

## بررسی و مدل‌سازی سینتیک تجزیه حرارتی برگ و چوب پسته به منظور تولید سوخت‌های زیستی

محسن استادحسینی<sup>۱</sup> - احمد غضنفری مقدم<sup>۲\*</sup> - حسن هاشمی پور رفسنجانی<sup>۳</sup> - احمد عطایی<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۱

### چکیده

در این پژوهش، برگ و چوب پسته به منظور تولید سوخت‌های زیستی جامد و گاز مورد تجزیه حرارتی آرام قرار گرفت. فرآیند تجزیه حرارتی در سطوح دمایی ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس با فواصل دمایی ۵۰ درجه و با زمان ماند ۳۰ دقیقه انجام شد. براساس محاسبات انجام شده میزان ارزش حرارتی بالا و پایین برای برگ به ترتیب ۱۷/۲۳ و ۱۶/۰۳ مگاژول بر کیلوگرم و برای چوب به ترتیب ۱۸/۹۱ و ۱۷/۵۹ مگاژول بر کیلوگرم به دست آمد. نتایج آزمایش‌های تجزیه حرارتی نشان داد که تجزیه پودر چوب ظرف مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه انجام گرفت و از آن ۲۶٪ زغال به دست آمد. در حالی که زمان تجزیه حرارتی پودر برگ بین ۱۰ تا ۱۵ دقیقه و مقدار زغال به دست آمده از آن ۳۶٪ بود. همچنین تجزیه حرارتی چوب به طور قابل ملاحظه‌ای سریع‌تر از برگ صورت پذیرفت. سینتیک تجزیه حرارتی با استفاده از رابطه واکنش درجه اول مورد مدل‌سازی قرار گرفت که داده‌های تولید زغال و گاز متساعد شده به خوبی در مدل‌های استفاده شده، برازش شدند. میزان انرژی فعال‌سازی و ضریب ثابت نمایی به ترتیب برای چوب  $1070 \text{ kJ mol}^{-1}$  و  $0.475 \text{ s}^{-1}$  و برای برگ  $2172 \text{ kJ mol}^{-1}$  و  $0.312 \text{ s}^{-1}$  به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: برگ، تجزیه حرارتی، چوب پسته، سینتیک

### مقدمه

آن‌ها است. در فرآیند تجزیه حرارتی، بقایای گیاهی تحت حرارت زیاد و در غیاب اکسیژن به سه فاز جامد (زغال)، مایع (روغن قطران) و گاز تبدیل شده و می‌توانند به‌عنوان سوخت مورد استفاده قرار گیرند (Wampler, 2006).

مطالعات زیادی در زمینه تجزیه حرارتی مواد گیاهی صورت گرفته‌است. فاکتورهای عمده مؤثر بر فرآیند تجزیه حرارتی دما، نرخ گرمایش و زمان ماند هستند که هر یک بر کیفیت و کمیت مواد به دست آمده تأثیر می‌گذارند (Ioannidou and Zabaniatou, 2007). در تحقیقی که اثر دما بر روی تجزیه حرارتی ساقه پنبه بررسی شد، نشان داد که افزایش دمای فرآیند منجر به کاهش درصد زغال و افزایش درصد روغن و گاز تولیدی (مواد فرار) می‌شود. همچنین با افزایش یافتن دمای فرآیند، درصد خاکستر و کربن ثابت افزایش و میزان گاز تولیدی کاهش می‌یابند (Putun, et al., 2005). تجزیه حرارتی دانه‌های گلرنگ در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس و در نرخ‌های گرمایش ۱۰، ۳۰ و ۵۰ درجه سلسیوس بر دقیقه نشان داد که با افزایش نرخ گرمایش، مقدار زغال تولیدی کاهش می‌یابد (Angin, 2012).

آگاهی از چگونگی تأثیر پارامترهای مؤثر در تجزیه حرارتی مواد

بیومس یک منبع تجدیدپذیر انرژی است که توسعه روش‌های مؤثر و اقتصادی برای تولید سوخت از آن به کاهش نیاز بشر به سوخت‌های فسیلی و همچنین کاهش نگرانی‌های زیست محیطی منجر می‌شود. بقایای گیاهی زیادی در مراحل مختلف تولید محصولات کشاورزی به جای می‌مانند که اکثر آنها استفاده‌ای نداشته و علاوه بر ایجاد مزاحمت برای کشاورزان باعث گسترش آفات گیاهی می‌شوند. در چند دهه اخیر استفاده از بقایا و ضایعات کشاورزی به منظور تولید سوخت‌های زیستی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. یکی از راه‌کارهای تهیه سوخت از این مواد، تجزیه حرارتی

- ۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان
- ۲- استاد گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان
- ۳- نویسنده مسئول: (Email: aghazanfari@uk.ac.ir)
- ۴- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

به‌طور جداگانه آسیاب و به‌صورت پودر درآورده شدند. از آنجا که اجزای تشکیل‌دهنده مواد گیاهی می‌توانند در مقدار اجزای به‌دست آمده از تجزیه حرارتی مؤثر باشند، بنابراین مقدار رطوبت، مواد فرار و خاکستر موجود در نمونه‌های چوب و برگ به‌طور جداگانه اندازه‌گیری شد. برای تعیین میزان رطوبت، مقدار ۱۰۰ گرم از هر نمونه به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. برای اندازه‌گیری درصد گاز تولیدی و خاکستر از یک کوره الکتریکی با دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس استفاده گردید. همچنین میزان کربن ثابت (مواد جامد باقی‌مانده)، از تقاضای مجموع درصد رطوبت، گاز به‌دست آمده و خاکستر از جرم نمونه اولیه محاسبه شد. همچنین درصد عناصر تشکیل‌دهنده نمونه‌های چوب و برگ شامل کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن با استفاده از دستگاه آنالیز عناصر آلی (CHNOS Analyzer, Model 2400, Perkin Elmer Co. USA) تعیین گردید. برای تعیین درصد اکسیژن موجود در نمونه، تقاضای مجموع درصدهای گوگرد، هیدروژن، کربن و نیتروژن از ۱۰۰٪ محاسبه شد (Patty and Suttibak, 2012).

با مشخص شدن درصد هریک از عناصر، ارزش گرمایی نمونه‌ها نیز محاسبه شد. لازم به توضیح است که ارزش گرمایی با دو کمیت ارزش گرمایی بالا (HHV) و ارزش گرمایی پایین (LHV) برحسب مگاژول بر کیلوگرم بیان می‌شود. در حقیقت ارزش گرمایی، بیانگر مقدار انرژی نهفته در یک ماده است که پتانسی آن را برای استفاده به‌عنوان سوخت نشان می‌دهد. ارزش گرمایی بالا و ارزش گرمایی پایین مواد اولیه (پودر برگ و پودر چوب) با استفاده از روابط (۱) و (۲) محاسبه شدند (Patty and Suttibak, 2012).

$$\text{HHV} = -1.3675 + 0.3137C + 0.7009H + 0.0318O \quad (1)$$

$$\text{LHV} = \text{HHV} - 21.82 \left( \frac{H}{100} \right) \quad (2)$$

در روابط (۱) و (۲)، H و C و O به‌ترتیب درصد هیدروژن و کربن و اکسیژن (به صورت درصد) موجود در ماده سوختی هستند.

برای اطلاع از چگونگی تجزیه حرارتی نمونه‌های چوب و برگ، آزمون توزین حرارتی (TGA) روی آنها انجام گرفت تا محدوده دمایی مناسب برای تجزیه حرارتی آنها تعیین شود. این آزمون با استفاده از یک دستگاه توزین حرارتی (TG Analyzer-7 Model Perkin Elmer Co. USA) در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در محیط نیتروژن انجام شد.

بیومس، در طراحی دستگاه‌ها و کنترل فرآیندهای ترموشیمیایی این مواد اهمیت ویژه‌ای دارد. یکی از راه‌های بررسی یک فرآیند تجزیه حرارتی، بررسی کاهش جرم ماده اولیه یا تولید مواد ثانویه به کمک روابط فیزیکی یا تجربی می‌باشد. اینگونه روابط، چگونگی تغییر متغیر وابسته را در مقابل متغیرهای مستقل نشان می‌دهند و از این روابط می‌توان برای پیش‌بینی خروجی سیستم‌ها و کنترل فرآیندها کمک گرفت (Jayas et al., 1991). در زمینه مدل‌سازی تجزیه حرارتی مواد بیومس تحقیقات زیادی انجام گرفته است. در پژوهشی، فرآیند تجزیه حرارتی چوب چنار در دو راستای طولی و قطری در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس با استفاده از قانون انتشار سه بعدی مدل‌سازی گردید. این بررسی نشان داد که کاهش جرم در راستای طولی چوب سریع‌تر از راستای قطری آن می‌باشد (Yuen et al., 2007). در پژوهشی دیگر، خصوصیات تجزیه‌ای پوست نارگیل، ساقه پنبه، سوس برنج و ساقه گندم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که مقدار گاز تولید شده به دمای تجزیه حرارتی و همچنین زمان ماند نمونه در راکتور بستگی دارد (Xiu et al., 2006). همچنین کاهش جرم چوب نخل خرما برای تهیه کربن فعال با استفاده از روش تجزیه حرارتی بررسی گردید. در این مطالعه، از روش اجزا محدود جهت مدل‌سازی فرآیند انتقال جرم استفاده شد و کاهش جرم چوب به‌صورت تابعی از زمان، در سه بعد شبیه‌سازی گردید (Tehranizadeh et al., 2012).

در مجموع می‌توان گفت که مواد لیگنوسلولوزی پتانسیل خوبی برای تأمین بخشی از انرژی مورد نیاز بشر را دارند و لازم است روش‌های استخراج انرژی از این مواد مورد بررسی و مطالعه قرار گیرند. در حال حاضر بیش از ۳۶۰ هزار هکتار از باغ‌های ایران زیر کشت پسته می‌باشد که ضایعات زیادی از هرس این درختان به‌دست می‌آید. براساس آمارهای موجود، سالانه ۱۳۵ هزار تن ضایعات مربوط به برداشت و تقریباً ۱۸۰ هزار تن ضایعات مربوط به هرس سالیانه از درختان پسته تولید می‌شود که که مصرف خاصی نداشته و اغلب سوزانده می‌شود (Iranian Pistachio Society, 2012). این ضایعات می‌توانند یک منبع تجدیدپذیر برای تأمین قسمتی از سوخت‌های زیستی باشند. هدف این پژوهش، اندازه‌گیری برخی از خصوصیات تجزیه حرارتی و بررسی سینتیک تجزیه حرارتی برگ و چوب پودر شده پسته می‌باشد تا بتوان از این مواد به‌گونه‌ای مناسب برای تولید انرژی استفاده کرد.

## مواد و روش‌ها

### اندازه‌گیری خصوصیات تجزیه حرارتی

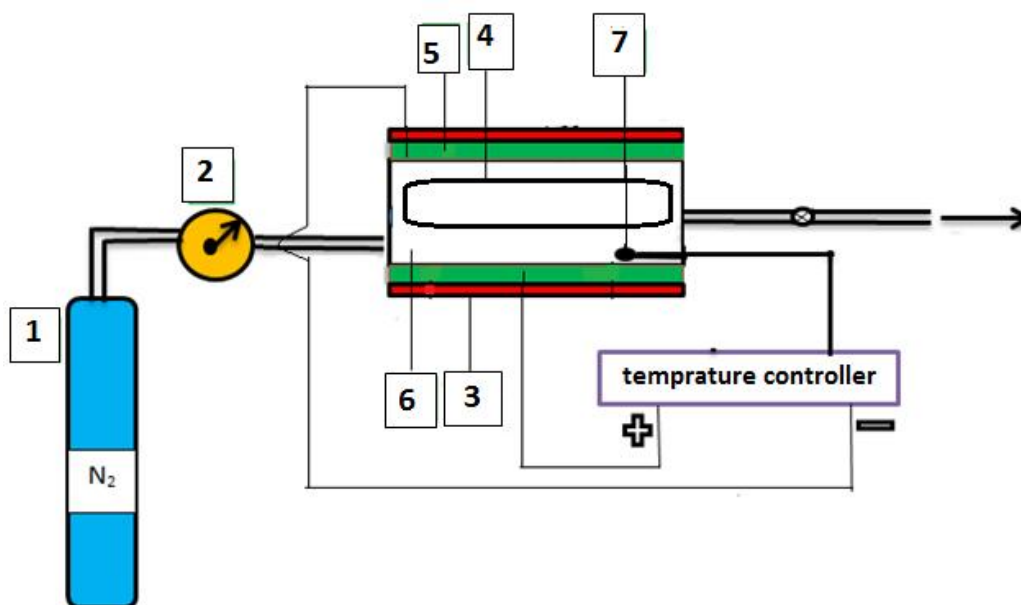
نمونه چوب و برگ پسته مورد نیاز برای این پژوهش از باغات منطقه بهرمان در شهرستان رفسنجان تهیه گردید. نمونه‌ها ابتدا

- 1- Fixed carbon
- 2- Higher heating value
- 3- Lower heating value
- 4- Thermogravimetric analysis

بود. در قسمت خروجی محفظه راکتور یک درب نصب شد که از طریق آن نمونه داخل راکتور قرار داده شده و از وسط همین درب، گازهای متصاعد شده به بیرون هدایت می شد. در طرف دیگر محفظه، یک مجرا برای ورود گاز نیتروژن در نظر گرفته شد. برای تغذیه گاز نیتروژن به داخل راکتور از یک کپسول نیتروژن ۱۰ لیتری استفاده شد و در مسیر خروجی این کپسول یک رگولاتور برای تنظیم مقدار گاز خروجی از کپسول نصب گردید. در طی آزمایش‌ها میزان دبی گاز ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه بود.

### بررسی سینتیک تجزیه حرارتی چوب و برگ

برای تجزیه حرارتی آرام چوب و برگ پسته یک دستگاه تجزیه حرارتی طراحی و ساخته شد که طرحواره آن در شکل ۱ نشان داده شده است. راکتور این دستگاه، یک محفظه استوانه‌ای شکل از آهن گالوانیزه با ضخامت ۲ و قطر ۱۰۰ میلی‌متر بود که به منظور تأمین حرارت مورد نیاز، دور این محفظه دو المان حرارتی الکتریکی پیچیده شد. برای جلوگیری از اتلاف حرارت، روی المانها پشم سنگ به ضخامت ۵ سانتی‌متر قرار داده شد. دمای محفظه راکتور به وسیله یک ترموستات کنترل می‌شد که حسگر آن یک ترموکوپل (TPK400)



**شکل ۱- دستگاه تجزیه حرارتی:** ۱- مخزن نیتروژن ۲- رگلاتور جریان ۳- عایق حرارتی (پشم سنگ) ۴- نگهدارنده نمونه ۵- المان حرارتی ۶- محفظه راکتور ۷- ترموکوپل

**Fig.1.** Schematics of pyrolysis apparatus: 1- Nitrogen tank 2- Flow regulator 3- Thermal isolation 4- Sample holder 5- Thermal element 6- Reactor 7- Thermocouple

آزمون‌های تجزیه حرارتی در سه تکرار انجام و میانگین آن‌ها برای مدل سازی مورد استفاد قرار گرفت.

### مدل سازی تجزیه حرارتی برگ و چوب

همان طور که گفته شد، تجزیه حرارتی یک ماده تحت تأثیر فاکتورهای دما، نرخ گرمایش و زمان ماند در راکتور قرار می‌گیرد. در این پژوهش، به دلیل اینکه دمای راکتور، زمان ماند و نرخ گرمایش برای هر آزمایش ثابت بود، بنابراین نرخ تجزیه حرارتی تابعی از جرم ماده مانده در راکتور است (واکنش درجه اول<sup>۱</sup>) که به صورت رابطه

1-First order reaction

برای بررسی روند تولید زغال و گاز در فرآیند تجزیه حرارتی نمونه‌های برگ و چوب در چهار سطح دمایی ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس صورت گرفت. دماهای ذکر شده براساس نتایج آزمون TGA انتخاب و زمان ماند در همه آن‌ها ۳۰ دقیقه بود. برای انجام هر آزمایش، ابتدا راکتور به دمای مورد نظر رسانده شد. سپس نمونه‌های ۱۰ گرمی از پودر برگ یا پودر چوب در راکتور قرار داده شد و در فاصله‌های زمانی ۵ دقیقه‌ای جرم ماده جامد باقیمانده (زغال) با خارج کردن نمونه از کوره اندازه‌گیری و با کم کردن این مقدار از جرم اولیه، جرم گاز متصاعد شده محاسبه گردید. توضیح اینکه برای کاهش خطا، در پایان بازه‌های ۵ دقیقه‌ای نمونه وزن شده بیرون ریخته و ادامه آزمایش با نمونه‌ی جدید انجام شد. هر یک از

برای این منظور با توجه به رابطه (۱۱)، نمودار تغییرات  $\ln(B)$  در مقابل  $1000/T$  در نرم افزار اکسل رسم و شیب خط رگرسیون عبور داده شده از نقاط این نمودار برابر با  $(-Ea/R)$  و عرض از مبدا آن  $\ln(A)$  در نظر گرفته شد که بدین ترتیب مقدار  $Ea$  به‌طور مستقیم بر حسب  $\text{kJ mol}^{-1}$  به‌دست آمد.

## نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمون CHNOS برای دو نمونه چوب و برگ (جدول ۱) نشان می‌دهند که مقدار عناصر اکسیژن و نیتروژن و گوگرد در برگ بیشتر است و از طرفی مقدار عناصر هیدروژن و کربن کمتر می‌باشد. وجود کمتر عناصر هیدروژن و کربن و مقدار بیشتر اکسیژن نشان می‌دهد که انرژی موجود در پودر برگ باید کمتر از پودر چوب باشد، زیرا با ترکیب دو عنصر هیدروژن و کربن با اکسیژن انرژی سوختی تولید می‌شود. وجود مقدار بیشتر عناصر نیتروژن و گوگرد در پودر برگ نشان می‌دهد که آلاینده‌های حاصل از سوختن پودر برگ باید بیشتر از پودر چوب باشد. زیرا این اکسیدهای این دو عنصر که با ترکیب با اکسیژن به‌وجود می‌آیند از مواد آلاینده جوی محسوب می‌شوند.

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز عنصری هریک از نمونه‌ها

Table 1- Results of elemental analysis of materials

نمونه Sample	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
پودر برگ Leaves powder	1.5	42.1	5.5	0.4	48.3
پودر چوب Stem powder	0.5	46.5	6.1	0.2	44.6

نتایج به‌دست آمده برای اجزای اصلی تشکیل‌دهنده‌ی نمونه‌های چوب و برگ در جدول ۲ نشان داده شده است. باتوجه به این جدول، از آنجا که میزان رطوبت موجود در نمونه پودر برگ بیشتر از پودر چوب می‌باشد، می‌تواند عاملی برای کاهش ارزش گرمایی پودر برگ باشد. میزان بالاتر گازهای متصاعد شده در نمونه پودر چوب، مقدار زغال تولید شده از آن را کاهش می‌دهد. میزان بالاتر خاکستر، نشان‌دهنده پایین‌تر بودن میزان کربن ثابت نمونه مورد نظر است و میزان کربن ثابت کمتر، بیانگر ارزش سوختی کمتر نمونه می‌باشد. همچنین در جدول ۲ ارزش گرمایی بالا و ارزش گرمایی پایین با استفاده از نتایج آنالیز عنصری (جدول ۱) و به‌کارگیری رابطه‌های (۱) و (۲) برای پودر چوب و پودر برگ تعیین گردید. نتایج حاصل از تعیین ارزش حرارتی برای این دو نمونه نشان می‌دهد که مقدار ارزش گرمایی بالا و پایین برای نمونه پودر چوب بیشتر از نمونه پودر برگ

(۳) بیان می‌شود (Yu et al., 2008):

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) \left[ A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \quad (3)$$

که در این رابطه، کسری از جرم ماده است که به گاز تبدیل شده است،  $A$  ضریب ثابت نمایی  $(s^{-1})$ ،  $R$  ثابت جهانی گازها  $(J \text{ mol}^{-1} K^{-1})$ ،  $T$  دمای مطلق فرآیند تجزیه حرارتی  $(K)$  و  $E_a$  انرژی فعالساز  $(\text{kJ mol}^{-1})$  است. در اینجا انرژی فعالساز مقدار انرژی مورد نیاز برای تجزیه حرارتی به ازای هر مول ماده می‌باشد. مقدار لحظه‌ای را می‌توان با استفاده از رابطه (۴) به دست آورد:

$$\alpha = \frac{M}{M_i} \quad (4)$$

که در آن  $M$  درصد جرم تبدیل شده به گاز در زمان  $t$  و  $M_i$  کل جرم اولیه نمونه (100%) است. برای نوشتن رابطه (۳) برحسب جرم نمونه تجزیه شده، رابطه (۴) را به جای  $\alpha$  در آن جایگزین کرده و با ساده کردن، رابطه (۵) حاصل می‌شود که تغییرات جرم گاز متصاعد شده نسبت به زمان را نشان می‌دهد:

$$\frac{dM}{dt} = A(M_i - M) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

از آنجا که در هر آزمایش تجزیه حرارتی دما  $(T)$  ثابت است، در نتیجه عبارت  $A \exp(-E_a/RT)$  نیز برای هر آزمایش تجزیه حرارتی مقداری ثابت است که آن را با  $B$  نشان داده و با جابه‌جایی متغیرها رابطه (۶) به‌دست می‌آید:

$$\frac{1}{(M_i - M)} dM = B dt \quad (6)$$

پس از انتگرال‌گیری از رابطه (۶)، رابطه (۷) نتیجه می‌شود:

$$-\ln\left(\frac{1}{M_i - M}\right) = Bt \quad (7)$$

با گرفتن  $\exp$  از دو طرف رابطه (۷)، رابطه (۸) به‌دست می‌آید:

$$\frac{1}{M_i - M} = \exp(-Bt) \quad (8)$$

در صورتی که جرم اولیه را  $100\%$  یا  $M_i=1$  بگیریم، پس از ساده‌سازی، می‌توان رابطه (۸) را در قالب یک رابطه نمایی برای محاسبه مقدار لحظه‌ای گاز متصاعد شده به صورت رابطه (۹) نوشت:

$$M = 1 - \exp(-Bt) \quad (9)$$

برای محاسبه جرم لحظه‌ای زغال می‌توان جرم لحظه‌ای گاز تولید شده را از جرم اولیه  $(M_i=1)$  نمونه کم کرد تا رابطه (۱۰) برای محاسبه جرم لحظه‌ای زغال  $(M_s)$  حاصل شود:

$$M_s = \exp(-Bt) \quad (10)$$

با انجام آزمایش‌های تجزیه حرارتی، جرم گاز و زغال تولید شده در زمان‌های مختلف به‌دست آمد. این داده‌ها به نرم افزار Matlab (نسخه R2010a) از طریق جعبه ابزار برازش منحنی (Curve fitting) وارد شدند و مقدار  $B$  در هر دما به‌طور جداگانه برای برگ و ساقه با استفاده از روابط (۹) و (۱۰) محاسبه شد. برای به‌دست آوردن  $E_a$  و  $A$  از رابطه (۱۱) استفاده شد:

$$\ln(B) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

می باشد که به دلیل وجود کربن و هیدروژن بیشتر در چوب می باشد این نتایج دقیقاً با آنالیز عنصری (جدول ۱) مطابقت دارند. ارزش گرمایی محاسبه شده با این روش برای برخی مواد خام لیگنوسلولزی

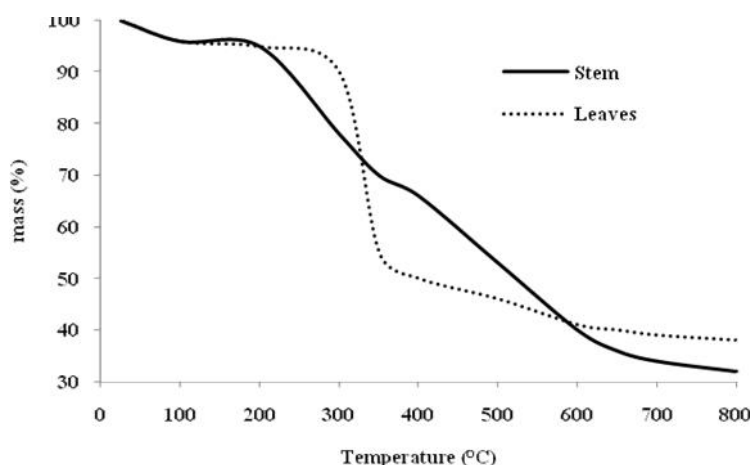
**جدول ۲-** نتایج مربوط به تعیین درصد مواد حاصل از تجزیه حرارتی نمونه‌ها (آنالیز ترکیبی) و ارزش گرمایی متناسب با آنها

**Table 2-** Result of proximate analysis of materials and related of heating Value

نمونه	کربن ثابت	خاکستر	گاز تولید شده	رطوبت	ارزش گرمایی پایین (LHV)	ارزش گرمایی بالا (HHV)
Sample	Fixed carbon	Ash	Produced gas	Moisture	Lower heating value	Higher heating value
	(%)	(%)	(%)	(%)	MJ kg <sup>-1</sup>	MJ kg <sup>-1</sup>
برگ Leaves	11.8	8	72.1	8.1	16.03	17.23
چوب Stem	9.1	5.5	75	7.8	17.59	18.91

از مواد گازی موجود در نمونه کاهش یافته‌اند و جرم ماده جامد (زغال) تقریباً ثابت مانده است. این نمودار همچنین نشان می‌دهد که اگرچه تجزیه حرارتی پودر برگ در دمای پایین تری نسبت به چوب شروع می‌شود ولی تا دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس زغال باقیمانده آن به ثبات وزنی نمی‌رسد. نتایج آزمایش توزین حرارتی در مجموع نشان می‌دهند که پودر چوب در دماهای بین ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس و پودر برگ بین دماهای ۳۵۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس قابل تجزیه حرارتی می‌باشند.

نمودار حاصل از آزمون توزین حرارتی (TG) مربوط به پودر چوب و پودر برگ در شکل ۲ نشان داده شده است. کاهش اولیه جرم چوب تا دمای حدود ۲۷۰ و برای نمونه برگ تا دمای حدود ۲۲۰ درجه سلسیوس مربوط به خروج رطوبت و مواد بسیار فرار است. بعد از دمای ۲۷۰ درجه سلسیوس، کاهش جرم برای نمونه چوب تا دمای حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس با نرخ بالایی رخ می‌دهد که در این مرحله مواد فرار از نمونه خارج می‌شوند. از دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به بعد، نرخ کاهش جرم نمونه بسیار کم شده و نشان می‌دهد که بسیاری

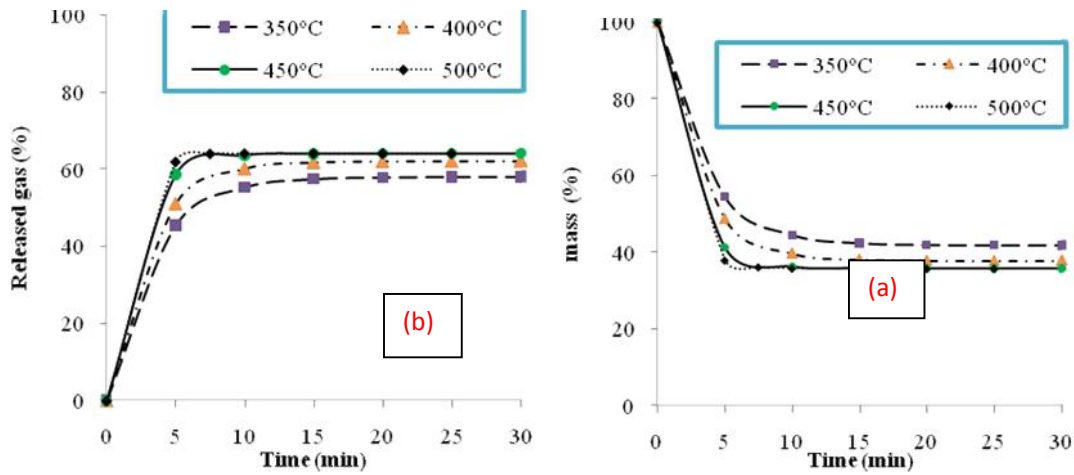


**شکل ۲-** نمودار TG مربوط به نمونه‌های چوب و برگ پسته

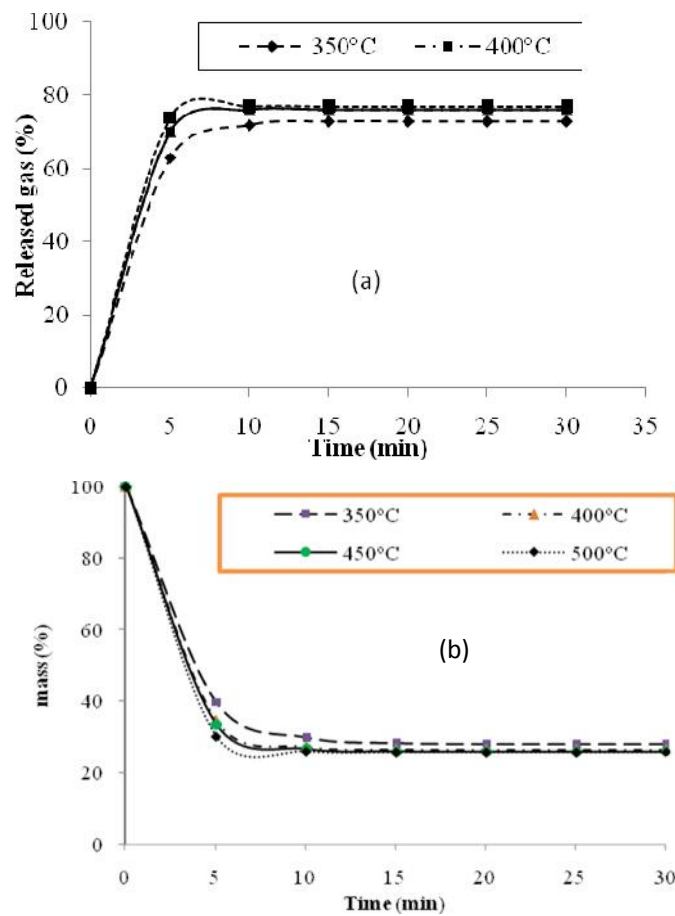
**Fig. 2.** The TG graph of stems and leaves of pistachio

هریک از این دو شکل، نمودار سمت راست مربوط به انتشار گاز (مواد فرار) و شکل سمت چپ مربوط به کاهش جرم ماده جامد و تشکیل زغال است.

نمودار تجزیه حرارتی پودر برگ و پودر چوب در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس که با استفاده از دستگاه تجزیه حرارتی انجام شده است در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. در



شکل ۳- نمودار تجزیه حرارتی پودر برگ در سطوح دمایی مختلف: (a) گاز تولیدی و (b) ماده جامد (زغال) باقیمانده  
**Fig.3.** Pyrolysis of leaves powder at different temperature levels: (a) Released gas, (b) Solid residue matter (char)

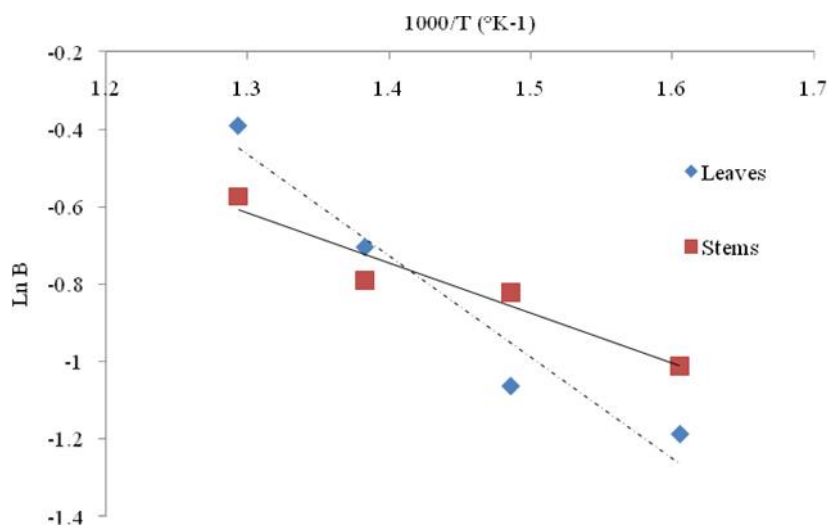


شکل ۴- نمودار تجزیه حرارتی پودر چوب در سطوح دمایی مختلف. (a) گاز تولیدی و (b) ماده جامد (زغال) باقیمانده  
**Fig. 4.** Pyrolysis of stems powder at different temperature levels: (a) Released gas, (b) solid residue matter (char)

جدول ۳- مقادیر ثابت B به دست آمده در هریک از سطوح دمایی برای نمونه‌ها

Table 3- Values of B constant obtained from different temperature levels

سطح دمایی (درجه سلسیوس) Temperature levels (°C)	چوب Stems		برگ Leaves	
	B (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	B (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
350	0.3640	0.9974	0.3053	0.9991
400	0.4400	0.9995	0.3456	0.9978
450	0.4542	0.9985	0.4948	0.9992
500	0.5635	0.9993	0.6771	0.9997

شکل ۵- نمودار  $\ln(B)$  در مقابل  $1000T^{-1}$  برای تخمین پارامترهای  $A$  و  $E_a$ Fig. 5. Relationship between  $\ln(B)$  and  $1000T^{-1}$  for estimation of  $A$  and  $E_a$ 

انجام شده در جدول ۳ ذکر شده‌اند. برآزش خوب داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های استفاده شده و ضرایب تبیین بالا، نشان‌دهنده مناسب بودن روابط (۹) و (۱۰) برای پیش‌بینی مقدار گاز و زغال تولید شده طی فرآیند تجزیه حرارتی می‌باشد. مقادیر  $B$  محاسبه شده برای هریک از سطوح دمایی برای نمونه‌های پودر برگ و پودر چوب در جدول ۳ آورده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما مقدار  $B$  افزایش می‌یابد که با تحقیقات مشابه انجام شده در این زمینه مطابقت دارد (Xiu *et al.*, 2005).

نمودار تغییرات  $\ln(B)$  در مقابل  $1000T^{-1}$  در شکل ۵ نشان داده شده و با اطلاعات حاصل از آن، پارامترهای  $A$  و  $E_a$  هریک از نمونه‌ها تعیین شده است. انرژی فعال‌سازی تخمین زده شده برای برگ توسط این مدل، تقریباً دو برابر بیشتر از انرژی فعال‌سازی مربوط به چوب می‌باشد و این نتایج با آزمون TG (شکل ۲) هماهنگی دارد.

با توجه به شکل ۳ می‌توان دریافت که نرخ تجزیه حرارتی نمونه‌های پودر برگ، با افزایش دما، افزایش می‌یابد ولی تغییر عمده‌ای با افزایش دما از ۴۵۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس مشاهده نمی‌شود، زغال به‌جای مانده از این نمونه به‌طور میانگین ۳۶٪ بوده (مربوط به دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس) و ۶۴٪ آن تبدیل به گاز شده است. این نتایج نشان می‌دهند که در تمام سطوح دمایی مورد آزمایش، جرم نمونه پس از گذشت زمان نزدیک به ۱۵ دقیقه تقریباً ثابت شده است. بنابراین تجزیه مؤثر حرارتی پودر برگ در محدوده زمانی از ۱۰ تا حداکثر ۱۵ دقیقه می‌باشد. برای زمان تجزیه حرارتی پودر چوب نیز همین روند مشاهده می‌شود (شکل ۴) ولی میانگین زغال تشکیل شده برای پودر چوب حدود ۲۶٪ جرم اولیه نمونه است. داده‌های حاصل تجزیه حرارتی نمونه‌ها در سطوح دمایی مختلف با استفاده از روابط (۹) و (۱۰) مدل‌سازی و نتیجه برآزش در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. ضرایب تبیین برآزش‌های

1- Coefficient of determination

**جدول ۴- مقادیر A و E<sub>a</sub> به‌دست آمده برای نمونه‌های پودر برگ و چوب پسته با استفاده از نتایج حاصل از مدل**

**Table 4-** Values of A and E<sub>a</sub> obtained for materials, by using results of modeling

نمونه مورد آزمایش Samples	R <sup>2</sup>	(-E <sub>a</sub> /R)	A (s <sup>-1</sup> )	E (kJ mol <sup>-1</sup> )
برگ Leaves	0.94	-2.612	0.312	21.72
چوب Stems	0.93	-1.287	0.047	10.70

کربن ثابت بیشتر بود. با استفاده از آنالیز عنصری، میزان ارزش حرارتی بالا و پایین برای برگ پسته به‌ترتیب ۱۷/۲۳ و ۱۶/۰۳ مگاژول بر کیلوگرم و برای چوب به‌ترتیب ۱۸/۹۱ و ۱۷/۵۹ مگاژول بر کیلوگرم به‌دست آمد. بررسی روند تجزیه حرارتی در دماهای ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس نشان داد که با افزایش دما، میزان تجزیه حرارتی افزایش یافته و مقدار زغال کمتری تولید می‌شود و در مجموع، زمان تقریبی ۱۰ دقیقه برای تجزیه حرارتی چوب و برگ کافی است. مقدار انرژی فعال‌سازی تخمین زده شده توسط مدل استفاده شده، برای برگ ۲۱/۷۲ kJ mol<sup>-1</sup> و برای چوب ۱۰/۷۰ kJ mol<sup>-1</sup> حاصل شد.

به‌طوری‌که اگرچه نمونه پودر برگ سریعتر از پودر چوب شروع به تجزیه حرارتی می‌نماید ولی دیرتر از پودر چوب به ثبات وزنی می‌رسد. ثابت‌نمایی نتیجه شده از این مدل برای برگ نیز بیشتر از مقدار حاصله از چوب به‌دست آمد. این مقادیر برای برگ و چوب به همراه ضریب تبیین آنها در جدول ۴ ذکر شده است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش تجزیه حرارتی آرام چوب و برگ پسته با استفاده از یک راکتور ساخته شده در دماهای ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز تقریبی نمونه‌ها نشان داد که در نمونه پودر چوب، میزان گاز تولیدی و در نمونه پودر برگ میزان خاکستر و

### References

- Angin, D. 2013. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology* 128: 593-597.
- Ioannidou, O., and A. Zabaniatou. 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11: 1966-2005.
- Iranian Pistachio Society. 2012. Internal Newsletter, No 76.
- Jayas, D. S., S. Cenkowski, S. Pabisand, and W. E. Muir. 1991. Review of thin layer drying and wetting equations. *Drying Technology* 9: 551-588.
- Pattiya, D., and S. Suttibak. 2012. Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95: 227-235.
- Phichai, K., P. Pragrobpondee, T. Kumpart, and S. Hirunpraditkoon. 2013. Predicting heating values of lignocellulosics from biomass characteristics. *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering* 7 (7): 214-217.
- Putun, A. E., N. Ozbay, E. P. Onal, and E. Putun. 2005. Fixed bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. *Fuel Processing Technology* 86: 1207-1219.
- Seo, D. K., S. S. Park, J. Hwang, and T. Yu. 2010. Study of the pyrolysis of biomass using thermogravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89: 66-73.
- Tehranizadeh, M., A. Ghazanfari-moghaddam, and H. Hashemipour-Rafsanjani. 2012. Pyrolysis of date palm trunks to produce active carbon, *Journal of Agricultural Engineering Research* 13 (3): 77-88.
- Wampler, T. P. 2006. *Applied Pyrolysis Handbook*. 2<sup>nd</sup> ed. CRC Press, Boca Rotan, Florida.
- Xiu, Sh., Zh. Li, B. Li, W. Yi, and X. Bai. 2005. Devolatilization characteristics of biomass at flash heating rate. *Fuel* 85: 664-670.



12. Yu, F., R. Ruan, and P. Steele. 2008. Consenctive reaction model for the pyrolysis of corn cob. Food and Process Engineering of ASABE 51 (3): 1023-1028.
13. Yuen, R. K. K., G. H. Yeoh, G. D. V. Davis, and E. Leonardi. 2007. Modeling of pyrolysis of wet wood-I. Three-dimensional formulation and analysis. International Journal of Heat and Mass Transfer 50: 4371-4386.

## Investigating and modeling the pyrolysis kinetic of leaves and stems of pistachio trees for biofuel production

M. Ostad-Hosseini<sup>1</sup>- A. Ghazanfari Moghaddam<sup>2\*</sup>- H. Hashmipor-Rafsanjani<sup>3</sup>- A. Ataei<sup>4</sup>

Received: 21-04-2014

Accepted: 10-02-2015

### Introduction

The lignocelluloses materials have high potential for producing various types of biofuels. These materials include various parts of plants, especially leaves and stems that are left without a specific usage after annual pruning. These residues can be used through slow or fast pyrolysis process for production of liquid and gaseous biofuels. The slow pyrolysis is taking place at temperatures below 500°C while fast pyrolysis process takes place at a temperature above 700°C. Various studies on production of biofuels from plant residues have shown that the temperature, heating rate and the resident time of pyrolysis process are the main factors that affect the final product quality. At present time, in Iran, there are more than 360 thousands hectares of pistachio growing fields which annually produce over 215 thousands metric tons residues which are mainly leaves and stems. The main objective of this study was to measure the heating properties of the powders prepared from the leaves and the stem of pistachio trees. These properties include higher heating value (HHV), lower heating value (LHV) and thermal gravimetric analysis (TGA) of the powders. Then the powders were separately pyrolysed and the kinetic of the pyrolysis process for producing charcoal from them was investigated.

### Matherals and Methods

In this research, leaves and stems of pistachio trees were initially analyzed to determine their chemical constituents including moisture content, volatile compounds, carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), sulfur (S) and oxygen (O) content. Using these constituents the height heating value and low heating value for the leaves and the stems were determined. The thermal gravimetric analysis (TGA) of the powders was made to select a proper heating temperature for pyrolysis of the powders. In each experiment about 10 g of powder powders were pyrolyzed to produce char. Based on TGA results, the pyrolysis experiments were performed at 350, 400, 450 and 500°C with 30 minutes residence time. The instantaneous amount (in decimal) of the produced gas ( $M$ ) and char ( $M_s$ ) as a function of time ( $t$ ) was modeled using the following equations:

$$M = 1 - \exp(-Bt)$$

$$M_s = \exp(-Bt)$$

For each experiment  $B$  is a constant value and is represented by:

$$B = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Where  $E_a$  is the activation energy,  $R$  is universal gas constant,  $T$  is the temperature of the experiment and  $A$  is the pre-exponential constant. By having  $M$  or  $M_s$  at different times ( $t$ ), the parameters of  $A$ ,  $B$  and  $E_a$  were estimated using the curve fitting tool box of the MATLAB® software.

### Results and Discussion

The results of chemical analysis indicated that the leaves powders contained 1.5% N, 42.1% C, 5.5% H, 0.4% S and 48.3% O while the stem samples contained 0.5% N, 46.5% C, 6.1% H, 0.2% S and 44.6% O. Higher amount of carbon and hydrogen in the stem leaves indicates that the stem should have higher energy content. In fact, the calculated high and low heating values for leaves were 17.23 and 16.03 MJ.kg<sup>-1</sup>, and for the stems were 18.91 and 17.59 MJ.kg<sup>-1</sup>, respectively which comply with the predicted results from chemical analysis of the powders. The TGA test results indicated that the initial weight loss took place up to 270°C for the stems powder and up to 220°C for leaves powders. This weight loss was due to loss of moisture and volatile compounds. The actual degradation temperature for the stem powders ranged from 300 to 500°C while for the leaves was from 350 to 600°C. The results of pyrolysis experiments indicated that the pyrolysis of stems took place faster than

1- M.Sc student, Department of Agricultural Machineris, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

2- Professor, Department of Mechnics of Biosystem Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

3- Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

4- Assitant Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

(\*- Corresponding Author Email: aghazanfari@uk.ac.ir)

leaves. The pyrolysis time was 10 to 15 min for leaves and 5 to 10 min for stems. The resulting char for pyrolysis of stem was 30% and for stems were 40% of the original materials. The kinetic of pyrolysis was modeled using one-step global model for production of char and gas. The experimental data were fitted to the used model with high degrees of accuracy ( $R^2 > 0.99$ ). The model parameters, namely activation energy and frequency factors were  $10.70 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and  $0.047 \text{ s}^{-1}$  for stems and  $21.72 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $0.312 \text{ s}^{-1}$ , respectively.

### Cocclusions

In general, both HHV and LHV of the stems were higher than those of leaves due to higher carbon content of the stems. The TG curves indicated the pyrolysis time of stems was shorter than that of leaves. The leaves yielded 40% char while the stem yielded 30%.

**Keywords:** Leaves, Pyrolysis, Pistachio stems, Kinetics