

بررسی تجربی اثر شستشوی چوب راش با محلول اسید در فرآیند آتش کافت سریع

منوچهر نیک آذر

استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

مرتضی سهرابی

استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

محمد رضا حاجعلیگل

پژوهشگر ارشد، شرکت فیلیپ موریس، ریچموند، ایالات متحده امریکا

بهرام دبیر

استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده:

در این تحقیق اثر شستشوی ذرات چوب راش (با اندازه ۶۳-۵۳ میکرون) با محلول اسید، روی میزان تولید ذغال (Char)، قطران (Tar)، روغنهای سبک (Light Oils) و گازها که از پیرولیز سریع چوب مذکور با سرعت گرمادهی 1000°C/s در یک راکتور مجهز به توری داغ در محیط هلیوم با فشار ۵/۰ اتمسفر و در دماهای بیشینه (Peak Temperature) $1100-300^{\circ}\text{C}$ حاصل می‌شوند، بررسی شده است. از این مطالعه مشخص شده است که شستشوی اسیدی چوب و خارج ساختن کاتیونهای فلزی موجود در آن سبب می‌شود که در دماهای بیشینه مختلف، از میزان تولید ذغال کاسته شود و میزان تولید قطران افزایش یابد. علت این امر اثر کاتیونهای فلزی خصوصاً سدیم و پتاسیم و کلسیم است که دارای اثرات کاتالیزوری شدیدی بر روی تجزیه حرارتی مواد آلی می‌باشند لذا وجود آنها در چوب سبب شکسته شدن قطران (Cracking) حاصل و در نتیجه افت تولید آن و افزایش میزان ذغال و گازها می‌گردد.

Effect Of Acid Wash On Flash Pyrolysis Of Beech Wood

Manouchehr Nikazar, Ph. D.

Assistant Professor, Chemical Eng. Dept. Amirkabir Univ. Of Technology

Morteza Sohrabi, Ph. D.

Professor, Chemical Eng. Dept. Amirkabir Univ. Of Technology

Mohammad Reza Hajaligol, Ph. D.

Philip Morris, Professor, research Center, P.O. Box 26538, Richmond, VA. 23261, USA.

ABSTRACT

In the present study, the effect of acid wash process on the rate of formation of char, tar, light oils and gases produced from the flash pyrolysis of beech wood particles (53 - 63 micron) in helium gas atmosphere has been investigated. A Captive Sample Hot Screen Reactor (CSHSR), has been constructed and employed, using a heating rate of 1000° C/s and peak temperatures of 300 - 1100° C. It has been shown that the removal of metal ions as the result of acid wash reduces the formation of char and increases the tar production. This has been related to the catalytic effect of sodium and potassium ions on the thermal decomposition of organic compounds.

مقدمه:

محدود بودن منابع انرژی جهان نظیر نفت و گاز و ذغال سنگ و همچنین بحرانهای نفتی متعدد باعث شده است که توجه بشر به در اختیار گرفتن منابع دیگر انرژی معطوف شود. در این میان تاکنون دو راه اساسی خودنمائی کرده است:

الف - استفاده از انرژی هسته‌ای

ب - استفاده از منابع انرژی تجدید شونده (Renewable)

انرژی هسته‌ای به علت مسائل خاص و مشکلات عدیده (خصوصاً آلودگی‌های هسته‌ای) دارای چشم‌انداز روشنی نیست، هر چند که امروزه اهمیت خاصی به آن داده شده است. ولی توجه به استفاده از منابع حیاتی (Biomass) به ویژه چوب و ضایعات کشاورزی قابل تعمق بسیار است.

علاوه بر امکان تامین انرژی، استحصال مواد شیمیایی مختلف خصوصاً الکلها (متانول و اتانول) و سوخت‌های مایع و گاز نیز از منابع حیاتی وجود دارد. در استفاده از چوب به منظور تامین انرژی و سوخت، آلودگی ناشی از SO₂ و NO_x به مراتب کمتر از منابع دیگر نظیر نفت و ذغال سنگ است و این از مزایای بارز آن می‌باشد. در مقابل پائین بودن جرم ویژه و ارزش حرارتی و رطوبت زیاد چوب از نکات منفی آن تلقی می‌گردد. (۱)

در میان فرآیندهای حرارتی (Thermal Process) که امروزه روی چوب انجام می‌گیرد نظیر آتش کافت (Pyrolysis)، گازگیری (Gasification)، احتراق و غیره، عمل آتش کافت دارای اهمیت بیشتری است. آتش کافت را تخریب حرارتی مواد

در غیاب اکسیژن تعریف می‌کنند (Splitting by Heat).

محصولات آتش کافت عبارتند از:

ذغال (Char): این محصول به کلیه مواد جامد باقیمانده از حرارت دادن چوب (یا هر توده حیاتی دیگر) گفته می‌شود.

قطران (Tar): طبق تعریف این محصول به مجموعه‌ای از ترکیبات حاصل از آتش کافت گفته می‌شود که در دمای واکنش به صورت بخار ولی در دمای معمولی به حالت مایع می‌باشند. مواد عمده تشکیل دهنده قطران چوب و ذغال سنگ ترکیبات اکسیژن دار حلقوی و فورانها هستند. (۲)

روغنهای سبک (Light oils): که ترکیبات و بخش فرار و سبک تر قطران می‌باشد.

گازها: این گازها عمدتاً CO₂، CO، H₂، آب، استن، متانول، اسید استیک، استالدئید، اتیلن، پروپیلن، اتان و پروپان هستند.

عوامل مهم در عمل آتش کافت شامل دمای بیشینه، سرعت گرمادهی، زمان ماندگاری نمونه در دمای بیشینه، فشار، کاتیونهای موجود در نمونه، رطوبت، اندازه ذرات، محیط و یا گاز داخل راکتور می‌باشند.

تاکنون تحقیقات گسترده‌ای بر روی اثر پارامترهای مختلف در آتش کافت ذغال سنگ چوب، سلولز، لیگنین و... انجام یافته و یا در حال انجام است (۱۰-۲). ولی باید دانست که تعدد پارامترهای مذکور و تلفیق آنها و نیز پیچیدگی ساختمان شیمیایی و فیزیکی مواد حیاتی و اجزاء آنها، سبب شده است که با وجود تحقیقات فراوان به عمل آمده هنوز نکات مبهم و ناشناخته

بسیاری در مورد آتش کافت این مواد وجود داشته باشد که بررسی و پژوهشهای بیشتری را طلب می کند.

علاوه بر مسائل فوق، آتش کافت امروزه به عنوان یکی از موثرترین راههای دفع و تبدیل زباله های شهری و ضایعات پلیمری و لاستیکی مطرح می باشد و در برخی از کشورهای صنعتی جهان در حال حاضر واحدهای صنعتی عظیم آتش کافت برای از بین بردن و تبدیل زباله های جامد و ضایعات به مواد با ارزش در حال کار و یا نصب می باشد.

تئوری

اصولاً واکنشهای آتش کافت به دو دسته عمومی تقسیم می شوند:

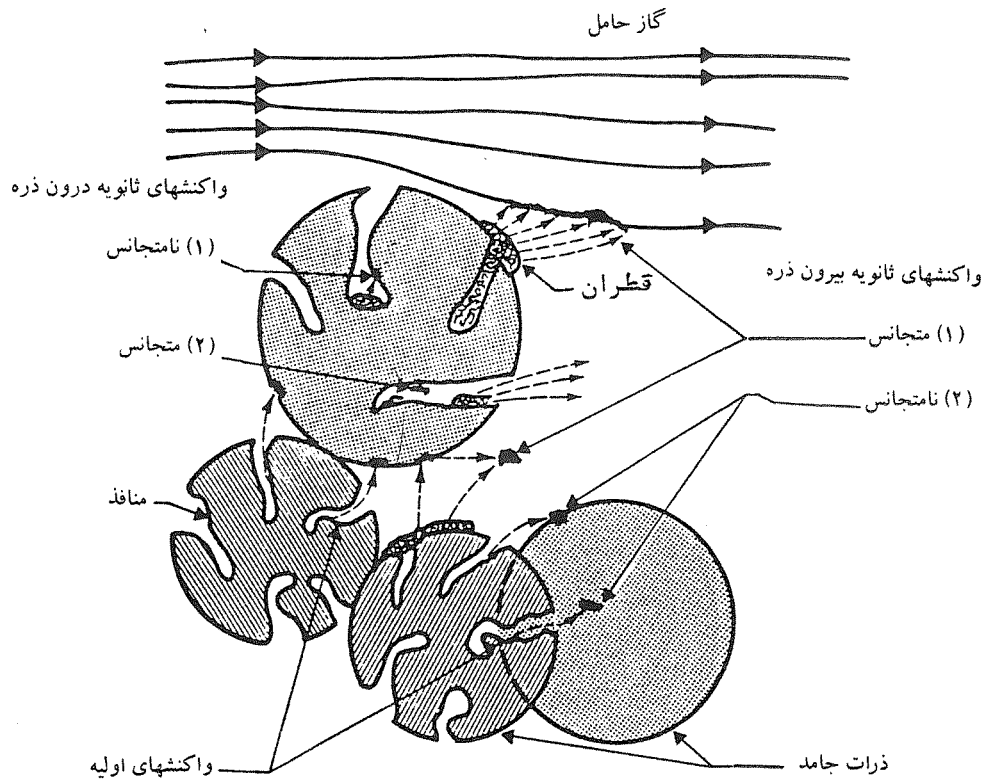
- واکنشهای اولیه (Primary Reactions): که محصولات آنها مستقیماً از مواد آغاز کننده آتش کافت حاصل می شود مثل خروج مواد فرار (Devolatilization) چوب و ذغال سنگ و تشکیل قطران.

- واکنشهای ثانویه (Secondary Reactions): که در آنها

محصولات حاصله از واکنشهای اولیه به محصولات دیگری تبدیل می گردند مثل شکستن قطران و تبدیل آن به قطران سبک تر و گازها و کک.

جهت درک بهتر واکنشهای اولیه و ثانویه می توان تشکیل قطران حاصله از آتش کافت یک ذره جامد را مطابق شکل ۱ در نظر گرفت. (۱۱)

مواد تشکیل دهنده چوب (مثل سلولز، لیگنین، همی سلولز و...) در شرایط واکنش در دمائی خاص در عمق و سطح منافذ و سطح ذره تحت واکنشهای اولیه تبدیل به قطران می گردند. بخشی از قطران تشکیل شده در حین خروج از منافذ ذره، در دماهای بالا طی واکنشهای ثانویه شکسته می شود (Intra Particle)، بخش دیگری از قطران نیز به صورت بخار در بیرون از ذره بواسطه دمای بالا شکسته می گردد (Extraparticle) جهت بررسی مکانیزم آتش کافت اولیه چوب حذف کامل اثرات واکنشهای ثانویه در آزمایشات امری ضروریست هر چند که امکان حذف کامل آنها بسیار مشکل است.



شکل ۱ واکنشهای اولیه و ثانویه در آتش کافت ذرات جامد

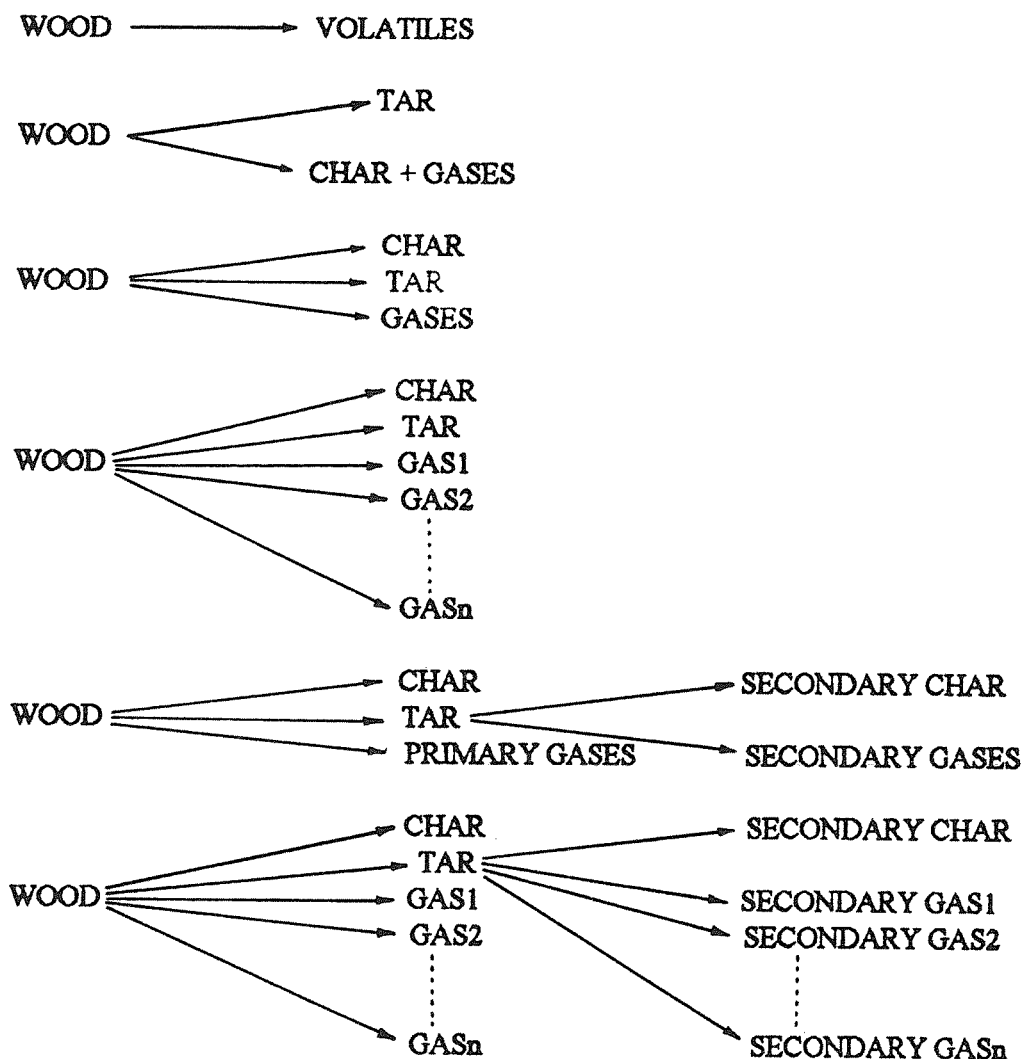
آتش کافت مواد استفاده کرده‌اند (۲ و ۳ و ۴ و ۸ و ۱۲ و ...). سیستم راکتور مورد استفاده در این تحقیق نوع اصلاح شده سیستم آنتونی است که چندین ضعف عمده آن برطرف شده است. (۲)، (این دستگاه در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر ساخته شده و موجود می‌باشد).

در این سیستم ابتدا نمونه (ذرات چوب ۶۳-۵۳ میکرون) با وزن کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در بین یک توری فولادی (مش ۴۰۰) ریخته می‌شود. سپس توری حاوی نمونه در بین دو الکترود برنجی محکم قرار می‌گیرد و در بین آن یک ترموکوپل بسیار نازک و ظریف از نوع K (Ultra Fast Response) با ثابت

چند مکانیزم مختلف که تاکنون برای آتش کافت چوب براساس واکنشهای موازی مستقل ارائه شده است (۱۲)، در شکل ۲ نشان داده شده است.

آزمایشات

جهت انجام آزمایشات آتش کافت در این تحقیق راکتوری از نوع Captive Sample Hot Screen ساخته شد. شمای کلی این راکتور در شکل ۳ آورده شده است. چنین راکتوری برای اولین بار توسط آنتونی Anthony در سال ۱۹۷۴ (۱۳) ساخته و به کار برده شده است. بعدها محققین بسیاری از این سیستم جهت



شکل ۲ واکنشهای موازی مستقل برای آتش کافت چوب

زمانی کمتر از ۳ میلی ثانیه گذارده می شود. این مجموعه در داخل یک راکتور شیشه‌ای ضخیم از جنس Corning Pyrex با قطر داخلی ۷/۷ سانتی متر و ارتفاع ۱۵/۳ سانتی متر قرار داده می شود، سپس راکتور از هوا تخلیه و با گاز هلیوم انباشته می شود. جهت اطمینان از عدم وجود اکسیژن در راکتور قبل از انجام آزمایش به تعداد ۱۰-۷ مرتبه راکتور از هلیوم تخلیه و انباشته می گردد. سیستم الکترونیکی این راکتور قادر است که با عبور دادن جریان الکتریسیته توری را با شدت $100-15000^{\circ}\text{C/s}$ گرم کند. این توری پس از داغ شدن و رسیدن به دمای بیشینه مورد نظر با قطع خودکار جریان برق، توسط مکانیزم‌های تشعشع و جابجائی آزاد سرد شده و به دمای محیط می رسد. تغییرات دما (Time-Temperature History) توسط یک سیستم واسطه (Temperature Logger) با سرعت بسیار زیاد (تا ۱۰۰۰۰ داده در ثانیه) به کامپیوتر منتقل و علاوه بر ثبت دماها، همزمان با پیشرفت آزمایش، منحنی تغییرات دما بر روی صفحه تصویر کامپیوتر رسم می شود. یک نمونه از منحنی‌های دما-زمان در شکل ۴ نشان داده شده

است.

پس از اتمام آزمایش ذغال به صورت جامد در بین توری باقی می ماند. قطران روی سطوح داخلی راکتور میعان می یابد. روغنهای سبک در دمای 15°C - در چگالنده محتوی یخ والکل جمع آوری می شود. میزان گازها نیز از اختلاف وزن نمونه اولیه و مجموع محصولات فوق بدست می آید.

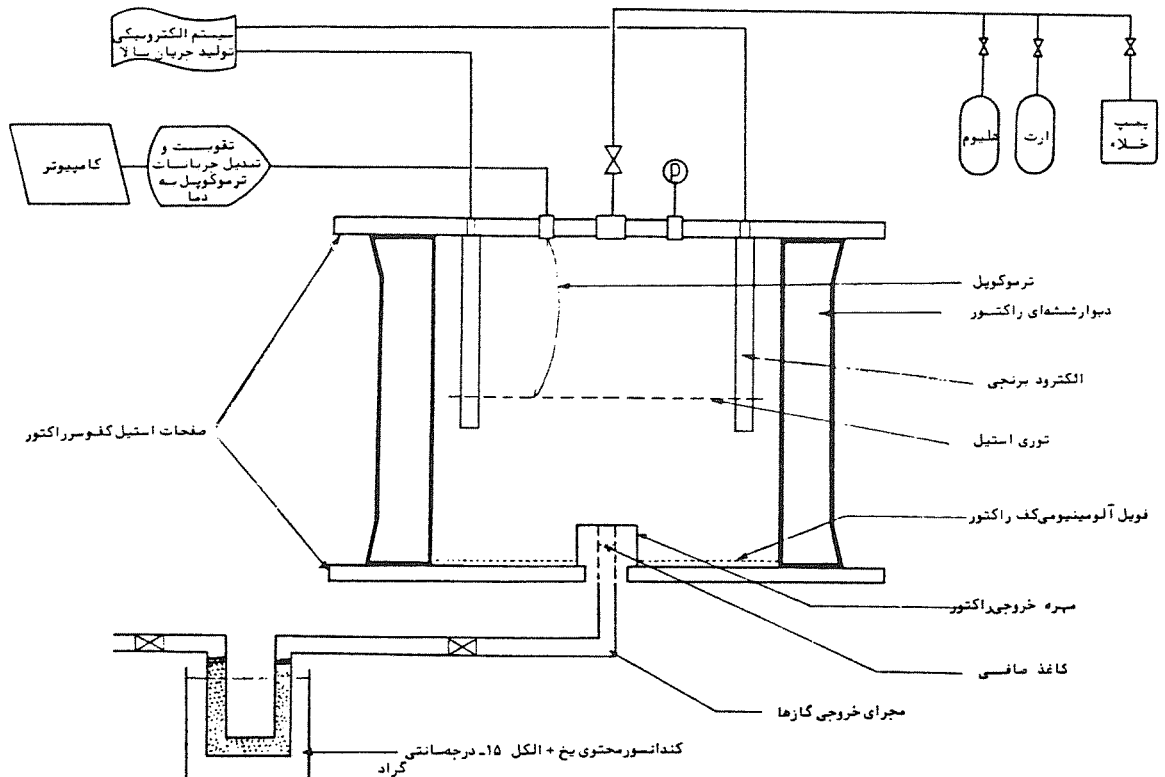
نمونه انتخاب شده جهت آزمایشات، چوب راش (Beech Wood) است که از درختان پهن برگ جنگلهای شمال کشور بدست می آید و یکی از مرغوبترین و گرانبهارترین و در عین حال فراوانترین گونه‌های چوب شمال کشور ایران بشمار می رود که با نام علمی *FAGUS ORIENTALIS* شناخته می شود.

شرایط آزمایشات:

شدت گرمادهی 1000°C/s

فشار راکتور ۰/۵ Atm. He

زمان ماندگاری نمونه در دمای بیشینه صفر



شکل ۳ شمای کلی راکتور و ملحقات آن

دمای بیشینه ۳۰۰-۱۱۰۰°C

اندازه ذرات ۵۳-۶۳ میکرون

جهت خارج ساختن کاتیونهای فلزی، مقداری از گردچوب فوق در محلول اسیدکلریدریک ۱N به مدت یک ساعت در دمای ۴۰-۵۰°C همزده شده، سپس با آب مقطر شستشو و در دمای ۱۰۵°C خشک گردید. تجزیه عنصری نمونه قبل و بعد از شستشوی با اسید در جدول ۱ آورده شده است.

آزمایشهای آتشکافت به طور مجزا با این دو نمونه چوب (شستشو شده با اسید و شستشو نشده) در دماهای بیشینه مختلف انجام یافت و میزان محصولات مختلف حاصله اندازه گیری شد.

نتایج:

میزان محصولات مختلف (ذغال-قطران- روغنهای سبک و گازها) برحسب دمای بیشینه در شکلهای ۵ تا ۸ مشاهده می شود. از این منحنی ها نتیجه می شود که:

- در شرایط آزمایش طبق شکل ۵، تجزیه حرارتی چوب در دماهای بیشینه متجاوز از ۳۰۰°C شروع می شود. میزان ذغال در چوب معمولی در دمای ۷۰۰-۶۵۰°C به حد نهائی (۱۳/۲٪) می رسد در حالیکه در چوب شسته شده با اسید این حد (۷/۵٪)

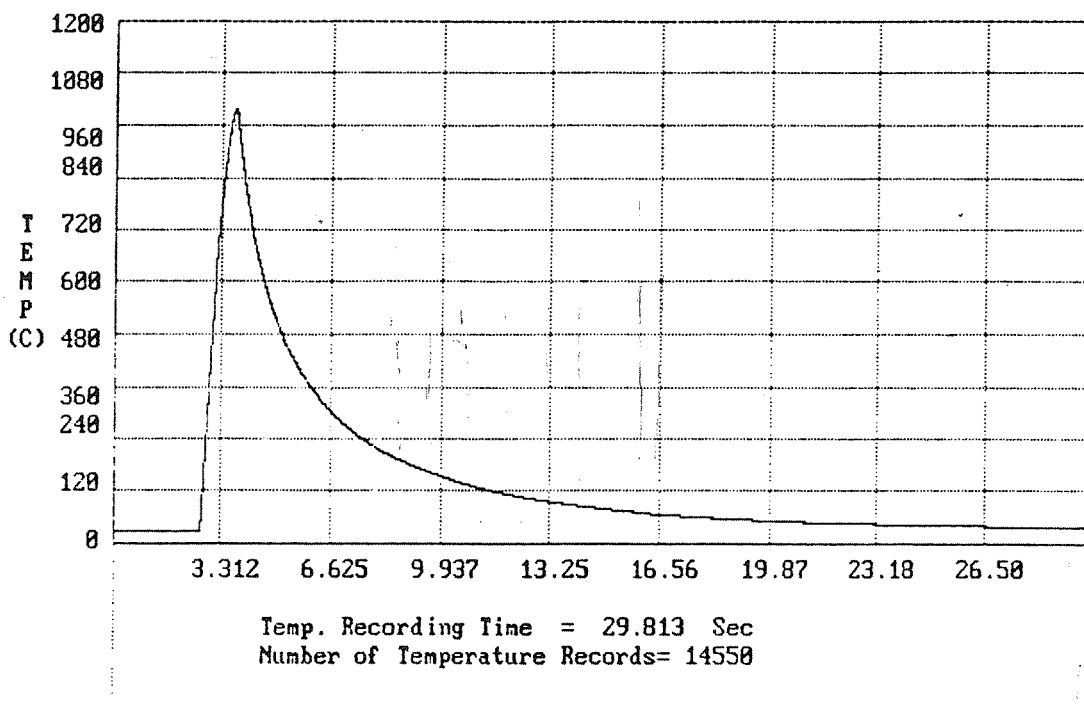
در دمای حدود ۶۰۰-۵۵۰°C حاصل می شود.

میزان ذغال در چوب معمولی در دماهای بیشینه ۷۰۰-۱۱۰۰°C در حدود ۲-۳ درصد افزایش نشان می دهد که می تواند بدلیل غالب شدن واکنشهای شکسته شدن قطران و تولید کک باشد.

- طبق شکل ۶ میزان قطران با افزایش دمای بیشینه افزایش یافته و در دمای ۵۵۰-۶۵۰°C پس از عبور از یک ماکزیمم به علت شروع واکنشهای شکسته شدن نزول می کند.

کاهش میزان قطران در چوب معمولی نسبت به چوب شسته شده با اسید عمدتاً بخاطر اثر کاتالیزوری کاتیونهای مختلف موجود در چوب خصوصاً سدیم-پتاسیم و کلسیم می باشد. این کاتیونها دارای اثرات کاتالیزوری بسیار قوی در تجزیه هیدروکربورهای حلقوی می باشند (۱۴). به طوریکه در دماهای پائین (۴۰۰-۵۰۰°C) نیز به عنوان کاتالیزورهای قوی برای تجزیه فنل-متاکروزول و سایر هیدروکربورها حتی متان، و تبدیل آنها به ملکولهای سبکتر و کک عمل می نمایند.

شستشوی با اسید سبب خروج مواد قابل استخراج چوب (Extractives) نیز می شود که خود سبب بازتر شدن منافذ و روزنه های چوب می گردد و لذا خروج مواد قطرانی از آنها بهتر



شکل ۴ منحنی دما-زمان با سرعت گرمادهی ۱۰۰۰°C/s با دمای بیشینه ۹۹۷°C بدون زمان ماندگاری در دمای بیشینه

جدول ۱ تجزیه عنصری چوب راش معمولی و شستشوشده با اسید

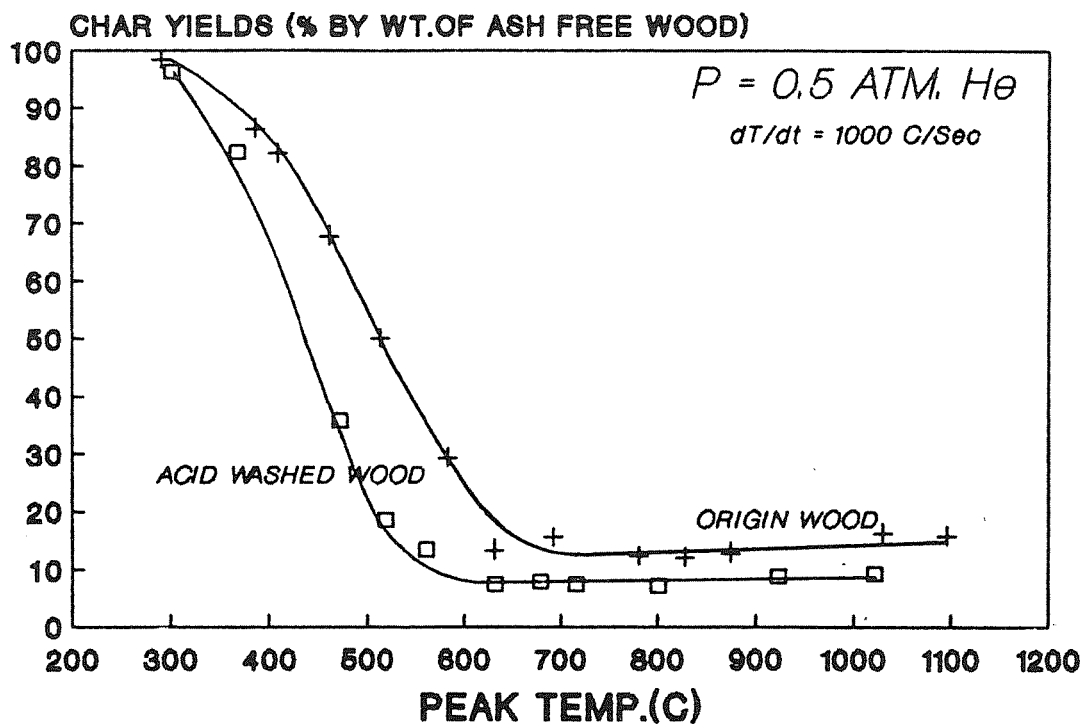
درصد اجزاء*

Ca	K	Al	Na	Mg	Fe	** O	N	H	C	
۰/۱۶	۰/۲	۰	۰/۰۰۴	۰/۰۴	۰/۰۰۳	۴۷/۲	۰	۵/۷	۴۶/۷	چوب راش معمولی
۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۲	۰	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۴۶/۷	۰	۵/۸	۴۷/۵	چوب راش شستشو شده با اسید

* تجزیه کربن و هیدروژن و نیتروژن با دستگاه CHNO انجام شده است و فلزات بطریقه جذب اتمی

(Atomic Absorbption) اندازه گیری شده‌اند.

** میزان اکسیژن از طریق تفاضل بدست آمده است.



شکل ۵ اثر دمای بیشینه بر میزان ذغال

صورت می پذیرد. در نتیجه قطران نسبت به چوب شستشو نشده در معرض شکسته شدن کمتری قرار می گیرد.

- طبق شکل ۷ میزان تولید روغنهای سبک در مورد چوب شستشو شده با اسید تا دمای 500°C با ازدیاد دمای بیشینه افزایش می یابد. این افزایش بخاطر تشکیل مواد فوق در اثر واکنشهای اولیه آتش کافت چوب است. سپس با افزایش دمای بیشینه ($500 - 650^{\circ}\text{C}$) میزان روغنها به دلیل شکسته شدن آنها کاهش می یابد. در دماهای بیشینه بیش از $700 - 650^{\circ}\text{C}$ مجدداً به علت افزایش واکنشهای شکسته شدن قطران، میزان تولید روغنهای سبک با شیب ملایمی افزایش می یابد. حداکثر میزان تولید روغنهای سبک $12/26\%$ است.

در مورد چوب معمولی میزان روغنها تا دمای 610°C با افزایش دمای بیشینه افزایش می یابد سپس طبق تفسیرهای فوق، تا دمای $700 - 600^{\circ}\text{C}$ کمی کاهش یافته و در محدوده دمای $700 - 1100^{\circ}\text{C}$ دوباره افزایش می یابد.

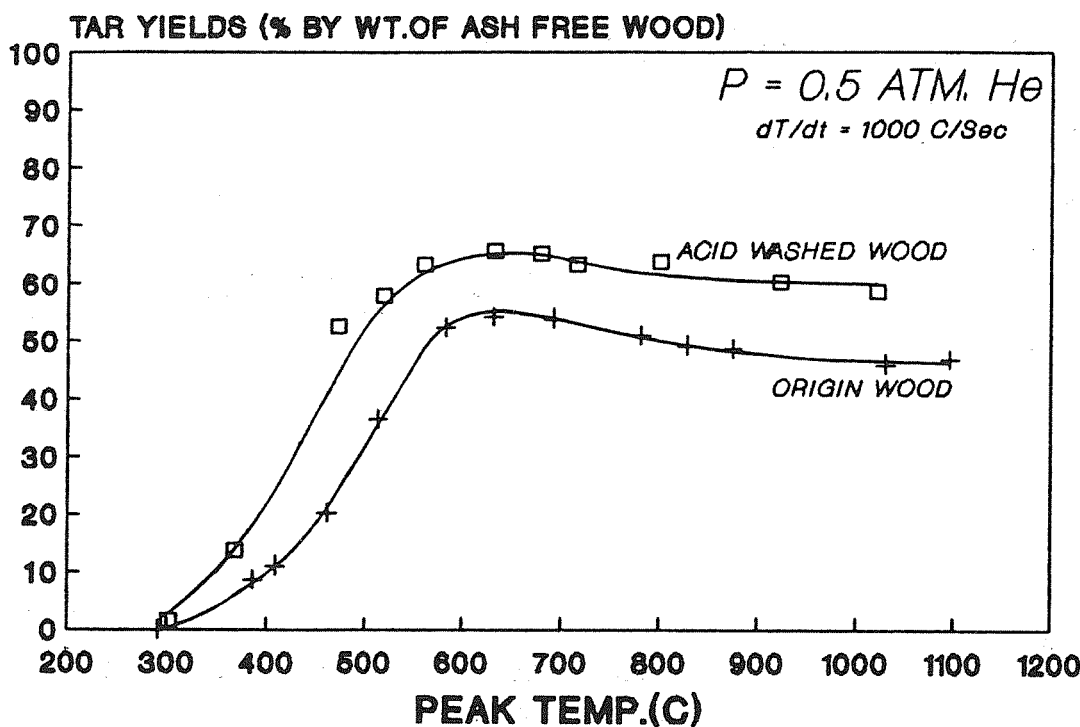
- میزان گازها طبق شکل ۸ با افزایش دما افزایش یافته و در نهایت در دمای بالاتر از 900°C تقریباً به حد ثابتی می رسد. میزان گازهای حاصله از آتش کافت چوب معمولی تا دمای 670°C کمتر از میزان گازهای چوب شستشو شده با اسید است در دمای

بالاتر از 670°C به علت شروع واکنشهای شکسته شدن قطران، میزان تولید گازها بیشتر می شود. تغییر شیب محسوس در میزان تولید گازهای حاصل از چوب معمولی در محدوده $550 - 650^{\circ}\text{C}$ نیز ناشی از همین امر است. بدین معنی که در دماهای بیش از 600°C که واکنشهای شکسته شدن قطران غالب می شوند، میزان گازها با شیب تندی افزایش می یابد. در صورتیکه در میزان گازهای چوب شستشو شده با اسید چنین تغییر شیبی مشاهده نمی شود که ناشی از ناچیز بودن واکنشهای شکسته شدن قطران در این مورد است.

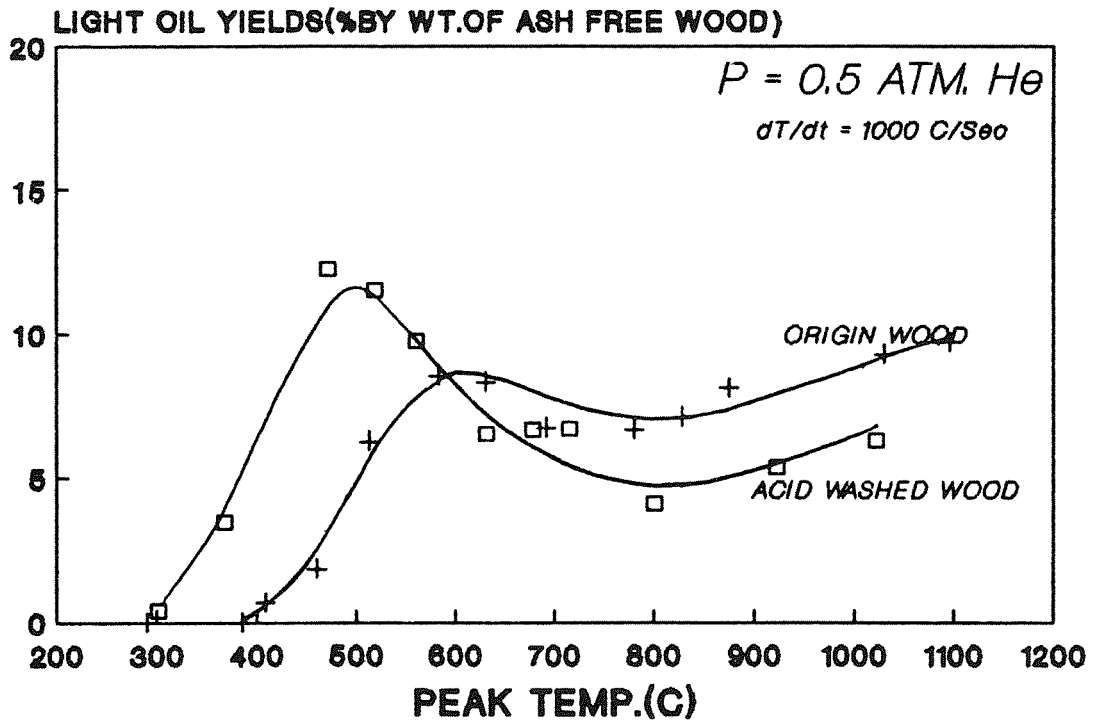
- با توجه به توضیحات فوق مکانیزم زیر برای آتش کافت چوب پیشنهاد می شود که شامل یک دسته واکنشهای موازی و پشت سرهم مستقل است.

زیر نویسهای ۱ و ۲ به ترتیب بیانگر واکنشهای اولیه و ثانویه می باشند.

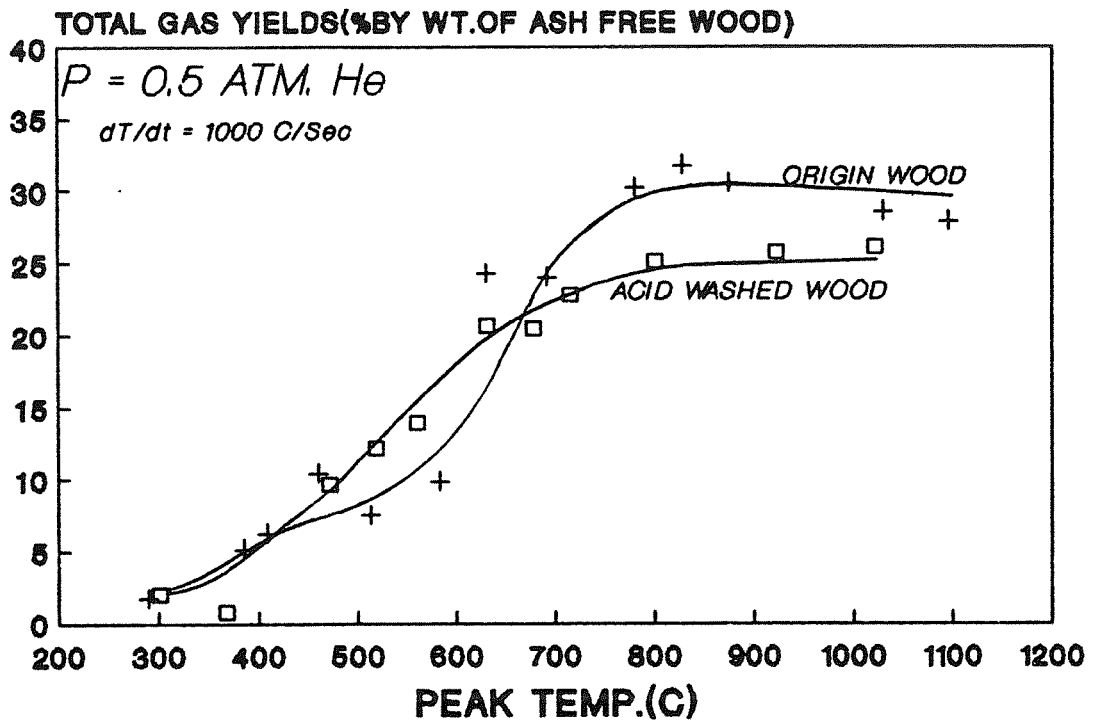
واکنش ۸ در محدوده دمائی بیش از 500°C و واکنشهای ۵ و ۶ و ۷ در دماهای بالاتر از 650°C تسریع می شوند یافتن درجه وثابت سرعت واکنشهای مختلف نیاز به پژوهشهای بیشتری دارد که در دست انجام است.



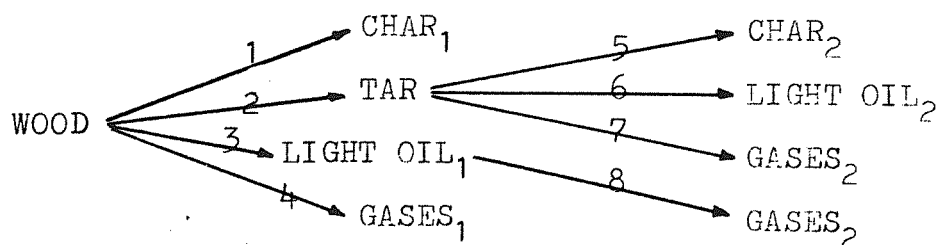
شکل ۶ اثر دمای بیشینه بر میزان قطران



شکل ۷ اثر دمای بیشینه بر میزان روغنهای سبک



شکل ۸ اثر دمای بیشینه بر میزان گازها



PYROLYSIS
BIOMASS
HEATING RATE
PEAK TEMPERATURE
CRACKING
HOLDING TIME

- آتش کافت
 - مواد حیاتی
 - سرعت گرمادهی
 - دمای بیشینه
 - شکسته شدن
 - زمان ماندگاری

تشکر و قدردانی:

از زحمات بی دریغ جناب آقای مهندس امیر رجبی مقدم در این تحقیق صمیمانه تشکر و قدردانی می شود.

در این مقاله برگردان فارسی پاره ای از اصطلاحات انگلیسی بشرح زیر بوده است:

مراجع:

- 1- White, L.P.; Plasket, L.G., *Biomass as Fuel*, Academic Press, (1981).
- 2- Nikazar, M., "Pyrolysis of Wood," *PhD. Thesis, Dep. of ChE. Amirkabir Univ. of Technology, IRAN*, (1993).
- 3- Hajaligol, M.R., "Rapid Pyrolysis of Cellulose," *PhD. Thesis, MIT, USA*, (1980).
- 4- Koufopoulos, C.A.; Maschio, G.; Luchesi, A., "Kinetic Modelling of the Pyrolysis of Biomass and Biomass Components," *Can.J.ChE*, 67:75, (1989).
- 5- Nunn, T.R., "Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Wood and Milled Lignin," *MS. Thesis, MIT, USA*, (1981).
- 6- Thurner, F.; Mann, U., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20:482, (1981).
- 7- Degroot, W.F.; Kannan, M.P.; Richards, G.N.; Theander, O., "Gasification of Agricultural Residue (Biomass) - Influence of Inorganic Constituents," *Am.Chem.Soc.*, (1990).
- 8- Oh, M.S., "Softening Coal Pyrolysis," *PhD. Thesis, MIT, USA*, (1985).
- 9- Klein, M.T., "Model pathway in Lignin Thermolysis," *Energy Lab. Report, MIT-EL, 81-005, MIT, USA*, (1981).
- 10- Tillman, D.A., *Wood as an Energy Resource*, Academic press, New York, (1978).
- 11- Peters, W.A., "Studies of the Physical Behavior of Condensed Phase Fuel With Application to Fuel Conversion Technology," *Analytical Pyrolysis, K.J.Voorhees (edit), Butterworth, London*, (1984).
- 12- Boroson, M.L., "Secondary Reactions of Tars from Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood," *PhD. Thesis, MIT, USA*, (1987).
- 13- Anthony, D.B., "Rapid Devolatilization and Hydrogasification of Pulverized Coal," *PhD. Thesis, MIT, USA*, (1974).
- 14- Franklin, H.D., "Mineral Matter Effect in Coal Pyrolysis and Hydropyrolysis," *PhD. Thesis, (USA, MIT) 1980*