

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران  
دوره ۶۹، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۰۹

ص ۵۷۱-۵۸۳

## بررسی تولید انرژی حرارتی و کربن فعال از پسماند فورفورال

- ❖ فاطمه جدیدیان؛ کارشناس ارشد رشته علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
- ❖ محمد طلایی پور؛ دانشیار گروه تخصصی صنایع چوب و کاغذ، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ❖ سعید مهدوی\*؛ دانشیار، مؤسسه تحقیقات جنگل ها و مراتع کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران
- ❖ امیرهومن حمصی؛ دانشیار گروه تخصصی صنایع چوب و کاغذ، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### چکیده

هدف از این مطالعه، بررسی امکان استفاده از پسماند فورفورال برای تولید انرژی حرارتی و کربن فعال است. برای ارزیابی تولید انرژی، پارامترهای درصد رطوبت، خاکستر، مواد فرار، کربن ثابت، لیگنین، عناصر، دانسیته حجمی، نقطه ذوب و ارزش حرارتی پسماند اندازه‌گیری شد. میانگین خاکستر پسماند فورفورال ۱۵/۴ درصد و مواد فرار آن ۶۸/۹ درصد اندازه‌گیری شد. میانگین دانسیته حجمی پودر با مش ۸۰-۴۰ برابر ۰/۳۰ گرم بر سانتی‌متر مکعب تعیین شد. میانگین لیگنین و نقطه ذوب این پسماند به ترتیب ۵۵/۸ درصد و حدود ۹۵۰ درجه سلسیوس تعیین شد که اختلاف به نسبت زیادی با چوب دارد. تفاوت بارزی بین میانگین درصد گوگرد این پسماند با زیست‌توده‌های سلولزی وجود دارد که به لحاظ آلاینده‌گی محیط زیست اهمیت دارد. ارزش حرارتی ناخالص اندازه‌گیری شده با بمب کالری متری برای  $18/2 \text{ MJ/kg}$  اندازه‌گیری شد که در محدوده چوب است. کربن فعال تهیه شده از پسماند فورفورال به روش شیمیایی با کلرید روی فعال شد. میانگین سطح آزاد (BET) ۵۰۱ متر مربع بر گرم و قطر منافذ ۵/۴۱ نانومتر بود که بر این اساس، برای جذب مایعات مناسب‌تر است. آزمون یدومتری نشان داد که میانگین عدد یدی کربن فعال تهیه شده ۵۴۷ میلی‌گرم بر گرم است. بر اساس نتایج به دست آمده در این تحقیق، تولید انرژی حرارتی از پسماند فورفورال به دلیل آلاینده‌گی محیط زیست توصیه نمی‌شود اما برای تولید کربن فعال مورد استفاده در تصفیه آب صنایع مناسب است.

واژگان کلیدی: ارزش حرارتی ناخالص، پسماند فورفورال، تولید انرژی، رطوبت، کربن فعال.

## مقدمه

حایز اهمیت می‌داند که عبارت‌اند از: اندازه، رطوبت، خاکستر، دانسیته حجمی و دانسیته انرژی<sup>۱</sup> [۵]. انتخاب و طراحی هر سیستمی که از زیست‌توده به‌عنوان سوخت استفاده می‌کند، به ویژگی‌های زیست‌توده، محدودیت‌های زیست‌محیطی، هزینه تجهیزات و ظرفیت کارخانه بستگی دارد. کاهش آلودگی‌ها و افزایش بهره‌وری از جمله اهداف اصلی در تولید انرژی است [۶، ۴].

آمارهای سانا نشان می‌دهد که مقدار تولید سالانه زایدات کشاورزی و جنگلی کشور حدود ۲۳ میلیون تن است [۷]. بعد از صنایع نفت و گاز، به جرات می‌توان کشت و صنعت‌های نیشکر کشور را بزرگ‌ترین مجموعه تولیدی کشور دانست که به سبب نیاز کشور به شکر، به صورت هفت واحد تابعه (امام خمینی، امیرکبیر، دعبل خزایی، میرزا کوچک‌خان، سلمان فارسی، فارابی و دهخدا) در استان خوزستان احداث شده است. در جنوب کشور، تولید فورفورال از باگاس توسط شرکت نفت و به‌روش هیدرولیز اسیدی انجام می‌گیرد و سالانه حدود ۲۱۰۰۰ تن پسماند آن به‌جا می‌ماند [۸]. برخی از محققان، بازیافت میلیون‌ها تن پسماند فورفورال را به دلایل زیست‌محیطی و اقتصادی کاملاً موجه می‌دانند [۹].

ارزش حرارتی ناخالص مواد لیگنوسلولزی با افزایش درصد لیگنین در آن افزایش می‌یابد و با آن همبستگی زیادی دارد. ارتباط بین مقدار لیگنین و ارزش حرارتی زیست‌توده را می‌توان به صورت رابطه ۱ بیان کرد. شایان یادآوری است که این محاسبه برای زیست‌توده عاری از مواد استخراجی و خاکستر است [۳].

زیست‌توده<sup>۱</sup> یکی از منابع شایان توجه در میان انواع منابع تولید انرژی‌های نو است. براساس تعریف اتحادیه اروپا، زیست‌توده عبارت است از اجزای تجزیه‌پذیر زیستی از محصولات، پسماندها و زایدات کشاورزی (شامل مواد گیاهی و دامی)، جنگل‌ها و صنایع وابسته و همچنین زایدات صنعتی و شهری تجزیه‌پذیر. استفاده از زیست‌توده به‌عنوان یک منبع انرژی، نه تنها به دلایل اقتصادی، بلکه به دلیل توسعه اقتصادی و زیست‌محیطی نیز جذاب است و از طرفی آن را عامل تسریع در رسیدن به توسعه پایدار می‌دانند [۱]. سوخت مشتق از پسماند<sup>۲</sup> عبارت است از سوخت حاصل از مواد زاید که پس از طی مراحل مختلف تولید می‌شود و دارای ارزش حرارتی زیادی است. امروزه مشخص شده است که سوخت‌های زیستی به‌دست‌آمده از پسماند جنگل‌ها و محصول‌های کشاورزی جهان می‌تواند سالانه به اندازه ۷۰ میلیارد تن نفت خام انرژی در دسترس بشر قرار دهد که این مقدار ۱۰ برابر مصرف سالانه انرژی در جهان است [۱، ۲].

پارامترهای مهم برای استفاده از زیست‌توده در تولید انرژی عبارت است از اندازه ذرات و جرم مخصوص، مقدار خاکستر، مقدار رطوبت، مقدار مواد استخراجی، مقدار عناصر (کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن) و مقدار ترکیب‌های شیمیایی (سلولز، همی سلولز و لیگنین). زیست‌توده نسبت به زغال‌سنگ دارای دانسیته کمتر و ضریب شکل<sup>۳</sup> بیشتری است [۳]. انجمن بیوانرژی نیوزیلند پنج عامل را در تولید انرژی از چوب

1. Biomass
2. Refuse-derived Fuel (RDF)
3. Aspect ratio

4. Energy density

کربن فعال تولیدشده از ساقه بامبو دارای بیشترین مساحت سطح (۱۲۱۲ متر مربع بر گرم) بود و درصد منافذ میکرو در پوسته نخل و نارگیل در محدوده کربن فعال تجاری بود [۱۳].

در تحقیقی تولید کربن فعال از باگاس به منظور تصفیه آب‌های زیرزمینی انجام گرفت. ابتدا باگاس به منظور فعال‌سازی با اسید سولفوریک تیمار شده و سپس در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت کربونیزه شد. کربن فعال تهیه شده از باگاس پودر شده با اندازه ۳۰۰-۶۳ میکرون دارای ویژگی‌های بهتری نسبت به نوع دانه‌ای (گرانول) برای تصفیه آب ارزیابی شد. نتایج این تحقیق، استفاده از روش فعال‌سازی شیمیایی را به دلیل استفاده از زمان و دمای کمتر نسبت به روش فیزیکی برتر می‌داند [۱۴]. هدف از این بررسی، ارزیابی پسماند فورفورال (تهیه شده از باگاس) به منظور تولید انرژی و کربن فعال است.

### مواد و روش‌ها

مواد: در این تحقیق، از پسماند فورفورال به عنوان ماده اولیه استفاده شد. این پسماند از یارد کارخانه تولید فورفورال متعلق به شرکت نفت بهران تهیه شد.

آماده‌سازی نمونه‌ها: نمونه لازم، پس از انتقال از کارخانه، هواخشک شده و به وسیله آسیاب آزمایشگاهی به پودر تبدیل شد. سپس به وسیله الک آزمایشگاهی، پسماند از دو الک با مش ۴۰ در بالا و ۸۰ در پایین عبور داده شد و نمونه روی الک ۸۰ برای آزمون‌ها استفاده شد.

اندازه‌گیری رطوبت: رطوبت اولیه و هواخشک‌شده

پسماند براساس استاندارد (ASTM E871-82 (1998)

اندازه‌گیری شد.

(۱) = ارزش حرارتی ناخالص<sup>۱</sup>

+۱۶/۸۲۱۸ (درصد لیگنین) ۰/۰۸۸۹

محققان روشی را برای تولید زغال چوب قالبی<sup>۲</sup> از مخلوط پسماند فورفورال و پودر چوب با عملیاتی شامل خرد کردن، قالب‌گیری و کربونیزه کردن ابداع کردند. این بریکت‌ها قابلیت سوختن خوبی بدون ایجاد آلودگی (دود یا بو) داشتند. فناوری تولید مربوط، آسان و کم‌هزینه است [۱۰]. بررسی مبسوطی بر روی ویژگی‌های چند زیست‌توده (زایادات کشاورزی و چوب‌های بید و صنوبر) برای تولید انرژی انجام گرفته است. کمترین مقدار ارزش حرارتی ناخالص مربوط به پوسته برنج با ۱۵/۰۹ مگاژول بر کیلوگرم و بیشترین مقدار، مربوط به چوب بید با ۱۹/۵۹ مگاژول بر کیلوگرم گزارش شد [۱۱]. کربن یا زغال فعال<sup>۳</sup> به عنوان نوعی جاذب دارای کاربردهای مهم و حیاتی است. این ماده از پیرولیز مواد گیاهی حاوی کربن تهیه می‌شود و توسط اسیدها تحت عملیات فعال‌سازی قرار می‌گیرد. با توجه به نوع مواد خام مصرفی، کربن‌های فعال دارای منافذی با اندازه و شکل‌های متفاوت‌اند که با توجه به این دو فاکتور کاربردهای گسترده و ویژه‌ای دارند [۱۲].

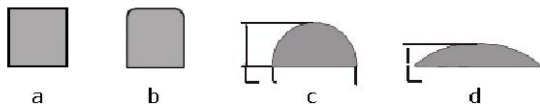
تعدادی از محققان، بررسی را در مورد تولید کربن فعال از سه ماده سلولزی (پوسته میوه نخل روغنی، ساقه بامبو و پوسته نارگیل) با روش فعال‌سازی شیمیایی توسط پتاس انجام دادند. آنها تولید کربن فعال از این سه ماده را با پتاس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و با عبور گاز نیتروژن انجام دادند. تأثیر درجه حرارت و نوع ماده سلولزی بر مساحت سطح و شکل منافذ کربن‌های فعال تولیدشده بررسی شد.

1. High Heating Value (HHV)

2. Briquette

3. Activated Carbon

متعدد با فواصل زمانی مشخص که توسط یک دوربین دیجیتال برای ثبت تغییر شکل دو نمونه گرفته شد، یادداشت شد. به منظور ثبت دقیق‌تر دمای کوره، از یک دماسنج دیجیتال که حسگر آن داخل کوره قرار گرفته بود، استفاده شد.



- a. دمای انقباض  
b. دمای تغییر شکل  
c. دمای نیم کره  
d. دمای جاری شدن

شکل ۱. چهار حالت زیست‌توده با افزایش دما [۱۵]

**اندازه‌گیری لیگنین:** مقدار لیگنین حل‌نشده در اسید پسماند، با استفاده از آیین‌نامه TAPPI شماره T 222 om-02 با سه تکرار اندازه‌گیری شد.

**اندازه‌گیری عناصر:** سه عنصر کربن، هیدروژن و نیتروژن با استفاده از استاندارد BS EN 15104:2011 به وسیله دستگاه CHN (مدل Perkin Elmer Series II 2400) و براساس درصد وزنی اندازه‌گیری شد. برای این آزمون، حدود ۱ گرم پسماند خشک در آشکارساز دستگاه قرار داده شد. این استاندارد برای انواع پسماندهای جامد زیست‌توده کاربرد دارد. عنصر گوگرد با استفاده از استاندارد (2004) E775-87 ASTM- اندازه‌گیری شد. براساس این استاندارد گوگرد را می‌توان با دو روش Eschka و بمب کالری‌متری اندازه‌گیری کرد که از روش دوم برای اندازه‌گیری گوگرد پسماند استفاده شد. محاسبه درصد اکسیژن با استفاده از مقدار چهار عنصر به‌دست آمده و با کمک رابطه ۲ انجام گرفت:

اندازه‌گیری دانسیته حجمی<sup>۱</sup>: برای اندازه‌گیری دانسیته حجمی پسماند با مش ۶۰-۴۰ از استاندارد ASTM E873 - 82 (۲۰۱۳) استفاده شد.

اندازه‌گیری خاکستر: این آزمون بر مبنای استاندارد ASTM E1755-01 (۲۰۰۷) انجام گرفت. ۲ گرم نمونه با پنج تکرار در کوره الکتریکی با دمای  $25 \pm$  ۵۷۵ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت قرار گرفت و با تقسیم وزن خاکستر به وزن اولیه پسماند، درصد خاکستر محاسبه شد.

اندازه‌گیری مواد فرار<sup>۲</sup>: مواد فرار بر مبنای استاندارد ASTM- E872-72 سال ۱۹۹۸ اندازه‌گیری شد. ۱ گرم پسماند (بر مبنای وزن خشک) در داخل کوره در دمای  $20 \pm 950$  درجه سلسیوس به مدت هفت دقیقه قرار گرفت و با کسر وزن خاکستر از عدد یک و تقسیم به وزن اولیه پسماند، درصد مواد فرار محاسبه شد.

**اندازه‌گیری نقطه ذوب:** این ویژگی براساس استاندارد اروپا CEN/TS 15370 اندازه‌گیری شد. این روش مبتنی بر تغییر حالت و شکل نمونه با افزایش دما در کوره است. این تغییرات براساس شکل ۱ به چهار مرحله زیر تقسیم می‌شوند: دمای تغییر شکل اولیه<sup>۳</sup> (IT)، دمای نرم شدن<sup>۴</sup> (ST)، دمای شبه‌کروی شدن<sup>۵</sup> (HT) و دمای جاری شدن<sup>۶</sup> (FT) است. ابتدا ۳ تا ۵ گرم نمونه به صورت مخروط درآورده شد و تغییر شکل آن با افزایش دما از دمای محیط تا دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس بررسی مشاهده‌ای شد؛ دمای شبه‌کروی شدن و جاری شدن به همراه عکس‌های

1. Bulk density
2. Volatile components
3. Initial Deformation Temperature
4. Softening Temperature
5. Hemispherical Temperature
6. Flow Temperature

(۲)

(درصد کربن + درصد نیتروژن + درصد گوگرد + درصد هیدروژن + درصد خاکستر) - ۱۰۰ = درصد اکسیژن

اندازه‌گیری ارزش حرارتی ناخالص مطرح است. برای محاسبه ارزش حرارتی ناخالص با استفاده از عناصر پسماند، از روش غیرمستقیم یا تخمینی<sup>۱</sup> که توسط بوندی و همکاران (۲۰۱۱) که صرفاً برای زیست‌توده ارائه شده است طبق رابطه زیر استفاده شد:

$$(۳) \quad HHV_E = 0.35 (\text{درصد کربن}) + 0.18 (\text{درصد هیدروژن}) + 0.1 (\text{درصد گوگرد}) - 0.1 (\text{درصد اکسیژن}) - 0.02 (\text{درصد ازت}) - 0.02 (\text{درصد خاکستر})$$

مدت دو ساعت در این دما نگهداری شد. سپس دما تا ۵۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت و نمونه‌ها در نهایت تا رسیدن به دمای محیط به‌ملايمت سرد شد. در تمام عملیات، گاز نیتروژن خالص با جریان حجمی ۲۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه در راکتور برای برقراری اتمسفر بی‌اثر جریان داشت. کربن فعال حاصل در آون در دمای  $5 \pm 105$  درجه سلسیوس به‌طور کامل خشک و در نهایت تا دمای اتاق سرد شد.

تعیین میانگین سطح آزاد<sup>۳</sup>، حجم<sup>۴</sup> و قطر منافذ کربن فعال: کربن فعال به‌دست‌آمده تحت آزمایش‌های جذب نیتروژن در دمای  $273 \text{ K}$  تحت اعمال خلأ به‌منظور تعیین سطح آزاد (با کمک منحنی‌های هم‌دما) به‌روش BET<sup>۵</sup> قرار گرفت. این عمل توسط دستگاه ASAP 2000 ساخت شرکت Micromeritics انجام گرفت. میانگین حجم منافذ کمتر از ۱۲۲ نانومتر و نیز قطر آنها به‌وسیله کامپیوتر متصل به دستگاه اندازه‌گیری و محاسبه شد.

تعیین عدد یدی<sup>۶</sup> کربن فعال: به مقدار ید

اندازه‌گیری ارزش حرارتی ناخالص: ارزش حرارتی ناخالص بر مبنای استاندارد ASTM E711-87 توسط بمب کالری‌متری مدل PARR 1261 اندازه‌گیری شد. بمب کالری‌متری برای تعیین دقیق ارزش حرارتی هیدروکربن‌های مایع و جامد و سایر سوخت‌ها به‌کار می‌رود. این روش به‌عنوان روش مستقیم یا واقعی

اندازه‌گیری ارزش حرارتی خالص<sup>۲</sup>: ارزش حرارتی خالص مستقیم یا تخمینی، با استفاده از ارزش حرارتی ناخالص، بر اساس روابط ۴ و ۵ محاسبه شد [۱۶].

$$(۴) \quad LHV = HHV(1-M) - 2/44M$$

$$(۵) \quad LHV_E = HHV_E(1-M) - 2/44M$$

تهیه کربن فعال: برای ساخت کربن فعال از پسماند مورد بررسی، ابتدا به جرم معینی از ماده خام مورد آزمون، محلول غلیظ و جوشانی از کلرید روی (شرکت Aldrich با خلوص ۹۸ درصد) افزوده شد. جرم کلرید روی در این نمونه به‌گونه‌ای انتخاب شد که نسبت جرمی معینی (نسبت وزنی عامل فعال‌ساز به ماده خام ۱۰۰ درصد وزنی در نظر گرفته شد) را با ماده خام داشته باشد. مخلوط ضمن به‌هم خوردن به‌ملايمت حرارت دید تا به‌صورت ظاهری خشک شود؛ سپس در آون در دمای  $10 \pm 140$  درجه سلسیوس برای مدت شش ساعت به‌طور کامل خشک شد و سپس به‌منظور فعال‌سازی، در یک راکتور از جنس کوارتز با حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر قرار داده شد. این راکتور در یک کوره استوانه‌ای تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس داغ شده و به

3. Surface Area

4. Pore Volume

5. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

6. Iodine Number

1. High Heating Value Estimated

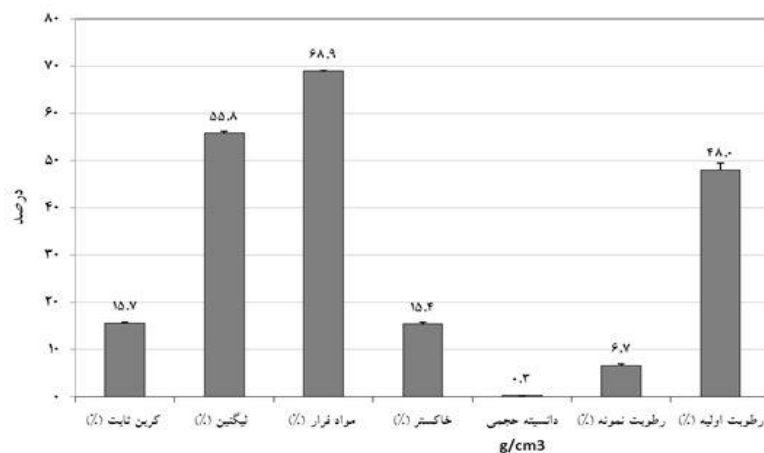
2. Low Heating Value (LHV)

به مخلوط فوق افزوده می‌شود؛ در ظرف بسته شده و محتویات داخل آن به شدت تکان داده می‌شود. پس از پایان این مدت مخلوط بدون تأخیر از میان کاغذ صافی عبور داده می‌شود و سپس ۵۰ میلی‌لیتر از هر محلول صاف شده با محلول استاندارد تیوسولفات سدیم ۰/۱ نرمال تا پیدایش رنگ زرد تیترا می‌شود. سپس چند قطره محلول معرف نشاسته به مخلوط افزوده شده و تیتراسیون تا بی‌رنگ شدن محلول ادامه می‌یابد و حجم تیوسولفات سدیم مصرفی برای هر نمونه یادداشت می‌شود. ظرفیت کربن برای جذب هر ماده جذب‌شونده به غلظت آن ماده بستگی دارد. غلظت محلول استاندارد ید و صاف شده باید مشخص و معلوم باشد.

### نتایج و بحث

رطوبت پسماند، دانسیته حجمی، خاکستر، مواد فرار و لیگنین پسماند با پنج تکرار اندازه‌گیری شد که در شکل ۲ مشاهده می‌شود. مقدار کربن ثابت با استفاده از مقدار رطوبت، خاکستر و مواد فرار محاسبه شد. مقادیر انحراف از معیار ویژگی‌های اندازه‌گیری شده، در بالای هر ستون آورده شده است.

جذب شده (برحسب میلی‌گرم) توسط یک گرم کربن فعال در شرایط آزمون ارائه شده در استاندارد ASTM D 4607 عدد یدی می‌گویند. عدد یدی یک شاخص نسبی تخلخل برای کربن فعال است و لزوماً معیاری برای قابلیت جذب اجزا توسط کربن فعال نیست. با کمک این آزمایش، مقدار فعالیت نسبی برمبنای جذب ید از محیط به دست می‌آید. مقدار ید جذب شده برحسب میلی‌گرم کربن، عدد یدی نام دارد. این آزمایش برمبنای یک ایزوترم جذب سه نقطه‌ای است. عدد یدی با تغییر مواد اولیه، شرایط تولید و توزیع حجم منافذ تغییر می‌کند. در این آزمون، محلول استاندارد ید با سه وزن متفاوت با شرایط ویژه، وارد واکنش می‌شود و سپس مخلوط‌های به دست آمده، از صافی عبور داده می‌شوند. محلول ید باقی مانده در محلول صاف شده، با تیتراسیون اندازه‌گیری می‌شود. کربن به دست آمده به مدت ۲ تا ۳ ساعت در آون در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس خشک شده و بعد از تعیین مقدار کربن، ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۵ درصد وزنی اسید کلریدریک به کمک پی‌پت به ظرف حاوی کربن افزوده می‌شود. مخلوط به مدت ۳۰ ثانیه تحت حرارت ملایم قرار می‌گیرد و سپس مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ید ۰/۱ نرمال با پیپت



شکل ۲. میانگین ویژگی‌های اندازه‌گیری شده پسماند فورفورال

(بدون اشاره به منبع تهیه آن) اعلام شده [۱۱] بیشتر است. تأثیر مهم خاکستر و ترکیبات آن (K, Si, Mg, Ca) به دلیل دارا بودن شاخص قلیابیت زیاد و ایجاد رسوب در بویلر بیشتر گزارش شده است. به‌طور کلی کاهش ظرفیت انتقال گرما و بروز خوردگی در تجهیزات معضلی برای زیست‌توده دارای خاکستر زیاد معرفی شده است [۱۸]. مواد فرار غیرآلی که طی فرایند سوختن زیست‌توده آزاد می‌شوند، اغلب شامل ترکیب‌های فلزات قلیایی سدیم و پتاسیم هستند. عناصر فرار ممکن است موجب آزاد شدن گردوغبار و آلودگی هوا شوند. میانگین درصد مواد فرار در پسماند مورد بررسی از مقدار مواد فرار باگاس که توسط جنکینز و همکاران (۱۹۹۸) گزارش شده (۸۵/۶۱ درصد) کمتر است. مقدار زیاد مواد فرار در پسماندهای کشاورزی و لزوم سوزاندن این پسماندها زیر نقطه ذوب، از جمله مشکلات استفاده از آنها برای تولید انرژی در بویلرهاست. البته درصد زیاد مواد فرار در زیست‌توده (۷۰ تا ۸۵ درصد در برابر ۳۰ درصد برای زغال‌سنگ) برای گازی‌سازی<sup>۳</sup> مطلوب‌تر است [۱۹].

**دانسیته حجمی:** یکی از مشکلات استفاده از پسماندهای کشاورزی برای تولید انرژی، کم بودن دانسیته حجمی آنها به‌منظور عملیات انتقال، ذخیره و سوزاندن است که لزوماً باید به این منظور فشرده شوند [۱۷]. افزایش دانسیته حجمی زیست‌توده‌ها از ۰/۰۴ تا ۰/۲ به ۰/۶ تا ۱/۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب با فشرده‌سازی امکان‌پذیر است. همچنین از روش‌های تولید سوخت‌های قالبی مثل بریکت یا حبه نیز می‌توان استفاده کرد. از آنجا که در سیستم‌های تولید انرژی حرارتی یا تلفیقی (حرارت و برق) حجم راکتورها

**رطوبت:** رطوبت و خاکستر پسماند با پنج تکرار اندازه‌گیری شد که در شکل ۲ مشاهده می‌شود. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زیست‌توده تأثیر مهمی در سوختن آن دارد. رطوبت و خاکستر به‌عنوان دو جزء مهم زیست‌توده مواد لیگنوسلولزی در فرایندهای تولید انرژی حرارتی یا تولید سوخت‌های زیستی<sup>۱</sup> از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. رطوبت در زیست‌توده در داخل سلول‌های مرده و بین دیواره سلولی قرار دارد. میانگین مقدار رطوبت اولیه پسماند فورفورال ۴۸ درصد تعیین شد. افزایش رطوبت زیست‌توده، موجب کاهش ارزش حرارتی آن می‌شود و تعدیل آن از طریق افزایش سطح تماس نمونه‌ها با هوا و نیز استفاده از سیستم عدل‌بندی<sup>۲</sup> تحقق می‌یابد. افزایش مقدار رطوبت در زیست‌توده، سبب افزایش تفاوت بین ارزش حرارتی خالص و ناخالص آن می‌شود [۱۶]. مقدار رطوبت زیست‌توده به‌دلیل تأثیر بر ارزش حرارتی آن، عامل محدودکننده است. حداکثر مقدار رطوبت پذیرفتنی زیست‌توده ۶۵ درصد بوده و مقدار بیشتر از آن به‌دلیل کاهش انرژی لازم برای تبخیر آب و در نتیجه تولید بخار، مضر است [۱۱].

**خاکستر و مواد فرار:** مقدار به‌نسبت زیاد خاکستر در یک زیست‌توده از مطلوبیت آن برای سوزاندن می‌کاهد و انباشت مقادیر به‌نسبت زیاد خاکستر در کوره یا بویلر سبب کاهش کارایی سیستم‌های تولید انرژی حرارتی خواهد شد [۳]. براساس طبقه‌بندی انجام‌گرفته [۱۷] و استاندارد CEN/TS 14961 پسماند بررسی‌شده از نظر مقدار خاکستر، در آخرین گروه یعنی  $A > 10$  قرار می‌گیرد و از درصد خاکستر باگاس و پسماند فورفورال

1. Biofuel  
2. Baling

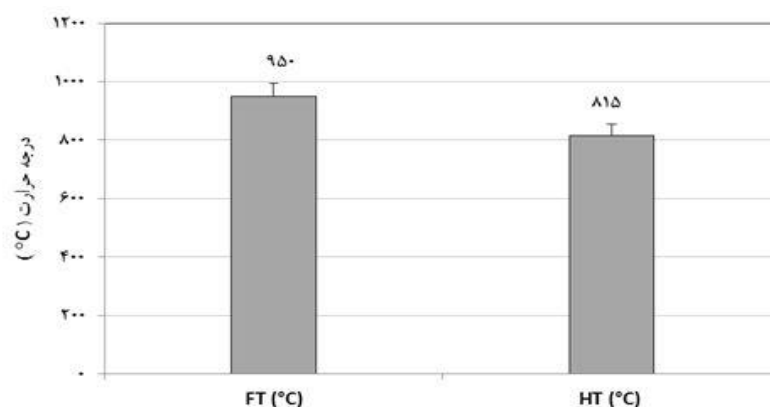
به دست آمده در این تحقیق کمتر و بیشتر است [۱۱].

**نقطه ذوب:** نتایج اندازه‌گیری نقطه ذوب پسماند، در دو فاز دمای شبه‌کروی شدن و دمای جاری شدن ثبت و میانگین سه تکرار آزمون در شکل ۳ مشاهده می‌شود. روش این اندازه‌گیری براساس مشاهده تغییر حالت نمونه، با ثبت همزمان درجه حرارت دماسنج دیجیتال بوده است. مقادیر انحراف از معیار داده‌ها، در بالای هر ستون آورده شده است. دمای شبه‌کروی شدن پسماند فورفورال، در محدوده پسماند ذرت دانه‌ای گزارش شده توسط سایر محققان است [۱۹]. آنها محدوده این دما را برای زیست‌توده‌های مختلف بین ۸۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سلسیوس گزارش کرده‌اند و هر دو نمونه مورد بررسی در این تحقیق برپایه استاندارد CEN/TS 14961 در شمار مواد دارای دمای تغییر شکل کم ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) قرار می‌گیرند. مقدار زیاد فلزات قلیایی مثل سدیم، پتاسیم و منیزیم را علت کم بودن نقطه ذوب زیست‌توده‌ها می‌دانند. نقطه ذوب کم زیست‌توده، سبب چسبندگی خاکستر بادی<sup>۲</sup> به سطوح انتقال حرارت و افزایش هزینه تمیزسازی کوره و بویلر خواهد شد [۲۱].

به‌طور معمول ثابت است، استفاده از پسماندهای با دانسیته حجمی بیشتر اولویت دارد. دانسیته حجمی پسماند فورفورال نسبت به باگاس کپه شده به صورت فله ( $0.2$  گرم بر سانتی‌متر مکعب) بیشتر است [۱۸].

**لیگنین:** مقدار لیگنین کلاسون برای باگاس پیت‌زدایی شده و پیت آن به ترتیب  $17/7$  و  $16/1$  درصد گزارش شده است [۲۰]. هیدرولیز اسیدی قندهای باگاس به‌خصوص پتوزان، برای تولید فورفورال در شرکت بهران، سبب افزایش نسبی سهم لیگنین در پسماند فورفورال نسبت به پیت شده است؛ درحالی که افزایش ارزش حرارتی ناخالص مواد لیگنوسلولزی با افزایش درصد لیگنین گزارش شده است و همبستگی مستقیم خوبی بین این دو ویژگی وجود دارد [۳].

**کربن ثابت:** مقدار کربن ثابت در فرایندهای گازی‌سازی اهمیت زیادی دارد. هرچه مقدار کربن ثابت زیست‌توده بیشتر باشد، مقدار قیر<sup>۱</sup> تولیدشده کمتر، و مقدار زغال بیشتر خواهد بود. مقدار کربن ثابت باگاس  $11/95$  درصد و پسماند فورفورال  $17/71$  درصد گزارش شده است که به ترتیب از مقدار



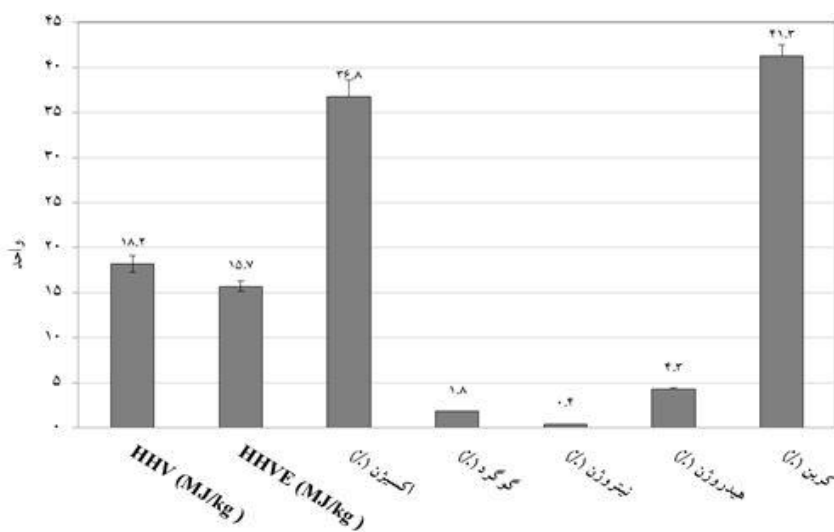
شکل ۳. میانگین دمای شبه‌کروی شدن و جاری شدن پسماند فورفورال

1. Tar  
2. Fly ash



فیلترهای حاوی کربن فعال، می‌توان درصد زیادی از آلاینده‌های خروجی را کاهش داد [۲۳]. ارزش حرارتی ناخالص پسماند فورفورال در حدود باگاس است که امکان اختلاط پسماند فورفورال و باگاس را می‌توان به این منظور پیشنهاد کرد [۱۱]. مقدار مواد آلی موجود در پسماند فورفورال بیش از ۹۸ درصد وزنی اعلام شده که به این دلیل آن را برای تولید انرژی ماده به نسبت مناسبی می‌دانند [۹]. روش‌های مختلفی برای استحصال انرژی از این ماده پیشنهاد شده است که اغلب شامل فرایندهای حرارتی - شیمیایی مثل سوزاندن، گازی‌سازی و پیرولیز هستند. یکی از دلایل تفاوت ارزش حرارتی مستقیم و تخمینی پسماند مورد بررسی، استفاده از رابطه ارزش حرارتی تخمینی [۱۶] است. این رابطه برای زیست‌توده سلولزی که لیگنین و خاکستر آن از پسماند مورد خیلی کمتر است، ارائه شده است. ارزش حرارتی مستقیم پسماند فورفورال (MJ/kg) ۱۸/۲ در حدود ارزش حرارتی تعیین شده برای چوب است.

**عناصر و ارزش حرارتی:** نتایج اندازه‌گیری عناصر پنج‌گانه، ارزش حرارتی ناخالص تخمینی ( $HHV_E$ ) و ارزش حرارتی ناخالص مستقیم (اندازه‌گیری شده توسط بمب کالری متری) در شکل ۴ دیده می‌شود. مقدار اکسیژن با استفاده از تفاضل مجموع درصد چهار عنصر اندازه‌گیری شده و خاکستر از عدد ۱۰۰ محاسبه شد. برای تولید انرژی از زیست‌توده، مقدار زیادتر کربن و هیدروژن ارجح است و برعکس مقدار کمتر گوگرد و نیتروژن مناسب‌تر است. درصد گوگرد پسماند باگاس در مقایسه با دیگر زیست‌توده‌های گزارش شده توسط سایر محققان [۱۱، ۲۲] چند برابر است. باقی ماندن بخشی از اسید سولفوریک مورد استفاده برای هیدرولیز اسیدی باگاس در مراحل تهیه فورفورال، دلیل اصلی مقدار به نسبت زیاد گوگرد در این پسماند است. این موضوع با اندازه‌گیری pH پسماند که در محدوده ۴ بود نیز به اثبات رسید. این مشکل، از نظر تولید آلاینده‌های گوگرددار مثل گاز  $SO_2$  از محل گازهای خروجی بویلر مهم است. امروزه با استفاده از فیلترهای مختلف، از جمله



شکل ۴. درصد عناصر و ارزش حرارتی پسماند فورفورال

نمونه‌ای با تجمع زیاد از حفره‌های متوسط که محدوده ابعاد بین ۲ تا ۵۰ نانومتر باشد، برای جذب از فاز مایع مناسب‌تر است [۲۴]. بنابراین، کربن فعال تهیه‌شده در این تحقیق برای جذب مایعات مناسب‌تر است. هرچه عدد یدی کربن فعال بیشتر باشد، فعالیت یا قابلیت جذب کربن فعال بیشتر است. این ویژگی شاخصی برای منافذ میکرو (بین صفر تا ۲ نانومتر) است و دامنه معمول آن بین ۵۰۰ تا ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر گرم است. میانگین عدد یدی به‌دست‌آمده برای کربن فعال تهیه‌شده، در محدوده گزارش برخی محققان [۲۵] و کمتر از نتایج دیگران [۱۰، ۲۴] است. استفاده از دمای به‌نسبت کم فعال‌سازی (۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) ممکن است از جمله دلایل این موضوع باشد.

کربن فعال: میانگین سطح آزاد (روش BET)، حجم و قطر منافذ به‌وجودآمده و همچنین عدد یدی کربن فعال تهیه‌شده از پسماند فورفورال در جدول ۱ مشاهده می‌شود. میانگین سطح آزاد تعیین‌شده برای کربن فعال تهیه‌شده کمتر از نتایج برخی از محققان [۱۳] برای کربن فعال تهیه‌شده از بامبو و پوسته نارگیل است؛ درحالی‌که از نتایج برخی دیگر [۱۰] برای کربن فعال تهیه‌شده از پسماند فورفورال بیشتر است. هرچه حجم منافذ در کربن فعال کمتر باشد، سطح آزاد آن بیشتر است. تنظیم ابعاد حفره‌ها و چگونگی توزیع آنها در فرایند تولید کربن فعال تأثیر زیادی دارد، زیرا این کار موارد مصرف محصول نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. کربن فعال با حفره‌های ریز که ابعاد کوچک‌تر از ۲ نانومتر دارد، برای جذب از فاز گاز مناسب است، درحالی‌که

جدول ۱. سطح آزاد، حجم و قطر منافذ کربن فعال تولیدشده از پسماند فورفورال

نوع نمونه	سطح آزاد (BET) (m <sup>2</sup> /g)	حجم منافذ <sup>۱</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	قطر منافذ (nm)	عدد یدی (mg/g)
پسماند فورفورال	۵۰۱/۵ (۰/۲۶)	۰/۴۹ (۰/۰۲۵)	۵۴/۱ (۰/۲۸)	۵۴۷ (۳۵/۸) <sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> منافذ با قطر کمتر از ۱۲۲ نانومتر

<sup>۲</sup> اعداد داخل پرانتز معرف انحراف از معیارند

دماهای کمتر برای سوزاندن زیست‌توده‌های با درصد مواد فرار زیاد، به‌عنوان مزیت و از نظر کاهش تولید انرژی حرارتی در فرایند گازی‌سازی به‌عنوان نقص مطرح است. کم بودن نقطه ذوب زیست‌توده، سبب تولید خاکستر بادی در سیستم‌های تولید انرژی حرارتی و کاهش ظرفیت این سیستم‌ها می‌شود که برای افزایش نقطه ذوب این ماده می‌توان از روش افزودن اکسیدهای فلزی استفاده کرد. دانسیته حجمی بیشتر زیست‌توده، بیانگر کاهش هزینه‌های نگهداری، جابه‌جایی، فشرده‌سازی و بهره‌وری تولید انرژی

## نتیجه‌گیری

استفاده از روش‌هایی مثل عدل‌بندی برای افزایش سطح تماس ماده با هوا و تعدیل رطوبت با توجه به رطوبت اولیه به‌نسبت زیاد (۴۸ درصد) پسماند به‌منظور بهبود کارایی سیستم‌های تولید انرژی توصیه می‌شود. نتایج اندازه‌گیری خاکستر پسماند فورفورال نشان داد که مقدار به‌نسبت زیاد خاکستر در این ماده می‌تواند موجب کاهش بهره‌وری تولید انرژی شود. از طرف دیگر، کم بودن درصد مواد فرار نسبت به سایر زیست‌توده‌ها مثل باگاس، از نظر مشکل استفاده از

تندرشد است که مزیتی برای بهره‌وری انرژی از این ماده به‌شمار می‌رود. ویژگی‌های کربن فعال تولیدشده از این ماده نشان داد که احتمالاً به‌دلیل استفاده از دمای فعال‌سازی به‌نسبت کم، عدد یدی به‌دست‌آمده نسبت به سایر زیست‌توده‌ها کمتر است. با توجه به اینکه دامنه قطر منافذ کربن فعال تولیدشده در محدوده ابعاد بین ۲ تا ۵۰ نانومتر است، این کربن فعال برای جذب از فاز مایع توصیه می‌شود.

است. از این نظر، پسماند فورفورال با دانسیته حجمی بیشتر از باگاس، دارای اولویت است. مقدار زیاد عنصر گوگرد در پسماند فورفورال که ناشی از وجود بخشی از اسید سولفوریک مورد استفاده در فرایند فورفورال‌گیری است، موجب آلودگی محیط زیست خواهد شد که شست‌وشوی بهتر آن را در کارخان G تولید فورفورال ضرورت می‌بخشد. ارزش حرارتی مستقیم پسماند فورفورال ( $18/2 \text{ MJ/kg}$ ) در محدوده ارزش حرارتی تعیین‌شده برای چوب صنوبرهای

## References

- [1]. New Energies Organization (SANA), (2013). Power ministration, Latest status of installed capacities. <http://www.suna.org.ir>.
- [2]. Faaij, A., Schlamadinger, B., Solantausta Y., and Wagener M. (2002). Large Scale International Bio-Energy Trade. In: Proceeding of 12th European Conf. and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Change Protection, Amsterdam, the Netherlands, pp.1193-1196.
- [3]. Demirbas, A. (2010). Biorefineries for Biomass Upgrading Facility, Springer-verlag, Germany.
- [4]. Lashgarblooki, M.J., and Lotfi Neiestanak, A.A. (2012). Evaluation of different methods for destroying of municipal solid waste of Sary: Sanitary landfill and waste burning. In: Proceeding of sixth National and the First International Waste Management, 8 p.
- [5]. Bioenergy Association of New Zealand. (2010). Wood Fuel Classification Guidelines, Version 5, New Zealand.
- [6]. Bauen, A., Woods, J., and Hailes, R. (2004). Bioelectricity vision: Achieving 15% of electricity from biomass in OECD countries by 2020, WWF, Brussels, Belgium, 28 p.
- [7]. Sanaei Moghadam, Aghel, H, Aghkhani, M.H., and Khodaparast, M.H. (2012). Investigation on different factors for biogas production improvement in biogas sites. In: Proceeding of sixth National and the First International Waste Management, 12 p.
- [8]. Goodarzi, M., Jafarzadeh Haghhighifard, N, A., Takdastan, A., and Hamidavi, M. (2012). Classification and organization of Dadal Khazaei company residue from production. In: Proceeding of sixth National and the First International Waste Management, 9 p.
- [9]. Dai, C., Liu, B., Girisuta, B., and. Heeres, H.J. (2011). Research progress on furfural residues recycling. In: Proceeding of International Conference on Environmental Engineering and Applications (ICEEA 2010), A Literature Review, pp. 238-241.
- [10]. Li, G.B., and Yang, M.P. (2004). Study on the production of granular activated carbon from furfural residue. *Coal Chemical Industry*, 3: 36-38.
- [11]. Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles, Jr., T.R., C, Miles, T.R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54: 17-46.
- [12]. Dorani, A. (2011). Nano porous activated carbon from waste bark of walnuts. *Agricultural New Technology Report News*, 5: 24-29.
- [13]. Abdul Khalil, H. P. S., Jawaid, M., Firoozian, P., Rashid, U., Islam, A., and Md. Akil, H. (2013). Activated carbon from various agricultural wastes by chemical activation with koh: preparation and characterization. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 7: 1-7.
- [14]. Tseng, L.Y., Wu, S.C., and Lin, H.C. (2007). Mutagenic evaluation and physical absorption properties of corn cob, bagasse pith and mushroom stalk activated carbon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, National Chiayi University (NCYU), 2: 17-24.
- [15]. Standard Test Method for the determination of ash melting behavior, Part 1: Characteristic temperatures method, Solid biofuels, Solidification Point of BPA, Annual Book of CEN Standard, TS 15370, 2006.
- [16]. Boundy, B., Diegel, S. W., Wright, L., and Davis, S. C. (2011). Biomass Energy Data Book, Office of the biomass program energy efficiency and renewable energy. U.S. Department of Energy, Roltek, Inc., USA.

- [17]. Toscano, G., Corinaldesi, F. (2010). Ash fusibility characteristics of some biomass feedstocks and examination of the effects of inorganic additives. *Journal of Agricultural Engineering, Revista Di Ingegneria Agraria*, 2: 13-19.
- [18]. Tabil, L., Adapa, P., and Kashaninejad, M. (2011). *Biomass Feedstock Pre-Processing – Part 2: Densification*, Biofuel's Engineering Process Technology, University of Saskatchewan, Canada.
- [19]. Roy, P. (2005). *Characterization of biomass as a feedstock of alternate fuels*, University of Guelph, Ontario, Canada.
- [20]. Sunjuan, R., Anzaldo, J., Vargas, J., and Patt, R. (2001). Morphological and chemical composition of pith and fibers from Mexican sugarcane bagasse. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 59: 447-450.
- [21]. Llorente Fernandez M.J., and Garcia Garrasco, J.E. (2005). Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. *Fuel*, 84: 1893-1900.
- [22]. Werklin, J., Skrifvars, B.J., Hupa M. (2005). Ash-forming elements in four Scandinavian wood species, Part 1: Summer harvest. *Biomass and Bioenergy*, 29: 451-456.
- [23]. Cai, G.Y. (1992). Activated Carbon Prodn. By Making Use of Residue of Furfural and the Recovery of Sulfur Dioxide in Flue Gas China, CNI066255 (A), 3: 11-18.
- [24]. Abedinzadegan Abdi, M., Mahdyarfar, M., Rashidi, A.M., and Ahmadpour, A. (2002). Preparation of active carbon by chemical activation from walnut shell, *Journal of School of Engineering*, 14(1): 21-28.
- [25]. Krishnan, K.N., and Anirudhan, T.S. (2003). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steamactivated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, 29(2): 147-156.