

کاربرد اتصال‌دهنده‌های میکرومتری و نانومتری در بهبود خصوصیات بریکت‌های سوختی

چکیده

بریکت‌های سوختی نوعی از سوخت‌های زیستی جامد می‌باشند که باهدف تولید برق و حرارت تولید می‌شوند. تحقیق حاضر بهبود پارامترهای فنی بریکت‌های سوختی را به‌وسیله اتصال‌دهنده‌های سلولزی در مقیاس میکرومتری و نانومتری بررسی می‌کند. بریکت‌های سوختی از باگاس نیشکر تولید و فرآیند متراکم سازی به‌وسیله دستگاه بریکت ساز آزمایشگاهی در فشار ۱۵۰ MPa و دمای ۱۰۰ °C انجام گرفت. اتصال‌دهنده‌های سلولزی شامل خرده‌های کاغذ بازیافتی، خمیرکاغذ بازیافتی، نرمه‌های الیاف بازیافتی و نانولیگنوسولوز بازیافتی در سه درصد نسبت ۳، ۶ و ۹٪ استفاده شده است. نتایج نشان دادند نانولیگنوسولوز و نرمه‌های الیاف بازیافتی تأثیر بیشتری بر خواص فیزیکی و مکانیکی بریکت‌ها داشته به‌طوری‌که در سطح ۹٪، نرمه‌های الیاف بیشترین مقاومت فشاری و ارزش حرارتی را به ترتیب برابر ۲۶ و ۱۹/۸۵ Mj/kg و ۲۲/۸۰ Mj/kg و نانولیگنوسولوز به ترتیب برابر ۳۴ N/mm و ۱۹/۸۵ Mj/kg نشان دادند.

واژگان کلیدی: اتصال‌دهنده‌های سلولزی، باگاس نیشکر، بریکت‌های سوختی.

علی ابیض^۱

الیاس افرا^۲

احمد رضا سرائیان^۲

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

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

مسئول مکاتبات:

Aliabyaz14@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۱۰

مقدمه

تقاضای فزاینده و اثرات مخرب زیست‌محیطی سوخت‌های فسیلی باعث توسعه چشمگیر سوخت‌های جایگزین از منابع تجدیدپذیر شده است [۱]. سوخت‌های زیستی می‌تواند به‌عنوان یک پیشنهاد در راستای مکانیسم توسعه پاک (CDM) برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای (GHG) و جایگزین سوخت‌های فسیلی ارائه گردد [۲]. سوخت‌های زیستی جامد یکی از انواع سوخت‌های زیستی می‌باشند که از متراکم سازی زیست‌توده‌هایی همچون پسماندهای کشاورزی عمدتاً به دو شکل پلت و بریکت سوختی تولید می‌شوند [۳].

بریکت‌های سوختی یک روش مستقیم و آسان به‌منظور استفاده از منابع انرژی زیستی می‌باشد زیرا فقط نیاز به عملیات مکانیکی داشته و پیچیدگی‌های روش‌های ترموشیمیایی و بیوشیمیایی را ندارد [۴]. استفاده از پسماندهای زیست‌توده به‌صورت عادی به دلیل حجم بالا و دانسیته پایین دارای مشکلاتی مانند حمل‌ونقل دشوار و پرهزینه، کنترل سخت‌تر، انبارداری مشکل‌تر و ارزش حرارتی پایین‌تر می‌باشد [۵]. با تبدیل زیست‌توده به بریکت‌های متراکم شده برخی مشکلات زیست‌توده رفع شده و خصوصیات مکانیکی زیست‌توده اولیه بهبود می‌یابد به‌طوری‌که دانسیته حجمی افزایش یافته، حمل‌ونقل و انبارداری راحت‌تر و ارزان‌تر شده و مقدار انرژی به ازای واحد حجم ماده افزایش می‌یابد و درنهایت یک محصول همگن از مخلوطی از مواد ناهمگن تولید می‌شود [۵].

¹ Clean Development Mechanism

² Green House Gases

اتصال‌دهنده‌های لیفی شامل سلولز، همی سلولز و لیگنین می‌باشد و از لحاظ ساختار مولکولی و شیمیایی باهم متفاوت هستند می‌توانند از نظر میزان پیوند نقش متفاوتی ایفا کنند. از طرف دیگر با توجه به دسته‌بندی اتصال‌دهنده‌های به‌کاررفته به‌تدریج ابعاد فیزیکی اتصال‌دهنده از مقیاس میلی‌متری به میکرومتری و نانومتری کاهش یافته که این امر باعث افزایش نسبت سطح به وزن می‌شود. در نتیجه می‌تواند گروه‌های عاملی و سطح تماس بیشتری را در دسترس قرار دهد و منجر به افزایش پیوندهای شیمیایی، درهم‌رفتگی مکانیکی و تشکیل پل‌های جامد گردد. همچنین در راستای واکنش‌های سطحی اتصال‌دهنده‌های سلولزی با ماده اصلی از دو کلاسه خرده باگاس و باگاس آسیاب شده استفاده و برهمکنش ابعادی میان ماده اصلی و اتصال‌دهنده‌های سلولزی و اثرات آن بر ویژگی‌های فنی بریکت‌های سوختی ارزیابی خواهد شد.

مواد و روش‌ها

در مطالعه حاضر از باگاس نیشکر کارخانه‌های MDF جنوب ایران استفاده گردید. باگاس‌ها تا رطوبت ۱۰٪ خشک‌شده و در کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شدند. جدول شماره ۱ دسته‌بندی تیمارهای مختلف با استفاده از اتصال‌دهنده‌های سلولزی را نشان می‌دهد.

طبق تحقیقات گزارش شده نزدیک شدن ذرات زیست‌توده ($9^{\circ}A$) به‌منظور تشکیل پیوندهای بین‌ذره‌ای، پیوندهای ناشی از درهم‌رفتگی مکانیکی الیاف، ساختار مورفولوژی و شیمیایی زیست‌توده اولیه و تشکیل پل‌های جامد مهم‌ترین مکانیسم‌های فرآیند متراکم سازی و پیوندیابی الیاف در بریکت نهایی می‌باشند [۳، ۵ و ۶]. در مواردی به دلیل پایین بودن فاز پلاستیکی و الاستیکی در زیست‌توده اولیه از اتصال‌دهنده‌های مختلفی مانند نشاسته، ملاس، صمغ عربی و غیره به‌منظور جبران و بهبود پارامترهای فنی بریکت‌های سوختی استفاده شده است [۷]. محققان متعددی امکان استفاده از انواع اتصال‌دهنده‌های لیفی مانند آرد گندم، خمیر کاغذ، سبوس برنج، الیاف نارگیل و ... را بررسی کرده‌اند [۸-۱۱]. ساختار لیفی این نوع اتصال‌دهنده‌ها و توانایی پیوندیابی بالای آن‌ها به دلیل گروه‌های هیدروژنی و درهم‌رفتگی مکانیکی خوب آن‌ها باعث بهبود ویژگی‌های مقاومتی و حرارتی بریکت نهایی شده و اشتعال‌پذیری بدون انتشارات سمی از مزایای این نوع اتصال‌دهنده‌ها به حساب می‌آید [۱۲ و ۱۳]. بر اساس موارد ذکر شده تمرکز مقاله حاضر استفاده از اتصال‌دهنده‌های لیفی سلولزی به‌منظور بهبود پارامترهای فنی بریکت‌های سوختی باگاس می‌باشد. اتصال‌دهنده‌های مورد استفاده شامل کاغذ بازیافتی، خمیر کاغذ بازیافتی، نرمة‌های الیاف بازیافتی و نانولایگنوسلولز بازیافتی (LCNF) می‌شوند. با توجه به اینکه ترکیبات اصلی

جدول ۱: تیمارهای مختلف بریکت‌های سوختی

شاهد	کاغذ بازیافتی (OCC Shred Paper)	خمیر کاغذ بازیافتی (Recycling Pulp)	نرمة الیاف بازیافتی (Recycling Fins)	نانولایگنوسلولز (Nanolignocellulose)
خرده باگاس (Shred Bagass)	۳٪ کاغذ+خرده باگاس (Shred.B+P 3%)	۳٪ خمیر کاغذ+خرده باگاس (Shred.B+RP 3%)	۳٪ نرمة+خرده باگاس (Shred.B+RF 3%)	۳٪ نانولایگنوسلولز+خرده باگاس (Shred.B+ LCNF 3%)
	۶٪ کاغذ+خرده باگاس (Shred. B+P6%)	۶٪ خمیر کاغذ+خرده باگاس (Shred. B+RP6%)	۶٪ نرمة+خرده باگاس (Shred. B+RF6%)	۶٪ نانولایگنوسلولز+خرده باگاس (Shred. B+ LCNF 6%)
	۹٪ کاغذ+خرده باگاس (Shred. B+P9%)	۹٪ خمیر کاغذ+خرده باگاس (Shred. B+RP9%)	۹٪ نرمة+خرده باگاس (Shred. B+RF9%)	۹٪ نانولایگنوسلولز+خرده باگاس (Shred. B+ LCNF 9%)
	۳٪ کاغذ+باگاس آسیاب شده	۳٪ خمیر کاغذ+باگاس آسیاب شده	۳٪ نرمة+باگاس آسیاب شده	۳٪ نانولایگنوسلولز +باگاس آسیاب شده
باگاس آسیاب شده (Grinded Bagass)	(grind. B+P 3%)	(grind. B+RP 3%)	(grind. B+RF 3%)	(grind. B+ LCNF 3%)
	۶٪ کاغذ+باگاس آسیاب شده (grind. B+P6%)	۶٪ خمیر کاغذ+باگاس آسیاب شده (grind. B+RP6%)	۶٪ نرمة+باگاس آسیاب شده (grind. B+RF6%)	۶٪ نانولایگنوسلولز +باگاس آسیاب شده (grind. B+ LCNF 6%)
	۹٪ کاغذ+باگاس آسیاب شده (grind. B+P9%)	۹٪ خمیر کاغذ+باگاس آسیاب شده (grind. B+RP9%)	۹٪ نرمة+باگاس آسیاب شده (grind. B+RF9%)	۹٪ نانولایگنوسلولز +باگاس آسیاب شده (grind. B+ LCNF 9%)

استاندارد ASTM D2166-85، درصد خاکستر بر اساس استاندارد ASTM E1755-01 (2007) و مواد فرار (Volatile Matter) بر اساس استاندارد ASTM E872-72 (1998) اندازه‌گیری شد.

بریکت‌ها در ماشین بریکت ساز با فشار عمودی توسط سیلندر و پیستون به شکل استوانه‌ای با قطر mm ۵۰ و ارتفاع mm ۳۰ در فشار ۱۵۰ MPa و دمای °C ۱۰۰ ساخته شدند. دانسیته حجمی بریکت‌های بر اساس استاندارد ASAE S269.4، مقاومت فشاری بر اساس



شکل ۱- ماشین بریکت ساز

پیوندیابی بالایی را در برهمکنش میان این اتصال دهنده‌ها و زیست‌توده باگاس به وجود آورد. ظرفیت تبادل یونی گروه‌های هیدروکسیل موجود در الیاف بازیافتی و زیست‌توده باگاس می‌تواند منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی میان ذرات در بریکت نهایی گردد.

جدول ۲ ترکیبات شیمیایی باگاس را طبق منابع مختلف نشان می‌دهد. باگاس شامل درصد قابل قبولی از ترکیبات آمورف مانند لیگنین و همی سلولز است. با توجه به اینکه اتصال‌دهنده‌های به‌کاررفته در مقاله حاضر از جنس طبیعی مواد لیگنوسلولزی هستند گروه‌های عاملی مختلف موجود در الیاف بازیافتی می‌تواند ظرفیت

جدول ۲: مشخصات شیمیایی باگاس

	درصد وزنی [۱۴]	درصد وزنی [۱۵]	ترکیب شیمیایی باگاس نیشکر
Cellulose	۴۲/۵۰	۴۳/۳	۵۵-۴۵
Hemicellulose	۲۴/۸۸	۲۵/۴۲	۲۵-۲۰
Lignin	۲۰/۹۰	۲۳/۰۵	۱۸-۲۴
Ash	۱/۶۴	۴/۷۸	۴-۱
Extractives	۵/۸۳	۲/۹۲	۹-۱/۵

می‌رود. این روش به‌عنوان روش مستقیم اندازه‌گیری ارزش حرارتی ناخالص مطرح می‌باشد. ارزش حرارتی بریکت‌ها بر اساس استاندارد ASTM E711-87 (2012) و معادله (۱) اندازه‌گیری شدند.

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

اندازه‌گیری ارزش حرارتی^۱

ارزش حرارتی بریکت‌ها توسط بمب کالری متر اندازه‌گیری شدند. بمب کالری متر برای تعیین دقیق ارزش حرارتی هیدروکربن‌های جامد و مایع و سایر سوخت‌ها به کار

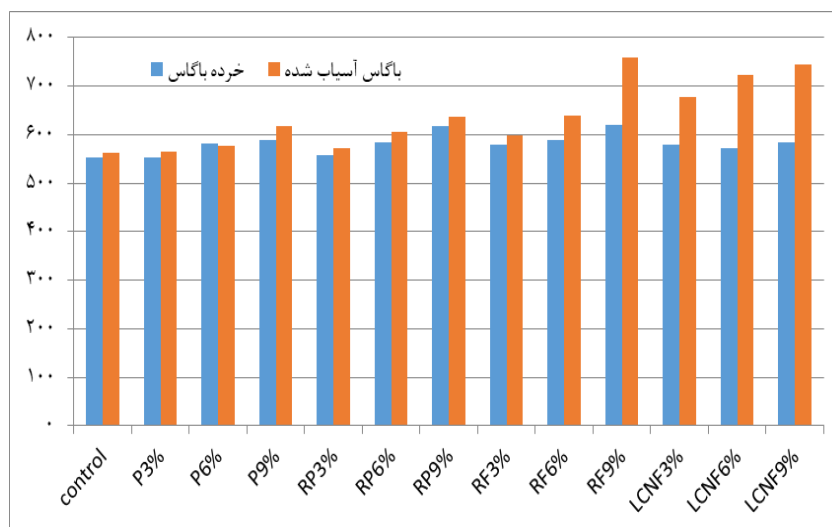
¹ Calorific Value

ژلاتینی شدن نشاسته و حل شونده‌گی و دوباره کریستالی شدن پیاپی قندها می‌گردد [۱۸]. شکل ۱ نمودار مقایسه دانسیته در نمونه‌های بریکت سوختی را نشان می‌دهد. در مقایسه خرده باگاس و باگاس آسیاب شده به‌وضوح مشخص است که پودری بودن ماده اولیه باعث از بین رفتن فضاهای خالی بیشتر و کاهش برگشت‌پذیری الیاف در ماده اولیه شده و دانسیته بالاتری را نتیجه داده است. در مقایسه اتصال‌دهنده‌های سلولزی نیز اتصال‌دهنده نانولیگنوسولوز ۹٪ و نرمه ۹٪ بیشترین دانسیته را دارد که نشان‌دهنده برهمکنش بهتر میان این نوع اتصال‌دهنده و ماده اولیه و تأثیر مقیاس میکرومتری و نانومتری برافزایش میزان متراکم شدگی و دانسیته می‌باشد. درواقع سطح ویژه زیاد اتصال‌دهنده‌های میکرومتری (نرمه الیاف) و نانومتری (نانولیگنوسولوز) و ذرات پودری باگاس باعث پیوندیابی مؤثر بیشتر شده و برگشت‌پذیری ابعادی، بعد از حذف فشار پرس کمتر و درنهایت دانسیته زیاد گردیده است. درواقع رطوبت موجود در زیست‌توده همراه با دما و فشار بالای اعمال شده سبب نزدیک شدن ذرات به هم شده و نفوذ ذرات درهم باعث تشکیل پل‌های جامد می‌شود. در اینجا ساختار شبکه‌ای LCNF به ایجاد بریکت یکنواخت‌تر و با فضای خالی حداقل و متراکم‌تر کمک کرده است.

در معادله بالا Q میزان ارزش حرارتی (C_{water} , (Kj/kg) ظرفیت حرارتی آب (C_{cal} , (Kj/kg $^{\circ}$ C) ظرفیت حرارتی بمب کالری متر (W_f , (Kj/kg $^{\circ}$ C) وزن اولیه نمونه و (T_1) اختلاف درجه حرارت می‌باشد.

نتایج و بحث

زیست‌توده باگاس به‌عنوان ماده اولیه لیگنوسولوزی دارای ترکیباتی مانند لیگنین، پروتئین، نشاسته، چربی و ... هست که به‌عنوان اتصال‌دهنده طبیعی درون ساختار بریکت سوختی عمل می‌کنند. عملکرد پیوندیابی بین ذرات بر اثر برهمکنش میان اتصال‌دهنده‌های سلولزی و ماده اولیه لیگنوسولوزی می‌تواند به‌وسیله واکنش‌های پیوندهای متقاطع خودبه‌خودی^۱ به‌وسیله ترکیبات با قطبیت بالا مانند سلولز، لیگنین، نشاسته و ... فعال شود همچنین وجود اتصال‌دهنده‌های سلولزی امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیشتری را در خلال فرآیند بریکت سازی ایجاد می‌کند. آب به‌صورت رطوبت در ماده اولیه یکی از عوامل مفید به‌عنوان اتصال‌دهنده و روان کننده می‌باشد [۳]. آب به‌عنوان یک‌لایه فیلم نازک باعث استحکام و بهبود پیوندهای ناشی از نیروهای واندروالسی به‌وسیله افزایش سطح تماس ذرات می‌گردد [۱۷]. رطوبت موجود در زیست‌توده با کمک حرارت باعث تغییرات فیزیکی و شیمیایی مانند نرم شونده‌گی گرمایی الیاف،



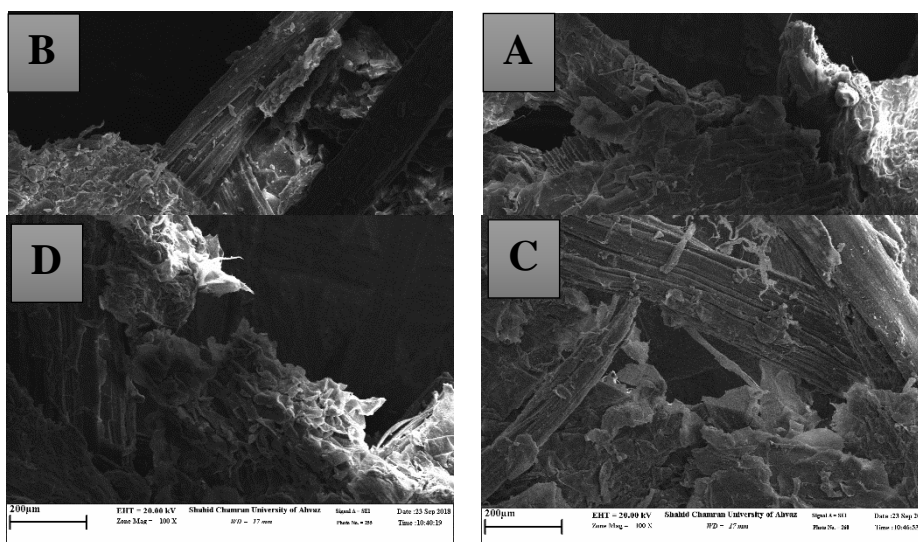
شکل ۲- نمودار مقایسه دانسیته برحسب kg/m^3

¹ Auto-Crosslinking

مقاومت فشاری

مقاومت فشاری بریکت‌های سوختی به عوامل مختلفی مانند ساختار فیزیکی و مورفولوژی ماده اولیه، توزیع اندازه ذرات و غیره بستگی دارد. مکانیسم درهم‌رفتگی مکانیکی و تشکیل پل‌های جامد نقش اصلی را در ایجاد پیوندهای بین‌ذره‌ای و افزایش مقاومت فشاری بریکت‌های سوختی بازی می‌کنند که در مطالعات میکروسکوپی و میکرو ساختاری توسط عکس‌های SEM به آن اشاره شده است. شکل ۲، تصاویر SEM نمونه‌های کنترل و تیمار شده با اتصال‌دهنده‌های سلولزی را نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهند که ذرات زیست‌توده توسط یک‌لایه از

اتصال‌دهنده‌های طبیعی پوشیده شده‌اند به طوری که پوشش اتصال‌دهنده طبیعی به‌عنوان پل‌های جامد عمل کرده و منجر به اتصال ذرات در سوخت جامد زیستی گردیده است [۳]. در تصاویر A و B سطوح شکست و لایه‌های مرزی ضعیف و شکنندگی ترد در نمونه‌های کنترل مشاهده می‌شود. در این تصاویر فواصل و فضاهای خالی بین ذرات کنار هم نشان اتصال ضعیف الیاف، پایین بودن غلظت اتصال‌دهنده طبیعی و تشکیل نشدن پل‌های جامد می‌باشد. سطوح شکست صاف و یکنواخت نشان‌دهنده سطح اتصال کمتر و پیوند ضعیف‌تر ذرات می‌باشد.



شکل ۳- تصاویر SEM بریکت‌های سوختی در مقیاس $200 \mu\text{m}$: (A) شاهد خرده باگاس، (B) شاهد باگاس آسیاب شده، (C) تیمار نرمه ۹٪، (D) تیمار نانولیگنوسولوز ۹٪

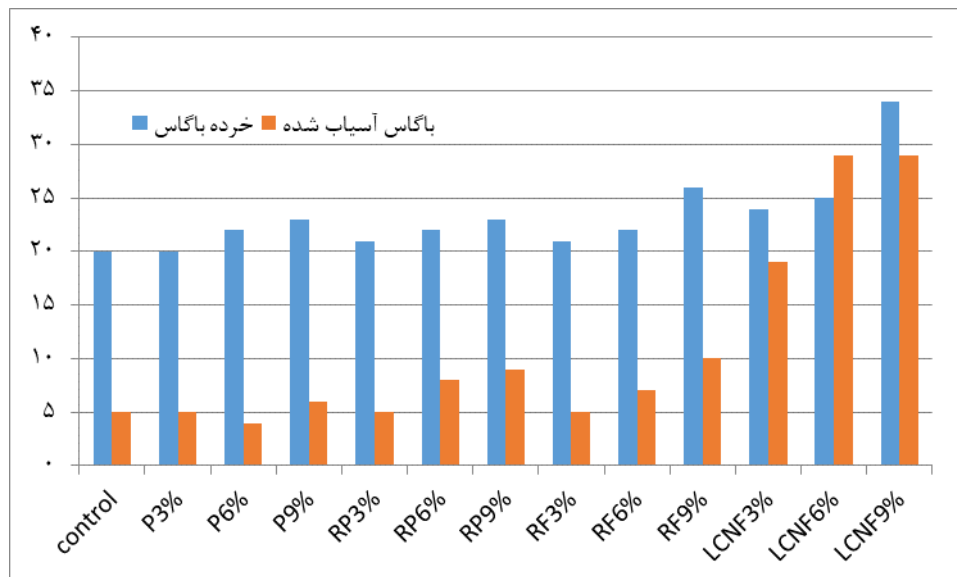
در این منطقه را اثبات می‌کند. لازم به ذکر است که در کل نمونه‌های ساخته‌شده از باگاس خرده نسبت به نمونه‌های ساخته‌شده از باگاس آسیاب شده دارای ساختاری با اتصالات ضعیف‌تر و فواصل و فضای خالی بیشتر است.

شکل ۳ توزیع داده‌های مقاومت فشاری را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که میزان مقاومت فشاری در نمونه‌های بریکت خرده باگاس بیشتر از بریکت آسیاب شده می‌باشد. علت اصلی این قضیه می‌تواند به دلیل درهم‌رفتگی‌های مکانیکی بیشتر در حالت خرده باگاس نسبت به حالت آسیاب شده باشد. اندازه ریز ذرات و حالت

در تصاویر C و D نمونه‌های ساخته‌شده با اتصال‌دهنده نانولیگنوسولوز و نرمه الیاف مشاهده می‌شود. در این تصاویر سطح زبر بیرون زده و پارگی الیاف نشان‌دهنده وجود جریان زنجیره‌های پلیمری و چسبندگی قوی ناشی از اتصال‌دهنده به‌کاررفته می‌باشد که فشار زیادی را جهت پاره شدن متحمل شده است. همچنین در این تصاویر نشان داده می‌شود که ذرات با لایه‌های اتصال‌دهنده‌ها پوشیده شده‌اند و پل‌های جامد بین ذرات را به وجود آورده‌اند. پارگی انتهای الیاف در این تصاویر نشان می‌دهد که این نحوه پاره شدن انرژی زیادی را جهت پاره شدن جذب کرده است، لذا چسبندگی بالا و وجود پل‌های جامد

در اثر نیروهای برشی در ذرات باگاس می‌شود لذا در این حالت بریکت نهایی ساختار محکمی نداشته و با کمترین تنش فشاری دچار شکست در لایه‌های بریکت می‌گردد.

پودری باگاس آسیاب شده نمی‌تواند باعث ایجاد پیوند از طریق درهم‌رفتگی مکانیکی شوند همچنین عملیات آسیاب کردن باعث ایجاد لایه‌های مرزی ضعیف مکانیکی



شکل ۴- نمودار مقایسه مقاومت فشاری برحسب N/mm

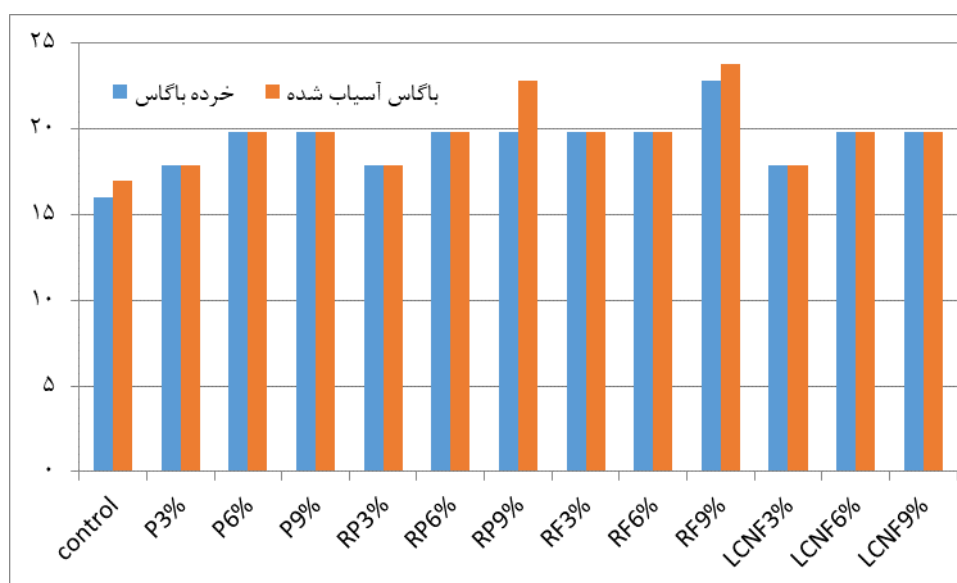
افزافه شد، مقاومت فشاری بریکت‌های سوختی به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. این می‌تواند به دلیل پیوندهای درهم‌رفتگی بین شبکه نانویی LCNF و الیاف باگاس، پیوندهای الکترواستاتیک فراوان (H-banding) و واندروالسی) به دلیل سطح ویژه زیاد LCNF و در نتیجه تشکیل پل‌های جامد قوی بین ذرات، همچنین دوبرشتگی اتصال‌دهنده لیگنین در کنار پیوندهای درهم‌رفتگی در سوبسترا باشد. سطوح افزایش‌یافته در بریکت‌های تولید شده با استفاده از اتصال‌دهنده نانومتری و همچنین سطوح افزایش‌یافته ذرات باگاس، تشکیل شبکه‌ای در مقیاس نانومتری را بین ذرات و اتصال‌دهنده به وجود آورده‌اند. فشار اعمال‌شده ذرات را به هم نزدیک کرده، تماس بین‌ذره‌ای به مقدار خیلی زیاد افزایش‌یافته و پیوندهای هیدروژنی و واندروالسی فراوان در ماتریکس ذرات و اتصال‌دهنده تشکیل‌شده و پل‌های جامد توسعه پیدا کرده‌اند که در نهایت منجر به افزایش مقاومت فشاری در نمونه‌های تیمار شده با نانولیگنوسولوز شده است.

نقش اتصال‌دهنده‌ها در بستر زیست‌توده اولیه منجر به افزایش سطح پیوند و مقاومت فشاری در بریکت نهایی خواهد شد. هنگامی که اتصال‌دهنده‌های سلولزی به خرده باگاس اضافه می‌شود میزان مقاومت فشاری به‌طور میانگین ۳۰٪ نسبت به نمونه شاهد افزایش می‌یابد. از طرف دیگر نوع اتصال‌دهنده نیز در این افزایش نقش دارد به‌طوری که در حالت نرمه الیاف و نانولیگنوسولوز میزان مقاومت به حداکثر میزان خود می‌رسد که نشان‌دهنده افزایش سطوح پیوندهای الکترواستاتیک و کاهش فضای خالی و بهبود پیوندیابی ذرات و توسعه پل‌های جامد در بستر بریکت‌های سوختی می‌باشد. در باگاس آسیاب شده به دلیل کاهش ابعاد ذرات و عدم تشکیل پیوندهای قوی میان ذرات، مقاومت فشاری به‌شدت کاهش یافت به‌طوری که با اولین تنش ایجادشده منجر به شکست در لایه‌های بریکت شده است. تنها مورد استثنا در کلاسه باگاس آسیاب شده اتصال‌دهنده نانولیگنوسولوز (LCNF) می‌باشد که باعث افزایش قابل‌توجه مقاومت فشاری شده است. وقتی که اتصال‌دهنده LCNF به زیست‌توده اولیه

ارزش حرارتی

شکل ۴ مقایسه ارزش حرارتی بریکت‌های سوختی تولید شده به وسیله اتصال‌دهنده‌های سلولزی با نمونه‌های شاهد را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که تغییرات در میزان ارزش حرارتی بین نمونه‌های شاهد و تیمار شده قابل توجه بوده و بین ۱۶ تا $23/8 \text{ Mj/kg}$ متغیر است که نشان‌دهنده اثر مثبت کاربرد اتصال‌دهنده‌های سلولزی برافزایش میزان ارزش حرارتی بریکت‌های سوختی می‌باشد. فاکتور ارزش حرارتی نقش مهمی را در تعیین و

ارزیابی کیفیت بریکت‌های سوختی بازی می‌کند. به‌طورکلی ارزش حرارتی بریکت‌ها به شرایط فرآیندی مانند درجه حرارت، اندازه ذرات، فشار و ... بستگی دارد [۵]. همچنین مشخصات فیزیکی بریکت مانند دانسیته بر میزان ارزش حرارتی اثرگذار می‌باشد به‌طورکلی در بریکت‌هایی که عمل متراکم سازی بهتر انجام شده و دانسیته بالاتری دارند ارزش حرارتی بالاتری نیز خواهند داشت [۵].



شکل ۵- نمودار ارزش حرارتی تیمارهای مختلف برحسب Mj/kg

برای نمونه شاهد خرد شده باگاس از 16 Mj/kg و برای شاهد باگاس آسیاب شده از 17 Mj/kg به مقدار $23/8 \text{ Mj/kg}$ و $22/8 \text{ Mj/kg}$ به ترتیب برای تیمارهای نرمه ۹٪ در کلاسه خرد شده باگاس و باگاس آسیاب شده رسیده است. همچنین روند صعودی ارزش حرارتی با درصد اتصال‌دهنده به‌کاررفته همبستگی داشته به‌طوری‌که با افزایش درصد نسبت اتصال‌دهنده، ارزش حرارتی نیز افزایش یافته است. جدول ۳ ارزش حرارتی منابع سوختی متداول را نشان می‌دهد. مقایسه میزان ارزش حرارتی در جدول ۳ نشان‌دهنده اثر مثبت کاربرد اتصال‌دهنده‌های سلولزی در افزایش میزان ارزش حرارتی در مقایسه با دیگر مواد سوختی متداول می‌باشد.

در خصوص مقایسه دو کلاسه خرد شده باگاس و باگاس آسیاب شده میزان ارزش حرارتی در حالت آسیاب شده مقدار افزایشی را دارد که نشان می‌دهد با کاهش ابعاد اندازه ذرات و افزایش دانسیته میزان فشردگی بیشتر شده و ارزش حرارتی افزایش می‌یابد. به‌طورکلی در مقایسه اتصال‌دهنده‌های سلولزی با کاهش ابعاد اتصال‌دهنده‌ها از حالت میلی‌متری در کاغذبازیافتی به حالت میکرومتری در نرمه‌های لیاف و نانومتری در نانولایگنوسلولز، روند افزایشی را در ارزش حرارتی شاهد هستیم. ارتباط دانسیته نمونه‌ها با ارزش حرارتی نشان می‌دهد که با افزایش دانسیته از نمونه شاهد با دانسیته 552 Kg/m^3 در خرد شده باگاس و 562 kg/m^3 در باگاس آسیاب شده میزان ارزش حرارتی

جدول ۳. مقایسه ارزش حرارتی مواد سوختی متداول

منبع	ارزش حرارتی (Mj/Kg)	ماده
این تحقیق	۱۹/۸۵	خرده باگاس + اتصال‌دهنده نانولیگنوسلولز ۹٪
این تحقیق	۲۳/۸۰	باگاس آسیاب شده + اتصال‌دهنده نرمه الیاف ۹٪
[۱۹]	۱۹-۱۸/۵	چوب
[۱۹]	۱۸/۶	کاغذ روزنامه
[۱۹]	۴۴-۴۲	نفت خام
[۲۰]	۱۷/۴	پلت کاه گندم + اتصال‌دهنده ملاس+گلیسرول خام
[۲۱]	۳۰/۲-۲۹/۱	آنتراسیت
[۲۱]	۲۷/۴	پیتومینس

آنالیز تقریبی^۱

جدول ۴ آنالیز تقریبی بریکت‌های سوختی را نشان می‌دهد. طبق نتایج، میزان خاکستر بریکت خرده باگاس مقدار کمتری نسبت به باگاس آسیاب شده دارد. به‌طور کلی میزان درصد خاکستر در نمونه‌های شاهد و تیمار شده در کلاسه باگاس آسیاب شده بیشتر از خرده باگاس می‌باشد که می‌تواند اثر منفی بر فرآیند سوختن بریکت‌ها در بویلرهای سوخت به وجود آورد. از طرف دیگر میزان درصد خاکستر با افزایش میزان اتصال‌دهنده در بستر زیست‌توده اولیه افزایش یافته است. با توجه به اینکه اتصال‌دهنده‌ها از الیاف بازیافتی OCC هستند و عمدتاً دارای ناخالصی‌های نامتعارف می‌باشند باعث افزایش درصد خاکستر در بریکت نهایی شده است. این میزان خاکستر در اتصال‌دهنده کاغذ بازیافتی مقدار بیشتری در مقایسه با اتصال‌دهنده‌های دیگر دارد. اتصال‌دهنده نانولیگنوسلولز بازیافتی کمترین میزان درصد خاکستر را داشته که می‌تواند در فرآیند احتراق در بویلرها از میزان مقبولیت بیشتری برخوردار باشد. نکته قابل توجه روند افزایشی معنی- دار کربن ثابت در اثر کاربرد اتصال‌دهنده‌های نانومتری (LCNF) به‌خصوص در درصد‌های کم می‌باشد. آنالیز تقریبی شامل آزمون‌هایی است که بر روی اندازه‌گیری عناصر اصلی تشکیل‌دهنده زیست‌توده اولیه که اثر مستقیمی بر خصوصیات سوختی دارند تمرکز می‌نماید [۲۲]. میزان شعله‌وری

و آتش‌گیری در فرآیند سوختن زیست‌توده به مقدار مواد فرار آلی و کربن ثابت بستگی دارد که اثرگذاری شدیدی بر میزان ارزش حرارتی می‌گذارند [۲۳].

کاربرد اتصال‌دهنده‌های سلولزی در برخی درصد نسبت‌ها باعث کاهش درصد مواد فرار در بریکت‌های سوختی شده که به‌عنوان یک پارامتر مثبت محسوب می‌شود. مقایسه کلاسه‌های ماده اولیه نشان می‌دهد که درصد مواد فرار باگاس آسیاب شده کمتر از خرده باگاس بوده و از میان اتصال‌دهنده‌های به‌کاررفته نرمه‌های الیاف بازیافتی درصد مواد فرار کمتر را نشان می‌دهد. میزان درصد کربن ثابت نشان‌دهنده میزان مواد سوختی قابل تبدیل به زغالی شدن در بریکت نهایی خواهد بود. نسبت میزان درصد خاکستر و مواد فرار اثر مستقیمی بر میزان درصد کربن ثابت در بریکت‌های سوختی دارد. به‌طوری‌که باوجود کاهش درصد مواد فرار در تیمارهای مختلف ولی به دلیل روند افزایشی درصد خاکستر میزان درصد کربن ثابت با افزایش درصد اتصال‌دهنده به‌کاررفته روند کاهشی را نشان می‌دهد. این روند کاهشی در باگاس آسیاب شده مقدار بیشتری را نسبت به خرده باگاس دارد که می‌تواند بر میزان قابلیت زغالی شدن بریکت و کارایی احتراق در دستگاه‌های سوخت اثرگذار باشد. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود میزان مواد فرار تقریباً در همه مواد زیست‌توده‌ای، بیشتر از انواع زغال است. معمولاً میزان ماده فرار زیست‌توده ۷۰-۸۶ درصد بر مبنای وزن خشک زیست‌توده است درحالی‌که زغال که تنها حدود ۳۵ درصد ماده فرار

¹ Proximate Analysis

سرعت احتراق بیشتری طی فاز مواد فرار زدایی ارائه دهد [۲۴].

است. در نتیجه توزیع کسری گرمای مواد فرار برای زیست توده بیشتر است که باعث می شود زیست توده سوخت واکنش پذیرتری نسبت به زغال باشد و

جدول ۴: مقادیر آنالیز تقریبی بریکت های سوختی

نمونه	خاکستر (%)	مواد آلی فرار (%)	کربن ثابت (%)
Shred.b-control	۴	۷۶	۱۴
Shred.b-P3%	۴/۵۸	۷۶/۴	۱۳/۳۵
Shred.b-P6%	۴/۴۸	۷۷/۲۴	۱۲/۶۱
Shred.b-P9%	۴/۴۳	۷۶/۲۹	۱۳/۶۱
Shred.b-RP3%	۸/۱۴	۷۹/۰۱	۱۱/۲۲
Shred.b-RP6%	۴/۵	۷۵/۷۶	۱۴/۰۷
Shred.b-RP9%	۴/۸۳	۷۶/۰۷	۱۳/۴۳
Shred.b-RF3%	۳/۶۶	۷۷/۲۲	۱۳/۴۵
Shred.b-RF6%	۵/۵	۷۵/۵۹	۱۳/۳۴
Shred.b-RF9%	۵/۶۶	۷۵/۸۷	۱۲/۸
Shred.B+LCNF3%	۴	۷۶/۶۸	۱۳/۶۵
Shred.B+LCNF6%	۴	۷۶/۴۹	۱۳/۸۴
Shred.B+LCNF9%	۴	۷۶/۰۵	۱۴/۲۸
Grind.b-control	۸	۷۱/۷۲	۱۴/۶۱
Grind.b-P3%	۹/۱۲	۷۱/۲۸	۱۳/۹۳
Grind.b-P6%	۸/۵۴	۷۴/۲۱	۱۱/۵۸
Grind.b-P9%	۱۰/۴۳	۷۲/۴۷	۱۱/۴۳
Grind.b-RP3%	۷/۸۱	۷۳/۶۷	۱۲/۸۵
Grind.b-RP6%	۸/۹	۷۱/۷۵	۱۳/۶۸
Grind.b-RP9%	۸/۱۴	۷۳/۲۳	۱۲/۹۶
Grind.b-RF3%	۸/۱	۷۳/۱۲	۱۳/۱۱
Grind.b-RF6%	۹/۴۶	۷۳/۳۴	۱۱/۵۲
Grind.b-RF9%	۱۰/۰۴	۷۲/۹۱	۱۱/۳۸
grind.B+LCNF3%	۵	۷۳/۲۲	۱۶/۱۱
grind.B+LCNF6%	۶	۷۴/۳۵	۱۳/۹۸
grind.B+LCNF9%	۷	۷۳/۵۲	۱۳/۸۱

جدول ۵: مقایسه آنالیز تقریبی انواع زیست توده

Samples	کربن ثابت (FC)	مواد فرار (VM)	خاکستر (Ash)	Reference
Wood chips	۱۶/۷	۸۲	۱/۳	[۲۵]
Rice Husk	۱۲/۳	۷۴	۱۳/۷	[۲۵]
Straw Pellets	۱۱/۲	۷۹	۹/۸	[۲۵]
Cotton Stalk	۱۹/۸۶	۷۲/۱۱	۳/۷۸	[۲۶]
Anthracite	۸۷/۴	۶/۲	۶/۱	[۲۱]
Bituminous	۵۲/۴	۳۸/۵	۷/۷	[۲۱]

افزایش ۳۰ درصدی را نسبت به حالت شاهد نشان داد. به‌طوری‌که مقدار مقاومت فشاری در نمونه نرمه ۹٪ از کلاسه باگاس آسیاب شده با مقدار ۲۳/۸ N/mm دارای بیشترین مقدار در مقایسه با دیگر تیمارها بوده است. تحلیل میکرو ساختاری (تصاویر SEM) بریکت‌های سوختی نشان داد که اتصال‌دهنده‌های سلولزی در کنار اتصال‌دهنده‌های ترموپلاستیک طبیعی (لیگنین، همی سلولز) در بستر زیست‌توده باگاس تحت فشار و دمای بالا (۱۰۰ °C و ۱۵۰ MPa) به دلیل حضور رطوبت، فعال شده و باعث تقویت پیوندیابی ذرات زیست‌توده گردیدند که منجر به افزایش مقاومت فشاری نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه شاهد شدند. در مقایسه دو کلاسه خرده باگاس و باگاس آسیاب شده نتایج نشان داد که نمونه شاهد خرده باگاس با مقاومت فشاری ۲۰ N/mm مقدار بیشتری را نسبت به باگاس آسیاب شده دارد درحالی‌که ارزش حرارتی و دانسیته باگاس آسیاب شده با مقدار به ترتیب ۱۷ MJ/kg و ۵۶۲ kg/m³ دارای مقدار بیشتری می‌باشند. در خصوص میزان ارزش حرارتی نتایج نشان داد که تغییرات ۱۶ تا ۲۳/۸ MJ/Kg در نمونه‌های شاهد و تیمار شده نشان‌دهنده اثرات مثبت کاربرد اتصال‌دهنده‌های سلولزی برافزایش ارزش حرارتی بریکت‌های سوختی می‌باشد. در فاز اندازه‌گیری آنالیز تقریبی، نتایج نشان داد استفاده از اتصال‌دهنده‌های سلولزی میزان کربن ثابت بالاتر و درصد خاکستر پایین‌تر را شاهد هستیم که قابلیت سوختی بهتری را نشان می‌دهد.

مقادیر جدول ۴ و ۵ مقادیر کربن ثابت، مواد فرار و خاکستر بریکت‌های خرده باگاس و باگاس آسیاب شده با اتصال‌دهنده‌های لیگنوسلولزی نانومتری و میکرومتری و داده‌های مرجع برای زیست‌توده و زغال را مقایسه می‌کند. در میان انواع زیست‌توده، میزان کربن ثابت بریکت باگاس ساخته‌شده با اتصال‌دهنده، نزدیک چوب و بالاتر از دیگر پسماندهای کشاورزی است. میزان خاکستر بریکت باگاس کمتر از زغال و انواع زیست‌توده به‌جز گونه‌های چوب می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان دادند که هر چهار نوع اتصال‌دهنده سلولزی در بستر بیوکامپوزیت زیست‌توده منجر به تقویت درهم‌رفتگی‌های مکانیکی و پل‌های جامد بین ذرات الیاف شده است. کاهش تدریجی ابعاد اتصال‌دهنده‌های سلولزی از مقیاس میلی‌متری به میکرومتری و نانومتری باعث افزایش سطح تماس و واکنش‌پذیری اتصال‌دهنده‌ها شده و افزایش درهم‌رفتگی‌های مکانیکی و تشکیل پل‌های جامد گردید. همچنین حضور اتصال‌دهنده‌های سلولزی باعث پر کردن فضاهای خالی میان الیاف زیست‌توده اولیه و بهبود عملکرد فشرده‌سازی و افزایش دانسیته بریکت نهایی گردید. در این خصوص اتصال‌دهنده نرمه ۹٪ و نانولیگنوسلولز (LCNF) ۹٪ در کلاسه باگاس آسیاب شده به ترتیب با دانسیته ۷۵۹ kg/m³ و ۷۴۵ kg/m³ بیشترین مقدار را نشان دادند. توزیع داده‌های مقاومت فشاری

منابع

- [1] Kumar, S., Singh, J., Nanoti, S.M., and Garg, M.O., 2012. A comprehensive life cycle assessment (LCA) of Jatropha biodiesel production in India. *Bioresource Technology*. 110:723–729.
- [2] Li JF, and Hu RQ., 2003, Sustainable biomass production for energy in China. *Biomass Bioenergy*; 25:483–99.
- [3] Kaliyan, N., and Morey, R.V., (2010), Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass, *Bioresource Technology*, 101:1082–1090
- [4] Wang, Y., Wu, K., and Sun, Y., (2016), Effects of raw material particle size on the briquetting process of rice straw, *Journal of the Energy Institute* 1-10
- [5] Tumuluru, J., 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*, 5:683-707
- [6] Stelte, W., Holm, J. K., Sanadi, A. R., Barsberg, S., Ahrenfeldt, J., and Henriksen, U. B. (2011). A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. *Biomass & Bioenergy*, 35(2):910-918
- [7] Zhanga, G., Suna, Y., and Xua, Y., (2018), Review of briquette binders and briquetting mechanism, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:477–487
- [8] Davies, R. M. and Abolude, D.S. (2013) Ignition and Burning Rate of Water Hyacinth Briquettes, *Journal of Scientific Research & Reports* 2(1): 111-120.
- [9] Shyamalee, D., Amarasinghe, A.D.U.S., and Senanayaka N.S., (2015), Evaluation of different binding materials in forming biomass briquettes with saw dust, *International Journal of Scientific and Research Publications*, 5-3
- [10] Rezvani, Z., Chegini, G. R., Arabhosseini, A., and Kianmehr, M. H. (2013), Environmental Control with Recycling of Rice Straw Briquettes, *Journal of Automotive and Applied Mechanics*, 1(1):1-6
- [11] Deepak K.B and Jnanesh, N.A. (2015), Investigation of Areca Leaves as a Biomass Fuel by the Method of Briquetting, *IPASJ International Journal of Mechanical Engineering* 3(6):16-21
- [12] Lela, B., Barišić, M. and Nižetić, S., (2016), Cardboard/sawdust briquettes as biomass fuel: Physical–mechanical and thermal characteristics. *Waste Management*, 47:236-245
- [13] 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. *Journal of Renewable Energy Development*, 4(2):95-101.
- [14] Carvalho, W., Canilha, L., Castro, P., Barbosa, L., (2009), Chemical, Chemical composition of the sugarcane bagasse. 31 St Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, San Francisco,.
- [15] ROCHA, G.J.M., and ET AL., (2010). Compositional variability of raw, steam-exploded and delignified sugarcane bagasse. *Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural (AGRENER GD 2010)*. Campinas.
- [16] Yadav, S., Gupta, G., and Bhatnagar, R., (2015), A Review on Composition and Properties of Bagasse Fibers. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 6(5)

- [17] Pietsch. W., (2002), Agglomeration, Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment, wiley-VCH
- [18] Thomasa, M., Vlietb, T.V., and van der Poela, A.F.B., (1998), Physical quality of pelleted animal feed 3. Contribution of feedstuff components, *Animal Feed Science and Technology*, 70,(1-2):59-78
- [19] Subramanian, P.,(2000)Plastics recycling and waste management in the US.*Resour.Conserv.Recycl.* 28: 253-263
- [20] Soleimani, M., Tabil, X., Grewal, R., and Tabil, L., (2017)Carbohydrates, Carbohydrates as binders in biomass densification for biochemical and thermochemical processes. *Fuel*, 193:134-141
- [21] Milici, R.C., Flores, R.M., Stricker, G.D., (۲۰۱۳) Coal resources, reserves and peak coal production in the United States., *Coal Geol.* 113:109-115.
- [22] Lalitpur, Kh., (2013), Analysis and Test of Biomass Briquette and Stoves, *Nepal Journal of Science and Technology.* 14(1):115-120
- [23] Development manual for Improved solid biomass burning cook stoves (RWEDPA), Field documents no. 44. Bangkok, Thailand, 16-67, (1993)
- [24] Kastanaki, E., Vamvuka, D., (2006), “A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal-biomass char blends”, *Fuel*, 85(9), 1186-1193
- [25]. Roy, P., Dutta, A., and Gallant, J., (2018), Hydrothermal Carbonization of Peat Moss and Herbaceous Biomass (*Miscanthus*): A Potential Route for Bioenergy. *Energies*, 11:27-94.
- [26]. Zhang, C., Z., Wang, S., Jiang, C., Huang, F., Li, X., Zhang, H., and Lyu, Y., J., (2018), Investigation on the physical properties of the charcoal briquettes prepared from wood sawdust and cotton stalk, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41(12): 493-500.

Application of micrometer and nanometer binders to improve the properties of biofuel briquettes

Abstract

Biofuel briquettes are a type of solid biofuel produced for the purpose of producing electricity and heat. The present study investigates the improvement of the technical parameters of biofuel briquettes by micrometer and nanometer scale cellulosic binders. Biofuel briquettes from sugarcane bagasse were produced and compressed by a laboratory briquetting machine at a pressure of 150 MPa and a temperature of 100 °C. Cellulosic binders including recycled paper (OCC), recycled pulp, recycled fiber fines, and recycled nanolignocellulose (LCNF) were used in three percent ratios of 3, 6 and 9%. The results showed that nanolignocellulose and recycled fiber fines had more effect on the physical and mechanical properties of briquettes, as at the 9% level, the fiber fins had the highest compressive strength and thermal value as 26 N/mm and 22.80 Mj/kg respectively And nanolignocellulose as 34 N/mm and 19.85 Mj/kg respectively.

Keywords: cellulosic binders, bagasse, biofuel briquette.

A. Abyaz^{1*}
E. Afra²
A. Saraeyan²

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

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

Corresponding author:

Aliabyaz14@gmail.com

Received: 2019/08/30
Accepted: 2019/10/02