

آنالیز حرارتی اثرات اتصال دهنده‌های لیگنوسلولزی بر بریکت‌های سوختی با استفاده از روش TG/DTG

علی ابیض^{۱*}، الیاس افرا^۲، احمدرضا سرائیان^۲

۱-دکتری صنایع سلولزی، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

ایران

۲-دانشیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

*صندوق پستی ۶۴۶۱۱۵۳۵۵۳، شهرگرگان، ایران

Aliabyaz14@gmail.com

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۱

دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۸

چکیده

بریکت‌های سوختی یکی از انواع سوخت‌های زیستی هستند که امروزه به‌عنوان یکی از منابع اصلی تولید حرارت به‌کار برده می‌شوند. در تولید بریکت‌های سوختی از افزودنی‌های متفاوتی با هدف بهبود پارامترهای فنی استفاده می‌شود. در تحقیق حاضر دو نوع اتصال دهنده لیگنوسلولزی شامل نانوسلولز و لیگنین استفاده شده است. به دلیل ساختار شیمیایی متفاوت و اختلاف ارزش حرارتی هر یک از این دو ماده (لیگنین و نانوسلولز) و اختلاف سازوکار عملکرد آنها بر بهبود ویژگی‌های حرارتی بریکت‌های سوختی، برای بررسی محصول نهایی از آنالیز حرارتی با استفاده از آزمون اندازه‌گیری ارزش حرارتی و نمودارهای TGA و DTA استفاده شده است. نتایج به‌دست آمده نشان دهنده اثرات مثبت کاربرد اتصال دهنده‌های سلولزی در بهبود رفتار حرارتی بریکت سوختی می‌باشد. آنالیز رفتار حرارتی نشان داد که تیمارهای نانوسلولز ۹ درصد و لیگنین ۹ درصد به ترتیب با ۱۹/۸۵ و ۲۵/۷۵ مگاژول بر کیلوگرم بیشترین مقدار ارزش حرارتی را نسبت به نمونه شاهد دارند. منحنی به‌دست آمده از آنالیز توزین حرارتی (TGA) نمونه شاهد و نمونه‌های تیمار شده با لیگنین و نانوسلولز نشان می‌دهد که نمونه‌های تیمار شده دارای نرخ از دست دادن وزن کمتر، نرخ سوختن بیشتر و دمای سوختن بالاتر می‌باشند.

کلید واژگان: بریکت سوختی، اتصال دهنده لیگنوسلولزی، نمودارهای TGA و DTA

۱- مقدمه

امروزه به دلایل مختلف از جمله قیمت بالا، دسترسی مشکل و پیچیده، زمان طولانی شکل‌گیری، نگرانی از اتمام سوخت‌های فسیلی و همچنین نگرانی از آلاینده‌گی شدید زیست‌محیطی این نوع سوخت‌ها و همچنین به دلیل اثرات فزاینده مصرف سوخت‌های فسیلی بر گرمایش کره زمین و انتشار گازهای گلخانه‌ای، پژوهش‌های فراوانی برای جایگزین کردن و تولید سوخت‌های پاک و تجدیدپذیر انجام شده است [۱]. انرژی زیست توده به شکل سوخت‌های زیستی به دلیل تجزیه‌پذیر بودن، دوستدار محیط زیست بودن، فراوانی، تجدیدپذیر بودن و زمان تشکیل یافتگی کوتاه مدت، انتشار گازهای گلخانه‌ای کمتر و زیست تخریب‌پذیر بودن بسیار مورد توجه قرار گرفته اند؛ به طوری که امروزه انرژی زیست توده ۱۴ درصد از کل انرژی اولیه جهان را تامین می‌کند [۲،۳،۴]. سوخت‌های زیستی جامد یکی از انواع انرژی زیست توده می‌باشد که از مواد اولیه همچون زغال چوب، خاک اره، پسماندهای زراعی و جنگلی و زباله‌های خشک شهری تولید شده و هدف اصلی آن تولید حرارت می‌باشد. به طور کلی، زیست توده‌های جامد یک سری محدودیت‌های مصرفی از جمله، مقدار رطوبت بالا، شکل و اندازه نامناسب و چگالی پایین دارند. این محدودیت‌ها مشکلاتی مانند حمل و نقل دشوار، کنترل سخت، ذخیره‌سازی و مصرف مشکل‌ساز را به وجود می‌آورند. بنابراین، تبدیل این منابع با ارزش به شکل‌های مناسب هندسی و با خصوصیات سوختی و انرژی بالاتری یکی از پیشنهاد‌های ارائه شده در این زمینه بود. در این راستا تولید پلت^۱ و بریکت‌های^۲ سوختی پیشنهاد و تولید شدند. با تبدیل زیست توده به بریکت‌های متراکم شده برخی مشکلات زیست توده رفع شده و خصوصیات مکانیکی زیست توده اولیه بهبود می‌یابد. به

طوری که به افزایش چگالی حجمی، تسهیل و مقرون به صرفه‌تر شدن حمل و نقل و انبارداری و افزایش مقدار انرژی به ازای واحد حجم ماده منجر می‌شود و در نهایت یک محصول همگن از مخلوطی از مواد ناهمگن تولید می‌شود [۵]. پارامترهای چگالی، دوام و انرژی حرارتی در تعیین کیفیت سوخت‌های زیستی جامد، مهمترین نقش را بازی می‌کنند. این پارامترها خود نیز به عواملی همچون ابعاد ترکیبات ماده اولیه و افزودنی‌های به کار برده شده در کامپوزیت تشکیل شده اولیه بستگی دارند. در تولید بریکت‌های سوختی در کنار ماده اولیه از افزودنی‌های متفاوتی با هدف بهبود پارامترهای مقاومتی و حرارتی استفاده می‌شود. به نظر می‌رسد اتصال دهنده‌هایی چون الیاف لیگنوسولولزی باعث ایجاد اتصال بین ذرات ماده اصلی بریکت شده و می‌تواند منجر به بهبود ویژگی‌های مقاومتی و حرارتی بریکت نهایی شود. بنابراین، در پژوهش حاضر از دو نوع اتصال دهنده لیگنوسولولزی شامل نانوسلولز و لیگنین برای بهبود پارامترهای فنی بریکت‌های سوختی استفاده شده است. ارزش حرارتی کل بریکت سوختی از مجموع ارزش حرارتی ترکیبات ماده اولیه به دست می‌آید. ارزش حرارتی لیگنین در حدود ۲۵-۲۶ مگاژول بر کیلوگرم و برای سلولز و همی سلولز در حدود ۱۶-۱۸ مگاژول بر کیلوگرم برآورد شده است [۶]. بنابراین، در این پژوهش به دلیل ساختار شیمیایی متفاوت و اختلاف ارزش حرارتی هر یک از این دو ماده (لیگنین و هولوسلولز) و اختلاف سازوکار عملکرد آنها بر بهبود ویژگی‌های حرارتی بریکت‌های سوختی، برای بررسی سهم هر یک از این مواد در ویژگی‌های محصول نهایی از آنالیز حرارتی بریکت‌های سوختی با استفاده از آزمون اندازه‌گیری ارزش حرارتی^۳ و روش‌های TGA و DTA استفاده شده است.

¹ Pellet² Briquette³ Calorific Value

سوختی پلت‌های سوختی تولید شده از زیست توده را بررسی کردند [۱۱]. آنالیز حرارتی پلت‌های سوختی در محدوده دمایی ۸۵۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان هوا با نرخ ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه بررسی شدند. پروفیل‌های حرارتی TG و DTG تجزیه و تحلیل سوختن و دمای احتراق پلت‌های سوختی را بر اساس روش Wang et al. (2009) اندازه‌گیری کردند [۱۲]. نتایج نشان داد نمودارهای TG برای تمام نمونه‌ها ۴ مرحله احتراقی شامل فاز آیزدایی، سوختن مواد فرار آلی، سوختن کربن ثابت و خاموش شدن را ثبت کرده‌اند. نتایج نشان داد که نمونه‌های با چگالی و مقاومت مکانیکی بالاتر که پیوند خوبی در میان ذرات زیست توده اولیه دارند، مرحله رهاسازی مواد فرار آلی آهسته‌تری خواهند داشت.

Maia و همکاران (۲۰۱۴) کاهش جرم بیشتر و انرژی سوختی بیشینه برای بریکت‌های سوختی تولید شده از زیست توده را با استفاده از نمودارهای TGA و DTA در محدوده دمایی ۵۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش دادند [۱۳]. در این مطالعه تحلیل رفتار حرارتی بریکت‌ها به وسیله آنالیز توزین حرارتی و توزین حرارتی تفاضلی تحت اکسیژن اتمسفری در محدوده دمایی ۹۰۰-۲۲ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. نتایج آنالیز حرارتی نشان داد بیشترین کاهش جرمی نمونه‌ها در مرحله دوم و محدوده دمایی ۵۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. به‌طور کلی رفتار حرارتی نمونه‌ها نشان داد پسماندهای زیست توده دارای پتانسیل مناسبی به‌عنوان سوخت‌های بریکت در تجزیه و تحلیل‌های سوختی می‌باشد.

Wu و همکاران (۲۰۱۸) رفتار کربونیزاسیون پسماندهای زیست توده را به وسیله آنالیز توزین حرارتی تحت گاز N₂ در بریکت‌های سوختی آزمایش کردند [۱۴]. خصوصیات سوختی بریکت‌ها تحت شرایط اتمسفر با ۲۱ درصد گاز

آنالیز توزین حرارتی^۱ یا تجزیه گرماوزنی (TGA) و مشتق توزین حرارتی تفاضلی (DTG)^۲ از تکنیک‌های آنالیز حرارتی مواد (TA) به حساب می‌آیند. یکی از اصلی‌ترین روش‌های اندازه‌گیری استاندارد نرخ سوختن، استفاده از روش آنالیز توزین حرارتی است که طی آن تغییرات جرم ماده به‌عنوان تابعی از دما یا زمان ثبت می‌شود. از میان این روش‌ها، روش آنالیز توزین حرارتی (TGA) را می‌توان مهم‌ترین و پرکاربردترین تکنیک مبتنی بر آنالیز حرارتی (TA) دانست. این تکنیک می‌تواند به‌عنوان یک روش مطلوب در ارزیابی پایداری حرارتی مواد و ترکیبات مختلف استفاده شود. آنالیز توزین حرارتی ساده‌ترین روش آنالیز حرارتی است و بر اساس اندازه‌گیری تغییرات جرم نمونه در هنگام حرارت دهی استوار است. این روش به‌ویژه در مواردی که ماده در هنگام گرمایش تجزیه شود و یا با محیط گازی اطراف خود واکنش دهد، اطلاعات مفیدی را ارائه خواهد کرد [۷۸]. برای مطالعه تجزیه حرارتی پسماندهای آلی، از تکنیک‌های مختلفی مانند حرارت سنجی (TG)، مشتق توزین حرارتی (DTG)، آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA)^۳ و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)^۴ استفاده می‌شود [۹].

Rajaseenivasan و همکاران (۲۰۱۶) در پژوهشی آنالیز حرارتی بریکت‌های سوختی تولید شده از خاک اره را با استفاده از نمودارهای TGA در محدوده دمایی ۶۰۰-۲۳ درجه سانتی‌گراد بررسی کردند [۱۰]. آنالیز توزین حرارتی نشان داد که در مرحله اول ۱۱/۲۶ درصد بریکت‌های سوختی کاهش وزن داشت. در مرحله دوم تجزیه حرارتی سلولز، همی‌سلولز و لیگنین اتفاق می‌افتد و در مرحله سوم مقدار ماده باقیمانده درصد خاکستر بریکت به حساب می‌آید.

Jiang و همکاران (۲۰۱۴) با استفاده از تکنیک آنالیز توزین حرارتی و توزین حرارتی تفاضلی خصوصیات

³ Differential thermal analysis

⁴ Differential scanning calorimetry

¹ Thermo gravimetric Analysis

² Derivative Thermal Gravimetric

در مطالعه حاضر از باگاس نیشکر کارخانجات MDF جنوب ایران استفاده شده. باگاس‌ها تا رطوبت ۱۰ درصد خشک شده و در کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شدند. نانو سلولز از شرکت دانش بنیان نانونوین پلیمر تهیه شد. در این پژوهش از لیگنین به‌دست آمده از مایع سیاه کارخانه کاغذپارس خوزستان استفاده شد که توسط گروه صنایع چوب و کاغذ دانشگاه تهران تولید شده بود. جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اتصال دهنده‌ها را نشان می‌دهد. جدول ۲ دسته‌بندی تیمارهای مختلف با استفاده از اتصال دهنده‌های سلولزی نانومتری را نشان می‌دهد. بریکت‌ها در ماشین بریکت‌ساز (شکل ۱) با فشار عمودی توسط سیلندر و پیستون به شکل استوانه‌ای با قطر ۵۰ میلی‌متر و ارتفاع ۳۰ میلی‌متر، در فشار ۱۵۰ مگا پاسکال و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شدند.

O₂ و ۷۹ درصد گاز N₂ اندازه‌گیری شد. حرارت دهی در محدوده دمایی ۴۰۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت دهی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و نرخ جریان ثابت گاز ۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد. آنالیز تغییرات جرمی زیست توده در طول تجزیه و تحلیل کربونیزاسیون با استفاده از نمودارهای TG/DTG نشان داده شدند. نمودار DTG نشان داد کاهش وزن زیست توده در بالاترین سطح دمایی تفکافت اتفاق می‌افتد. همچنین، نتایج نشان دادند که تجزیه حرارتی همی سلولز در دمایی پایین تری نسبت به تجزیه حرارتی سلولز و لیگنین اتفاق می‌افتد. در پژوهش حاضر اثرات اتصال دهنده‌های لیگنو سلولزی بر آنالیز حرارتی بریکت‌های سوختی باگاس با استفاده از تجزیه و تحلیل نمودارهای TGA و DTA مورد بررسی قرار گرفته است.

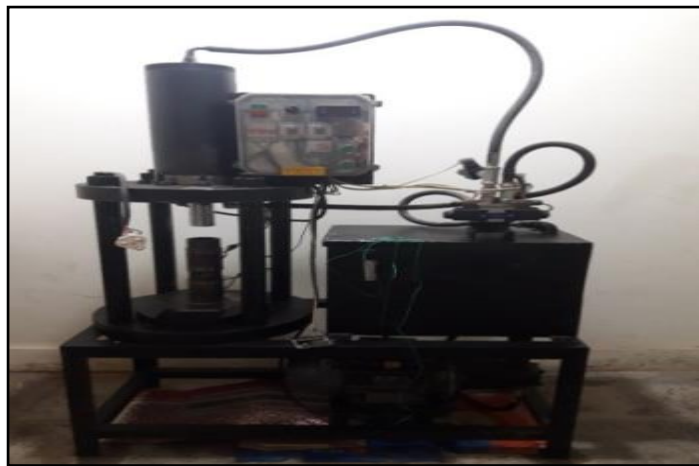
۲- مواد و روش‌ها

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اتصال دهنده‌های نانومتری

ویژگی شیمیایی	ویژگی فیزیکی	ماده
تراکم بسیار زیاد گروه های OH	ساختار کریستالی - آمورف خواص مقاومتی و انعطاف پذیری زیاد ضریب لاغری زیاد سطح ویژه زیاد حالت ژلی چسبناک	نانو سلولز
گروه های عاملی مختلف (گروه های فنولی OH، کربوکسیلیک، هیدروژنی، متوکسی) واکنش پذیری منحصر به فرد ساختار تخریب شده آروماتیک و آلیفاتیک	ساختار هتروژن حالت پودری قهوه ای ناخالصی های مختلف	لیگنین

جدول ۲ تیمارهای مختلف بریکت‌های سوختی

تیمار ۲	تیمار ۱	نمونه شاهد
خرده باگاس + لیگنین ۹ درصد	خرده باگاس + نانو سلولز ۹ درصد	خرده باگاس



شکل ۱- ماشین بریکت ساز

۱-۲ اندازه‌گیری ارزش حرارتی^۱
 ارزش حرارتی بریکت‌ها توسط بمب کالریمتر اندازه‌گیری شد. بمب کالریمتر برای تعیین دقیق ارزش حرارتی هیدروکربن‌های جامد و مایع و سایر سوخت‌ها استفاده می‌شود. این روش به‌عنوان روش مستقیم اندازه‌گیری ارزش حرارتی ناخالص مطرح است. ارزش حرارتی بریکت‌ها بر اساس استاندارد (ASTM E711-87 (2012) و معادله ۱ اندازه‌گیری شد.

Onuegbu et al (2011) و Oyelaran et al (2015) انجام شد [۲،۱۵،۱۶،۱۷]. پارامتر مذکور یک پارامتر مهم در خصوص تعیین کیفیت سوختی بریکت‌ها خواهد بود. همچنین، می‌تواند معرف موازنه جرم بریکت‌های سوختی نیز باشد که در کنار موازنه انرژی (ارزش حرارتی) می‌تواند توصیف قابل قبول و علمی از خصوصیات کیفیتی سوخت‌ها ارائه دهد. برای این کار مقدار مشخصی از نمونه‌ها در هوای آزاد سوزانده می‌شود تا نرخ سوختن تعیین شود. سپس، بریکت را روی سه پایه قرار داده و شعله را در پایین آن (حدود ۴ سانتی‌متر) قرار داده و با شعله‌ور شدن بریکت بلافاصله زمان تولد سنج یادداشت می‌شود (زمان شعله‌وری). سپس، اجازه داده می‌شود تا بریکت به‌طور کامل شعله‌ور شده و بسوزد. پس از سوختن کامل بریکت، مجدداً زمان ثبت شده و وزن باقیمانده را یادداشت می‌شود. سپس نرخ سوختن بر اساس معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{نرخ سوختن} = \frac{Q_1 - Q_2}{T}$$

$$Q = \frac{(C_{\text{water}} + C_{\text{cal}})(T_2 - T_1)}{W_f} \quad (1)$$

در معادله بالا Q میزان ارزش حرارتی (kJ/kg)، C_{water} ظرفیت حرارتی آب (kJ/kg°C)، C_{cal} ظرفیت حرارتی بمب کالریمتر (kJ/kg°C)، W_f وزن اولیه نمونه و ($T_2 - T_1$) اختلاف درجه حرارت می‌باشد.

۲-۲ زمان شعله‌وری و آتش‌گیری (نرخ پایداری سوخت)

برای تعیین این پارامتر بر اساس روش‌های اجرائی مرسوم طبق روش (Davies (2013), Islam et al (2014),

^۱ Calorific Value

در معادله بالا Q1 وزن اولیه قبل از سوختن، Q2 وزن نهایی پس از سوختن، T کل زمان سوختن می‌باشد.

۲-۳ آنالیز حرارتی همزمان (STA)

از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان مدل LINSEIS-PT1600 استفاده شد. آنالیز حرارتی همزمان، دستگاهی است که با آن می‌توان تغییرات فیزیکی یک نمونه خاص را در تابعی از دما اندازه‌گیری کرد. دامنه دمایی کار بین دمای محیط و ۱۰۰۰ درجه سلسیوس با دو آهنگ ۱۰ و ۲۰ درجه بر دقیقه می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز رفتار حرارتی

ارزش حرارتی فاکتور بسیار مهمی در تعیین کیفیت بریکت‌های زیستی است و به میزان کربن عنصری در مقایسه با میزان اکسیژن عنصری موجود در زیست توده بستگی دارد. همچنین، ارزش حرارتی سوخت جامد زیستی به شرایط تجزیه و تحلیلی مثل دما، اندازه ذرات و پیش تیمار و همچنین ساختار بریکت وابسته است [۱۸، ۱۹، ۲۰].

با توجه به داده‌ها، مقدار ارزش حرارتی در خرده باگاس شاهد برابر ۱۶ مگاژول بر کیلوگرم می‌باشد و همانطور که گفته شد تقریباً تمامی نمونه‌ها مقدار بیشتری نسبت به نمونه شاهد دارند. ارزش حرارتی تیمارهای نانوسلولز ۹ درصد و لیگنین ۹ درصد به ترتیب با ۱۹/۸۵ و ۲۵/۷۵ مگاژول بر کیلوگرم بیشترین مقدار را نسبت به نمونه شاهد دارند.

شکل ۲ اختلاف انرژی حرارتی نمونه‌های شاهد و تیمار شده را نشان می‌دهد. در مقایسه تیمارهای مختلف اتصال دهنده لیگنین در کلاسه خرده باگاس مقدار انرژی حرارتی بالاتری را نشان می‌دهد که علت آن ارزش حرارتی ذاتی، ذوب‌شدگی لیگنین و ایجاد پل‌های جامد در کنار درهم رفتگی‌های مکانیکی در کلاسه خرده باگاس می‌باشد. در خصوص اتصال دهنده نانوسلولز به نظر می‌رسد

که ذرات نانوسلولز با ایجاد شبکه نانویی درون کامپوزیت اولیه باعث افزایش ارزش حرارتی بریکت نهایی شده‌اند.

همچنین، مقایسه منحنی به‌دست آمده از آنالیز توزین حرارتی نمونه شاهد و نمونه‌های تیمار شده با لیگنین و نانوسلولز نشان می‌دهد که نمونه‌های تیمار شده نرخ از دست دادن وزن کمتر، نرخ سوختن بیشتر و دمای سوختن بالاتر دارند. این مورد بیان‌کننده چگالی بالاتر و دوام بیشتر بریکت‌های تیمار شده می‌باشد. به این معنا که پیوند بین ذرات در این نمونه‌ها محکم‌تر بوده و باعث رها سازی آرام مواد فرار آلی شده است. همچنین، جدول ۳ گام‌های افت جرمی متناسب با گرادیان دمایی را نشان می‌دهد.

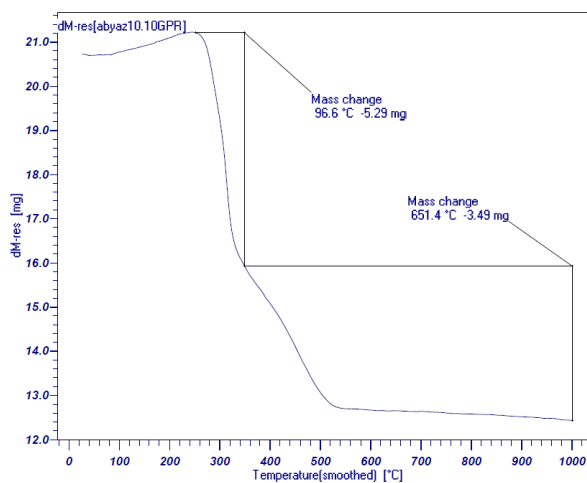
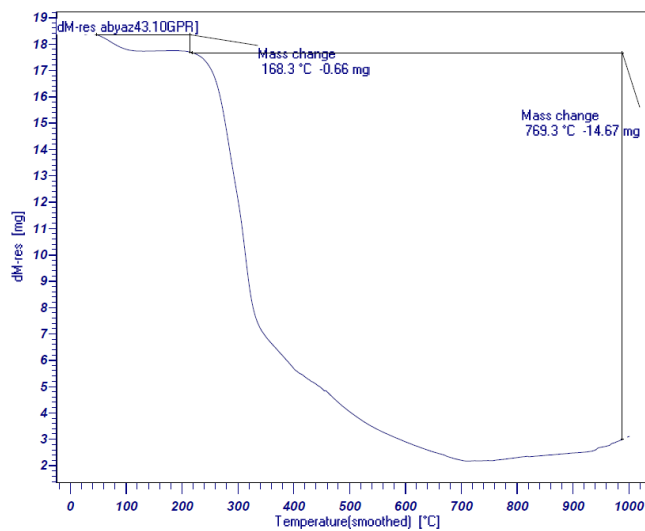
نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که در گام اول گرادیان دمایی نمونه‌های تیمار شده کمتر از نمونه شاهد است. از سویی دیگر، میزان افت جرمی متناسب با گرادیان دمایی نمونه شاهد بیش از نمونه‌های تیمار شده می‌باشد. این مطلب نشان می‌دهد انسجام و پیوند اجزای درونی بریکت‌های سوختی تولید شده توسط اتصال دهنده‌های سلولزی بیشتر از نمونه شاهد می‌باشد. به طوری که در نمونه تیمار شده توسط لیگنین ۹ درصد با گرادیان دمایی ۹۶/۶ درجه سانتی‌گراد، تنها ۲۴/۸۲ درصد افت جرمی مشاهده می‌شود. بنابراین، با این نرخ سوختن پایین، بریکت میزان طول دوام سوختن بیشتری خواهد داشت. در مقایسه گام اول و دوم، نتایج نشان می‌دهد که در گام دوم با افزایش گرادیان دمایی، میزان افت جرمی نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه شاهد بسیار کمتر می‌باشد. به طوری که در گام دوم نمونه شاهد با گرادیان دمایی ۷۶۹/۳ درجه سانتی‌گراد و افزایش ۵۰۰ واحدی نسبت به گام اول میزان افت جرمی بسیار معنی‌داری در حد ۷۹/۲۱ درصد دارد. در حالی که در نمونه لیگنین ۹ درصد در گام دوم با گرادیان دمایی ۶۵۱/۴ درجه سانتی‌گراد، تنها ۱۷/۳۹ درصد افت جرمی مشاهده می‌شود که نسبت به گام اول ۲ واحد کاهش را نشان می‌دهد. به این معنا که در نمونه‌های تیمار

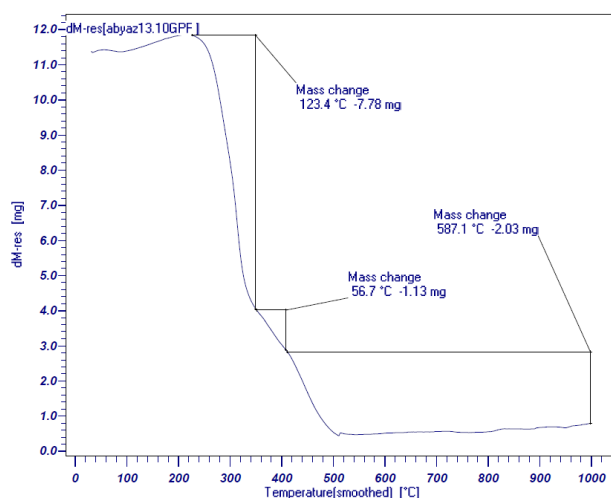
شده از خاک اره را انجام داده که نتایج آنالیز توزین حرارتی در مرحله اول ۱۱/۲۶ درصد کاهش وزن بریکت های سوختی را نشان داد [۱۰].

شده با افت جرمی کمتر، میزان حرارت دهی بیشتری در گام دوم تجزیه و تحلیل سوختن مشاهده می شود. در مقایسه با نمونه های مشابه Rajaseenivasan و همکاران (۲۰۱۶) در تحقیقی آنالیز حرارتی بریکت های سوختی تولید

جدول ۳ گام های افت جرم و دما نمودار TGA

گام دوم		گام اول		تیمار
تغییرات جرمی (%)	گرادیان دمایی (°C) (ΔT)	تغییرات جرمی (%)	گرادیان دمایی (°C) (ΔT)	
۷۹/۲۱	۷۶۹/۳	۳/۹۸	۱۶۸/۳	شاهد (خرده باگاس)
۱۶/۳۳	۵۸۷/۱	۶۶/۷۶	۱۲۳/۴	نانوسلولز ۹ درصد
۱۷/۳۹	۶۵۱/۴	۲۴/۸۲	۹۶/۶	لیگنین ۹ درصد





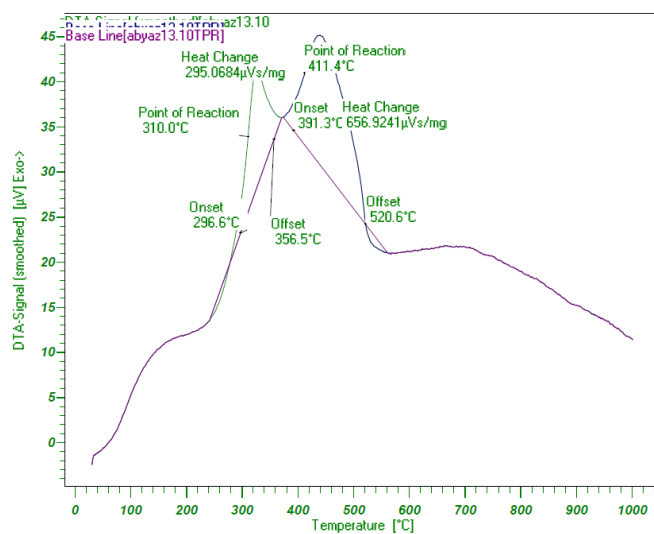
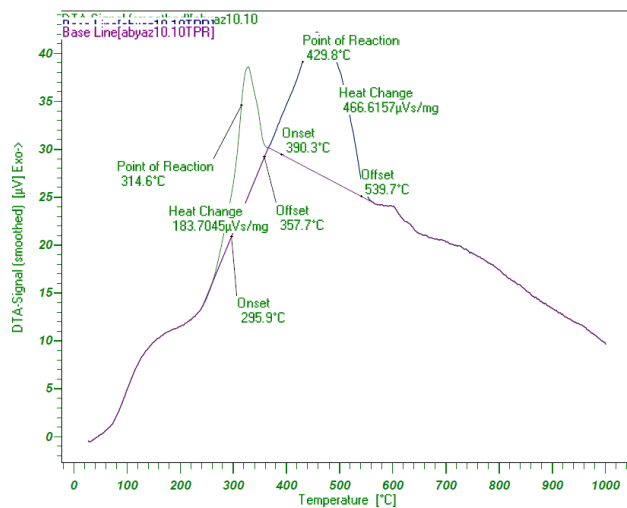
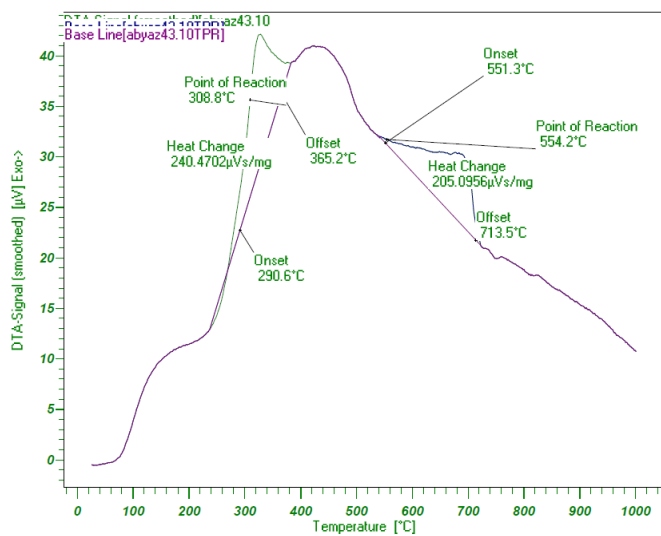
شکل ۲ نمودار TGA شاهد (بالا)، لیگنین ۹ درصد (وسط)، نانوسلولز ۹ درصد (پایین)

بریکت‌های سوختی می‌باشد. این نتایج با مطالعه Jiang و همکاران (۲۰۱۴) تطابق داشت [۱۱]. به طوری که نتایج پژوهش آنها نشان داد که نمونه‌های با چگالی و مقاومت مکانیکی بالاتر که دارای پیوند خوبی در میان ذرات زیست توده اولیه دارند، مرحله رهاسازی مواد فرار آلی آهسته‌تری خواهند داشت. همچنین، جدول ۴ نتایج حاصل از گرمای واکنش (تغییرات زیر منحنی) حاصل از نمودارهای DTA را نشان می‌دهد.

نتایج نمودارهای DTA نشان می‌دهد که نمونه شاهد به دمای پایین‌تری برای سوختن و واکنش دادن نیاز دارند. به طوری که بیشینه دمای واکنش نمونه شاهد برابر ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد (شکل ۳). در حالی که دمای حداکثر واکنش تیمار شده با لیگنین ۹ درصد برابر ۴۶۰ و بریکت تیمار شده با نانوسلولز ۹ درصد برابر ۴۵۰ می‌باشد. این مطلب نشان دهنده پایداری بیشتر بریکت‌های سوختی تیمار شده بوده که بیان کننده انسجام بیشتر و پیوند بهتر ذرات زیست توده اولیه در بیوکامپوزیت

جدول ۴ تغییرات سطح زیر منحنی (گرمای واکنش) DTA

دمای پایان (°C)	دمای شروع (°C)	تغییرات حرارتی (μVs/mg)	دمای پیک (°C)	تیمار
۳۶۵/۲	۲۹۰/۶	۲۴۰/۴۷	۳۰۸/۸	شاهد (خرده باگاس)
۵۲۰/۶	۳۹۱/۳	۶۵۶/۹۲	۴۱۱/۴	نانوسلولز ۹ درصد
۵۳۹/۷	۳۹۰/۳	۴۶۶/۶۱	۴۲۹/۸	لیگنین ۹ درصد



شکل ۳ نمودار DTA نمونه‌های شاهد (بالا)، لیگنین ۹ درصد (وسط)، نانوسلولز ۹ درصد (پایین)

زمان سوختن (نرخ پایداری سوخت) را نسبت به نمونه شاهد دارند.

با توجه به داده‌ها، مقدار نرخ سوختن در خرده باگاس شاهد برابر ۱/۲۷ گرم بر دقیقه می‌باشد در فاز مقایسه اتصال دهنده‌های به کار رفته اتصال دهنده لیگنین و نانو سلولز بهینه‌ترین حالت سوختن را به خود اختصاص داده است. به نظر می‌رسد با توجه به سازوکار ذوب شونده‌گی لیگنین در نقطه انتقال شیشه‌ای و عملکرد آن به‌عنوان چسب طبیعی، اتصال دهنده لیگنین با ایجاد پل‌های جامد بیشتر و انسجام بیشتر در بین ذرات بیوکامپوزیت اولیه باعث ایجاد چگالی و فشردگی بالاتر در بریکت نهایی شده است. در فاز نانو نیز اتصال دهنده نانوسلولز با ایجاد یک شبکه نانویی درون بیوکامپوزیت اولیه باعث افزایش سطح تماس ذرات زیست توده شده و در نتیجه فضاهای خالی پر شده و اتصال میان الیاف بیشتر شده و درهم رفتگی‌های مکانیکی بیشتری حاصل شده‌اند. بنابراین، فشردگی و انسجام بیشتری را شاهد هستیم که در نهایت منجر به کاهش نرخ سوختن و افزایش طول زمان سوخت شده است. همچنین قابل ذکر است که با توجه به داده‌ها میزان زمان آتش‌گیری بریکت‌های تیمار شده بالاتر از زمان آتش‌گیری نمونه شاهد می‌باشد که این گواه بر انسجام بیشتر و نیاز به زمان بیشتر برای آتش‌گیری می‌باشد.

نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد که دمای پیک نمونه‌های تیمار شده بیشتر از نمونه شاهد می‌باشد. به این معنا که میزان حرارت تولید شده (تغییرات حرارتی) در نمونه‌های تیمار شده بیشتر از نمونه شاهد است. به طوری که دمای پیک نمونه شاهد برابر ۳۰۸/۸ درجه سانتی‌گراد با تغییرات حرارتی ۲۴۰/۴۷ میکرو ولت بر میلی‌گرم و لیگنین ۹ درصد برابر ۲۲۹/۸ درجه سانتی‌گراد و تغییرات حرارتی ۴۶۶/۶۱ میکرو ولت بر میلی‌گرم می‌باشد. همچنین، دمای شروع و پایان سوختن نمونه‌های تیمار شده بیشتر از نمونه شاهد می‌باشد. به این معنا که نمونه‌های تیمار شده به دلیل انسجام و دوام بیشتر دیرتر شروع به سوختن کرده و با آزاد کردن انرژی حرارتی بیشتر در طول زمان بیشتر در دمای بالاتری به پایان می‌رسند. این مطلب به دلیل سازوکار پیوند بیشتر و تشکیل پل‌های جامد قوی‌تر بین ذرات درون بیوکامپوزیت اولیه بریکت‌های سوختی می‌باشد.

۳-۲ زمان شعله‌وری و طول زمان سوختن (نرخ پایداری سوخت)

جدول ۵ نتایج تحلیل رفتار سوختن بریکت‌های تولید شده را نشان می‌دهد. تقریباً نرخ سوختن تمامی بریکت‌های سوختی از نمونه شاهد کمتر بوده که نشان از فشردگی بیشتر و اتصال الیاف بالاتر و پیوند بهتر ذرات در بریکت‌های سوختی تیمار شده توسط اتصال دهنده‌های مختلف می‌باشد. بر طبق نتایج نمونه‌های لیگنین ۹ درصد و نانوسلولز ۹ درصد کمترین نرخ سوختن و بیشترین

جدول ۵ نتایج نرخ پایداری سوخت بریکت‌های سوختی باگاس

نمونه	نرخ سوختن (gr/min)	طول سوختن (min)	زمان شعله‌وری (s)
خرده باگاس (شاهد)	۱/۲۷	۲/۱۱	۱۶
خرده باگاس + نانوسلولز ۹ درصد	۰/۵۸	۴/۵۸	۸۰
خرده باگاس + لیگنین ۹ درصد	۰/۵۵	۴/۶۸	۸۹

۴- نتیجه گیری

نتایج پژوهش حاضر به وضوح نشان دهنده قابلیت استفاده از اتصال دهنده‌های نانوذرات برای بهبود خواص حرارتی بریکت‌های سوختی می‌باشد. به طوری که نتایج به دست آمده از تحلیل حرارتی بریکت‌های سوختی با استفاده از نمودارهای TGA و DTA نشان دهنده اثرات مثبت کاربرد اتصال دهنده‌های سلولزی در بهبود پارامترهای فنی بریکت سوختی نسبت به نمونه شاهد می‌باشد. آنالیز رفتار حرارتی نشان داد که تیمارهای نانوسلولز ۹ درصد و لیگنین ۹ درصد به ترتیب با ۱۹/۸۵ و ۲۵/۷۵ مگاژول بر کیلوگرم بیشترین مقدار ارزش حرارتی را نسبت به نمونه شاهد دارند. مقایسه منحنی به دست آمده از آنالیز توزین حرارتی (TGA) نمونه شاهد و نمونه‌های تیمار شده با لیگنین و نانوسلولز نشان می‌دهد که نمونه‌های تیمار شده نرخ از دست دادن وزن کمتر، نرخ سوختن بیشتر و دمای سوختن بالاتر می‌باشند. نتایج مقایسه گام‌های افت جرمی متناسب با گرادیان دمایی نشان می‌دهد، نمونه تیمار شده توسط لیگنین ۹ درصد با گرادیان دمایی ۹۶/۶ درجه سانتی‌گراد، تنها ۵/۲۹ - افت جرمی را دارد. بنابراین، با این نرخ سوختن پایین میزان طول دوام سوختن بیشتری را برای بریکت خواهیم داشت. مقایسه گام اول و دوم نمودار حرارتی نشان داد که در نمونه‌های تیمار شده با افت جرمی کمتر میزان حرارت دهی بیشتری را در گام دوم تجزیه و تحلیل سوختن شاهد می‌باشیم. نتایج نمودارهای DTA نشان می‌دهد که نمونه شاهد به دمای پایین تری برای سوختن و واکنش دادن نیاز دارند بطوری که بی‌شینه دمای واکنش نمونه شاهد برابر ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در حالی که دمای حداکثر واکنش بریکت تیمار شده با لیگنین ۹ درصد برابر ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد و بریکت تیمار شده با نانوسلولز ۹ درصد برابر ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. این مطلب نشان دهنده پایداری بیشتر بریکت‌های سوختی تیمار شده بود، که بیان کننده انسجام

بیشتر و پیوند بهتر ذرات زیست توده اولیه در بیوکامپوزیت بریکت‌های سوختی می‌باشد. از سویی دیگر نمودارهای DTA نشان می‌دهد که دمای پیک نمونه‌های تیمار شده بیشتر از نمونه شاهد می‌باشد. به این معنا که میزان حرارت تولید شده (تغییرات حرارتی) در نمونه‌های تیمار شده بیشتر از نمونه شاهد است. به طوری که دمای پیک نمونه شاهد برابر ۳۰۸/۸ درجه سانتی‌گراد با تغییرات حرارتی ۲۴۰/۴۷ میکرو ولت بر میلی‌گرم و لیگنین ۹ درصد برابر ۴۲۹/۸ درجه سانتی‌گراد و تغییرات حرارتی ۴۶۶/۶۱ میکرو ولت بر میلی‌گرم می‌باشد.

۵- منابع

- [1] Murali, G., Channakaiah, P., Goutham, I.E., Anbarasan, P., (2015), Performance Study of Briquettes from Agricultural Waste for Wood Stove with Catalytic Combustor, *Int.J. ChemTech Res.*, 8(1)
- [2] Onuegbu, T.U., I.M. Ogbu, and C. Ejikeme, (2011), Comparative Analyses of Densities and Calorific Values of Wood and Briquettes Samples Prepared at Moderate Pressure and Ambient Temperature, *IJPAES*, 2, 40-45.
- [3] Onchieku J.M., Chikamai, B.N., Rao, M.S., (2012), Optimum Parameters for the Formulation of Charcoal Briquettes Using Bagasse and Clay as Binder, *European Journal of Sustainable Development* 1(3)
- [4] Panagiotis, G., (2011), *Solid Biofuels for Energy*, PhD thesis, Springer-Verlag, London Limited
- [5] Tumuluru, J. S., Wright, C. T., Hess, J. R., and Kenney, K. L. (2011). A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(6): 683-707.
- [6] Nguyen, Q.N., Cloutier, A., Achim, A., Stevanovic, T., (2016), Fuel Properties of Sugar Maple and Yellow Birch Wood in Relation with Tree Vigor, *bioResources*, 11(2)
- [7] Brown, M. E., (2001). *Thermal Analysis Techniques and Applications Technology & Engineering*. Kluwer Academic Publishers, p264.
- [8] Wesley W. W., (1986), *Thermal Analysis*, third edition. Wiley-Interscience John. 832 p.
- [9] Font., R., (2018), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Chapter 9 - Decomposition of Organic Wastes: Thermal Analysis and Evolution of Volatiles*, Volume 6, Pages 339-397
- [10] Rajaseenivasan, T. V. Srinivasan, G. Syed Mohamed Qadir, K. Srithar, (2016), An

- [16] Islam, H., Hossain, M. & Momin, A. (2014). Development of Briquette from Coir Dust and Rice Husk Blend: An Alternative Energy Source, *Int. Journal of Renewable Energy Development* 3 (2), 119-123
- [17] Davies R. M. and Davies, O. A., (2013), Physical and Combustion Characteristics of Briquettes Made from Water Hyacinth and Phytoplankton Scum as Binder, *Journal of Combustion*, 1-7.
- [18] Biagini E., Barontini F., Bonvicini G., Coraggio G., Tognotti L., (2014), Advanced characterization of biofuels for combustion and gasification plants, *Chemical Engineering Transactions*, 37, 493-498
- [19] Banzaert, A., Ph.D. Thesis, (2013), Viability of Waste-Based Cooking Fuels for Developing Countries: Combustion Emissions and Field Feasibility, Massachusetts Institute of Technology
- [20] Aminu, I., M.Sc. Thesis, (2012), Investigation of Biomass Briquettes as Energy Sources Through Their Calorific Values in Relation to Their Total Carbon/Hydrogen Content for Efficient Biofuel Utilization, Ahamdu Bello University
- investigation on the performance of sawdust briquette blending with neem powder, *Alexandria Engineering Journal*, 55, 2833-2838
- [11] Jiang, L., Liang, J., Yuan, X., Li, H., Li, Ch., Xiao, Zh., Huang, H., Wang, H., Zeng, G., (2014), Co-pelletization of sewage sludge and biomass: The density and hardness of pellet, *Bioresource Technology* 166 (2014) 435-443
- [12] Wang, C.P., Wang, F.U., Yang, Q.R., Liang, R.G., (2009), Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion, *Biomass Bioenergy*, 33(1), 50-56
- [13] Maia B.G.D.O., Souza O., Marangoni C., Hotza D., Oliveira A.P.N.D., Sellin N., (2014), Production and characterization of fuel briquettes from banana leaves waste, *Chemical Engineering Transactions*, 37, 439-444.
- [14] Wu, Sh., Zhang, Sh., Wang, G., Mu, C., and Huang, X. (2018). High-strength charcoal briquette preparation from hydrothermal pretreated biomass wastes. *Fuel Processing Technology*, 171, 293-300.
- [15] Oyelaran, O.A., Bolaji, B.O., Waheed, M.A. and Adekunle, M.F. (2015) Performance Evaluation of the Effect of waste paper on Groundnut Shell Briquette. *Int. Journal of Renewable Energy Development*, 4(2), 95-101.

Thermal analysis of the effects of lignocellulosic binders on biofuel briquettes using TG/DTG methods

Ali Abyaz^{1*}, Elyas Afra², Ahmadreza Saraeyan²

1- Ph.D. Student, Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

2- Associate Prof., Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Aliabyaz14@gmail.com

Receipt: 2020/07/18

Accepted: 2022/06/11

Abstract

In the production of fuel briquettes, different additives are used in order to improve the technical parameters. In the present study, two types of lignocellulosic binders including nanocellulose and lignin have been used. Due to the different chemical structure and difference in calorific value of each of these two materials (lignin and nanocellulose) and the difference in their mechanism of action on improving the thermal properties of fuel briquettes, in order to evaluate the final product of thermal analysis using calorific value and TGA and DTA diagrams were used. The results show the positive effects of the use of cellulosic binders in improving the thermal behavior of biofuel briquettes. Thermal analysis showed that 9% nanocellulose and 9% lignin treatments with 19.85 MJ / Kg and 25.75 MJ / Kg had the highest calorific value compared to the control sample, respectively. The diagram obtained from thermal analysis (TGA) of the control sample and the samples treated with lignin and nanocellulose show that the treated samples have lower weight loss rate, higher burning rate and higher burning temperature.

Keywords: Biofuel briquette, Lignocellulosic binders, TGA, DTA