از گاز آب ترکیب شده است. در نتیجه، ارزش حرارتی آن نسبت به مورد دیگر که فضای کمتری را اشغال کرده کمتر است. مورد دیگر هم این است که نسبت گازهایی مانند متان و دارای ارزش حرارتی بالا کمتر شده است. در نتیجه، ارزش حرارتی به‌صورت کلی پایین آمده است.



شکل ۶. اثر دما بر بازدهی تبدیل کربن و ارزش حرارتی گاز تولیدی فرایند گازی‌سازی هیدروترمال

باشد، در کنار آن ارزش حرارتی بالایی حاصل شود. ارزش حرارتی قابل قبول بیش از ۱۰ در نظر گرفته شده است که بازه‌دمایی آن از ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد؛ یعنی، بهترین بازه دمایی به‌منظور استفاده از فرایند گازی‌سازی هیدروترمال در مدیریت پسماندهای تولیدی کارخانه‌های کاغذسازی، دمای ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است. باید یادآور شد که این نوع فناوری‌ها با توجه به ارزان بودن قیمت انرژی در ایران و بازدهی نه‌چندان بالا در حدی که بتواند رقابت با منابع انرژی فسیلی را داشته باشد راه بسیار زیادی دارد تا در قالب صنعتی استفاده شود. نیاز به تحقیق و پژوهش بیشتر در این زمینه حس می‌شود. نمونه‌ای از این تحقیقات در سرتاسر دنیا روی انواع کاتالیست‌ها به‌منظور افزایش راندمان فرایند در حال انجام است.

#### یادداشت‌ها

1. Xylose
2. proximate analysis
3. ultimate analysis
4. gross heating value
5. moisture analyser (Sartorius)
6. volatiles
7. fixed carbon
8. ash
9. Thermo Gravimetric Analysis (TGA)
10. Perkin Elmer Pyris 1 TGA

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، پسماندهای کارخانه کاغذسازی شمال کشور ایران بررسی شد. فرایند مورد آزمایش، فرایند گازی‌سازی هیدروترمال بود. این فرایند تحت فشار و دمای بالا و در حضور رطوبت انجام می‌شود. پسماندها از پنج کارخانه در ابتدای هر فصل نمونه‌برداری و پس از پیش‌پردازش وارد راکتور گازی‌سازی هیدروترمال موجود در آزمایشگاه پسماند به انرژی دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران شد. نتایج بررسی خصوصیات پسماند قبل از ورود به فرایند گازی‌سازی هیدروترمال و محصولات خروجی از آن نشان داد که تغییرات به‌طور خلاصه به این صورت بوده است که میزان  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2$  افزایش و میزان تولید  $\text{CO}$  و  $\text{CH}_4$  به‌صورت کلی کاهش یافته است. این نسبت به حالت گازی‌سازی بدون حضور آب حالت بهینه‌تر را نشان می‌دهد. ارزش حرارتی گاز تولیدی با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند، در عین حال میزان گاز تولیدی کل افزایش پیدا کرده است و بازدهی تبدیل کربن در نهایت به عدد ۵۹/۰۹ می‌رسد؛ یعنی اینکه ۵۹/۰۹ درصد کربن موجود در ماده ورودی به خوراک به حالت گازی تبدیل شده است. در نتیجه، به‌منظور بهینه‌سازی باید دمای در نظر گرفته شود که علاوه بر اینکه میزان گاز تولیدی زیاد

15. Agilent Technologies model 6890N gas chromatograph (GC) equipped with a thermal conductivity detector (TCD)
16. lower heating value (LHV)
17. Steam Reforming
11. Medac Ltd. Using a Carlo- Erba EA1108 CHNS-O analyser by total oxidation
12. Parr 6100 bomb calorimeter
13. high-pressure valve (HiP part 30-12HF2)
14. gas chromatograph

## منابع

- Abas, N., Kalair, A. and Khan, N. 2015. Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*, 69: 31-49.
- Akhtar, J. and Amin, N.A.S. 2011. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3): 1615-1624.
- Akiya, N. and Savage, P.E. 2002. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical Reviews*, 102(8): 2725-2750.
- Caramiello, C., Lancellotti, I., Righi, F., Tatano, F., Taurino, R. and Barbieri, L. 2013. Anaerobic digestion of selected Italian agricultural and industrial residues (grape seeds and leather dust): combined methane production and digestate characterization. *Environmental Technology*, 34(10): 1225-1237.
- Cengiz, N.Ü., Eren, S., Sağlam, M., Yüksel, M. and Ballice, L. 2016. Influence of temperature and pressure on hydrogen and methane production in the hydrothermal gasification of wood residues. *The Journal of Supercritical Fluids*, 107: 243-249.
- Danso-Boateng, E., Shama, G., Wheatley, A.D., Martin, S.J. and Holdich, R.G. 2015. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: effect of process conditions on product characteristics and methane production. *Bioresource Technology*, 177: 318-327.
- de Alda, J.A.O. 2008. Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(7): 965-972.
- Eboibi, B.E., Lewis, D.M., Ashman, P.J. and Chinnsamy, S. 2015. Integrating anaerobic digestion and hydrothermal liquefaction for renewable energy production: An experimental investigation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(6): 1662-1673.
- Gökkaya, D.S., Sağlam, M., Yüksel, M. and Ballice, L. 2016. Hydrothermal gasification of xylose: Effects of reaction temperature, pressure, and  $K_2CO_3$  as a catalyst on product distribution. *Biomass and Bioenergy*, 91: 26-36.
- He, C., Chen, C.L., Giannis, A., Yang, Y. and Wang, J.Y. 2014. Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39: 1127-1142.
- Hwang, I.H., Aoyama, H., Matsuto, T., Nakagishi, T. and Matsuo, T. 2012. Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water. *Waste Management*, 32(3): 410-416.
- Jin, F. 2014. Application of hydrothermal reactions to biomass conversion. Doctoral dissertation, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences.
- Kruse, A. 2009. Hydrothermal biomass gasification. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3): 391-399.
- Madenoglu, T.G., Sağlam, M., Yüksel, M. and Ballice, L. 2013. Simultaneous effect of temperature and pressure on catalytic hydrothermal gasification of glucose. *The Journal of Supercritical Fluids*, 73: 151-160.
- Marshall, W.L. and Franck, E.U. 1981. Ion product of water substance, 0–1000 C, 1–10,000 bars new international formulation and its background. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(2): 295-304.
- Onwudili, J.A. and Williams, P.T. 2009. Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass. *International Journal of Hydrogen energy*, 34(14): 5645-5656.
- Osada, M., Watanabe, M., Sue, K., Adschiri, T. and Arai, K. 2004. Water density dependence of formaldehyde reaction in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 28(2): 219-224.
- Ouadi, M., Brammer, J.G., Kay, M. and Hornung, A. 2013. Fixed bed downdraft gasification of paper industry wastes. *Applied Energy*, 103: 692-699.
- Pourali, O., Asghari, F.S. and Yoshida, H. 2009. Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials. *Food Chemistry*, 115(1): 1-7.
- Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M. ... and Schacht, M. 2000. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 17(2): 145-153.
- Scott, G.M. and Smith, A. 1995. Sludge characteristics and disposal alternatives for the pulp and paper industry. TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, 1: 269-279.

Sevilla, M. and Fuertes, A.B. 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9): 2281-2289.

Styles, D., Gibbons, J., Williams, A.P., Stichnothe, H., Chadwick, D.R. and Healey, J.R. 2015. Cattle feed or bioenergy? Consequential life cycle assessment of biogas feedstock options on dairy farms. *GCB Bioenergy*, 7(5): 1034-1049.

Yu, J. and Savage, P.E. 1998. Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1): 2-10.