



الجمهورية العربية السورية
جامعة البعث
كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية
قسم الهندسة الكيميائية

معالجة الفضلات الحيوية
بعملية التفكيك الحراري الخفيف ودراستها ترموديناميكياً

**Treatment of Biowaste by Torrefaction and Studying it
Thermodynamically**

بحث علمي أعد لنيل درجة الدكتوراه في الهندسة الكيميائية
(اختصاص التلوث وحماية البيئة)

إعداد المهندسة
علياء نبيه صقور

إشراف
أ.د.علي محمد العبدالله

شهادة

نشهد بأن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قامت به المرشحة **علياء نبيه صقور**، تحت إشراف الدكتور **علي عبدالله** الأستاذ في قسم الهندسة الكيميائية في كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية بجامعة البعث، وأي رجوع إلى بحث آخر في هذا الموضوع موثق في هذا النص.

الدكتور المشرف

أ.د. علي محمد عبدالله

المرشحة

م. علياء نبيه صقور

CERTIFICATION

It is hereby certified that this work described in this thesis is the result of Candidate's own investigation **Aliaa Nabeih Sakkour** by supervision: **Dr. Ali Alabdullah**, Professor in Chemical Engineering , Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical And Petroleum Engineering, Al Baath University. Any references to other research work has been acknowledged in this text.

Candidate

Aliaa Nabeih Sakkour

Supervisor

Dr. Ali Muhammad Alabdullah.

تصريح

أصرح بأن هذا البحث:

" معالجة الفضلات الحيوية بعملية التفكيك الحراري الخفيف ودراستها ترموديناميكياً "

لم يسبق أن قُبل للحصول على أية شهادة، ولا هو مقدم حالياً للحصول على أي شهادة أخرى.

المرشح

علياء نبيه صقور

"DECLARATION"

It is declared that this work:

**" Treatment of Biowaste by Torrefaction and Studying it
Thermodynamically"**

Has not been accepted for any degree, and it is not submitted for any other degree.

Candidate

Aliaa Nabeih Sakkour

نشهد نحن أعضاء لجنة الحكم وبعد الاطلاع على التصحيحات التي أجرتها المرشحة علياء صقور في نص الرسالة بعنوان: /معالجة الفضلات الحيوية بعملية التفكيك الحراري الخفيف ودراساتها ترموديناميكياً/ باختصاص التلوث وحماية البيئة أنها نفذت التصحيح المطلوب.

أعضاء اللجنة

الأستاذ الدكتور أحمد المحمود	الأستاذ الدكتور هيثم شاهين	الأستاذ الدكتور نصر ياسين	الأستاذ الدكتور محمد هلال	الأستاذ الدكتور علي عبدالله
---------------------------------	-------------------------------	------------------------------	------------------------------	--------------------------------

رئيس قسم الهندسة الكيميائية

د. عبد الناصر الأعرج

كلمة الشكر والتقدير

الفهرس

.....	فهرس الأشكال
.....	فهرس الجداول
.....	قائمة الرموز المستعملة
.....	قائمة المصطلحات
.....	كلمة الشكر والتقدير
.....	صفحة الشهادة
.....	الملخص
1.....	مقدمة
3.....	مبررات البحث
3.....	أهداف البحث
.....	الفصل الأول : الكتلة الحيوية
5.....	(1-1) مصادر الطاقة الحيوية
6.....	(2-1) مشكلات استعمال الكتلة الحيوية
7.....	(3-1) ميزات استعمال الكتلة الحيوية
8.....	(4-1) أنواع الكتلة الحيوية
8.....	(5-1) التركيب الكيميائي لأنواع الكتلة الحيوية
10.....	(1-5-1) السللوز
10.....	(2-5-1) الهميسللوز
11.....	(3-5-1) اللغنين
12.....	(6-1) التركيب الكيميائي المتوسط لأنواع الكتلة الحيوية
14.....	(7-1) الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكتلة الحيوية
15.....	(8-1) معالجة الكتلة الحيوية
16.....	(9-1) طرائق معالجة الكتلة الحيوية

16.....	(1-9-1) التخثير
16.....	(2-9-1) التغويز
17.....	(3-9-1) التفكيك الحراري أو الكربنة
.....	الفصل الثاني : التفكيك الحراري الخفيف
19.....	(1-2) التفكيك الحراري
20.....	(2-2) مراحل التفكيك الحراري
21	(3-2) مزايا التفكيك الحراري
22.....	(4-2) عمليات التفكيك الحراري
22.....	(5-2) استعمالات التفكيك الحراري
24.....	(6-2) العوامل المؤثرة في عمليات التفكيك الحراري
24.....	(1-6-2) : تأثير طبيعة المادة المعالجة
25.....	(2-6-2) تأثير درجة الحرارة
25.....	(3-6-2) تأثير معدل التسخين
25.....	(4-6-2) تأثير الضغط
26	(5-6-2) تأثير حجم جسيمات المادة المعالجة
26.....	(6-6-2) تأثير استعمال الحفازات
27.....	(7-6-2) تأثير نوع المفاعل المستخدم
30.....	(7-2) طرائق التفكيك الحراري
30.....	(8-2) التفكيك الحراري الخفيف
31.....	(9-2) التفكيك الحراري الخفيف الجاف
31.....	(10-2) دراسة حول التفكيك الحراري الخفيف
45.....	(11-2) التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية
46.....	(12-2) حركية تفاعلات التفكيك الحراري الخفيف
48.....	(13-2) حسابات مراحل التفكيك الحراري للمواد اللغلولية
52.....	(14-2) العوامل المؤثرة على عملية التفكيك الحراري الخفيف ونواتجه

53.....	(15-2) كلفة إقامة معمل تفكيك حراري خفيف
53.....	(16-2) معمل التفكيك الحراري الخفيف
57.....	(17-2) طرائق إجراء التفكيك الحراري الخفيف
57.....	(18-2) أثر درجة حرارة التفاعل في نسب نواتج التفكيك الحراري الخفيف
59.....	(19-2) خصائص زيت التفكيك المتكثف الناتج وتركيبه
61.....	(20-2) خصائص الغاز الحيوي الناتج وتركيبه
65.....	(1-20-2) العوامل المؤثرة على تشكل غاز التفكيك
66.....	(2-20-2) استعمالات غاز التفكيك الناتج
66.....	(21-2) خصائص الفحم الحيوي الناتج وتركيبه
67.....	(1-21-2) العوامل المؤثرة على الفحم الحيوي الناتج
71.....	(2-21-2) ميزات الفحم الحيوي الناتج
73.....	(3-21-2) استعمالات الفحم الحيوي الناتج
.....	الفصل الثالث : تحضير الكتلة الحيوية
75.....	(1-3) اختيار الكتلة الحيوية
75.....	(1-1-3) أنواع الكتلة الحيوية
77.....	(2-1-3) كلفة الطاقة المطلوبة لتفكيك الكتلة الحيوية
79.....	(3-1-3) التقبل الاجتماعي لاستعمال أنواع الكتلة الحيوية
80.....	(4-1-3) توفر الكتلة الحيوية
80.....	(2-3) القش
81.....	(1-2-3) خصائص القش
82.....	(2-2-3) إعداد الكتلة الحيوية (قش القمح)
82.....	(1-2-2-3) انحلالية قش القمح
83.....	(2-2-2-3) تجفيف قش القمح
83.....	(3-2-2-3) طحن قش لقمح
84.....	(3-2-3) خصائص قش القمح الجاف المستعمل في الدراسة

85.....(4-2-3) حساب الكثافة الكلية لقش القمح الجاف

.....**الفصل الرابع : تصنيع وحدة التفكيك الحراري الخفيف**

87(1-4) مراحل التصميم والتنفيذ

87.....(2-4) حساب الطاقة الحرارية لتفكيك الكتلة الحيوية

87.....(1-2-4)الإشعاع الحراري

87.....(2-2-4) قوة الإشعاع

87.....(3-2-4) شدة الطاقة الحرارية

88.....(3-4)اختيار المعدن

89.....(4-4) تحديد أبعاد الطبقة الأولى للجهاز

89.....(5-4) حساب سماكة الجسم الداخلي للجهاز

90.....(6-4)طرق انتقال الحرارة ضمن طبقات السخان

91.....(7-4)الطبقة الخارجية

92.....(8-4) خط الغاز المنطلق

92.....(9-4)الدراسة الكهربائية

93.....(10-4)مواد صنع المقاومات

93.....(11-4)مصدر التغذية الكهربائية

94(12-4)اللوحة الكهربائية للتشغيل والتحكم

94.....(13-4)طرق الوقاية وأمان العمل

94.....(14-4) تعليمات التشغيل

.....**الفصل الخامس :المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف**

97.....(1-5) عملية المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف

97.....(2-5) مراحل عملية المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف

97.....(3-5) العوامل المؤثرة في عملية التفكيك الحراري الخفيف

98.....(1-3-5) تأثير درجة الحرارة

98.....(2-3-5) تأثير زمن البقاء

99.....	(4-5) نسب النواتج المئوية الوزنية عند الدرجة 250 C°
100.....	(5-5) تحليل النواتج
100.....	(1-5-5) الفحم الحيوي الناتج وخصائصه
101.....	(1-1-5-5) حساب القيمة الحرارية للفحم الحيوي الناتج
102.....	(2-1-5-5) حساب نسبة الرماد في الفحم الحيوي الناتج
102.....	(3-1-5-5) حساب نسبة المواد المتبخرة في الفحم الحيوي الناتج
103.....	(4-1-5-5) قياس نسبة الرطوبة في الفحم الحيوي الناتج
103.....	(5-1-5-5) حساب نسبة الكربون الثابت في الفحم الحيوي الناتج
104.....	(6-1-5-5) حساب نسبة الوقود في الفحم الحيوي الناتج
104	(7-1-5-5) قياس نسبة الهيدروجين والكربون في الفحم الحيوي الناتج
105.....	(8-1-5-5) قياس الكثافة الكلية الحقيقية للفحم الحيوي الناتج
105.....	(9-1-5-5) قياس قابلية الفحم الحيوي الناتج لاجتذاب الماء
106.....	(10-1-5-5) قياس أبعاد جسيمات الفحم الحيوي الناتج
107.....	(2-5-5) المواد السائلة الناتجة وخصائصها
108.....	(3-5-5) المواد الغازية الناتجة وخصائصها
.....	الفصل السادس : الدراسة الترموديناميكية
111.....	(1-6) التدبير في الترموديناميك الهندسي
111.....	(2-6) تعريف الطاقة المتاحة
113.....	(3-6) حساب الطاقة المتاحة
114.....	(4-6) حساب الجودة الترموديناميكية
115.....	(5-6) طاقة التنشيط
117.....	(6-6) مخطط سانكي
118.....	(7-6) حساب الطاقة الكيميائية المتاحة
121.....	النتائج العامة
123.....	المقترحات والتوصيات

125.....	المراجع
135.....	الأبحاث المنشورة
137.....	الملخص باللغة الإنكليزية

فهرس الأشكال

- الشكل (1-1): العلاقة بين القيمة الحرارية ونسبة الرطوبة في الكتلة الحيوية.....6
- الشكل (2-1): قدرة الطحن النسبية للفحم المعدني وأنواع الكتلة الحيوية.....7
- الشكل (3-1): المواد اللغلوذية ومكوناتها.....9
- الشكل (4-1): تداخل المواد اللغلوذية في بنية جدران الخلايا.....9
- الشكل (5-1): بنية السللوز.....10
- الشكل (6-1): بنية الهيمسللوز.....11
- الشكل (7-1): تركيب اللغنين.....11
- الشكل (8-1): تركيب الكتلة الحيوية.....14
- الشكل (9-2): مخطط يبين استخدامات نواتج عملية التفكيك الحراري الخفيف.....19
- الشكل (10-2): مراحل كربنة الفحم الحيوي.....21
- الشكل (11-2): صورة علوية لجهاز بسيط لتفحيم الكتلة الحيوية.....23
- الشكل (12-2): صورة طولية لجهاز التفحيم.....24
- الشكل (13-2): البنية الداخلية لجهاز التفحيم البسيط.....24
- الشكل (14-2): تصنيف مفاعلات التفكيك الحراري الخفيف.....27
- الشكل (15-2): آلية التفكيك الحراري الخفيف ذات المرحلتين.....47
- الشكل (16-2): العلاقة بين درجة حرارة التفكيك الحراري ومعدل تفكيك المواد الأساسية الثلاث في الكتلة الحيوية.....50
- الشكل (17-2): مراحل معالجة المواد اللغلوذية بالتفكيك الحراري.....51
- الشكل (18-2): مراحل التفكيك الحراري للمواد اللغلوذية.....51
- الشكل (19-2): معمل التفكيك الحراري الخفيف في المركز الأمريكي لأبحاث الطاقة وتطويره.....54

الشكل (2-20): البنية المتصورة لمعمل التفكيك الحراري الخفيف في المركز الأمريكي لأبحاث الطاقة وتطويرها.....	55
الشكل (2-21): نواتج التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية.....	56
الشكل (2-22): أثر درجة الحرارة وزمن التفاعل في نسب نواتج التفكيك الحراري الخفيف.....	58
الشكل (2-23): تأثير درجة الحرارة في النسب الوزنية للمركبات في الزيت.....	59
الشكل (2-24): نسب الغازات في الغاز الحيوي.....	62
الشكل (2-25): تركيب الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لقشور الذرة.....	64
الشكل (2-26): تركيب الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لقشور القطن.....	64
الشكل (2-27): نسبة أول وثاني أكسيد الكربون في الغاز الحيوي الناتج من التفكيك الحراري للمخلفات الحيوية.....	65
الشكل (2-28): بنية الفحم الحيوي الناتج.....	67
الشكل (2-29): مخطط فان كرفلن.....	69
الشكل (2-30): دورة الكربون في الجو.....	74
الشكل (3-31): نسبة الرطوبة والرماد في الأنواع المختلفة من الكتلة الحيوية.....	77
الشكل (3-32): كلفة إنتاج الزيت بالتفكيك الحراري للقش.....	79
الشكل (3-33): الأنواع المفضلة والمرفوضة من أنواع الكتلة الحيوية.....	79
الشكل (4-34): وحدة التفكيك الحراري الخفيف المنجزة.....	88
الشكل (4-35): صورة لداخل وحدة التفكيك الحراري الخفيف المنجز.....	96
الشكل (5-36): تناقص وزن عينة القش المعالج مع زيادة زمن البقاء عند درجة الحرارة 248°C	99
الشكل (5-37): تناقص وزن عينة القش المعالج مع زيادة زمن البقاء عند درجة الحرارة 267°C	99
الشكل (5-38): مقادير الماء الممتصة أثناء أسبوع الاختبار.....	106
الشكل (5-39): النسب المئوية الوزنية لمركبات النواتج الناتجة عن التفكيك الحراري الخفيف لقش القمح.....	108
الشكل (5-40): النسب المئوية المولية لأكاسيد الكربون المتشكلة عند التفكيك الحراري الخفيف لقش القمح عند درجة حرارة 250°C وزمن بقاء 30 min.....	109

- الشكل (6-41): مخطط دورة إنتاج الوقود الحيوي.....112
- الشكل (6-42): مخطط سانكي.....117

فهرس الجداول

الجدول (1-1): النسب المئوية للمواد الأساسية في أنواع مختلفة من الخشب.....	12
الجدول (2-1): التركيب الكيميائي للفضلات الزراعية والنباتية المختلفة.....	13
الجدول (3-1): نسبة الكربون إلى الهيدروجين والأوكسجين في أنواع الوقود الحيوي والمعدني.....	15
الجدول (4-2): طائفة من براءات الاختراع المتعلقة بالتفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية.....	32
الجدول (5-2): شركات التفكيك الحراري الخفيف.....	40
الجدول (6-2): طائفة من الدراسات المجرة حول التفكيك الحراري الخفيف للقش.....	45
الجدول (7-2): توزيع الكتلة والطاقة عند التفكيك الحراري الخفيف لخشب الصفصاف.....	56
الجدول (8-2): تأثير درجة الحرارة في نواتج التفكيك الحراري الخفيف.....	57
الجدول (9-2): تأثير درجة الحرارة في نواتج التفكيك الحراري الخفيف للفضلات الحراجية.....	58
الجدول (10-2): طائفة من خصائص زيت التفكيك المتكثف.....	61
الجدول (11-2): تركيب الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لخشب الصفصاف.....	62
الجدول (12-2): نسب الغازات في الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لشجر البتولا.....	63
الجدول (13-2): تأثير درجة حرارة التفكيك في نسب العناصر المئوية في الفحم الحيوي.....	68
الجدول (14-2): تأثير درجة حرارة التفكيك في القيمة الحرارية للفحم الحيوي.....	69
الجدول (15-2): تأثير درجة حرارة التفكيك في نسبة الرطوبة في الفحم الحيوي.....	70
الجدول (16-2): انخفاض كثافة الفحم الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري لخشب Grandis.....	71
الجدول (17-2): انخفاض القدرة المطلوبة لطحن الفحم الحيوي مع ارتفاع درجة حرارة التفكيك.....	93
الجدول (18-3): القيمة الحرارية والطاقة المتاحة للفضلات الزراعية والنباتية المختلفة.....	76
الجدول (19-3): النسبة المئوية للمواد المعدنية في الكتلة الحيوية الجافة.....	81
الجدول (20-3): المواد الأساسية في أنواع القش المختلفة.....	81
الجدول (21-3): تأثير الانحلالية الحقلية الطبيعية في نسب العناصر الفلزية في قش الأرز.....	82
الجدول (22-3): خصائص قش القمح الجاف المستعمل في الدراسة.....	84

- الجدول (5-23): خصائص الفحم الحيوي الجاف الناتج عن معالجة قش القمح.....101
- الجدول (5-24): التحليل العنصري لزيت التفكيك الناتج عن المعالجة الحرارية لقش القمح.....107
- الجدول (6-25): الجودة الترموديناميكية للتفكيك الحراري الخفيف لأنواع مختلفة من الكتلة الحيوية.....139

قائمة الرموز المستعملة

α	عامل انتقال الحرارة الخارجي ($W/m^2.k$)
C	النسبة الوزنية للكربون في الكتلة الحيوية
c	الحرارة النوعية
c_p	($J/kg.k$) الحرارة النوعية في ضغط ثابت
E_{ch}	الطاقة المتاحة الكيميائية
E_{ph}	الطاقة المتاحة الفيزيائية
ER	دليل التكافؤ
H	النسبة الوزنية للهيدروجين في الكتلة الحيوية
h	قيمة الإنتلبي في الشرطين المعينين من الضغط ودرجة الحرارة
h	عامل انتقال الحرارة
h_s	قيمة الإنتلبي في الشرطين المعياريين
I	الانعكاس ويساوي النقص في الطاقة المتاحة المصاحب لزيادة الإنتروبي الناجمة عن جريان الموائع وانتقال الكتلة والحرارة والتفاعلات الكيميائية
K_1	$K_B + K_{V1}$ = المعدل الحركي في المرحلة الأولى
M_0	مقدار الكتلة الحيوية الصلبة قبل المعالجة
K_l	معدل التفاعل
$M_B^{A \rightarrow B}$	كتلة B الناتجة عن A في كل خطوة زمنية
M_B^*	القيمة العظمى لمردود المادة الصلبة المتوسطة
$M_{V1\infty}$	مقدار المواد المتبخرة الأعظم في المرحلة الأولى
$M_{V2\infty}$	مقدار المواد المتبخرة الأعظم في المرحلة الثانية
M_C	وزن الفحم الناتج بعد انتهاء مرحلة فصل المواد المتبخرة من الكتلة الحيوية
NCV	القيمة الحرارية الصغرى للكتلة الحيوية
N	النسبة الوزنية للنيتروجين في الكتلة الحيوية

O	النسبة الوزنية للأوكسجين في الكتلة الحيوية
Py'	عدد التفكيك الحراري
r_p	(m) قطر الجسيم
S	المساحة السطحية
S	قيمة الإنتروبي في الشرطين المعينين من الضغط ودرجة الحرارة
S_s	قيمة الإنتروبي في الشرطين المعياريين
T	الزمن
T	درجة الحرارة
V	الحجم
ε_{ch}	الطاقة المتاحة الكيميائية المعيارية لمركب كيميائي
$\varepsilon_{ch M}$	الطاقة المتاحة الكيميائية لمزيج
ρ	(kg/m ³ الكثافة / الكثافة الكلية)

قائمة المصطلحات

Spontaneous combustion	الاحتراق التلقائي
Leaching	الاستذابة
Dry, ash-free basis (Daf)	الأساس الهيدروكربوني
Alloy	الإشابة
Microwaves	أمواج البث الدقيقة
Pinewood waste	بقايا خشب الصنوبر
Dehydration	البلمهة
Oak	البَلوط
Hazel	البندق
Empty tube pyrolysis	تفكيك الأنبوب الفارغ
Hydrous pyrolysis	التفكيك البخاري
Slow pyrolysis	التفكيك البطيء
Plasma pyrolysis	التفكيك البلازمي
Pyrolysis	التفكيك الحراري
Mild pyrolysis=Torrefaction	التفكيك الحراري الخفيف
Flash pyrolysis	التفكيك الحراري الومضي
Fast pyrolysis	التفكيك السريع
Ultrasonic spray pyrolysis	التفكيك فوق الصوتي
Vacuum pyrolysis	التفكيك في الضغط المخلخل
Catalytic cracking	التفكيك الوسيط
Fluidized bed pyrolysis	التفكيك ذو الأسرة المميعة
Sugarcane bagasse	تقل قصب السكر
Walnut	الجوز

Coconut	جوز الهند
Catalyst	الحفازات
Sludge	الحمأة
Acetic acid	حمض الخل
Lactic acid	حمض اللبن
Formic acid	حمض النمل
Poplar	الحور
Willow	خشب الصفصاف
Elm	الدردار
Nerium Oleander	الدفلى
Equivalence ratio	دليل التكافؤ
pH	دليل الحموضة
Hardgrove Grindability Index	دليل هاردغروف
Maize	الذرة الصفراء
Acetic acid	روح الخل
Beech	الزان
Char	السخام
Vibrating belt	السَيْر النابض
Barley	الشعير
Pine	الصنوبر
Exergy	الطاقة المتاحة
Corn cob	عرانيس الذرة الصفراء
Process	العملية
Rice husk	قشور الأرز

Corn stalk	قشور الذرة الصفراء
Cotton stalk	قشور القطن
Shell	القشّر
Stalk	القشور
Coconut shell	قشور جوز الهند
Rice straw	قش الأرز
Wheat straw	قش القمح
Tar	القطران
Camphor	الكافور
Biomass	الكتلة الحيوية
Bulk density	الكثافة الكلية
Chestnut	الكستنة
Frustum of a cone	المخروط الناقص
Porous	مسامي
Porosity	المسامية
Hammer mill	مطحنة المطارق
Rotating drum reactor	المفاعل الدوار
Belt reactor	مفاعل السيّر
Ablative reactor	المفاعل القاشط
Moving bed reactor	مفاعل الكتلة المتحركة
Auger reactor	المفاعل اللولبي
Volatiles	المواد المتبخرة
Woody plant	النبات الخشبي
Herbaceous plant	النبات العشبي
Multiple Hearth Furnace	الوؤرة

الملخص

تعد الكتلة الحيوية من مصادر الطاقة المتجددة المهمة في الوقت الحاضر لسببين رئيسيين: قلة مصادر الطاقة والوقود المعدني في العالم، من جهة، والتلوث البيئي الهائل الحاصل في العالم نتيجة ازدياد التطور والتكنولوجيا، من جهة أخرى، فلم يعد تلوث البيئة مشكلة محلية أو تقتصر على الدول الصناعية الكبرى، فقد باتت مشكلة عالمية بسبب تراكم تأثيراتها وتأجيل تنفيذ الحلول.

يعد قش القمح من أهم أنواع الكتل الحيوية المتوفرة في سورية . ومع تعدد الطرائق التي يمكن الاستفادة منها في معالجة الكتلة الحيوية فإن التفكيك الحراري الخفيف هو من أفضل طرائق المعالجة لعدم الحاجة فيه إلى التسخين لدرجات حرارة مرتفعة. وقد تم في هذه الدراسة تحضير عينات مناسبة من قش القمح ثم معالجتها بالتفكيك الحراري عند درجة حرارة تراوحت بين 200°C و 320°C ، واستعمل في التسخين معدل تسخين بطيء تراوح بين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، وكان زمن التسخين حوالي 30 min . وقد أمكن الحصول من ذلك على فحم حيوي ومواد متبخرة غازية ومتكثفة ولم تتجاوز نسبة الضياع أكثر من 6 %.

تعد الدراسة الترموديناميكية من الأمور المهمة عند دراسة المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف . ويتم حساب الجودة الترموديناميكية لعملية التفكيك الحراري على أساس المبدأ الأول والثاني في الترموديناميك، وذلك بحساب مقدار الزيادة في طاقة الوقود والطاقة المتاحة والنقص في طاقة الكتلة الحيوية وطاقتها المتاحة. وقد تم في هذه الدراسة معالجة قش القمح بالتفكيك الحراري الخفيف إلى درجة حرارة تراوحت بين 200°C و 320°C . وقد بينت الدراسة أنه يمكن بمعالجة قش القمح بالتفكيك الحراري الخفيف زيادة الطاقة المتاحة بنسبة كبيرة تبلغ نحو 29 % ، مما يبين الفائدة الكبيرة المتحققة من معالجة قش القمح بالتفكيك الحراري الخفيف .

مقدمة

يكثُر الحديث في أيامنا هذه عن الطاقة وعن الحاجة إليها ، وعن مشكلة الحصول عليها بمقادير كافية ، وعن أزمة الطاقة التي تهدد الحضارة المعاصرة. والطاقة، بالمفهوم الإنساني، هي وسيلة الإنسان في محاولته السيطرة على العالم المادي من حوله ، والتحكم في ظروف معاشه وحياته . وعالمنا، كما هو معروف، عالم زاهر بالطاقة ، بل هو طاقة محضة إذا نظرنا إلى ما فيه من كتلة على أنه طاقة مركزة . ولكن كل طاقة موجودة ليست طاقة متاحة مهيأة للتسخير . وقد ازدادت قدرة الإنسان اليوم على تسخير مقادير هائلة من الطاقة ولكن حاجته إلى الطاقة كانت تزداد بازدياد قدرته على تسخيرها ، فبينما كانت حاجات الإنسان القديم قليلة محدودة ، تنوعت هذه الحاجات وتكاثرت وتبع تنوعها وتكاثرها حاجة إلى الطاقة متزايدة . وليس من المبالغة في شيء أن نزعم أن الحضارة لا يمكن أن تستمر ما لم نتمكن من تأمين مقدار من الطاقة متزايد مع الأيام [1] .

وقد بقي الإنسان آلاف السنين وهو يعتمد على الأخشاب والأعشاب وقوداً، وعلى الطاقة العضلية الحية لإنسان أو حيوان مصدراً أساسياً من مصادر القدرة الميكانيكية حتى جاء عصر الانقلاب الصناعي ، وهو عصر اعتدنا أن نسميه عصر الآلة، وكان أخرى بنا أن ندعوه عصر الطاقة ، إذ فيه تمكن الإنسان من تسخير طاقات هائلة مكنته من أن يزداد تحكماً في البيئة حوله وسيطرة على الطبيعة ومظاهرها . وقد كانت أهم مصادر الطاقة التي قامت عليها الحضارة المعاصرة أنواع الوقود الكربوني المعدني، من فحم وبنفط وغاز إلا أن زيادة الاستهلاك العالمي لهذه الأنواع من الوقود، وخطر نتائجها الكبير على البيئة والكائنات الحية، حمل العلماء على التفكير في مصادر أخرى للوقود يمكن استغلالها كبديل لمصادر الفحم والبنفط الطبيعية، وأقل ضرراً بيئياً. لا ريب في أن أهم هذه المصادر الأخرى، الطاقة الحيوية أو الوقود الحيوي [1] .

فالخطر الأكبر الذي يهدد الحياة هو التلوث البيئي والذي يزداد مع ازدياد التطور والتكنولوجيا فمفهوم التلوث البيئي هو ارتفاع نسبة الطاقة في النظام البيئي كالإشعاع، والحرارة، والضجيج، ويشمل تلوث التربة والماء والهواء. يعد التلوث البيئي مشكلة عالمية لأنه يؤثر على أنواع الحياة المختلفة، ويتسبب بالعديد من النتائج السلبية على صحة البشر وحياة الكائنات كافة عموماً.

مبررات البحث:

- 1- إيجاد مصادر بديلة للطاقة في ظل ما يعانيه العالم من قلة هذه المصادر.
- 2- البحث عن مصادر للطاقة صديقة للبيئة في ظل التلوث البيئي الهائل الحاصل في العالم.
- 3- البحث عن مصادر للطاقة بما يتناسب مع إمكانية بلادنا الاقتصادية.

أهداف البحث:

- 1- محاولة الاستفادة من بعض الفضلات الحيوية المتوفرة محلياً في الحصول على وقود حيوي ومواد أخرى. والآلية المقترحة لذلك هي استخدام طريقة التفكيك الحراري الخفيف لمعالجة الفضلات الحيوية.
- 2- دراسة العوامل المؤثرة في عملية التفكيك الحراري الخفيف ونتائجها.
- 3- الحصول على وقود حيوي بجودة حرارية أعلى ما يمكن.

الفصل الأول: الكتلة الحيوية

1-1 مصادر الطاقة الحيوية:

الطاقة الحيوية Bioenergy مصدر قديم من مصادر الطاقة ، ويراد به استعمال المواد الحيوية في الحصول على الطاقة . والطاقة الحيوية هي اليوم رابع مصدر من مصادر الطاقة العالمية . والمواد الحيوية التي تصلح لذلك قد تكون من الفضلات والنفايات ، أو قد تكون من الخشب أو النبات الذي يزرع لطاقتها في مزارع بدأت تعرف باسم مزارع الطاقة Energy farms ، وهذه المزارع هي من أفضل طرائق الاستفادة من طاقة الشمس ، وهي نظيفة لا تلوث ، ولا تحتاج إلى عناية كبيرة أو صيانة . ثم إن إحراق الأخشاب لا يؤثر في توازن ثاني أكسيد الكربون في الجو ، إذ يطلق إحراقه مقداراً من هذا الغاز يساوي المقدار الذي كان النبات قد استهلكه في تركيبه . ومن النباتات التي تصلح لذلك نبات آكل نفسه، كما يسمى كذلك Euphorbia ، وهو نبات يمكن أن يزرع في الصحاري ، وهو من النبات الذي له لبن يسيل إذا قطع ، ولبنه غني بمركبات شبيهة بمركبات النفط ، ويمكن استعماله مصدراً لوقود حيوي هيدروكربوني سائل. أخيراً فإن النبات المائي المسمى (Water hyacinth) نبات صالح للحصول على الغاز الحيوي منه ، وهو نبات يطفو على سطح الماء في الأنهار والسواقي ، وقد يعيق القوارب عن سيرها في الماء لشدة التفافه وكثافته . ثم إنه ذو فائدة في تنظيف الماء من النفايات الملوثة فيه [2] .

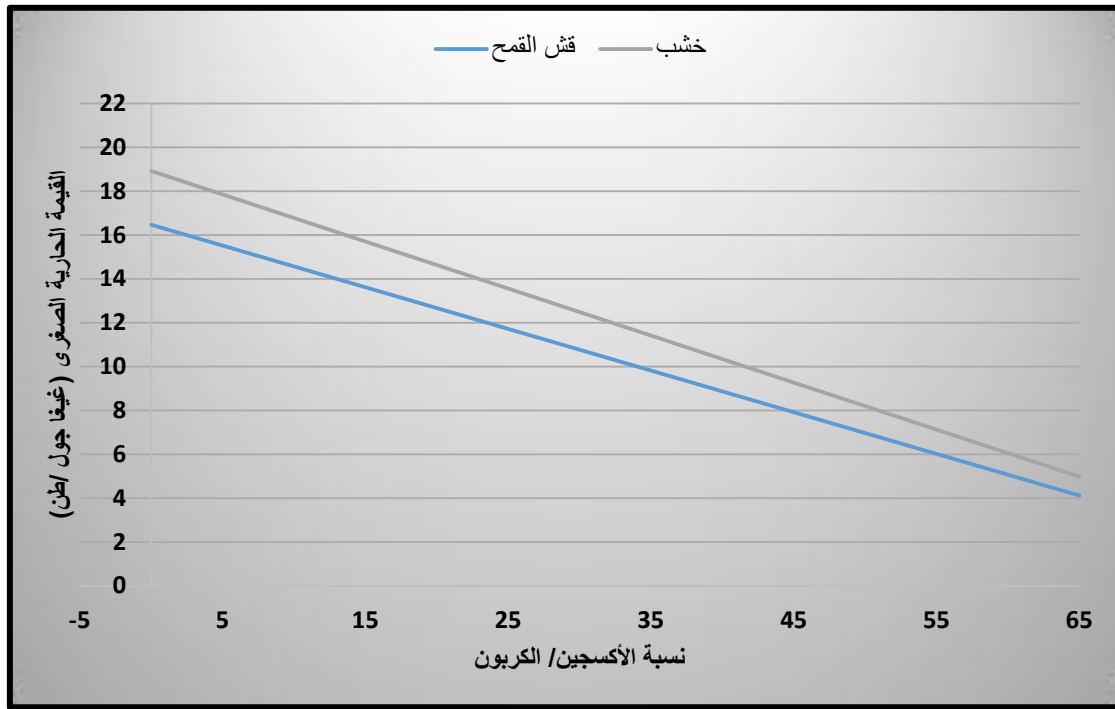
ومن مصادر الطاقة الحيوية الفضلات الحيوية والتي تعرف بالكتلة الحيوية ، فبعد أن كانت الفضلات والتخلص منها عبئاً كبيراً فقد أصبحت هذه الفضلات مصدراً من مصادر الطاقة . وكان الإنسان القديم يعول على هذه الفضلات في الحصول على الطاقة . وربما استعمل الإنسان كذلك قطع العظام وفضلات المنازل، والفضلات النباتية كتبن القمح وتقل قصب السكر وتقل الزيتون بعد عصره ، حيث يجفف وتُشعل به النار فتكون ناره حارة جداً [2] .

الكتلة الحيوية هي من مصادر الطاقة المهمة في الوقت الحاضر ، ويبلغ إنتاج الكتلة الحيوية 146000 million ton/year . وهي تؤمن نحو 12,9 % من الاستهلاك العالمي للطاقة كما تؤمن نحو 38% من الطاقة في البلاد المتأخرة الفقيرة. ومن المعلوم أن التركيب الضوئي في النبات يخزن من الطاقة

في الوقود الحيوي نحو ثمانية أضعاف الاستهلاك العالمي للطاقة ، ومن الممكن أن يصبح الوقود الحيوي في المستقبل القريب أول مصدر من مصادر الطاقة، ولا سيما إذا نفذت المقادير المخزونة من الوقود الكربوني، مع ما لاستعمال الوقود الحيوي من فوائد تتعلق بنظافة البيئة وسلامتها .

1-2 مشكلات استعمال الكتلة الحيوية:

ترتبط الاستفادة من الكتلة الحيوية، مع ذلك، بمشكلات أهمها، دون ريب، ألا يؤثر استعمال الوقود الحيوي في مصادر الطعام . ومن المشكلات الهندسية المرتبطة باستعمال الكتلة الحيوية كذلك مشكلات تنجم عن انخفاض كثافتها الكلية وقيمتها الحرارية وارتفاع نسبة الرطوبة فيها ، مما يؤدي إلى مشكلات في النقل والتخزين ، إضافة إلى تكاليف طحن الكتلة الحيوية والتي قد تكون تكاليف باهظة . ويبين الشكل (1-1) العلاقة بين نسبة الأوكسجين/الكربون في أنواع مختلفة من الكتلة الحيوية والكثافة والقيمة الحرارية .



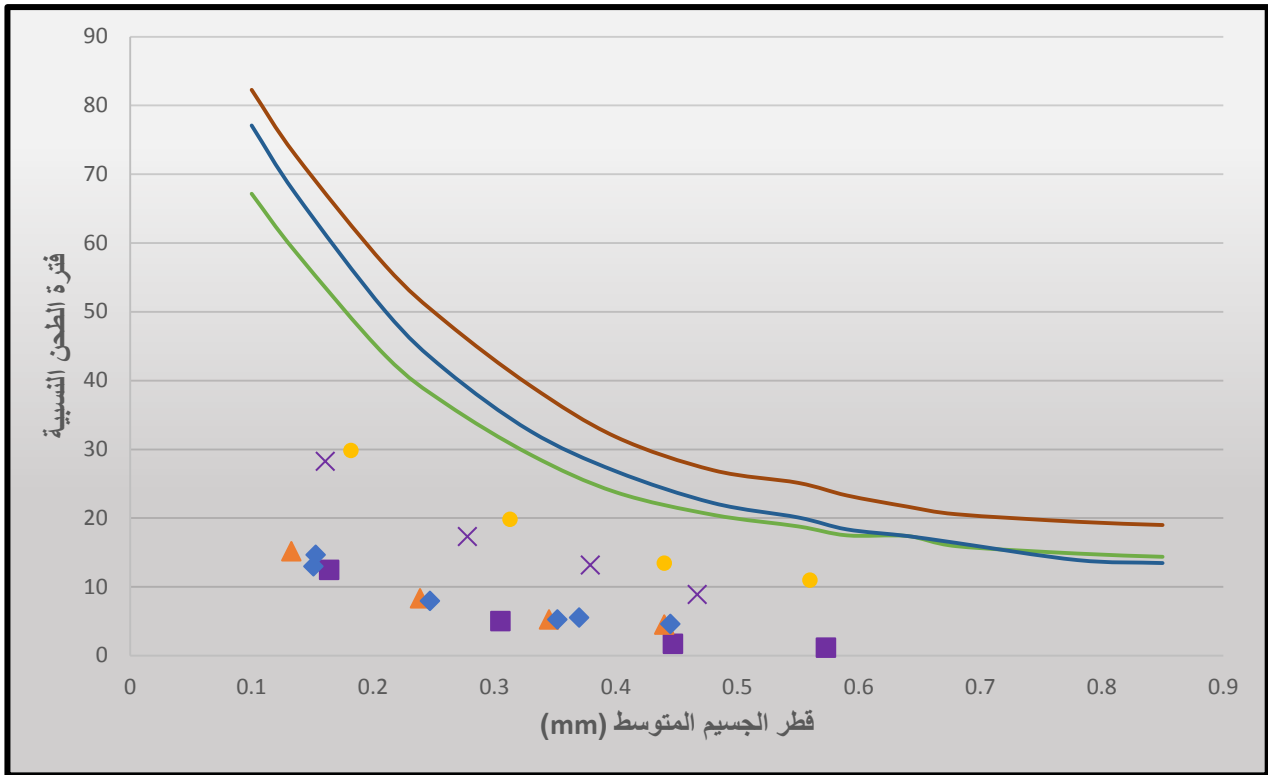
الشكل (1-1): العلاقة بين القيمة الحرارية ونسبة الأوكسجين/الكربون في الكتلة الحيوية

مع أن مصادر الكتلة الحيوية موزعة توزيعاً متجانساً في العالم كله، على خلاف الفحم المعدني، الذي يوجد في معادن معينة في بقاع محدودة من العالم، إلا أنها توجد بشكل أقل تركيزاً من الفحم المعدني، مما يزيد من تكاليف جمع الكتلة الحيوية ونقلها وتخزينها . إضافة إلى ذلك، فإن عناصر تشكل الرماد في الكتلة الحيوية ولا

سيما الفلزات القلوية (Alkali metals) يمكن أن تؤدي إلى مشكلات أداء، ومشكلات فنية عند إحراق الكتلة الحيوية أو تغويزها [3 - 4] .

1-3 ميزات استعمال الكتلة الحيوية:

تعد سهولة الطحن وقلة تكاليفه من خصائص الكتلة الحيوية المهمة. ومن المؤلف استعمال دليل هاردغروف (Hardgrove Grindability Index) في تعيين سهولة الطحن، ويقاس هذا الدليل سهولة الطحن النسبية لأنواع الفحم. وهذا الدليل مع ذلك ليس دليلاً دقيقاً بل يمكن الحصول على قيم مختلفة منه باختلاف طريقة الاختبار. ومن المفضل استعمال طريقة المجمع الأمريكي للاختبار والمواد في ذلك (ASTM). ويفضل غالباً قياس الطاقة النسبية المطلوبة للطحن والحصول على جسيمات ذات قياس معين. يبين الشكل (2-1) موازنة بين القدرة المطلوبة لطحن الفحم الحيوي وطحن أنواع الكتلة الحيوية، ومنه يتبين أن القدرة المطلوبة لطحن الكتلة الحيوية تزيد كثيراً على القدرة المطلوبة لطحن الفحم الحيوي .



الشكل (2-1): قدرة الطحن النسبية للفحم المعدني وأنواع الكتلة الحيوية [5]

1-4 أنواع الكتلة الحيوية:

تقسم الكتلة الحيوية أو الفضلات الحيوية كما قد تعرف أحياناً إلى الفضلات المدنية والزراعية والأخشاب . ويقصد بالفضلات المدنية القمامة ومياه المجاري وغيرها ، وهذه تستعمل في الحصول على الميثان والإيثانول والكهرباء . وتشكل الفضلات المدنية نحو 30 % من الكتلة الحيوية ، في حين تشكل الأخشاب والفضلات الزراعية نحو 70 % . وتشمل الفضلات الزراعية :

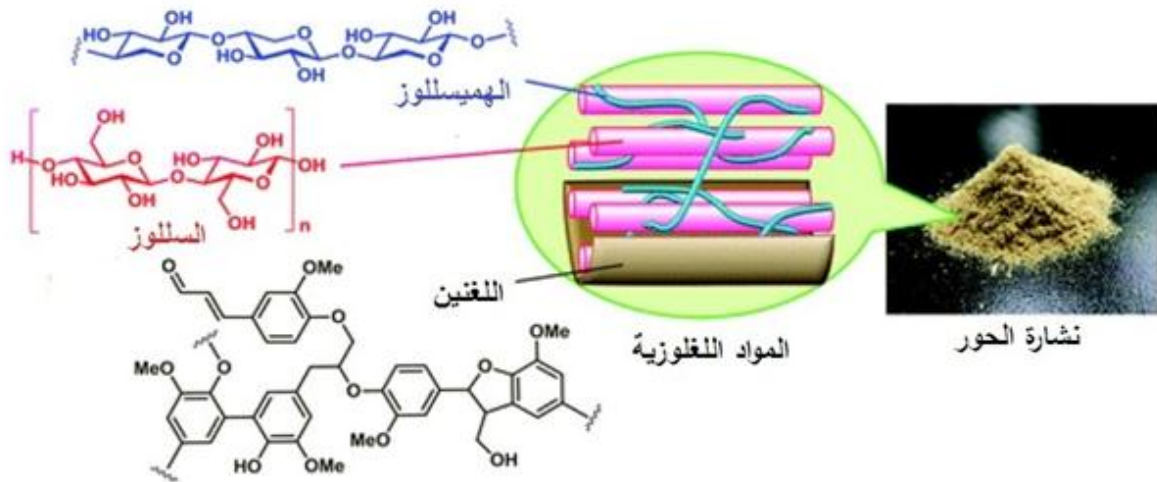
- النَّجَب ، وهو قِشْرُ الشجر أو قشور بعض النباتات كقشور الفستق واللوز والجوز وغيرها .
- البقايا الزراعية المتخلفة بعد الحصاد، كقصب الزرع وسوقه بعد موسم الحصاد، وهو ما يعرف عند العامة بالقَشِّ، ولا سيما قش الأرز والقمح .
- روث الحيوانات كالبقر والخيول وغيرها .
- الفضلات الصناعية الناتجة عن الصناعات الغذائية ومنها الدبس الناتج عن صناعة السكر والفضلات الناتجة عن معاصر الزيتون والحمضيات ، ومن هذه المواد تفل قصب السكر بعد عصره واستخراج عصارته (= Bagasse) وتفل الزيتون الباقي بعد عصره .
- ويلحق بالفضلات الحيوية بعض الأعشاب والنباتات الصحراوية والبحرية والطحالب وغيرها مما يعرف باسم نباتات الطاقة .

1-5 التركيب الكيميائي لأنواع الكتلة الحيوية:

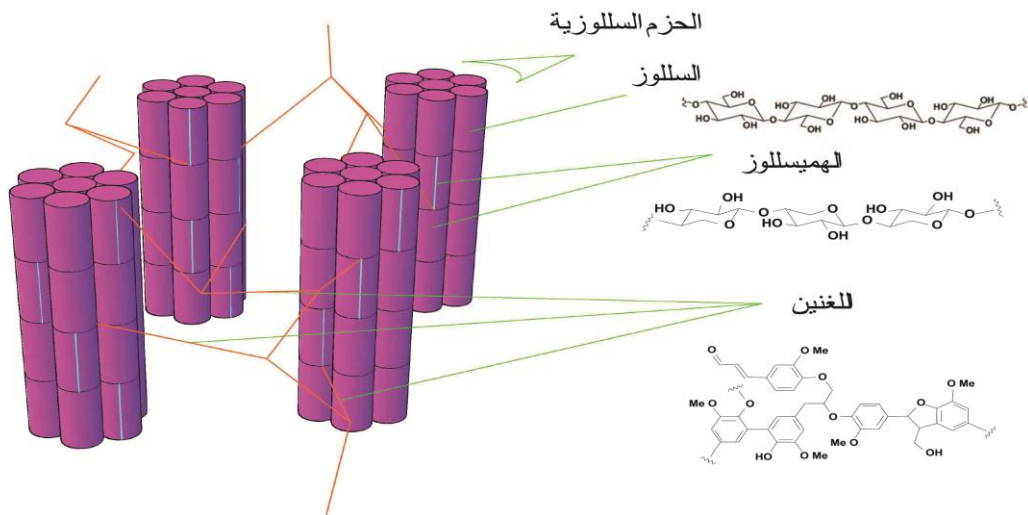
من المعلوم أن الطاقة تخزن في الطبيعة على شكل مواد هيدروكربونية أو سكريات ومنها تتركب أنواع الكتلة الحيوية ، فأما المواد الهيدروكربونية فتوجد على شكل مواد دسمة قد تكون شحوماً أو دهوناً ، فما كان منها سائلاً عند الدرجة 20°C فهو دهن وما كان جامداً فهو شحم . وأما السكريات فتوجد غالباً على شكل مواد بوليميرية كربونية تعرف باسم المواد اللغلوذية (Lignocelluloses) . وتعد أنواع الكتلة الحيوية التي ترتفع فيها نسبة المواد اللغلوذية (أي البوليميرية الكربونية) أفضل في استعمالها في الحصول على الطاقة من الأنواع الأخرى التي ترتفع فيها نسبة الدهون والشحوم ، والغالب في عمليات التفكيك لذلك استعمال أنواع الكتلة الحيوية التي ترتفع فيها نسبة المواد اللغلوذية ، ومن أهم هذه المواد القَشِّ والتبن، وإن أمكن أيضاً في بعض الأحوال استعمال مواد أخرى كتفل قصب السكر وتفل الزيتون وروث البقر وغيرها .

والمواد اللغلوذية هي من أكبر مصادر الكتلة الحيوية ، ويقدر الإنتاج العالمي من هذه المواد بنحو 77000 million ton ، وتتألف المواد اللغلوذية من ثلاث مواد أساسية هي السلولوز والهيميسلولوز واللغنين.

قد يعرف السلولز والهيميسلولز معاً باسم هولوسلولز أحياناً . والسللولز هو أساس المواد اللغلوذية الذي يحفظ بنيتها البلورية الليفية ، ويكون على شكل حزم سللوزية وفيها يتداخل الهيميسلولز ، أما اللغنين فيربط بين الحزم السللوزية وبشكل جدران الخلايا النباتية . ويبين الشكلان (3-1) و (4-1) تداخل المواد اللغلوذية في بنية الخلايا النباتية .



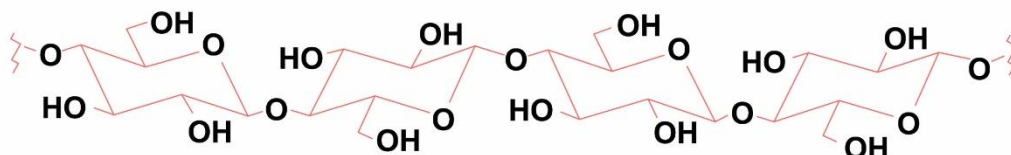
الشكل (3-1) : المواد اللغلوذية ومكوناتها [6]



الشكل (4-1): تداخل المواد اللغلوذية في بنية جدران الخلايا

1-5-1: السلولز:

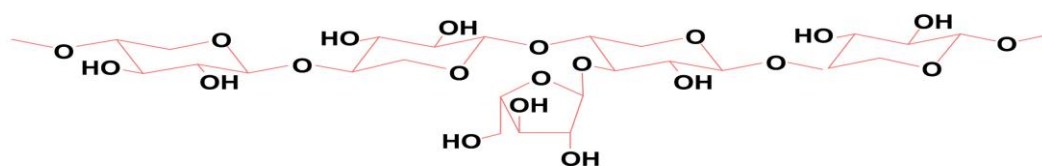
السللوز مادة بوليميرية سكرية غير متفرعة (الشكل 1-5) ويضم البوليمير الواحد من 7000 إلى 15000 جزيء من سكر العنب ، ويمكن بالإمالة الحصول منه على سكر العنب ، والصيغة العامة للسللوز هي $(C_6H_{10}O_5)_n$ ويمكن أن يبلغ وزنه الجزيئي المليون أو أكثر. والسللوز مادة لا تذوب في الحموض الممددة عند درجات الحرارة المنخفضة ولكنها يمكن أن تذوب في الحموض المركزة وعند درجات الحرارة المرتفعة . أما في المحاليل القلوية فإن السللوز ينتفخ وتتحل منه الأجزاء ذات الوزن الجزيئي المنخفض . والسللوز مادة لا تذوب في الماء ولكنها تمتص الماء فيمكن للسللوز أن يمتص نحو 8 % - 14 % من الماء في الشروط الجوية المألوفة من درجة الحرارة ($20^{\circ}C$) والرطوبة النسبية (60 %) . وإذا سخن السللوز تسخيناً سريعاً فإن ما قد يحتويه من الماء يتبخر ويتحول إلى بخار يمكن أن يخرب البنية السللوزية . والسللوز لا ينصهر عند ارتفاع درجة حرارته ولكنه يبدأ بالتفكك عند درجات حرارة تزيد على $180^{\circ}C$ بين درجتي حرارة $240^{\circ}C$ و $350^{\circ}C$ [6] .



الشكل (1-5): بنية السلولز

1-5-2 الهيميسللوز:

الهيميسللوز هو اسم جمع لمجموعة من السكريات المركبة الخماسية كالأيلين Xylan ، وهو مادة بوليميرية متفرعة لا بنية بلورية لها ، وهي تتألف من سلاسل قصيرة من جزيئات السكر يتراوح عددها بين 500 و 3000 (الشكل 1-6) . ومن أهم خصائص الهيميسللوز وجود مجموعات من الأستيل مرتبطة بالسلسلة البوليميرية فيه . والصيغة العامة للهيميسللوز هي $(C_5H_8O_4)_n$. والهيميسللوز لا يذوب في الماء عند درجات الحرارة المنخفضة ، ولكنه يتفكك بفعل الماء عند درجات من الحرارة أقل من درجات الحرارة التي يتفكك السللوز عندها ، فيزيد ذلك من ذوبانه عند درجات الحرارة المرتفعة . ويزيد وجود الحمض كذلك

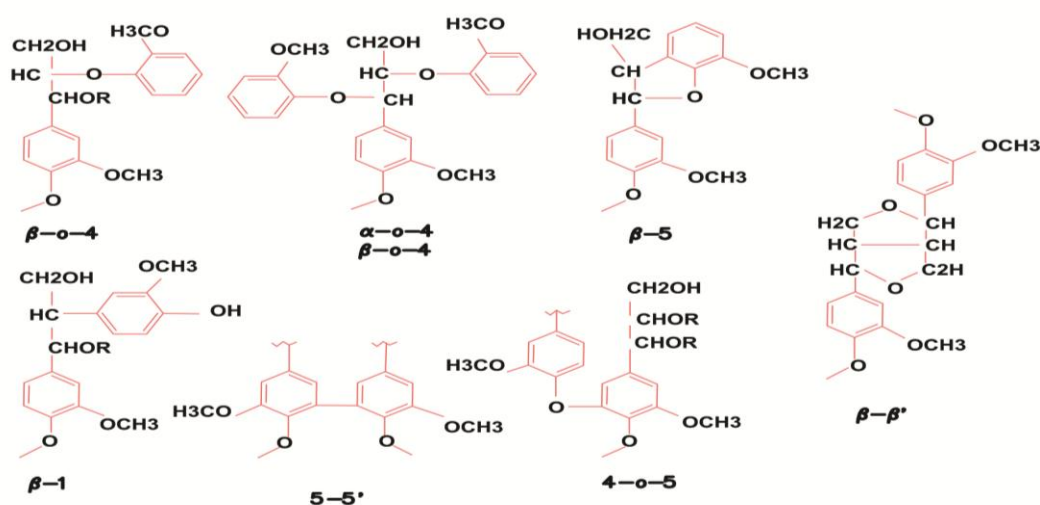


الشكل (1-6): مثال من مركبات الهيميسللولوز

(نحو 0,07 %) من مقدار ذوبان الهيميسللولوز في الماء زيادة كبيرة . ولا يسهل تحويل الهيميسللولوز إلى وقود حيوي بطرائق التخمير المعروفة . ويتفكك الهيميسللولوز عند معالجته بالتفكيك الحراري البطيء بين درجتي الحرارة 130°C و 260°C . وهو ينتج عند تفككه مواد متبخرة وتقل فيها نسبة الفحم والقطران بالقياس إلى ما ينتجه تفكك السللولوز من ذلك .

1-5-3 اللغنين:

أخيراً فإن اللغنين مركب بوليميري عطري غير بلوري معقد ثلاثي الأبعاد شديد التفرع مع سلاسل أليفاتية جانبية من البروبان الفينيلي خاصة (الشكل 1-7) . وللغنين أهمية خاصة في تشكيل جدران الخلايا النباتية ولا سيما خلايا الخشب وقشور النباتات فيكسبها متانة كما يزيد من مقاومتها للتعفن. واللغنين مادة مقاومة للماء، ومن المواد التي تذيب اللغنين الأغوال الخفيفة والأسستون والبيريدين وغيرها . ويتفكك اللغنين عند تسخينه إلى $280^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ منتجاً الفينولات بتكسير روابط الإيثر .



الشكل (1-7): تركيب اللغنين من بوليمرات مركبة من المجموعات الكبرى

6-1 التركيب الكيميائي المتوسط لأنواع الكتلة الحيوية:

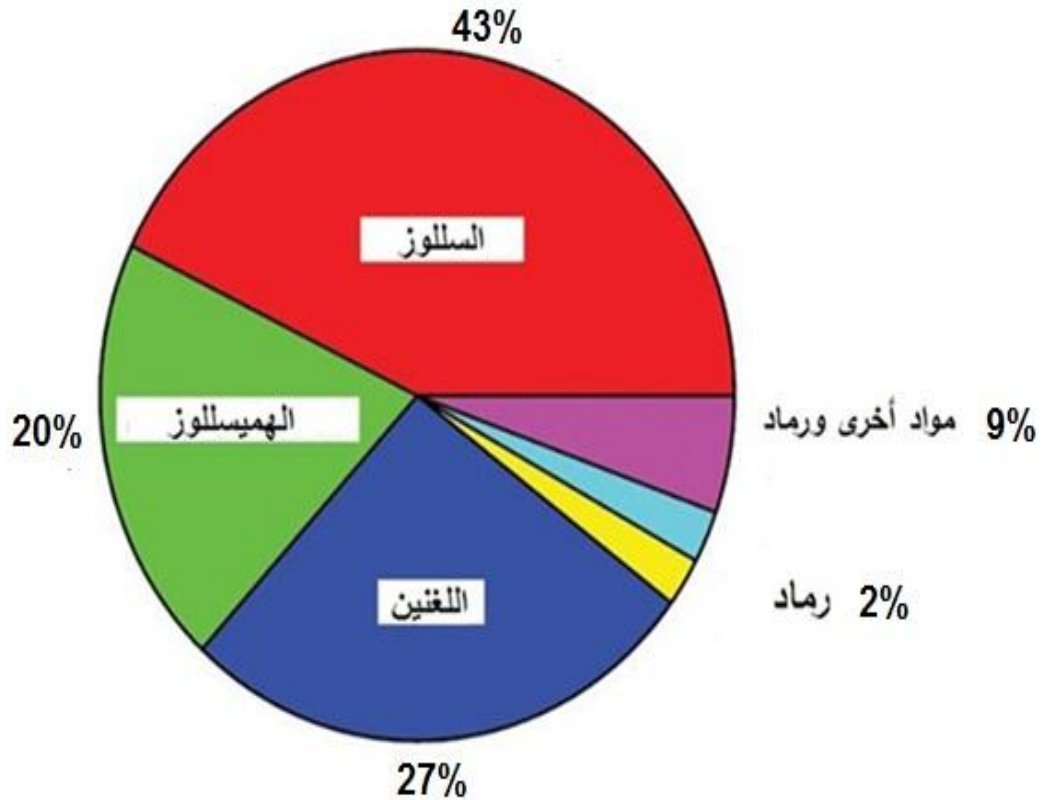
تختلف نسب المواد اللغلوذية في أنواع الكتلة الحيوية المختلفة بين % 16 و % 60. ويبين الشكل (1-8) التركيب المتوسط للكتلة الحيوية ونسب المواد اللغلوذية فيها . وتختلف نسب المواد اللغلوذية الأساسية في الأخشاب كما يبين الجدول (1-1)، كما تختلف نسبها في الفضلات الزراعية والنباتية كما يبين الجدول (1-2). الصيغة المتوسطة للكتلة الحيوية $\text{CH}_{1.58}\text{O}_{0.70}\text{N}_{0.02}$ وكان الباحث (Desrosiers) قد وضع صيغة كيميائية متوسطة للكتلة الحيوية هي : $\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.59}\text{N}_{0.0017}$.

الجدول (1-1) : النسب المئوية للمواد الأساسية في أنواع مختلفة من الخشب

الخشب	الهيميسلوز	السللوز	اللغنين
التنّوب	25	46	28
الكافور	35	45	19
القَيْقَب	29	45	24
الدردار	23	51	24
الحور	27	48	21
الزان	29	45	22
المخلفات الحيوية	14	49	20
القيمة المتوسطة	26	47	23

الجدول (1-2) : التركيب الكيميائي للفضلات الزراعية والنباتية المختلفة

المرجع	المواد الأساسية (%)									المادة الحيوية
	الهيميسلوز	السللوز	اللغنين	كربون	هيدروجين	نتروجين	كبريت	أوكسجين	عناصر أخرى	
7	25,5	49,3	25,2	41,7	5,0	0,4	0,3	41,7	10,9	قش القمح
7	23,5	48,1	28,4	41,8	6,4	0,3	0,2	41,8	9,5	قشور القطن
7	28,5	54,5	17,0	38,8	6,7	0,2	0,2	38,8	15,3	قش الأرز
8	36,1	44,2	19,7	45,7	6,1	0,3	0,2	38,3	9,6	قش الشعير
7	19,1	44,6	36,3	39,8	5,7	0,5	0,2	39,8	14,0	قشور الأرز
9	52,9	28,0	19,1	43,8	5,7	0,9	0,1	48,9	0,6	قشور الذرة الصفراء
9	35,4	46,9	17,7	43,6	5,8	0,7	1,3	48,6	0,0	عرانيس الذرة الصفراء
10	25,4	23,5	51,1	47,5	6,3	0,4	-	45,6	0,2	قشور الجوز
11	22,8	38,3	38,9	42,6	5,5	1,1	0,1	50,6	0,1	قشور البندق
12	23,3	32,6	44,1	48,1	5,4	0,6	-	45,7	0,2	قشور الكستنة
13	27,8	47,5	24,7	47,9	6,6	0,7	-	37,4	7,4	ثفل التفاح
11	22,9	16,9	60,2	51,5	6,3	1,7	-	40,3	0,2	بذور العنب
11	28,0	28,1	43,9	51,1	7,2	3,0	-	38,6	0,1	بذور الكرز
9	33,1	42,7	24,2	45,1	6,1	0,3	-	42,7	5,8	ثفل قصب السكر
14 ، 9	27,9	40,2	31,9	53,9	5,7	0,1	0,0	39,4	0,9	قشور جوز الهند
16 ، 15	23,5	48,1	28,4	44,0	6,7	0,9	0,1	32,5	15,8	الدفلى



الشكل (1-8): تركيب الكتلة الحيوية

1-7 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكتلة الحيوية:

من أهم الخصائص الفيزيائية للكتلة الحيوية، نسبة الرطوبة فيها، والكثافة، والقيمة الحرارية . وتختلف نسبة الرطوبة الوزنية في الكتلة الحيوية باختلاف مصدرها، وتبلغ في المتوسط نحو 10 % . يرجع الاختلاف في الخصائص الفيزيائية والكيميائية، بين الكتلة الحيوية والوقود الكربوني المعدني، إلى اختلاف نسبة الأوكسجين فيهما، والاختلاف في طول السلسلة الكربونية . وكما يتبين من الجدول (1-2) فإن نسبة الأوكسجين في الفضلات الزراعية والنباتية المختلفة تتراوح بين 27 % و 51 % وهي نسبة قريبة من نسبة الأوكسجين في الخشب (نحو 43 %) وفي روث الحيوانات (وتتراوح نسبة الأوكسجين فيه بين 30 % و 40 %) ، أما في الفحم المعدني فتبلغ نسبة الأوكسجين المتوسطة نحو 10 %، ولكنها يمكن أن

تتخفف في الفحم المعدني الحجري إلى أقل من الواحد في المئة، كما تقل نسبة الأوكسجين عن الواحد أيضاً في النفط (فتتراوح نسبة الأوكسجين في النفط بين 0,1 % و 0,7 %) كما يبين (الجدول 1-3) :

الجدول (1-3) : نسبة الكربون إلى الهيدروجين والأوكسجين في أنواع الوقود الحيوي والمعدني [17,1]

الفحم المعدني	الفحم الحيوي	الخشب	القش	النفط	
66, 9	55, 8	49, 5	44, 0	85, 4	الكربون
3, 6	5, 8	6, 0	5, 8	12, 7	الهيدروجين
10, 1	29, 5	43, 0	42, 4	0, 4	الأوكسجين
15, 5	9, 6	8, 3	7, 6	6, 7	نسبة الكربون إلى الهيدروجين
6, 6	1, 9	1, 2	1, 0	213, 5	نسبة الكربون إلى الأوكسجين

1-8 معالجة الكتلة الحيوية:

من الممكن إحراق الكتلة الحيوية إحراقاً مباشراً ، فقد يحرق الوقود الحيوي الصلب إحراقاً مباشراً لاستخلاص طاقته ، ولا سيما ما كان منه جافاً كالحطب أو التبن ، أو قد يحرق في أفران خاصة تعرف بالمرمدات. كذلك فقد يستخلص من بذور بعض النباتات دهون تصلح للحرق مباشرة في محرك ديزل . ويقدر العلماء أنه يمكن الحصول من حقل مزروع بعباد الشمس على وقود سائل كافٍ لتحريك جرار يحرق 10 حقول صغيرة. وقد سبق أن ذكرنا لبن الفرييون وأنه يصلح لاستعماله وقوداً سائلاً . إلا أن الإحراق عملية منخفضة الكفاية (نحو 10 %) كما أنها تؤدي إلى التلوث الشديد . ومن الأفضل معالجة الكتلة الحيوية للحصول منها على أنواع الوقود المختلفة ذات الخصائص المناسبة والتي يمكن استعمالها بدلاً من أنواع الوقود الكربونية المعدنية.

1-9 طرائق معالجة الكتلة الحيوية:

لمعالجة الفضلات الحيوية طرائق وتدابير كثيرة مختلفة يمكن بها تقليل نسبة الأوكسجين في الوقود الحيوي المنتج وخفض درجة بلمرته وجعله أقرب في خصائصه الفيزيائية والكيميائية إلى الوقود المعدني. يمكن تصنيف طرائق معالجة الكتلة الحيوية في ثلاث مجموعات : الطرائق الحيوية وتشمل التخمير ، والطرائق الحرارية وتشمل التغويز والتفكيك الحراري ، ثم الطرائق الكيميائية وأهمها الأسترة .

1-9-1 التخمير:

التخمير هو عملية تفكيك المواد الكيميائية بفعل الأحياء الدقيقة . فقد يخمر الوقود الحيوي للحصول على وقود غازي وسائل منه . ولتخمير الفضلات الحيوية فوائد كثيرة إضافة إلى الحصول على الوقود الحيوي منها ، إذ يبقى بعد التخمير ردة Slurry ذات قيمة كبيرة في التسميد ، بل إن فائدتها في ذلك تفوق فائدة الفضلات نفسها ، لأن النبات يستطيع أن يستفيد مباشرة من المواد النافعة المتخمرة فيها . والتخمير نوعان :

- تخمير هوائي Aerobic fermentation تتفكك فيه الجزيئات المعقدة في المادة الحيوية بفعل أحياء دقيقة كالخمائر أو البكتيريا ، أو بفعل المحفزات الحيوية المعروفة بالإنزيمات . وتستعمل هذه الطريقة للحصول على وقود سائل كالإيثانول . وغالباً ما تكون الغاية من هذا التخمير الهوائي تحويل الفضول إلى مادة غير ضارة واستخلاص المواد المغذية منها لاستعمالها في الحقول ، وهي مادة غنية بعناصر الكربون والنيتروجين والفسفور والكالسيوم وغيرها .
- وتخمير لا هوائي Digestion = anaerobic digestion وفيه تتفكك المادة الحيوية بلا هواء عند درجة حرارة $35^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ وذلك بفعل أحياء دقيقة تحصل على حاجتها من الأوكسجين من تفكيك المواد المحتوية عليه . ويمكن بهذه الطريقة الحصول على الغاز الحيوي المؤلف من الميثان مع نسبة قليلة من ثاني أوكسيد الكربون وبقية تتألف من حمأة بروتينية يمكن الاستفادة منها في طعام الحيوانات [2] .

1-9-2 التغويز:

التغويز هي عملية معالجة حرارية بوجود نسبة محدودة من الأوكسجين أو الهواء وينتج عنها غاز الأكسدة الذي يتركب أساساً من أول أوكسيد الكربون والهيدروجين وقد ترتفع فيه نسبة النيتروجين وثاني أوكسيد الكربون أو تنخفض فيه نسبة هذين الغازين.

1-9-3 التفكيك الحراري أو الكربنة:

يعد التفكيك الحراري أو الكربنة من أهم طرائق المعالجة الحرارية ، وفيها تتم كربنة الوقود الحيوي ، أي يسخن مغموماً دون هواء للحصول على وقود غازي مؤلف من أول أكسيد الكربون والهيدروجين مع مواد سائلة أخرى وسُخام Char ، والسُخام مادة متفحمة تشبه الفحم المعروف المصنوع من الخشب . وقد تم اختيار طريقة التفكيك الحراري الخفيف في هذا البحث لمزاياها الكثيرة التي سوف نستعرضها في الفصول القادمة .

الفصل الثاني: التفكيك الحراري الخفيف

2-1 التفكيك الحراري:

التفكيك الحراري هو عملية معالجة كيميائية حرارية مطردة غير منعكسة تعالج بها المركبات والمواد المختلطة العضوية (الكربونية) عند درجات مرتفعة من الحرارة (400°C - 800°C) في جو خامل أو خال من الأوكسجين . وربما عولجت بالتفكيك الحراري كذلك بعض المواد المعدنية أو الماء والمحاليل المائية [18] . ويمكن أن يتم التفكيك الحراري عند ضغوط مختلفة كما يمكن استعمال محفزات فيه تفيد في تحسين المردود أو تخفيض درجة الحرارة المطلوبة للمعالجة أو تخفيض زمن التفاعل . وتنتج عملية التفكيك الحراري غازات أهمها الهيدروجين والنيتروجين وأكاسيد الكربون والميثان والأغواز الهيدروكربونية الأخرى (C_nH_n) ، كما تنتج عملية التفكيك الحراري كذلك وقوداً سائلاً قد يعرف بالقطران ومادة متبقية صلبة ترتفع فيها نسبة الكربون تعرف بالفحم أو السخام كما في الشكل (2-9) .



الشكل (2-9): مخطط يبين استخدامات نواتج عملية التفكيك الحراري

وعملية التفكيك الحراري في أساسها هي عملية كربنة يتم فيها تفكيك المادة العضوية ذات الوزن الجزيئي المرتفع . ويرافق تفاعلات التفكيك الحراري أيضاً تفاعلات بلمرة وأزمنة ، كما يمكن كذلك حدوث بعض تفاعلات الأكسدة ، لأنه لا يمكن عملياً الحصول على جو يخلو خلواً تاماً من الأوكسجين .

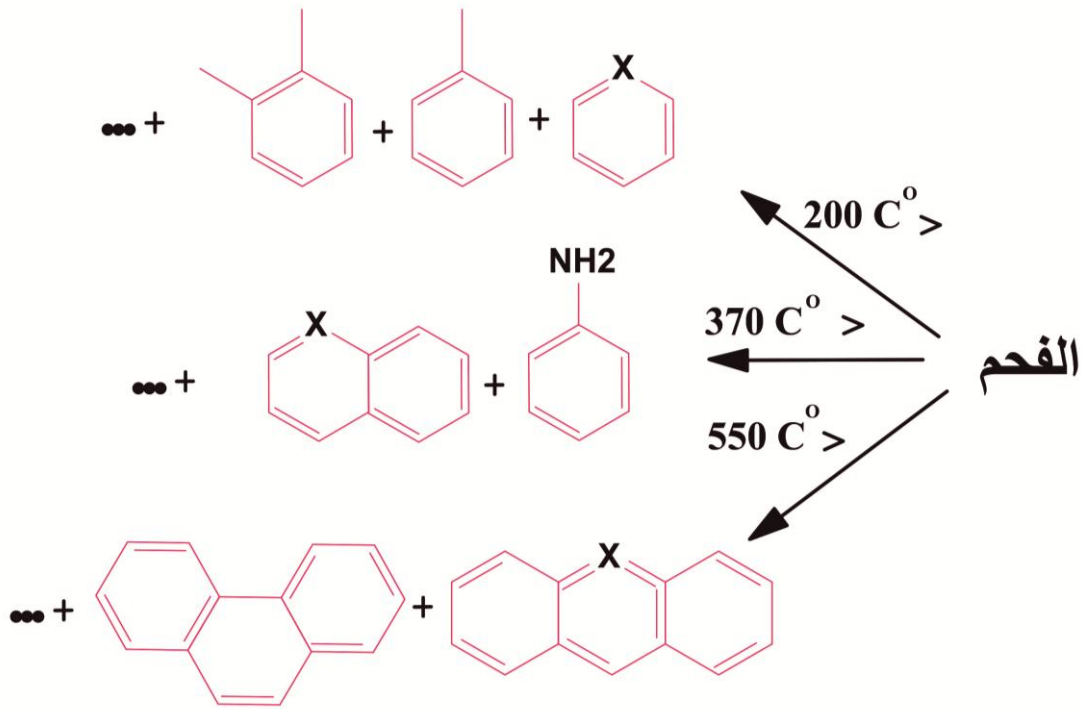
والتفكيك الحراري هو أولى مراحل عمليات المعالجة الكيميائية الحرارية الأخرى كالتغويز والاحتراق . وتصنف عمليات المعالجة الكيميائية الحرارية غالباً وفق ما يعرف باسم دليل التكافؤ (ER) وهو النسبة بين مقدار الهواء المضاف والمقدار النظري اللازم للاحتراق الكامل . ويبلغ دليل التكافؤ في عمليات التفكيك الحراري صفراً ($ER = 0$) ، في حين يبلغ هذا الدليل في عمليات الاحتراق الواحد أو أكثر ($ER \geq 1$) ، ويختلف دليل التكافؤ في عمليات التغويز بين 0,25 و 0,50 ($ER = 0.25 - 0.50$) [19] .

2-2 مراحل التفكيك الحراري:

ويشمل التفكيك الحراري عدة مراحل متعاقبة أو متداخلة على النحو الآتي :

- التسخين إلى درجة حرارة نقل عن 100°C : وهي مرحلة ماصة للحرارة ، وفيها تتبخر المواد المتبخرة وبعض الماء كما تتفكك بعض المواد السريعة التأثير بالحرارة كالبروتينات أو يبدأ تفككها .
- التسخين إلى الدرجة 100°C أو نحوها : وهي مرحلة شديدة الامتصاص للحرارة وفيها يتبخر الماء الباقي وقد تتصهر فيها كذلك بعض المواد الصلبة كالشموع والشحوم والسكريات .
- التسخين إلى درجة حرارة واقعة في المجال من 100°C إلى 500°C ، وهي مرحلة ماصة للحرارة أيضاً ، وفيها يبدأ تفكك المواد العضوية كالكسائر التي يبدأ تفككها في المجال من 160°C إلى 180°C ، والسلولز الذي يتفكك عند الدرجة 350°C ، واللغنين الذي يتفكك في المجال من 350°C إلى 500°C . وتؤدي هذه المرحلة إلى انطلاق بعض الغازات والأبخرة المتكثفة وهذه قد تشكل نحو 25 % إلى 30 % من وزن المادة الأولية ، في حين تشكل البقية الصلبة مادة مكربنة ترتفع فيها نسبة الكربون ذات لون أسود .

ويبين الشكل (2-10) مراحل كربنة الفحم المعدني:



الشكل (2-10): مراحل كربنة الفحم المعدني



3-2 مزايا التفكيك الحراري:

- تمتاز عملية التفكيك الحراري عن طرائق المعالجة الأخرى بمزايا أهمها :
 - أنها تقنية بسيطة نسبياً ويمكن تنفيذها في معامل صغيرة أو محمولة أحياناً . وتتراوح عمليات التفكيك الحراري بين العمليات الصناعية الكبيرة التي تستعمل فيها درجات مرتفعة من الحرارة والعمليات الصغيرة التي يمكن أن تقل فيها درجات الحرارة المطلوبة .
 - ويمكن بالتفكيك الحراري معالجة مواد كثيرة مختلفة سائلة أو صلبة ، ثم إن المواد المعالجة بها لا تحتاج في الغالب إلى معالجة أولية مسبقة كبيرة .
 - أنه لا تنتج عنها مواد جانبية كثيرة .
 - كما أنها لا تنتج ملوثات كثيرة بالمقارنة مع عمليات المعالجة الأخرى .

2-4 عمليات التفكيك الحراري:

التفكيك الحراري عملية من أهم العمليات التي يمكن تطبيقها في الصناعة وفي المصافي الحيوية ، وهي عملية واسعة الانتشار والتطبيق في الصناعة الكيميائية . وللتفكيك الحراري عمليات كثيرة تختلف في طبيعة العملية والمواد المعالجة بها والنواتج المطلوبة منها وفي استعمال الحفازات ، ومن عمليات التفكيك الحراري المعروفة عمليات التكسير الوسيطى (Catalytic cracking) والتفكيك البخاري (Hydrous pyrolysis) والتفكيك عند الضغط المخلخل (Vacuum pyrolysis) والتفكيك ذو الأسرّة المائية (Fluidized bed pyrolysis) والتفكيك السريع (Fast pyrolysis) والبطيء (Slow pyrolysis) والومضى (Flash pyrolysis) والبلازمي (Plasma pyrolysis) وتفكيك الأنبوب الفارغ (Empty tube pyrolysis) وفوق الصوتي (Ultrasonic spray pyrolysis) وغيرها ثم التفكيك الحراري الخفيف (Torrefaction) [19] .

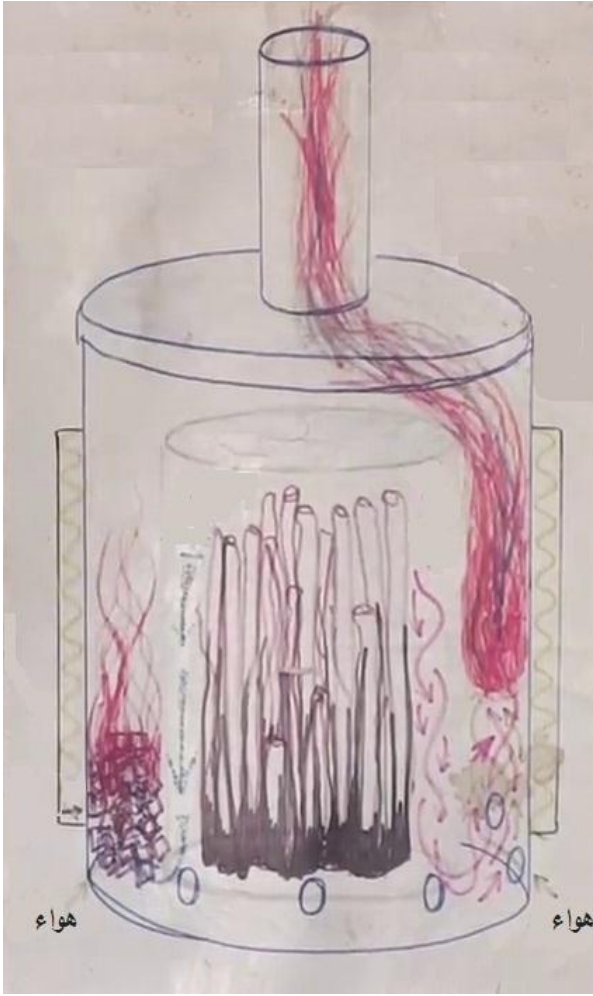
2-5 استعمالات التفكيك الحراري:

تعالج بالتفكيك الحراري مواد مختلفة كالفحم المعدني والنفط والخشب والكتلة الحيوية والإطارات المستهلكة والفضلات المختلفة وحتى الفضلات البلاستيكية ، وهي تستعمل للحصول على أشكال مختلفة من الكربون والكوك والوقود والمواد الكيميائية المختلفة كالإيثلين والمنتجات الأخرى. ومن الممكن إنتاج المركبات العطرية كالبنزول والتولوين والزايلين إنتاجاً مباشراً بعمليات التفكيك الحراري المُحَفَّز للكتلة الحيوية [75] . كذلك فقد يستعمل التفكيك الحراري في تحضير بعض الأطعمة ومن ذلك تفكيك السكريات في الطعام بعملية تعرف باسم الكرملية (Caramelization) . أخيراً فقد يستعمل التفكيك الحراري في فصل الشوائب العضوية عن المواد المختلفة كالتربة والحمأة وغيرها وقد يتم ذلك بتفكيك هذه الشوائب وتحويلها إلى مركبات أصغر أو إزالة المادة المشوبة منها . يعد طهي الطعام من أبسط أمثلة التفكيك الحراري ، حيث يسخن الطعام فترتفع درجة حرارته ارتفاعاً يؤدي إلى تفكيك الجزيئات الكبيرة فيصبح هضمها أسهل . ومن أمثلة التفكيك الحراري الأخرى كذلك تفكيك التبغ والورق والمضافات في السجائر ويولد ذلك منتجات متبخرة كثيرة من أهمها النيكوتين والقطران وأول أكسيد الكربون وهي المواد المرتبطة بالأخطار الصحية الكثيرة الناجمة عن التدخين [19] . لقد استعمل التفكيك الحراري منذ القديم في تفكيك الخشب وإنتاج الفحم . كذلك فقد استطاع قدماء المصريين الحصول على الميثانول بتفكيك الخشب ، وكان الميثانول يستعمل عندهم في التحنيط . ومن

المعروف أن جابر بن حيان استعمل التفكيك الحراري لزيت الزاج في الحصول على عدد من الحموض التي ينسب كشفها له ومنها حمض الكبريت وروح الملح (الذي يقال له أيضاً حمض كلور الماء) وحمض النتروجين والماء الملكي . ويصف كتاب قاموس الصناعات الشامية صناعة الفحم فيقول : “ والفحم هو محروق شجر السنديان ، يقطعونه من أحراشه ومنابتة ، ويضعونه في وهدة كبيرة يحرقونه بالنار حتى إذا شعل جميعه وتجمّر يهال عليه التراب ، ويترك حتى يطفأ ” . وكان في دمشق سوق تعرف بسوق الدق ، والدق : هو البقايا المتفحمة من بذور الزيتون والمشمش المحروقة في الأفران . وقد صمم بعضهم جهازاً بسيطاً لتفحيم الخشب والكتلة الحيوية ، وهو جهاز مؤلف من برميل داخلي من الفولاذ الكربوني يثقب من أسفله ثقوباً صغيرة وتوضع فيه الكتلة الحيوية ويوضع هذا البرميل ضمن برميل خارجي يجهز بفتحة في أسفله لدخول الهواء وثقوب على محيطه من أعلاه ، ثم يملأ الفراغ بين البرميلين بمادة قابلة للاحتراق وتشعل هذه المادة . ويؤدي تفكك المادة في البرميل الداخلي إلى انطلاق غازات منها تخرج من الثقوب في أسفل البرميل ثم ترتفع في الفراغ بين الأنبوبين وتشعل بالمادة المحترقة المشتعلة من الأعلى ، فيستفاد بذلك من حرارة احتراق هذه الغازات في توليد الحرارة المطلوبة للتفكيك . أخيراً يغطي البرميل الخارجي بغطاء يشتمل على داخنة في وسطه تخرج منها غازات الاحتراق (الأشكال (2-11) و(2-12) و(2-13)) .



الشكل (2-11): صورة علوية لجهاز بسيط لتفحيم الكتلة الحيوية



الشكل (2-13): البنية الداخلية لجهاز التفحيم البسيط

الشكل (2-12): صورة طولية لجهاز التفحيم

2-6 العوامل المؤثرة في عملية التفكيك الحراري:

من أهم العوامل التي تؤثر في عملية التفكيك الحراري : طبيعة المادة المعالجة ، ودرجة الحرارة ، ومعدل التسخين ، والضغط ، وحجم جسيمات المادة المعالجة ، ونوع المفاعل .

2-6-1 تأثير طبيعة المادة المعالجة:

لا شك في أن تركيب المادة المعالجة ذو أثر كبير في طبيعة نواتج التفكيك، وفي اختيار العوامل المثلى ، ونظراً للاختلاف الكبير بين المواد المعالجة في تركيبها وخصائصها، فإنه لا يمكن غالباً معرفة أفضل العوامل المثلى في عملية التفكيك، كما لا يمكن التنبؤ بطبيعة نواتج التفكيك إلا بعد إجراء اختبار مخبري للمادة المطلوبة في معمل تجريبي صغير . وعلى سبيل المثال فقد أمكن بالتفكيك الحراري للبروتينات الحصول على مركبات عطرية كما أمكن بالتفكيك الحراري للفضلات السللوزية الحصول على وقود غازي

إضافة إلى مواد وحموض مختلفة (Valeric acid, caprylic acid,) يمكن استعمالها في الصناعات الغذائية .

2-6-2 تأثير درجة الحرارة:

التفكيك الحراري في أساسه عملية ماصة للحرارة . وتحدث تفاعلات التفكيك الحراري في الغالب بين درجتي حرارة 400°C و 800°C . وتتأثر نواتج التفكيك بتغير درجة الحرارة تأثيراً كبيراً . وعند معالجة الكتلة الحيوية بالتفكيك الحراري فإنه يتم أولاً إنتاج الزيت السائل عند درجات الحرارة المنخفضة ولذلك ترتفع نسبة المواد الصلبة والسائلة عند درجات الحرارة المنخفضة ، ولكن متابعة التسخين بعد ذلك تؤدي إلى تفاعلات تفكيك وإعادة بلورة وترتفع لذلك نسبة الغاز المنتج عند درجات الحرارة المرتفعة . ولدرجة الحرارة كذلك تأثير مهم في خصائص منتجات التفكيك ، فترتفع القيمة الحرارية لزيت التفكيك السائل مثلاً بارتفاع درجة حرارة التفكيك [19] .

2-6-3 تأثير معدل التسخين:

يؤثر معدل التسخين في توزيع نواتج التفكيك الحراري . وتنقسم عمليات التفكيك الحراري إجمالاً إلى عمليات تفكيك سريع أو بطيء .

ففي عمليات التفكيك السريع تسخن المادة العضوية تسخيناً سريعاً إلى درجة حرارة تتراوح بين 450°C و 600°C بمعدل تسخين يتراوح بين $100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ و $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$. والمنتج الأساسي في عمليات التفكيك السريع هو الغاز والمركبات الخفيفة التي يمكن استعمالها فيما بعد في إنتاج البنزين والأغوال. أما في عمليات التفكيك البطيء فتسخن المادة العضوية تسخيناً بطيئاً بمعدل تسخين يتراوح بين $0,1$ و $2^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ إلى درجة حرارة تقل عن 400°C وزمن بقاء طويل. والمنتج الأساسي في عمليات التفكيك البطيء هو الفحم والزيت السائل. ومن أهم عمليات التفكيك الحراري البطيء عملية التفكيك الحراري الخفيف، وهي موضوع هذه الدراسة.

2-6-4 تأثير الضغط:

على الغالب تجرى عملية التفكيك الحراري في الضغط الجوي لأن رفع الضغط أو خفضه يزيد من تكاليف العملية زيادة كبيرة . ويؤدي رفع الضغط، إجمالاً، إلى زيادة مردود المنتجات الغازية والصلبة في حين يؤدي خفض الضغط إلى زيادة مردود المنتجات السائلة .

ونستخلص مما سبق إلى أنه يمكن زيادة مردود المنتجات الغازية عند إجراء التفكيك الحراري عند درجات حرارة مرتفعة وضغط مرتفع ومعدل تسخين سريع ، وعلى خلاف ذلك فإنه يمكن زيادة مردود المنتجات السائلة عند إجراء التفكيك الحراري عند درجات حرارة منخفضة وضغط منخفض ومعدل تسخين بطيء . أما المنتجات الصلبة فيمكن زيادة مردودها عند إجراء التفكيك الحراري عند درجات حرارة منخفضة وضغط مرتفع ومعدل تسخين بطيء ، وربما عرف التفكيك الحراري المؤدي إلى إنتاج مادة كربونية صلبة بالدرجة الأولى باسم الكربنة . ومع أن النتروجين هو الغاز المختار المستعمل في الحصول على جو خامل في مفاعل التفكيك الحراري فقد يمكن كذلك استعمال غازات أخرى . وتشير بعض الدراسات إلى أن استعمال غاز الأرجون يمكن أن يخفض من درجة الحرارة المثلى المطلوبة للتفكيك بنحو 20°C .

2-6-5 تأثير حجم جسيمات المادة المعالجة:

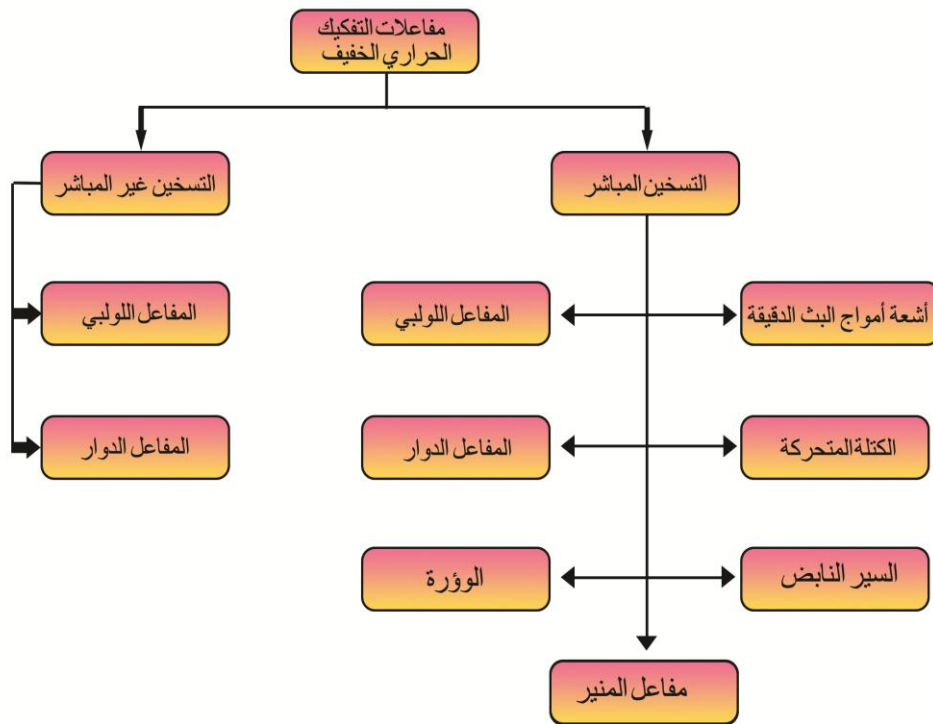
مع أن حجم جسيمات المادة المعالجة لا يؤثر تأثيراً كبيراً في نواتج التفكيك فإن استعمال قطع كبيرة الحجم يزيد إجمالاً من مردود المنتجات السائلة عند درجات الحرارة المرتفعة . ويساعد استعمال الجسيمات الصغيرة في زيادة انتقال الحرارة داخل هذه الجسيمات . ولا بد للجسيمات المستعملة في المفاعلات المعججة من أن تزيد على حجم أصغر معين تقادياً لانحباس الجسيمات الناعمة في الأبخرة ولا سيما عند معالجة مواد منخفضة الكثافة [19] .

2-6-6 تأثير استعمال الحفازات:

تستعمل الحفازات في التفكيك الحراري المحفوز لتحسين المردود وتخفيض درجة حرارة التفكيك المطلوبة أو زمن التفاعل . ويؤدي استعمال الحفازات في الغالب إلى زيادة إنتاج الفحم والغاز وتقليل إنتاج الزيت السائل . ومن الحفازات التي يمكن استعمالها في التفكيك أشائب البلاتين والروديوم والزيوليت والدلميت وغيرها ، والأكاسيد الفلزية كأوكسيد الكروم والألومينا وغيرها (MgO , Fe_2O_3 , MnO_2) وأملاح الكلور (CuCl_2 , NaCl) . وقد صنف بعض الباحثين الحفازات التي يمكن استعمالها في التفكيك الحراري إلى أصناف هي: الدلميت، حفائز النيكل، حفائز الفلزات القلوية، وحفازات الفلزات النادرة [20] . ووجد بعض الباحثين أن استعمال الدلميت المكلس خاصة يزيد من إنتاج الغاز زيادة كبيرة ويقلل من إنتاج الزيت والفحم وإن كان انخفاض درجة انصهار الدلميت يقلل من ثباته في درجات الحرارة المرتفعة [21].

2-6-7 تأثير نوع المفاعل المستخدم:

أخيراً فإن نوع المفاعل ذو أثر مهم في كفاءة العملية . وقد استعملت في التفكيك الحراري مختلف أنواع المفاعلات ذات الطبقة الثابتة أو الدوارة أو المعججة . وتعد المفاعلات المعججة خاصة من أكفأ المفاعلات المستعملة صناعياً لإنتاج الوقود السائل. وتعد المفاعلات الدوارة واللولبية من أهم أنواع المفاعلات المستعملة في التفكيك الحراري. ومن الممكن تصنيف المفاعلات وفق مصدر الطاقة فيها ومن المفاعلات الحديثة ما تستعمل فيها الطاقة الشمسية أو طاقة أمواج البث الدقيقة. كذلك يمكن تصنيف المفاعلات وفق الطريقة المستعملة في التسخين فيها إلى مفاعلات تسخين مباشر وغير مباشر . ثم إن مفاعلات التسخين غير المباشر قد تختلف باختلاف المادة المسخنة فيها بين المواد المحتوية على مقدار صغير من الأوكسجين والمواد التي لا أوكسجين فيها كما في الشكل (2-14) .



الشكل (2-14) : تصنيف مفاعلات التفكيك الحراري الخفيف [22]

*المفاعلات الدوارة:

تمتاز المفاعلات الدوارة بأن التسخين فيها منتظم ويمكن أن يستفاد فيها من الغاز الناتج عن التفكيك في تسخين الكتلة الحيوية تسخيناً غير مباشر أو قد يتم التسخين فيها من جدران المفاعل تسخيناً مباشراً . كذلك يمكن أن يكون التفكيك في هذه المفاعلات مستمراً ، كما يمكن التحكم فيها بسرعة الدوران ، أما أهم مساوئها فتشكل مقدار كبير من الجسيمات الدقيقة.

*المفاعلات اللولبية:

في المفاعلات اللولبية تنقل الكتلة الحيوية بحزام ناقل لولبي في أنبوب أسطوانى وتسخن في خلال ذلك بمادة تسخيناً غير مباشر أو تسخن تسخيناً مباشراً بعناصر تسخين في جدار المفاعل ، ومع أن المفاعلات اللولبية أرخص أثماناً فإن المشكلة في هذا النوع من المفاعلات أن التسخين فيها غير راتب ، ويتشكل فيها كثير من السخام .

*مفاعل الوؤرة:

الوؤرة فرن لافح من أفران الوقود التي تستعمل في التسخين المباشر ، والوؤرة وعاء ذو رفوف داخل المفاعل كالمسطح تجعل عليها الكتلة الحيوية التي تُلَفَّح بالغازات الحارة لتسخينها . وتصلح هذه الأفران في عمليات التفكيك الصناعية إلا أن انتقال الحرارة فيها بطيء بالقياس إلى مفاعلات التسخين المباشر الأخرى .

*مفاعل طاقة أمواج البث الدقيقة:

من المفاعلات ما يستفاد فيها من أشعة أمواج البث الدقيقة في تسخين الكتلة الحيوية ، ويكون التسخين في هذه الحالة سريعاً منتظماً ولكن الطاقة المستهلكة في الحصول على الأشعة كبيرة .

*مفاعل الكتلة المتحركة:

يعد مفاعل الكتلة المتحركة ¹ أبسط أنواع المفاعلات ، وفيه تسقط الكتلة الحيوية في المفاعل من أعلاه ويتم تسخينها في خلال ذلك بغاز حار يدفع من أسفل المفاعل . ومع أن انتقال الحرارة في هذا المفاعل جيد فإنه لا يسهل فيه ضبط درجة الحرارة أو ضبط ضغط غاز التسخين . أما أكبر مشكلات هذا النوع من المفاعلات فهي مشكلة التخلص من القطران .

¹ ويلحق بهذا المفاعل أيضاً مفاعل الكتلة الثابتة (= Fixed bed reactor) .

*مفاعل السير النابض:

في مفاعل السير النابض يستفاد من السير النابض في نقل الكتلة الحيوية ويمكن بتغيير شدة النبضان التحكم بمقدار تدفقها ، وتسخن الكتلة الحيوية فيه بغاز حار . ومن مزايا هذا المفاعل إمكانية معالجة الكتلة الحيوية الكبيرة الأبعاد فيه ولكنه لا يسهل فيه ضبط درجة الحرارة لتعلق ذلك بشدة النبضان وتدفق غاز التسخين ، كما أن من أهم المشكلات فيه انسداد المنافذ بما قد يتشكل فيه من غبار وقطران .

*مفاعل السير:

من مفاعلات التسخين المباشر أخيراً مفاعل السير والذي يتألف من أربعة أقسام وهي أقسام الإمداد والتفاعل والسير اللولبي والتسخين [23] .

من المفاعلات التي تستعمل خاصة في عمليات التفكيك الحراري السريع مفاعلات الكتلة المعجبة والمفاعلات القاشطة ومفاعلات البلازما .

*مفاعلات الكتلة المعجبة:

في مفاعلات الكتلة المعجبة يدفع مائع مضغوط إلى الجسيمات الدقيقة الصلبة . ويمتاز هذا النوع من المفاعلات بانتقال حرارة جيد ومساحة اتصال كبيرة بين الطورين الصلب والمائع . ولهذا الضرب من المفاعلات أنواع كثيرة منها المفاعلات الحبيبية التي يكون الطور الصلب فيها رملًا مسخنًا يستعمل في تسخين الكتلة الحيوية تسخيناً سريعاً في حين يقوم الغاز المندفع من الأسفل بحمل نواتج التفكيك خارج المفاعل . ولا بد في هذا النوع من المفاعلات من استعمال كتلة حيوية ذات جسيمات دقيقة تقل عن 3mm أو 2 mm للحصول على معدلات تسخين مرتفعة . ومفاعلات الكتلة المعجبة هي أكثر المفاعلات انتشاراً واستعمالاً في إنتاج الزيت من الكتلة الحيوية بالتفكيك الحراري [8] .

*المفاعلات القاشطة:

على خلاف مفاعلات الكتلة المعجبة فإنه يمكن استعمال كتلة حيوية ذات جسيمات كبيرة الحجم في المفاعلات القاشطة (= Ablative reactors) (حتى 20 mm) . وفي هذه النوع من المفاعلات تكبس الكتلة الحيوية بالضغط الميكانيكي على جدران المفاعل المسخنة فتتصهر الأجزاء الملامسة للجدران منها وتنتقل الحرارة عبر هذه الطبقة المنصهرة .

*مفاعلات البلازما:

أخيراً فقد تستعمل مفاعلات البلازما في التفكيك الحراري ، حيث يصنع مفاعل البلازما غالباً من أنبوب أسطواني من المرو يحاط بقطبين من النحاس وتدفع جسيمات الكتلة الحيوية في الأنبوب من أعلاه ، ويستعمل غاز خامل في الأنبوب لتوليد البلازما وطرد الأوكسجين. ومع أن مفاعلات البلازما تستهلك طاقة كهربائية كبيرة فإن لهذه المفاعلات كذلك مزاياها فإن كثافة الطاقة المرتفعة فيها تؤدي إلى تفكيك حراري سريع وزيادة مردود الغاز المنتج وخفض مقدار القطران المتشكل .

2-7 طرائق التفكيك الحراري:

للتفكيك الحراري طرائق كثيرة تختلف في درجة الحرارة ، ومعدل التسخين ، وجو المعالجة ، ونوع الحفائز المستعملة . ومن طرائق التفكيك المعروفة التفكيك باستعمال الأشعة الدقيقة (المكروية) والبلازما أو الأشعة فوق الصوتية ، والتفكيك الفراغي والتفكيك في الأنبوب الفارغ ، والكرينة والتفكيك الجاف والتسخين والإسالة وتفكيك الإطارات وغيرها . ومن طرائق التفكيك الحراري أيضاً التفكيك باستعمال الهيدروجين أو بخار الماء ، ويستعمل التفكيك البخاري في الصناعة النفطية لإنتاج الإيثيلين . ومن الممكن تحسين كفاءة التفكيك الحراري بحيث تجرش المادة المعالجة وتسخن تسخيناً سريعاً إلى درجة حرارة مرتفعة (من 350°C إلى 500°C) .

2-8 التفكيك الحراري الخفيف:

التفكيك الحراري الخفيف (Torrefaction = Mild pyrolysis) عملية من عمليات التفكيك البطيء . ويقسم التفكيك الحراري الخفيف إلى التفكيك الرطب (Wet Torrefaction) والتفكيك الجاف (Dry Torrefaction) . ويراد بالتفكيك الرطب معالجة الكتلة الحيوية في وسط مائي حار باستعمال ماء حار مضغوط ودرجات حرارة تقع بين 180°C و 260°C [24 - 25] . أما التفكيك الجاف فتعالج به الكتلة الحيوية في جو خامل ، وهي عملية تتم في الضغط الجوي وفي درجات حرارة معتدلة تتراوح بين 200°C و 320°C وبمعدل تسخين قليل (أقل من 50°C في الدقيقة min) مع زيادة زمن التفاعل (حتى ساعة واحدة) . وللتفكيك الرطب مزايا كثيرة منها سهولة تحويل الفحم الحيوي الناتج عنه إلى كيب أو كتل أسطوانية جامدة (Pelletisation) دون الحاجة إلى إضافة الماء كما هو الحال في التفكيك الجاف [26 ، 27] ، ومنها إذابة المركبات غير العضوية وسهولة التخلص منها من الفحم الحيوي الناتج مما يجعل من هذا الفحم وقوداً أصح للاحتراق أو التغويز [25] . ثم إنه يمكن الحصول على مركبات كثيرة مفيدة توجد في طور الرطب الناتج عن التفكيك الرطب ومن هذه المركبات المفيدة روح الخل (أو حمض الخل) وحمض النمل واللين والفينول والفورفورال والسكريات وغيرها [24 ، 28] . ومع هذه

المزايا المتوقعة للتفكيك الرطب فإن التطبيق العملي لها يرتبط بمشكلات كثيرة ناتجة عن الرطوبة وأهمها مشكلات التآكل في المفاعل والمشكلات الناتجة عن ترسيب الأملاح غير العضوية المتشكلة ومشكلات التعامل مع الفضلات المائية ثم الحاجة إلى الضغط المرتفع في هذه العملية . ومن المعلوم أن الحاجة إلى مواد تقاوم التآكل في الضغوط ودرجات الحرارة المرتفعة يزيد من تكاليف العملية [29 - 30] . لذلك كله تفضل غالباً طرائق المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف الجاف وهو ما سوف نقتصر عليه في الدراسة الحالية، وهو المقصود بالتفكيك الحراري الخفيف كما هو مستعمل في هذه الأطروحة .

2-9 التفكيك الحراري الخفيف الجاف:

التفكيك الحراري الخفيف الجاف من طرائق التفكيك الحراري المفضلة لأنها لا تحتاج إلى درجات حرارة أو ضغوط مرتفعة ، ويمكن بها معالجة أنواع الكتلة الحيوية كالفضلات الزراعية والقش وغيرها . وتتبع الفائدة من عمليات التفكيك الحراري الخفيف في تخفيض نسبة الرطوبة في الوقود الحيوي وتحسين قيمته الحرارية . كذلك يقلل التفكيك الحراري الخفيف من نسبة الأوكسجين إلى الكربون ، كما يجعل الكتلة الحيوية المعالجة به أسهل طحناً وقد يستفاد من التفكيك الحراري الخفيف لذلك في تهيئة الكتلة الحيوية وإعدادها للاحتراق أو للاحتراق مع الفحم أو لعمليات معالجة لاحقة كالتغويز ، فتؤدي المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف إلى تحسين كفاءة عملية التغويز وتحسين جودة الغاز الناتج وخصائصه [31 - 32] . كذلك يوقف التفكيك الخفيف الأنشطة الحيوية في الكتلة الحيوية مما يوقف عمليات التفكك الحيوي كما يقلل من أخطار الاشتعال.

2-10 دراسة حول التفكيك الحراري الخفيف :

التفكيك الحراري الخفيف عملية قديمة ، وقد استعملت قديماً في تفكيك البن أو الجذور لإنتاج قهوة البن أو بدائلها مثل Chicory ، ولكن هذه العملية لم تستعمل في إنتاج الوقود الحيوي إلا حديثاً . ومن المشاهد أن هذه العملية قد تطورت في السنوات الأخيرة تطوراً سريعاً وتم تطبيقها عملياً وأنشئ كثير من معامل التفكيك الخفيف في كثير من البلدان في أوروبا وأمريكا بلغت ساعاتها مئات الآلاف من الأطنان في العام [33] . ويوجد حالياً نحو مئة براءة اختراع متعلقة بالتفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية ، وتعود أقدم براءة اختراع منها إلى ما قبل مئة وعشرين سنة وهي براءة اختراع مسجلة باسم Albert Comte Dillon de Michero ، وإن كانت مفاعلات التفكيك الحراري الحديث

في معظمها تقوم على براءة الاختراع المسجلة باسم Jacques Leclerc de Bussy [5] .
وبين الجدول (2-4) طائفة من براءات الاختراع :

الجدول (2-4) : طائفة من براءات الاختراع المتعلقة بالتفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية

براءة الاختراع	العنوان	صاحب البراءة	التاريخ
CH 20332	Four de séchage et de Torréfaction	Albert Comte Dillon de Michero	كانون الآخر 1901
FR 574507	Appareil de Torréfaction	Scrive Paul	تموز 1924
FR 686708	Four rotative a` axe incline pour le séchage, la Torréfaction et la cuisson des matériaux minéraux ou organiques	Beau Alfred	تموز 1930
FR 39349	Four rotative a` axe incline pour le séchage, la Torréfaction et la cuisson des matériaux minéraux ou organiques	Beau Alfred	تشرين الأول 1930
CH 153757	Four a tambour rotative a` axe incliné pour le séchage, la Torréfaction et la cuisson des matériaux minéraux et organiques	Etablissements Poliet Chausson	نيسان 1932
US 2159027	Process and apparatus for roasting	Jalma Michael M, Henri Coutinho	أيار 1939

شباط 1942	Seneze Marcel	Perfectionnement apportés aux procédés d'agglomération de matières combustibles, notamment pour gazogènes	BE 444413
حزيران 1942	Bethenod Joseph, Bouteille Joseph, Koehler Marcel	Procédé d'agglomération de produits obtenus avec du pois torrefie analogues	FR 872164
تشرين الأول 1943	Brisset Alfred	Système de carbonisation, de séchage et de torréfaction des bois, et dispositif pour la mise en oeuvre du Système	FR 886071
شباط 1946	Manson Isak	Procédé de traitement thermique des matières végétales en vue de leur séchage, torréfaction ou distillation	FR 906950
نيسان 1946		Procédé d'obtention de combustibles, de lubrifiants et de produits divers à l'aide de matières ligno-cellulosiques	FR 933026

آذار 1951	Dumesnil Andre	Procédé et installation pour le séchage, la torréfaction, la carbonisation, la distillation du bois, de la tourbe, et toutes autre matières	FR 976640
تشرين الأول 1951	Barrier Henri	Perfectionnement apportés aux procédés de fabrication d'agglomères combustibles et aux appareils de moulage utilisés	FR 993131
نيسان 1976	Pyle	Process for producing solid Industrial Fuel	US 3950143
حزيران 1982	Greul Arthur Richard	Verfahren zum Aufbereiten von Zellulosehaltigen Biomassen bzw. Braunkohle und Lignit zu einem einheitlichen, stark reaktionsfähigem Staubförmigen Brennstoff	DE 3041627
أيلول 1982	Schwob Yvan	Process for the transformation of cellulosic material by roasting, and product obtained by said process	FR 2512053

تشرين الأول 1983	Schwob Yvan	Procédé de préparation d'un combustible de nature Lignocellulosique et combustible Obtenu	FR 2525231
كانون الأول 1986	Leclerc de Bussy Jacques	Method for producing Torrefied wood, product obtained thereby, and application to the production of Energy	US 4787917
كانون الآخر 1987	Bourgeois Jean-Paul	Thermally condensed lignocellulose material, process and oven for obtaining it	FR 2591611
كانون الأول 1988	Volskow Peter	Apparatus for low Temperature pyrolysis of Biomass	DE 3721006
حزيران 1989	Gerard Roger, Cimetiere Jean Paul	Method and Device for the Torrefaction of Vegetable Ligneous Material	FR 2624876
تشرين الأول 1997	Bauknecht Maximilian, Lutze Hans	Process and apparatus for deoiling oil and grease containing materials	DE 19614689
تشرين الأول 1999	Unternahrer Roland Chautemps Cyrille Bernon Jean-Pierre	Apparatus and process for the heat treatment of lignocellulosic material	FR 2757097

كانون الآخر 2000	Guillin Dominique;	Reactor for wood rectification	FR 9901718
حزيران 2000	Bouvier Jean Yves	Method of thermal treatment of ligneous- cellulose (wood) material with elimination of Oxygen in the gaseous phase	FR 2786426
كانون الآخر 2001	Hochreiter Johann	Device for degassing organic materials, e.g. wood, comprises heated pyrolysis Chamber through which pyrolysis material is conveyed using screw conveyor from inlet side to outlet side	DE 19932822
كانون الأول 2003	Reed Thomas	Process and apparatus for making a densified, torrefied fuel	US 2003221363
حزيران 2005	Bergman Peter Christiaan Alber; Boersma Arjen Ragusa; Zwart Robin Willem; Rudolph Kiel Jacob; Hendrick Arnold	Method and System for the torrefaction of materials	NL 1025027

شباط 2006	Lange Stephan; Jansen Gerhard A; Moller- Willenberg Uwe	Roasting device for plant bulk material and method for operating a roasting device for plant bulk material	DE 10200403873 0
آذار 2007	Pels Jan Remmert; Bergman Peter Christiaan Alber	Werkwijze en inrichting voor het behandelen van Biomassa	NL 1029909
آذار 2007	LV Fengjie Zhang	Biomass graded temperature control slow pyrolysis process and its system	CN 1935941
تموز 2007	Bergman Peter Christiaan Alber	Process and device for treating Biomass	EP 1969099
أيلول 2007	Leveson Philip D.; Gaus Johann P.;	Method for producing a homogenous Biomass fuel for gasification applications	US 2007220805
تشرين الآخر 2007	O'Connor Paul	Mild pyrolysis of carbon based energy carrier material	EP 1852491
تشرين الآخر 2007	Paoluccio John A	Method and apparatus for biomass torrefaction, manufacturing a storable fuel from biomass and producing offsets for the combustion products of fossil fuels and a combustible article of manufacture	US 2007266623

كانون الأول 2007	Ruiters Gerard; Hubert Joseph	Preparation by torrefaction of a solid fuel useful as fuel for coal fired power plants, involves heating a starting composition comprising a secondary recovered fuel material indirectly at specific mass temperature	NL 103200+1
كانون الأول 2007	Ruiters Gerard; Hubert Joseph	Method for the preparation of solid fuels by means of torrefaction as well as the solid fuels thus obtained and the use of those fuels	EP 2027233
كانون الآخر 2008	Guyomarc H Raymond	Method and system for roasting a Biomass feedstock	FR 2903177
حزيران 2008	Guojiong Si	Energy saving type formwork torrefaction carriage	CN 201015789
أيلول 2008	Paoluccio, John A	Method and apparatus for biomass torrefaction using conduction heating	US 20080223269
تشرين الأول 2008	Brunet Andre	Process for treating lignocellulosic material, and apparatus to carry out the same	US 20080263891

تشرين الآخر 2008	Cox Constantijn	Method for the treatment of the empty fruit bunch (EFB) material of Palm Oil Trees, particulate torrefied EFB product and use of such product as auxiliary fuel in a power plan	EP 1990399
آب 2009	Hopkins, Christopher B; Johnson John E	Autothermal and mobile torrefaction devices	WO 2009124286
نيسان 2010	Weisselberg Edward; Bevacqua Joseph; Borre Robert	System and method for drying and torrefaction	US 20100083530
نيسان 2010	Schulenberger Arthur M.; Wechsler Mark;	Device and method for conversion of biomass to biofuel	US 20100101141
تموز 2010	Budarin, Vitaliy, Lvovich; Milkowsky, Krzysztof, Jakub; Shuttleworth, Peter; Lanigan, Brigid Clark, James, Hanley; Macquarrie, Duncan, James; Wilson, Ashley;	Microwave torrefaction of biomass	GB 2009001672

من الملاحظ أن التطور السريع في التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية اقتصر في الغالب على معالجة الأخشاب النقية دون القش والفضلات الزراعية والمدنية والفضلات التي ترتفع فيها نسبة الرطوبة وغيرها، ومن المعلوم أن معالجة مثل هذه المواد بالتفكيك الحراري الخفيف أكثر تعقيداً ويعود ذلك إلى عدة عوامل منها انطلاق الهواء منها وجودة منتجاتها ومرونة العملية والتغير في خصائص الكتلة الحيوية المعالجة [33 ، 34] . ويقدر بعض الباحثين عدد الشركات العاملة في مجال التفكيك الحراري الخفيف بنحو 56 شركة نذكر عدداً منها في الجدول (2-5) :

الجدول (2-5): شركات التفكيك الحراري الخفيف

الولايات المتحدة الأمريكية = 28 = 50 %	
الموقع على الإنترنت	الشركة
http://www.agri-techproducers.com/	Agri-Tech
http://www.argonautbioenergy.com/services.htm	Argonaut Bioenergy
http://www.biocharsystems.com/	Biochar Engineering Corporation
http://www.biomassenergyholdings.net/	Biomass Energy Holdings
http://www.biomassenergyresources.com/	Biomass Energy Resources
http://www.cnfbiofuel.com/	CNF Biofuels
http://www.creeind.com/	Cree Industries
http://www.ecpisystems.com/wcms/index.php?Torrefaction	Earth Care
http://ecofuelsinc.net/about/	EcoFuels
http://hm3e.com/index.php	HM3
http://www.integrofuels.com/	Integro Earth Fuels
http://internationaltorrefaction.com/	International Torrefaction Systems
http://www.keyflame.com/	Key Flame
http://www.magnoliabiopower.com/	Magnolia BioPower LLC

http://www.cpac.washington.edu/Activities/SI/SI10/Presentations/Tuesday/Pauley SI 2010.pdf	Matric - Mid Atlantic Technology Research and Innovation Centre
http://www.newbiomass.com/	New Biomass Energy
http://www.newearth1.net/	New Earth Renewable Energy
http://renewablefueltech.wordpress.com/	Renewable Fuel Technologies
http://www.riverbasinenergy.com/	River Basin Energy
http://www.sea2skyenergy.com/	Sea2Sky Corporation
http://terradyneenergy.com/ready.swf	Terradyne Energy
http://www.terragreenenergy.com/	Terra Green Energy
http://thermogenind.com/index.html	Thermogen Industries
http://torrproc.com/	Torrproc
http://www.torrsys.com/	Torrsys / Bepex
http://www.techtp.com/	Transnational Technologies
www.vegabiofuels.com	Vega Promotional Systems
http://www.verdantenergysolutions.com/	Verdant Energy Solutions
هولندا = 7 = 13 %	
http://www.btg-btl.com/index2.php	BTG
http://www.ecn.nl/home/	ECN
http://www.foxcoal.nl/	Foxcoal
http://www.stramproy.nl/	Stramproy-Green
http://www.qlyte.com/	SubCoal
http://www.topell.nl/	Topell
http://www.torrcoal.com/	Torrcoal
فرنسا = 4 = 7 %	
http://www.biogreenenergy.com/appli.html	Biogreen Energy

http://www.ifp.com/l-ifp/l-ifp-en-bref	IFP
http://www.spirajoule.com/	Spirajoule
http://www.thermya.com/en/index_thermya.php?id=6#	Thermya SA
كندا = 3 = 5 %	
http://alternabiocarbon.com/	Alterna Biocarbon
http://canadian-biocoal.com/	Canadian Bio-Coal
http://cmcindo.blogspot.com/2010/07/jfbiocarbon-carbon-chemmecofrom.html	J F Biocarbon
ألمانيا = 3 = 5 %	
http://www.dgengineering.de/RotaryKiln-Processes-Torrefication.html	DGEngineering
http://www.grgmbh.de/	G & R Technology Group
http://www.suncoal.de/en/home/	SunCoal
إندونيسيا = 1 = 2 %	
http://cmc-indo.blogspot.com/	Chemmeco Inc.
المملكة المتحدة = 1 = 2 %	
http://www.rotawave.com/	Rotawave
النمسا = 1 = 2 %	
http://www.ebes.at/	EBES AG /Andritz
بلجيكا = 1 = 2 %	
http://www.4energyinvest.com/	4Energy Invest
إسبانيا = 1 = 2 %	
http://www.lantec-ing.com/	Lantec / Idema
الدنمارك = 1 = 2 %	
http://www.tke.dk/TKE_simple.asp?pageid=99	TK Energi AS
السويد = 1 = 2 %	

http://www.torkapparater.se/	Torkapparater AB
المجر = 1 = 2 %	
http://www.3ragrocarbon.com/	3R Agrocarbon
لاتفيا = 1 = 2 %	
http://www.airless-systems.co.uk/	Airless Systems
الهند = 1 = 2 %	
<u>x</u>	Hi-Tech Agro
تايلندا = 1 = 2 %	
http://www.gazprom-mt.com/	Gazprom / International Forest Products

كذلك تكثر الدراسات والبحوث، المجرة في الجامعات، ومراكز البحوث العلمية، حول التفكيك الحراري، وإنتاج الوقود والفحم الحيوي . وعلى سبيل المثال فقد تجاوز عدد البحوث المنشورة بين عامي 2005 و 2012 ذات الصلة بالفحم الحيوي خاصة ألف بحث (1038) وذلك حسب ISI Web of Science. ومع كثرة الدراسات المتعلقة بالتفكيك الحراري للكتلة الحيوية، فإن الدراسات المختصة بالتفكيك الحراري الخفيف ما تزال قليلة، ولا سيما الدراسات المتعلقة بالخصائص الترموديناميكية والدراسات المتعلقة بآلية التفاعل في التفكيك الحراري الخفيف، وحركيته، وقياس الجسيمات الأمثل، وغير ذلك من العوامل . وفي ذلك يقول بعض الباحثين : إن ندرة البحوث المجرة في هذا الموضوع أو قلتها تضعف من إمكانية استغلال التفكيك الحراري الخفيف في إنتاج الطاقة أو تجعل من التفكيك الحراري الخفيف عملية غير مستغلة إلى حد كبير وغير مستفاد منها ([22]).

وتعد البحوث التي أجريت في فرنسا في العقد الثالث من القرن الماضي حول التفكيك الحراري الخفيف من أقدم البحوث المجرة في هذا الموضوع ، ونحو سنة 1984 قام الباحثان Bourgois و Doat بتجارب حول التفكيك الحراري الخفيف لنوعين من الأخشاب الاستوائية من الشجر المُعْبِل (= Deciduous) (أي الشجر الذي يسقط ورقه في بداية الشتاء) والشجر الصنوبري . وقد استعمل الباحثان في تجاربهما التي أجريت على الأخشاب من الشجر المعبل : الكافور (= Eucaliptus) وخليط من الكستنة (= Chestnut) والبلوط (= Oak) ، وأجري التفكيك الحراري لهذه الأخشاب في المجال من 270 °C

إلى 275°C وأمكن بذلك زيادة القيمة الحرارية الصغرى للوقود الصلب من نحو 18 إلى 22 MJ/kg . كذلك فقد استعمل الباحثان أخشاباً من الصنوبر وأجريا التفكيك الحراري في درجات أعلى من الحرارة ($280^{\circ}\text{C} - 285^{\circ}\text{C}$) . وقد أدت هذه النتائج إلى إنشاء معمل للتفكيك الحراري سنة 1987 بقدرة إنتاجية مقدارها 14000 ton/year ، وكان الفحم الحيوي المنتج يستعمل مُرجعاً في عملية إنتاج السليكون وفي الشواء [35]. وقد زاد الاهتمام من بعد بعملية التفكيك الحراري الخفيف. ونحو سنة 1990 أجرى Pentananunt ورفاقه تجارب في التفكيك الحراري الخفيف في المعهد التكنولوجي الآسيوي في بانكوك وتوصلوا إلى أن الفحم الحيوي الناتج من عملية التفكيك الحراري الخفيف يطلق عند إحراقه دخاناً أقل بكثير مما يطلقه الخشب [36] . قد أجريت بعد ذلك كثير من الدراسات التجريبية على التفكيك الحراري الخفيف ، ومنها الدراسة التي قام بها Bridgeman ورفاقه ، فقد قاموا بدراسة التفكيك الحراري الخفيف لبعض الفضلات الزراعية في جو من النتروجين ، وتوصلوا إلى إنتاج فحم حيوي يحتوي على 96 % من الطاقة الأصلية في المادة الأولية ، كما توصلوا إلى أنه يمكن الحصول على نتائج أفضل برفع درجة الحرارة [37] . وقام باحثون في الصين بخلط الفضلات الزراعية مع روث الأبقار ، وبعد طحن الخليط تمت معالجته بالحرارة (بدرجة حرارة $200^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$) لمدة 20 min حيث تم فصل المواد الخفيفة وهذه جمعت وعولجت للحصول منها على وقود غازي وسائل . أما المادة الصلبة المتبقية فتم كبسها لتشكيل قوالب فحمية تمتاز بكثافة عالية ونسبة رماد منخفضة . ويمكن أيضاً معالجة هذه المادة بالكربنة بعد ذلك [38 – 39] . وقام بعض الباحثين بمعالجة الكتلة الحيوية في جو يحتوي على نسبة قليلة من الأوكسجين وتم فيها الحصول على وقود غازي مركب من أول وثاني كسيد الكربون ومركبات هيدروكربونية إضافة إلى الوقود الحيوي [40 – 41] .

وقام بعض الباحثين بدراسة معالجة أنواع مختلفة من الخشب بالتفكيك الحراري الخفيف واستطاعوا الحصول على مواد كيميائية مختلفة (منها مثلاً حمض الخل وغيره) إضافة إلى الفحم والغاز [42 – 43] . ويلخص الجدول (2-6) طائفة من الدراسات المجراة حول التفكيك الحراري الخفيف للنش خاصة، وكانت أهم العوامل المدروسة تتمثل في تدفق النتروجين ومعدل التسخين ودرجة حرارة التفكيك وزمن البقاء. وكانت النتيجة العامة التي تم التوصل إليها من هذه الدراسات هي أن رفع درجة حرارة التفكيك يؤدي إلى تقليل مردود الفحم الحيوي المنتج وزيادة قيمته الحرارية وتحسين إمكانية طحنه .

الجدول (2-6): طائفة من الدراسات المجراة حول التفكيك الحراري الخفيف للقش

المرجع	تدفق النتروجين mL/min	زمن البقاء (min)	معدل التسخين ° C / Min	درجة حرارة التفكيك °C
29	83	60	–	230
		120		250
		180		280
30	50	30	10	290 – 250
31	500	30	30	300 – 200
32	–	50 – 20	70 – 25	300 – 200
33	–	30	20 – 10	250
34	–	15	–	200
		30		260
		45		315
		180 – 60		
64		30	6, 7	250
		60	5, 0	300

2-11 التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية:

يمكن تعريف التفكيك الحراري الخفيف بالمعادلة الآتية :

$$Q = A.K.\Delta T \quad (1)$$

Q = مقدار الحرارة المنتقلة في مقدار واحدة الزمن (J/sec) .

A = مساحة سطح انتقال الحرارة (m^2) .

K = عامل انتقال الحرارة ($Watt/m^2.K$) .

ΔT = الفرق في درجات الحرارة (K) .

ويمكن بالتفكيك الحراري إنتاج مواد غازية وسائلة وصلبة ، ويختلف مردود هذه المواد باختلاف خصائص الكتلة الحيوية . وعند تفكيك المواد اللغوزية بالتفكيك الحراري الخفيف فإن تفاعلات التفكيك تبدأ أولاً بتفكيك الهميسلوز أما السللوز واللغنين فيكون تفككهما أقل شدة في المجال الحراري المألوف في عمليات التفكيك الحراري الخفيف . ويمكن تلخيص مراحل التفكيك الحراري الخفيف في المراحل الآتية [44] :

1- مرحلة التسخين الأولية (حتى الدرجة 160°C) وفيها يتم تبخير الماء الحر في الكتلة الحيوية وفصله وتجفيف الكتلة الحيوية .

2- مرحلة التكثيف الحراري (في المجال من 160°C إلى 180°C) وفيها تحدث التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تفكيك الماء المرتبط وفصله مع تشكل ثاني أكسيد الكربون . والمرحلتان السابقتان مرحلتان ماصتان للحرارة .

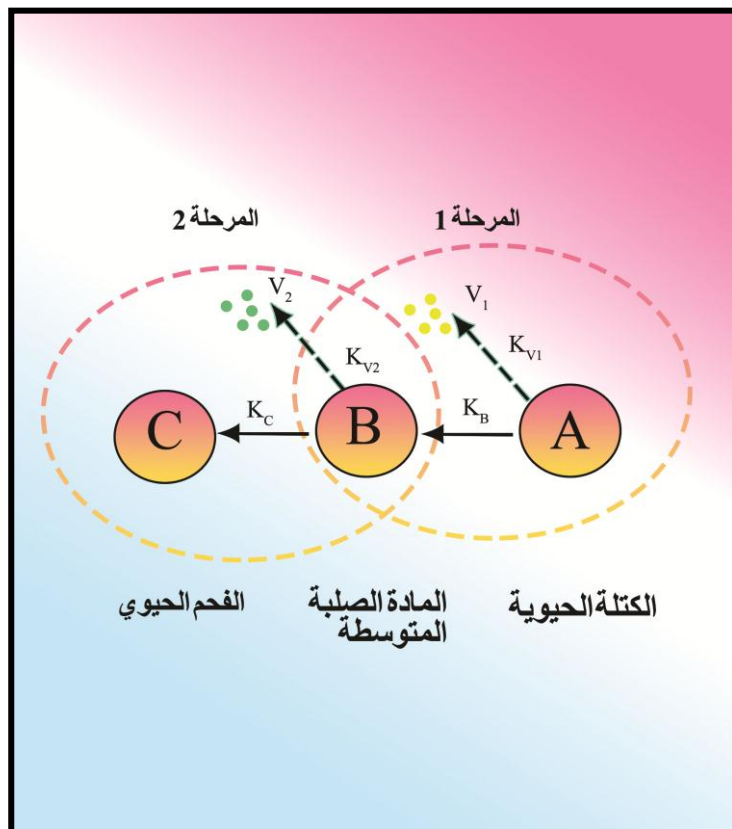
3- مرحلة بدء تفكيك الهميسلوز (في المجال من 180°C إلى 270°C) وهو تفاعل ناشر للحرارة ، وتشير الدراسة مع ذلك إلى أن العملية في إجمالها تبقى ماصة للحرارة حتى الدرجة 250°C . ويتم أثناء ذلك تفكك مجموعات الهيدروكسيل (OH) . وفي هذه المرحلة يتغير لون الكتلة الحيوية إلى اللون البني لما تفقده من الماء وثاني أكسيد الكربون مع مقادير كبيرة من حمض الخل والفينولات . وهذه المواد هي مواد تقل قيمتها الحرارية إجمالاً لذلك يؤدي فقدانها إلى تحسين القيمة الحرارية للكتلة المتبقية كما تزداد كثافتها . ويؤدي تفكيك مجموعات الهيدروكسيل إلى تشكل كتلة متبقية مقاومة للماء فيمكن لذلك خزنها دون خشية من تعفنها [45] .

4- وعند التسخين إلى درجات حرارة تزيد على 280°C فإن العملية تصبح عملية ناشرة للحرارة تماماً . ويزداد تشكل الغاز في هذه المرحلة مع تشكل أول وثاني أكسيد الكربون وحمض الخل ومركبات هيدروكربونية كالفينولات والكريسولات (Cresols) ومركبات أخرى ثقيلة . وليس من المألوف في عمليات التفكيك الحراري الخفيف رفع درجة الحرارة فوق 300°C .

2-12 حركية تفاعلات التفكيك الحراري الخفيف:

يمكن وصف حركية تفاعلات التفكيك الحراري الخفيف بأنها آلية ذات مرحلتين ، حيث أن المرحلة الأولى منهما أسرع من المرحلة الثانية . ويرجع الفضل في دراسة حركية التفكيك الحراري الخفيف لأول مرة إلى باحثين هما Blasi و Lanzetta [46 ، 47] (الشكل 2-15) . في هذا الشكل ترمز A للكتلة

الحيوية وترمز B للمادة الصلبة المتوسطة الناتجة وترمز C للفحم الحيوي الناتج . وترمز V_1 للمواد المتبخرة الناتجة من المرحلة الأولى و V_2 للمواد المتبخرة الناتجة من المرحلة الثانية .



الشكل (2-15): آلية التفكيك الحراري الخفيف ذات المرحلتين [48]

وتمثل المرحلة الأولى تفكك الهميسلوز وتتم في درجات حرارة تقل عن 250°C . وقد يستدل من الدراسة المرجعية أن تفكك الهميسلوز يتم في المجال من 190°C إلى 350°C [49] . ويستدل من الدراسات المجراة حول تفكك الهميسلوز أنه عملية ذات مرحلتين ، ففي المرحلة الأولى منهما تتشكل المركبات المتبخرة الخفيفة من السكريات المفردة والمركبة، وفي المرحلة الثانية يتم تفكيك هذه السكريات تفكيكاً وسيطياً يؤدي إلى إنتاج أكاسيد الكربون (CO و CO_2) . وقد يؤدي التفكيك الحراري لروابط الكربون في مجموعات الكربوكسيل إلى تشكل الحموض ، فإن كانت جسيمات الكتلة الحيوية صغيرة فإن هذه الحموض تنتشر وتخرج منها . وقد تحفز الحموض تفاعلات البلمهة والتفكيك الحراري ويؤدي ذلك إلى تشكيل أوكسيد الكربون الثاني والكربونيلات كالأستون والميثانول والبروبانول وغيرها من المركبات المحتوية على ذرة إلى ثلاث ذرات

من الكربون وذرة واحدة أو ذرتين من الأوكسجين . وفي هذه المرحلة يرتفع مردود الوقود الصلب الناتج عن تفكيك الخشب إلى 70 % - 88 % ، ويتعلق ذلك بدرجة حرارة التفكيك فيقل مردود الوقود الصلب بارتفاع درجة الحرارة .

2-13 حسابات مراحل التفكيك الحراري للمواد اللغلولية:

يمكن حساب النقص في الكتلة الحيوية مع الزمن في المرحلة الأولى عند ثبات درجة الحرارة من المعادلات الآتية :

$$\frac{dM_A}{dt} = -k_1 M_A \rightarrow M_A = M_0 e^{-K_1 t} \quad (2)$$

$$\frac{dM_{V1}}{dt} = k_{V1} M_A \rightarrow M_{V1} = \frac{K_{V1}}{K_1} M_0 (1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

$$\frac{dM_B^{A \rightarrow B}}{dt} = k_B M_A \rightarrow M_B^{A \rightarrow B} = \frac{K_B}{K_1} M_0 (1 - e^{-K_1 t}) \quad (4)$$

حيث : M_0 = مقدار الكتلة الحيوية الصلبة قبل المعالجة .

K_1 = المعدل الحركي في المرحلة الأولى = $K_B + K_{V1}$.

ويتعلق المعدل الحركي بدرجة الحرارة على النحو الآتي :

$$K_i = K_{0,i} e^{-\frac{E_i}{RT}}, \quad i = A, B, C, V_1, V_2$$

$M_B^{A \rightarrow B}$ = كتلة B الناتجة عن A في كل خطوة زمنية .

تمثل المرحلة الثانية تفكك السللوز واللغنين ، ويستدل من الدراسة المرجعية أن اللغنين يتفكك في مجال واسع من درجات الحرارة بين 250 °C و 500 °C ، أما السللوز فينفكك في المجال من 305 °C و 375 °C . وفي هذه المرحلة ينخفض مردود الوقود الصلب إلى نحو 41 % ، ويتعلق أيضاً بطبيعة المادة الحيوية المعالجة . وتبدأ المرحلة الثانية إذا تجاوزت درجة الحرارة 250 °C . وتوجد عند درجات الحرارة التي تزيد على 250 °C مدة زمنية معينة تنتهي عندها المرحلة الأولى وتبدأ المرحلة الثانية ، وتعرف هذه المدة الزمنية بالزمن الحرج وعندها يبلغ مردود المادة الصلبة المتوسطة قيمة عظمى M_B^* :

$$\frac{M_B^*}{M_0} = \frac{M_{V2\infty}}{M_0} + \frac{M_{C\infty}}{M_0} = 1 - \frac{M_{V1\infty}}{M_0} \quad (5)$$

حيث $M_{V1\infty}$ و $M_{V2\infty}$ هما مقدار المواد المتبخرة الأعظم في المرحلة الأولى والثانية و M_C وزن الفحم الناتج بعد انتهاء مرحلة فصل المواد البخورة من الكتلة الحيوية .

ويمكن حساب الزمن الحرج من العلاقة الآتية :

$$\frac{dM_B}{dt} = K_B M_A - K_2 M_B = 0 \rightarrow \quad (6)$$

$$K_B M_0 (1 - e^{-K_1 t^*}) = K_2 \frac{K_B M_0}{K_1 - K_2} (e^{-K_2 t^*} - e^{-K_1 t^*}) \rightarrow t^* = \frac{\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)}{K_1 - K_2}$$

$$K_2 = K_C + K_{V2}$$

ويمكن اعتماداً على المعطيات المتوفرة في المراجع التوصل إلى العلاقات الآتية لحساب كتل النواتج بدلالة درجة الحرارة عند التفكيك الحراري الخفيف للقص :

$$\frac{M_{C\infty}}{M_0} = 0.90 - 0.0014 (T(^{\circ}C) - 200) = \frac{K_C K_B}{K_1 K_2} \quad (7)$$

$$\frac{M_{V2\infty}}{M_0} = 0.13 + 0.001 (T(^{\circ}C) - 260) = \frac{K_{V2} K_B}{K_1 - K_2} \quad (8)$$

$$\frac{M_{V1\infty}}{M_0} = \frac{K_{V1}}{K_1}$$

ويمكن حساب كتلة المادة الصلبة W عند كل لحظة من المعادلة الآتية [51 ، 50] :

$$\frac{W}{M_0} = \frac{M_A + M_B + M_C}{M_0} = \frac{M_B^*}{M_0} - \left(\frac{M_B^*}{M_0} - \frac{M_{C\infty}}{M_0} \right) (1 - e^{-K_2(t-t^*)}) \quad (9)$$

ويمكن حساب كتلة المواد المتبخرة والصلبة الناتجة بعد المرحلة الثانية من العلاقات الآتية :

$$\frac{M_{V2}}{M_0} = \frac{M_B^* + M_A - W}{M_0} \rightarrow \frac{M_{V2}}{M_B^*} = 1 + \frac{M_A - W}{M_B^*} \quad (10)$$

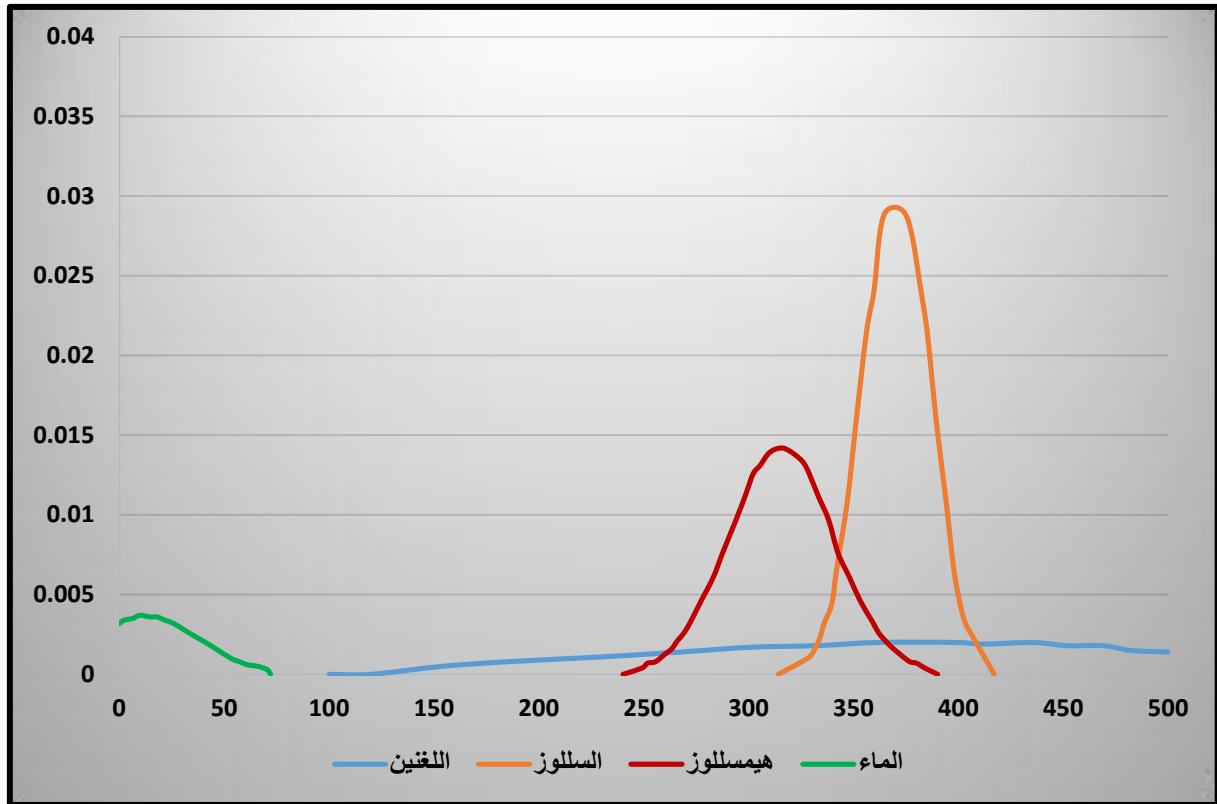
$$\begin{aligned} \frac{dM_B^{B \rightarrow C}}{dt} &= -K_2 M_B^{B \rightarrow C} \rightarrow M_B^{B \rightarrow C} = M_B^* (1 - e^{-K_2(t-t^*)}) \rightarrow \frac{M_B^{B \rightarrow C}}{M_B^*} \\ &= 1 - e^{-K_2(t-t^*)} \end{aligned} \quad (11)$$

وأخيراً يمكن حساب كتلة الفحم الحيوي الناتج من العلاقة :

$$\frac{dM_C}{dt} = -K_C M_B^{B \rightarrow C} \rightarrow \frac{M_C}{M_0} = K_{C\infty} (1 - e^{-K_2(t-t^*)}) \quad (12)$$

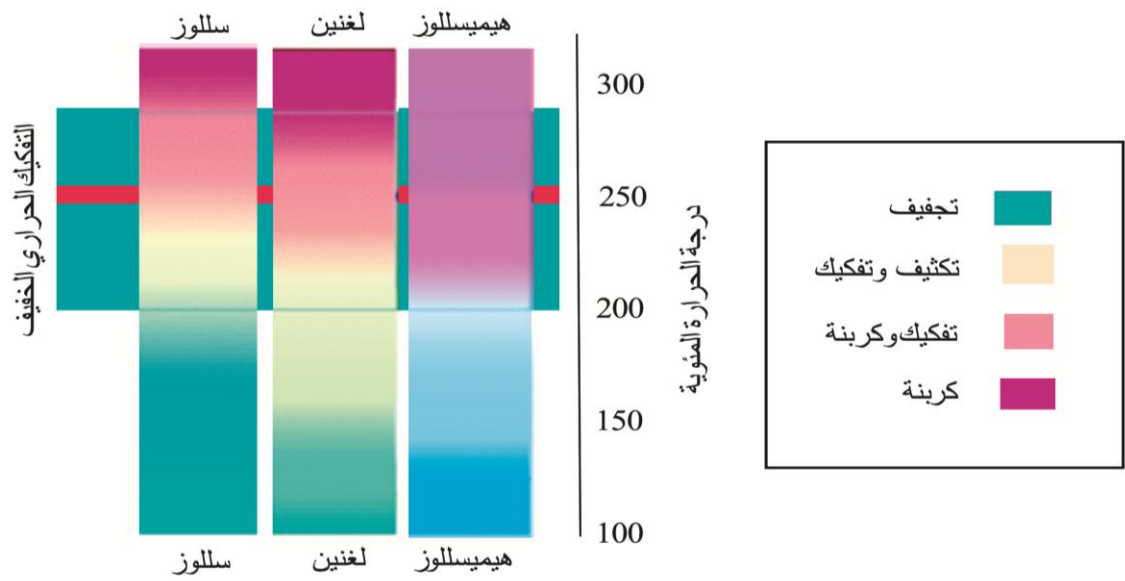
$$\frac{M_C}{M_B^*} = \frac{K_C K_B}{K_2(K_1 - K_{V1})} (1 - e^{-K_2(t-t^*)}) \quad (13)$$

وبين الشكل (2-16) العلاقة بين درجة حرارة التفكيك والنقص في وزن الكتلة الحيوية للمواد الأساسية الثلاث في الكتلة الحيوية .

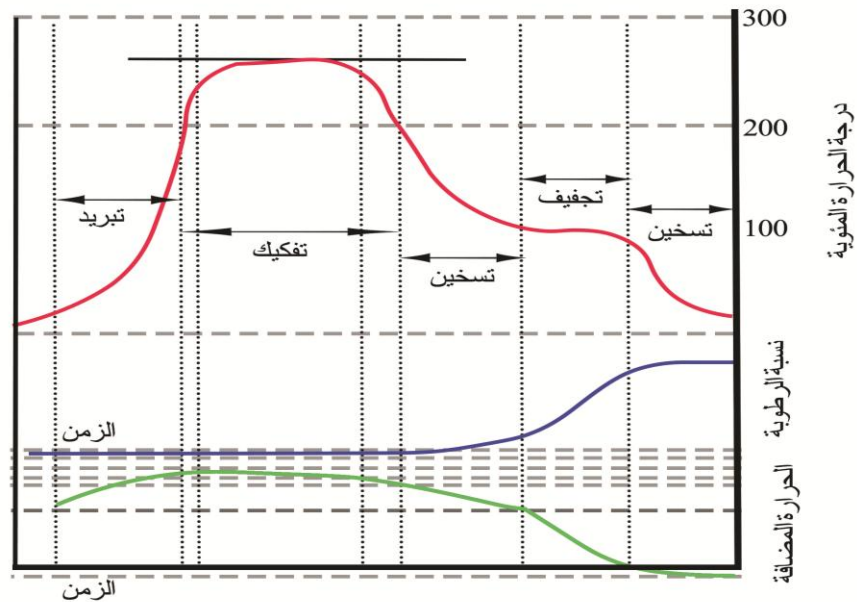


الشكل (2-16) : العلاقة بين درجة التفكك الحراري ومعدل تفكك المواد الأساسية الثلاث في الكتلة الحيوية [52]

ومن الملاحظ في عمليات التفكك الحراري الخفيف للمواد اللغلوذية أن المواد الهيمسللوزية أكثر تفككاً من اللغنين والسللوز . ويبين الشكلان (2-17) و (2-18) مراحل التفكك الحراري للمواد اللغلوذية .



الشكل (2-17): مراحل معالجة المواد اللغلوذية بالتفكيك الحراري



الشكل (2-18): مراحل التفكيك الحراري للمواد اللغلوذية

2-14 العوامل المؤثرة على عملية التفكيك الحراري الخفيف ونواتجه:

تختلف عمليات التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية في الغاية المطلوبة منها فقد تكون هذه الغاية إنتاج أنواع الوقود المختلفة ، كما يمكن بالتفكيك الحراري الخفيف معالجة أنواع الكتلة الحيوية معالجة أولية قبل تغويزها ، فيمكن بالتفكيك الحراري الخفيف لهذه المواد تحسين خصائصها وجعلها أكثر صلاحية للتغويز . ومن أهم خصائص الكتلة الحيوية ذات التأثير المهم في التفكيك الحراري ونواتجه:

1- نسبة الرطوبة فيها .

2-نسب المواد الأساسية اللغوزية.

3-نسب المواد المتبخرة الثابتة والرماد .

يؤدي ارتفاع نسبة الرطوبة في الكتلة الحيوية إلى زيادة مردود الزيت السائل وخفض مردود الغاز والفحم [53] . كذلك تؤدي زيادة نسبة السللوز فيها إلى زيادة مردود الزيت [54] ، أما زيادة نسبة اللغنين فتؤدي إلى زيادة مردود الفحم المنتج [54] . وإجمالاً فإن ارتفاع نسبة المواد المتبخرة في الكتلة الحيوية يزيد من مردود الزيت والغاز في حين أن ارتفاع نسبة الكربون الثابت يزيد من نسبة الفحم الحيوي المتشكل . أخيراً فإن ارتفاع نسبة الرماد في الكتلة الحيوية يزيد من مردود الفحم المنتج ويقلل من مردود الزيت والغاز . لذلك فإنه يفضل استعمال الخشب ونباتات الطاقة والقش ولا سيما قش الأرز والقمح لإنتاج الزيت والغاز ، في حين تفضل المواد التي ترتفع فيها نسبة اللغنين في إنتاج الفحم الحيوي ومنها قشور البندق والجوز (الجدول 1-2). ويؤدي التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية إلى تغيير كبير مهم في خصائصها الفيزيائية ومنها نسبة الرطوبة فيها والكثافة والقيمة الحرارية ومقاومتها للماء وخصائص السحق والطحن وغيرها [55] ، كما يؤدي إلى تغيير كبير مهم في سلوكها عند تخزينها من حيث التسخين الذاتي والاحتراق التلقائي والغازات المنبعثة . ويتم في عملية التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية فصل الرطوبة والمركبات العضوية الخفيفة وهذه تشكل نحو 20 % من المادة الحيوية المعالجة ، وتشمل هذه المواد : الزيت المتكثف والغاز في حين تشكل الكتلة الباقية كتلة صلبة تعرف باسم الفحم الحيوي . وإجمالاً فإن ارتفاع درجة حرارة التفكيك يؤدي إلى زيادة نسبة المواد المتكثفة . ويقدر بعض الباحثين أن نسبة الغاز إلى السائل هي نحو 0,25 [48] . ولا يزيد مقدار القيمة الحرارية الضائعة للكتلة الحيوية المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف على 10 % ، وقد يستفاد من هذه الحرارة في عملية التفكيك الحراري نفسها .

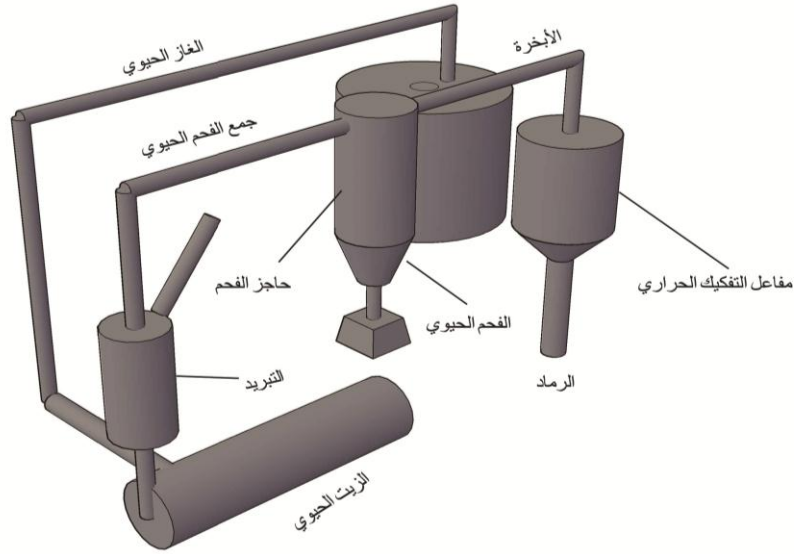
2-15 كلفة إقامة معمل تفكيك حراري خفيف:

لا شك في أن المردود الاقتصادي هو من أهم العوامل التي ينبغي أن تؤخذ في الحسبان عند إقامة معمل التفكيك الحراري ، ومن المعلوم أن كلفة إنتاج الوقود الحيوي بالتفكيك ما تزال أكبر من كلفة إنتاج الوقود الكربوني المعدني . وتشمل كلفة التفكيك الحراري كلفة جمع الكتلة الحيوية (وهذه تمثل نحو 23 % - 30 من الكلفة الإجمالية) وكلفة نقلها (وهذه تمثل نحو 5 % - 7 %) وكلفة تحضير الكتلة الحيوية وطحنها (وهذه تمثل نحو 7 % - 9 % من الكلفة الإجمالية) ثم كلفة التفكيك الحراري نفسه وثمان المفاعل. ولا تشكل كلفة تشييد المفاعل في الأغلب إلا نحو 10 % - 15 % من رأس المال الإنشائي [8]. ولا شك في أن إنتاجية معمل التفكيك عامل مهم في كلفة إنتاج الوقود الحيوي، ونقل الكلفة إجمالاً كلما زادت إنتاجية المعمل.

ومن المهم عند تصميم معمل التفكيك الحراري إجراء موازنة الطاقة وحساب الجودة الحرارية . ويمكن تعريف الجودة الحرارية بأنها القيمة الحرارية لنواتج التفكيك نسبة إلى مجموع القيمة الحرارية للكتلة الحيوية والطاقة المطلوبة في التفكيك . وتشمل الطاقة المطلوبة في التفكيك الطاقة المطلوبة لتجفيف الكتلة الحيوية ، والطاقة المطلوبة لتسخينها ورفع درجة حرارتها إلى درجة حرارة التفكيك المطلوب ، ثم الطاقة اللازمة لتفاعلات التفكيك عند درجة حرارة التفكيك المطلوبة. وتختلف الجودة الحرارية لعمليات التفكيك باختلاف شروط العملية ونوع الكتلة الحيوية المعالجة . وقد بلغت هذه الجودة الحرارية 35 % - 39 % في الدراسة التي أجراها بعض الباحثين عند معالجة الخشب [56]. وقد يمكن أيضاً إحراق بعض نواتج التفكيك للحصول على الطاقة المطلوبة للتفكيك. فيمكن إحراق غاز التفكيك وبعض الفحم الحيوي المنتج لهذا الغرض. وتوصل الباحثون إلى أن نحو 5.48 % من طاقة نواتج التفكيك كافية لتأمين الطاقة المطلوبة للتفكيك [57].

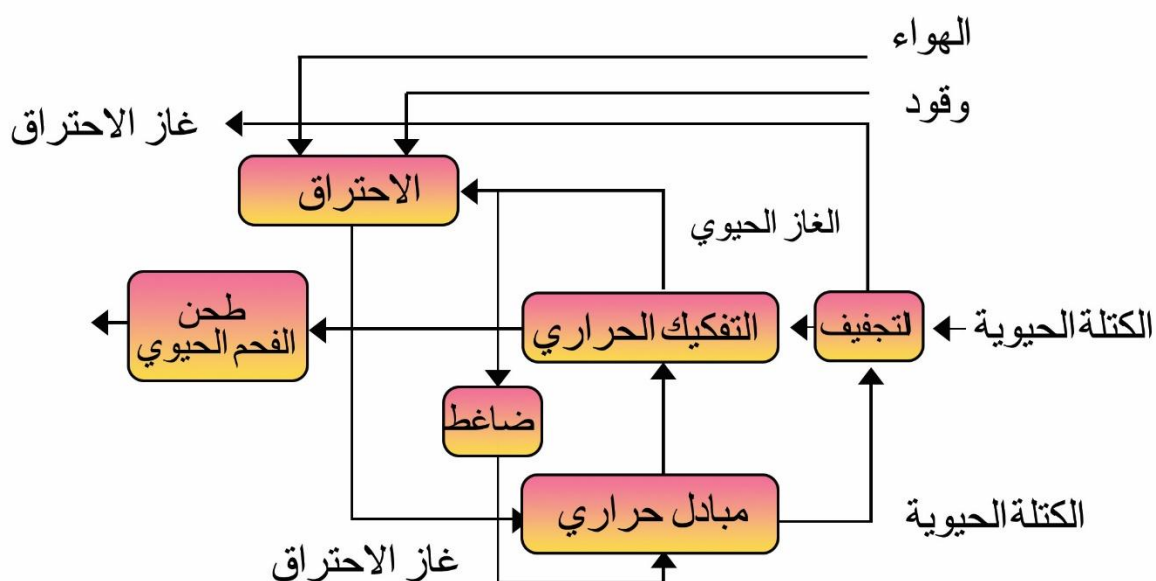
2-16 معمل التفكيك الحراري الخفيف:

يبين الشكل (2-19) معمل تفكيك حراري يستفاد فيه من الغاز الحيوي الناتج في توليد الحرارة المطلوبة لتفاعل التفكيك الحراري.



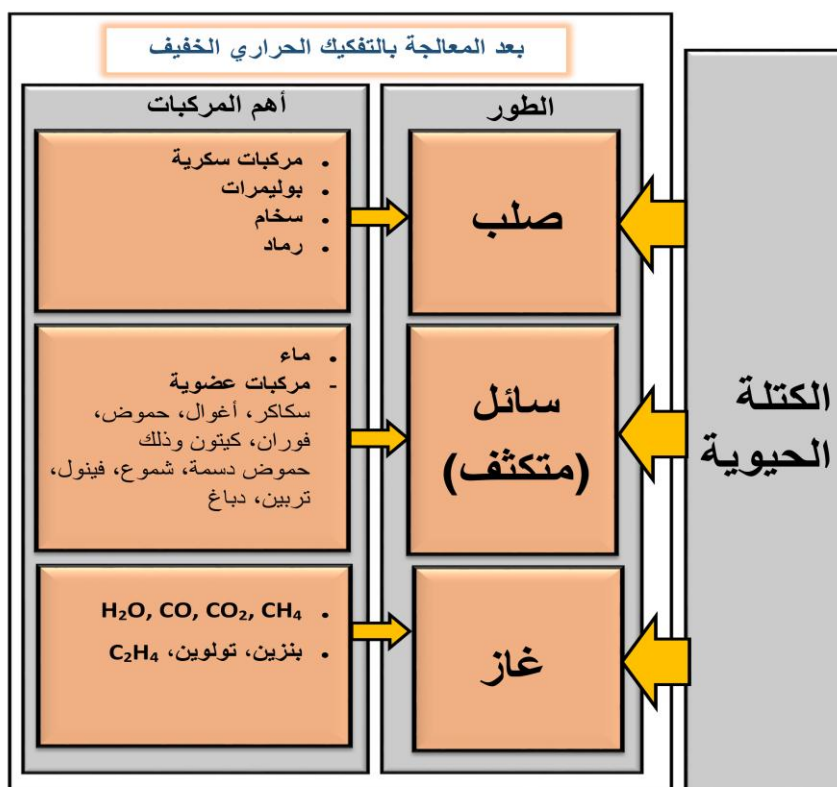
الشكل (2-19): معمل التفكيك الحراري الخفيف في المركز الأمريكي لأبحاث الطاقة

ويبين الشكل الآتي البنية المتصورة لمعمل التفكيك الحراري الخفيف في المركز الأمريكي لأبحاث الطاقة وتطويرها (Center for Energyw Research and Development) [58] ، وفي هذا المعمل يحرق الغاز الحيوي الناتج ويستفاد من حرارة احتراقه في تجفيف الكتلة الحيوية وتسخين الغاز الحيوي الذي يُعاد تدويره للاستفادة من حرارته في تسخين الكتلة الحيوية وتفكيكها . وكما يبين الشكل فإن الغاز الحيوي يضغط بعد خروجه من مفاعل التفكيك لتعويض النقص الحاصل في ضغطه نتيجة جريانه . وقد لا تكفي حرارة احتراق الغاز الحيوي لتأمين القدرة الحرارية المطلوبة للتفكيك الحراري فيستعمل في هذه الحالة مصدر آخر للوقود كما يبين الشكل (2-21).



الشكل (20-2): البنية المتصورة لمعمل التفكيك الحراري الخفيف في
المركز الأمريكي لأبحاث الطاقة وتطويرها

ويبين الشكل (21-2) نواتج التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية وهي الزيت المتكثف أو زيت التفكيك وغاز التفكيك والفحم الحيوي وأهم مركبات هذه النواتج [59] .



الشكل (2-21): نواتج التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية

ويبين الجدول (2-7) توزيع الكتلة والطاقة عند التفكيك الحراري لخشب الصفصاف في الدرجة $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ وزمن تفاعل 17,5 min [60].

الجدول (2-7) : توزيع الكتلة والطاقة عند التفكيك الحراري لخشب الصفصاف (أساس هيدروكربوني Daf [60])

الطاقة (قيمة حرارية صغرى) (%)	الكتلة (%)	نواتج التفاعل
94,9	87,5	مواد صلبة
3,4	1,4	ليبيدات
1,6	1,7	مركبات عضوية
0,1	1,4	مواد غازية
0,0	8,0	ماء

2-17 طرائق إجراء التفكيك الحراري الخفيف:

ولا بد من التنبيه إلى أن هذه النتائج قد تختلف اختلافاً كبيراً باختلاف الكتلة الحيوية وشروط المعالجة وأهمها درجة الحرارة وزمن التفاعل ، ومن الممكن إجراء التفكيك الحراري الخفيف بإحدى طريقتين :

1- تفكيك حراري سريع عند إجراء التفكيك في النهاية العليا لمجال درجات حرارة التفكيك (320°C) .
وتتعلق كفاءة العمل في هذه الحالة بحجم جسيمات الكتلة الحيوية ، فإن الاختلاف الكبير في أحجام هذه الجسيمات يؤدي إلى شدة تفكيك الجسيمات الصغيرة وعدم اكتمال تفكيك الجسيمات الكبيرة .

2- تفكيك حراري بطيء عند إجراء التفكيك في النهاية الدنيا لمجال درجات حرارة التفكيك (250°C) ، ويمكن في هذه الحالة تفكيك الجسيمات مع اختلاف أحجامها تفكيكاً مقبولاً .

2-18 أثر درجة حرارة التفاعل في نسب نواتج التفكيك الحراري الخفيف:

لدرجة حرارة التفاعل خاصة أثر مهم في نسب النواتج الصلبة والسائلة والغازية كما تبين ذلك النتائج التي حصل عليها بعض الباحثين والملخصة في الجدولين (2-8) و (2-9) .

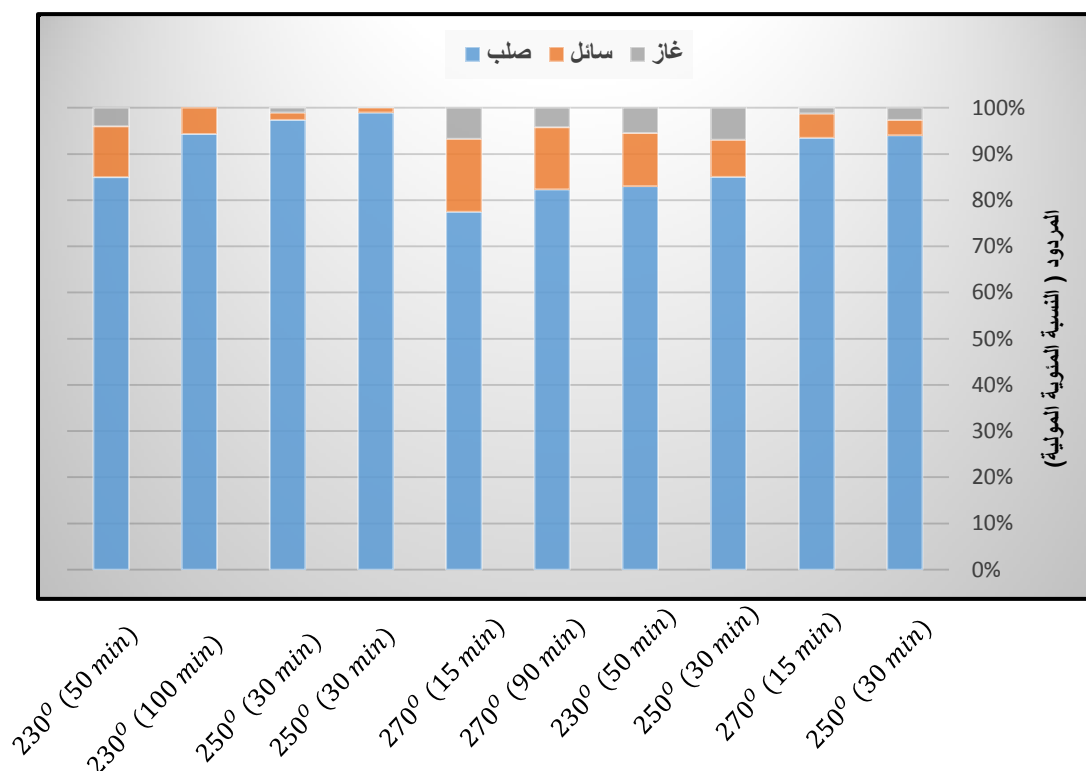
الجدول (2-8): تأثير درجة الحرارة في نواتج التفكيك الحراري الخفيف

الكتلة الحيوية	درجة الحرارة	النسبة الوزنية للنواتج الصلبة (%)	النسبة الوزنية للنواتج السائلة (%)	النسبة الوزنية للنواتج الغازية (%)
قش الأرز	200	59,84	3,47	36,69
	250	40,32	4,23	55,45
	300	36,57	6,56	56,87
قشور السلجم	200	63,29	6,76	29,95
	250	38,26	9,42	52,32
	300	25,30	10,04	64,66

الجدول (9_2): تأثير درجة الحرارة في نواتج التفكيك الحراري الخفيف للفضلات الحراجية (تحليل مجمل) [61]

درجة الحرارة المئوية	الرطوبة (%)	المواد المتبخرة (%)	الكربون الثابت (%)	الرماد (%)
قبل المعالجة	10,0	75,3	16,3	0,7
220	3,2	76,8	19,1	1,1
250	2,3	74,9	20,6	1,2
280	2,1	70,8	25,6	1,4

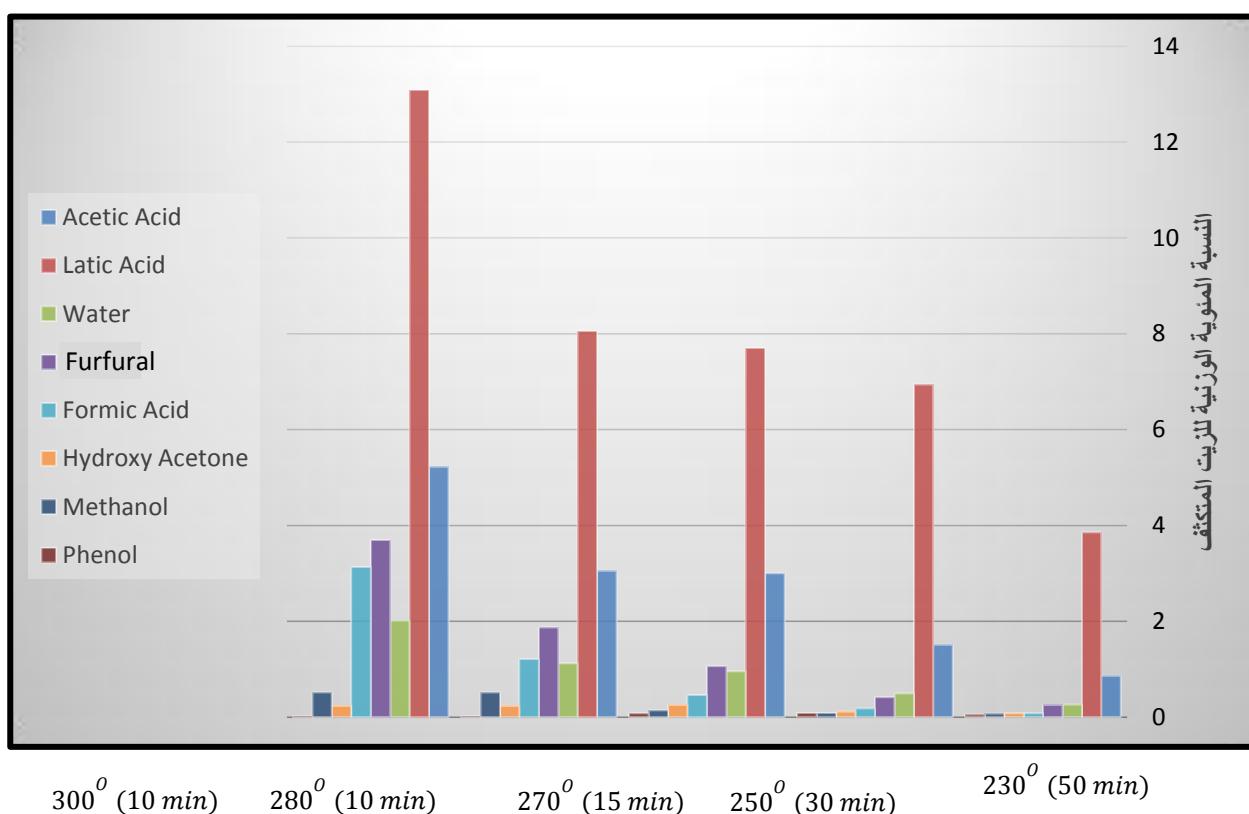
ويبين الشكل (2-22) أثر درجة الحرارة وزمن التفاعل في نسب نواتج التفكيك الخفيف [42].



الشكل (2-22): أثر درجة الحرارة وزمن التفاعل في نسب نواتج التفكيك الحراري الخفيف

2-19 خصائص زيت التفكيك المتكثف الناتج وتركيبه:

وجد بعض الباحثين أن الزيت المتكثف ينتج في الأكثر من تفكك السللوز في الكتلة الحيوية [54] . ويتبع من ذلك أن مردود الزيت يزيد عند تفكيك مواد ترتفع فيها نسبة السللوز كالكش المختار في هذه الدراسة (الجدول (2-1)) . كذلك وجد بعض الباحثين أن نسبة الزيت المتكثف المنتجة تزداد مع ارتفاع درجة حرارة التفكيك كما يبين الشكل (2-23) وأن ذلك يعود إلى تفكك الهميسللوز [62] .



الشكل (2-23): تأثير درجة الحرارة في النسبة الوزنية للمركبات في الزيت

يقدر بعض الباحثين عدد المركبات في الزيت المتكثف بنحو 300 - 400 مركب [63] . ويتألف الزيت المتكثف في أساسه من الماء وحمض الخل (CH_3COOH) ومركبات مؤكسجة أخرى مع بعض الحموض والمركبات الدسمة والليبيدات مما قد يكون موجوداً في الكتلة الحيوية . ويعود الماء الناتج في الزيت المتكثف إلى الماء الموجود أصلاً في الكتلة الحيوية قبل المعالجة كما يتشكل الماء نتيجة تفاعلات البلمهة بين المركبات العضوية . أما حمض الخل فيتشكل من مجموعات أستوكسي (acetoxy) وميثوكسي (methoxy) الموجودة في السلاسل الجانبية في وحدات الزيلوس (xylose) الموجودة في الهميسللوز

[82] . ووجد بعض الباحثين [42] أن الزيت المتكثف يحتوي أيضاً على مقادير قليلة من حمض النمل (HCOOH) وحمض اللبن ($C_3H_6O_3$) والميتانول (CH_3OH) والفورفورال ($C_5H_4O_2$) والأسيتون (Hydroxy acetone) ونوع من الفينول . ومع ارتفاع درجة حرارة التفكيك فإن نسبة الحموض في الزيت تتناقص في حين تزيد نسبة الفينولات حتى تصل إلى قيمة عظمى في الدرجة $260^{\circ}C$ [64] . ووجد بعض الباحثين أن مقدار حمض الخل والفورفورال خاصة يتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة أو زمن البقاء [65] . وبالموازنة مع الزيت المعدني فإن نسبة الأوكسجين في زيت التفكيك مرتفعة وهو لذلك ذو قيمة حرارية أدنى (تبلغ نحو 40 % - 50 % من القيمة الحرارية لأنواع الوقود الكربوني السائلة المعدنية) ، وزيت التفكيك ذو كثافة مرتفعة ودليل قلوية منخفض ولا يحتوي على أكاسيد الكبريت أو النتروجين ، وهو متطرف في طبيعته فيمتزج مع المذيبات المتطرفة ولكنه يشكل مع الزيوت النفطية سوائل غير ممتزجة إذا خلطت تفارقت ولم تمتزج . ويمكن لزيت التفكيك أن يحتوي بعض جسيمات الفحم الصلبة الدقيقة التي لا يمكن فصلها عنه باستعمال أجهزة حجز الدقائق . ويبين الجدول (2-11) طائفة من خصائص زيت التفكيك المتكثف [8] . وقد وجد بعض الباحثين أن زيت التفكيك يماثل في جودته الحرارية الوقود المستعمل في محركات ديزل وإن كان تأخير الاشتعال فيه كبيراً ، وقد يحتاج إشعاله في المحرك إلى تسخين هواء الاحتراق تسخيناً مقارباً [66] . ويشير بعض الباحثين إلى أن المركبات الحمضية في زيت التفكيك تزيد من احتمال تآكل الفولاذ . وإذا خزن زيت التفكيك فإن لزوجته تزداد عند تخزينه ويقل بخره ويرسب الصمغ منه ، ويمكن تحسين ثبات الزيت عند تخزينه بتقليل نسبة المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع فيه ، وهي مركبات ترجع أساساً إلى اللغنين في الكتلة الحيوية ، لذلك يفضل معالجة أنواع الكتلة الحيوية التي تقل فيها نسبة اللغنين للحصول على زيت تفكيك متجانس الأجزاء . ويعد القش من أفضل المواد التي تقل فيها نسبة اللغنين كما يبين الجدول (2-1) ولا سيما قش الأرز والشعير ، فيمكن لذلك معالجة القش للحصول على زيت تفكيك مناسب .

الجدول (2-10) : طائفة من خصائص زيت التفكيك المتكثف [8] .

المظهر	يختلف لونه بين الرمادي الغامق والأسود	
الرائحة	ذو رائحة دخان ننتة	
الكثافة (g/cm ³)	مرتفعة (1,2 g/cm ³)	كثافة الزيت المعدني = 0,85
اللزوجة (cSt في الدرجة °C 50)	مختلفة (من 25 cSt إلى 1000 cSt)	لزوجة الزيت = 2,5
درجة الوميض (°C)	66	درجة وميض الكحيل = 70
القيمة الحرارية الصغرى (MJ/kg)	منخفضة (18) (40 - 50 % من القيمة الحرارية لأنواع الوقود الكربوني المعدنية)	القيمة الحرارية الصغرى للكحيل = 43
التغير عند الخزن	ارتفاع اللزوجة، انخفاض المواد المتبخرة،	
الامتزاج	يمنتج مع المذيبات المتطرفة ولكنه يشكل مع الزيوت النفطية سوائل متزايلة	
التركيب العنصري (نسب مئوية وزنية)		الكحيل
الكربون	49	86
الهيدروجين	6	13
الأوكسجين	43	-
الكبريت	-	1

2-20 خصائص الغاز الحيوي الناتج وتركيبه:

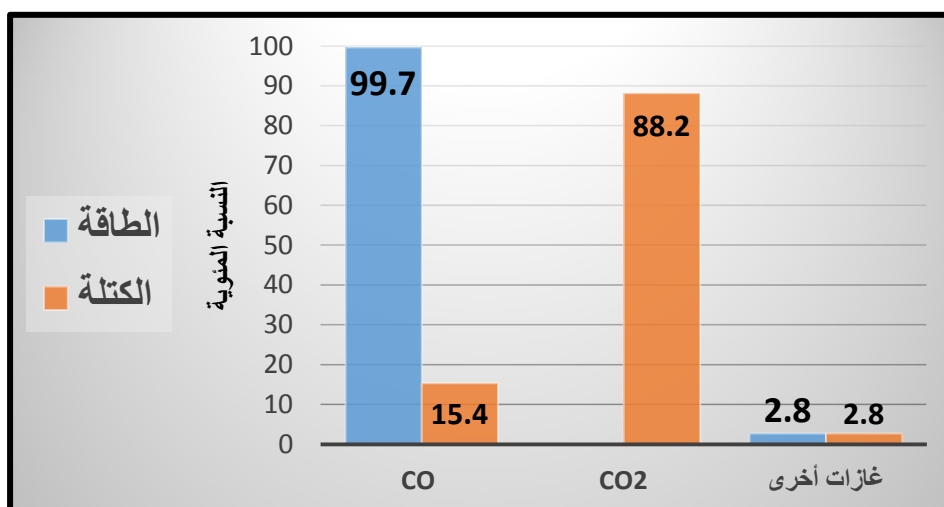
يتألف الغاز الحيوي أساساً من الماء ومن أول وثاني أكسيد الكربون مع مقادير قليلة من غازات أخرى أهمها الهيدروجين والميثان وبعض المركبات العطرية الخفيفة كالبنزول والتولوين . وإجمالاً فإن نسبة الماء في الغاز الحيوي تزيد على 50 % وتتراوح بين 50 % و 80 % وإن تعلق ذلك أيضاً بشروط المعالجة وأهمها

رطوبة الكتلة الحيوية المعالجة . وتقل نسبة الماء في الغاز الحيوي مع زيادة درجة حرارة التفاعل وزمن البقاء. ويبين الجدول (11-2) تركيب الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لخشب الصفصاف في الدرجة °C 260 وزمن 32 min ، ومنه يتبين أن نسبة الماء في الغاز الحيوي قد ترتفع حتى نحو 89 % وزناً منه .

الجدول (11-2) : تركيب الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لخشب الصفصاف

الغاز	النسبة الوزنية المئوية
CO	0,1
CO ₂	3,3
H ₂ O	89,3
حمض الخل	4,8
الفورفورال	0,2
الميثانول	1,2
حمض النمل	0,1
مركبات أخرى (CH ₄ ، C _x H _y ، تولوين ، بنزول)	1,0

وبين الشكل (24-2) نسب الغازات في الغاز الحيوي ، ومنه يتبين أن غاز أول أوكسيد الكربون هو الغاز المهم الذي يرفع القيمة الحرارية للغاز الحيوي .

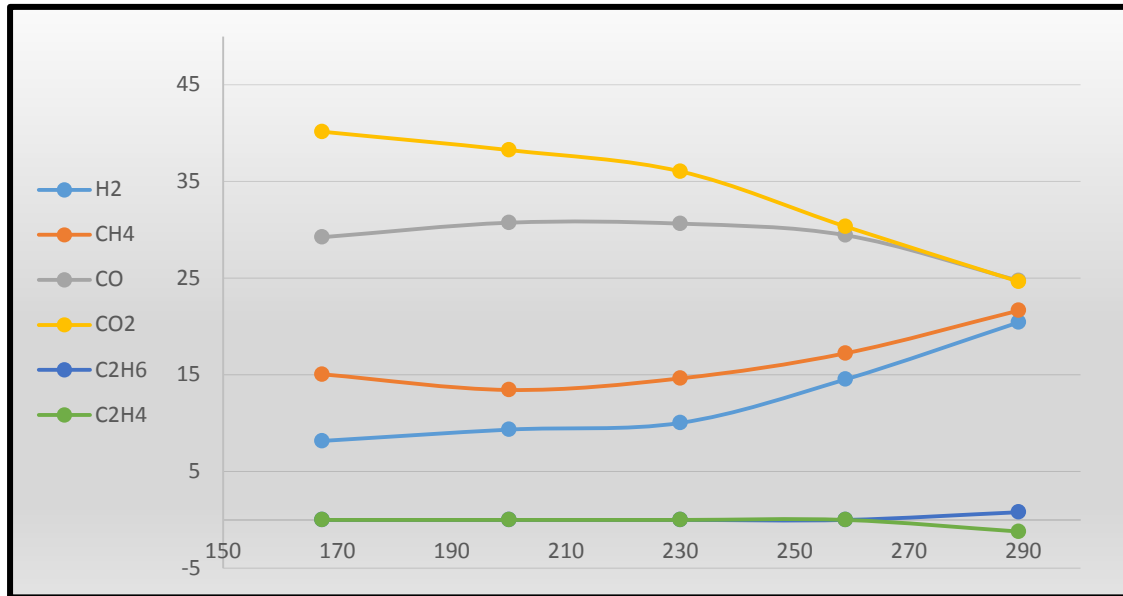


الشكل (24-2): نسب الغازات في الغاز الحيوي [67]

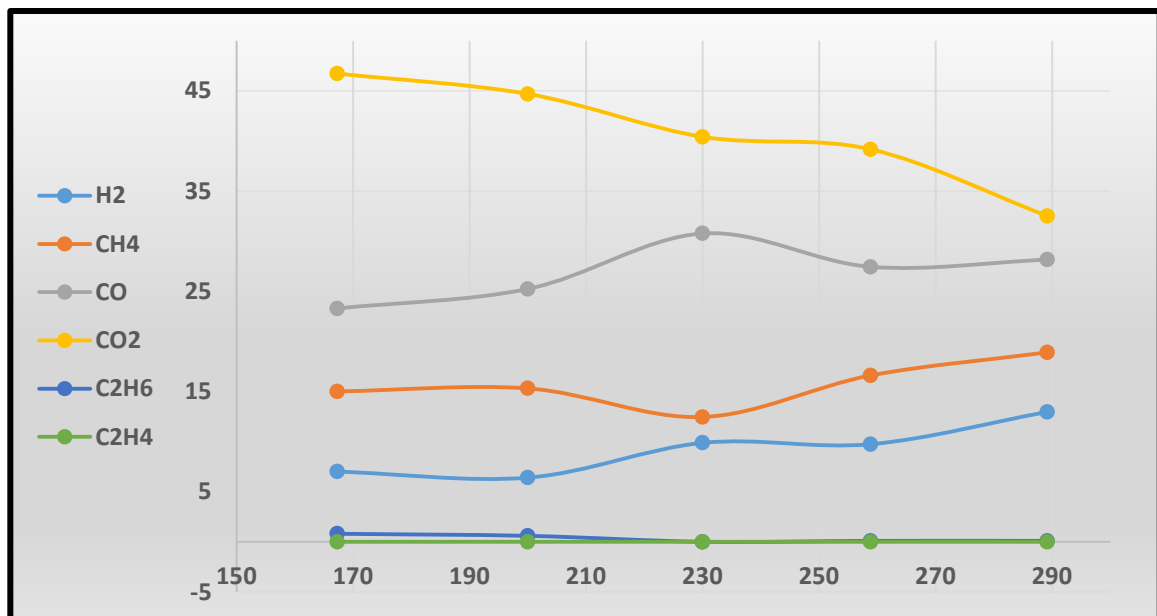
إجمالاً فإن ارتفاع درجة حرارة التفكيك يؤدي إلى تقليل نسبة ثاني أكسيد الكربون في الغاز الناتج وزيادة نسبة الغازات الأخرى (CH_4 , C_xH_y , CO , H_2) [50 ، 68 ، 62] . ويبين الجدول (2-12) نسب الغازات في الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لشجر البتولا والمخلفات الحيوية (الشكلين (25-2) و(26-2)) .

الجدول (2-12) : نسب الغازات في الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لشجر البتولا [44]

درجة الحرارة °C	الزمن Min	CH_4	H_2	CO_2	CO
230	1	0,08	0	85,81	14,11
	2	0,10	0,04	84,20	15,66
	3	0	0,04	84,07	15,89
250	1	0,08	0,06	83,09	16,77
	2	0,09	0,07	81,90	17,94
	3	0,13	0,08	81,24	18,55
280	1	0,14	0,10	78,29	21,47
	2	0,18	0,10	74,75	24,97
	3	0,27	0,14	72,70	26,89



الشكل (25-2) : تركيب الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لقشور الذرة [64]



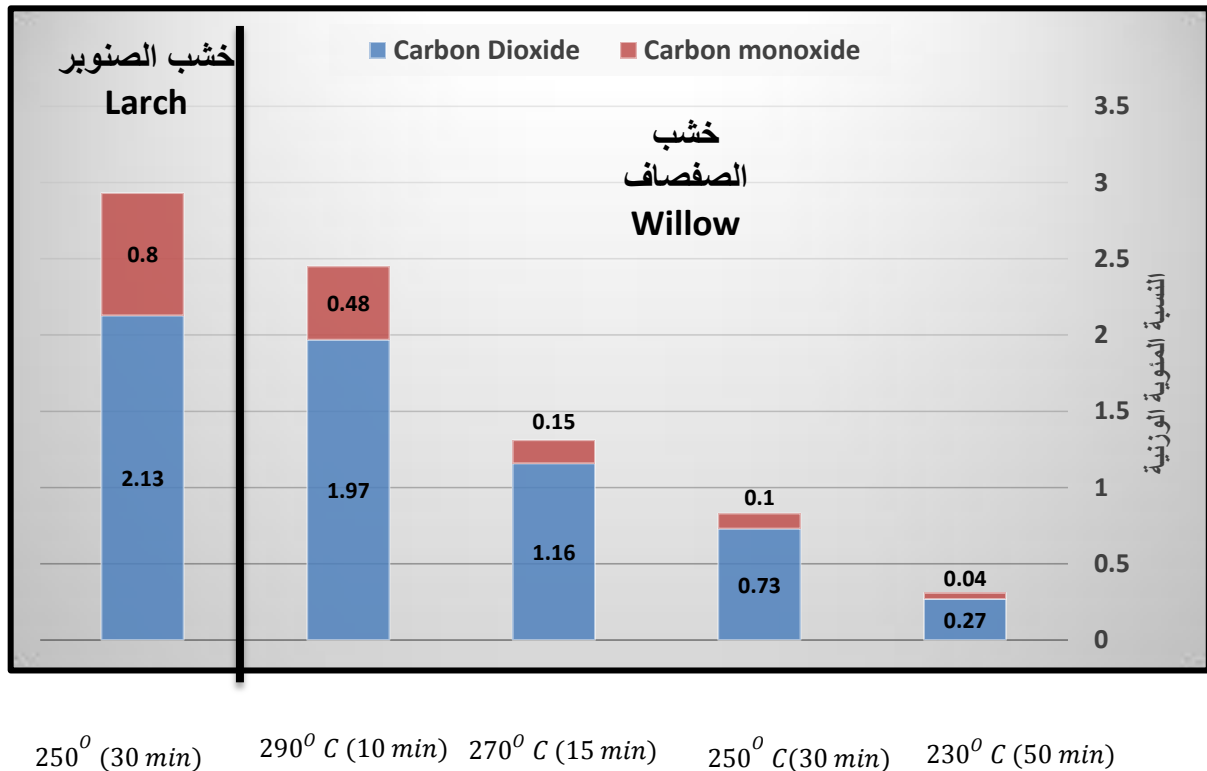
الشكل (26-2) : تركيب الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري الخفيف لقشور القطن [64]

2-20-1: العوامل المؤثرة في تشكل غاز التفكيك:

يستدل من تشكل أكاسيد الكربون في الغاز الحيوي على وجود الأوكسجين في الكتلة الحيوية ، ونظراً لتركيب السللوز من مواد مؤكسجة، فإن نسبة السللوز في الكتلة الحيوية ذات تأثير مهم في نسبة أكاسيد الكربون في الغاز المنتج . ولا يؤثر زمن البقاء تأثيراً ملحوظاً في النسبة بين ثاني أكسيد الكربون الثاني و أول أكسيد الكربون، ولكن درجة حرارة التفكيك ذات أثر مهم في تلك النسبة ، فتنخفض نسبة ثاني أكسيد الكربون مع ارتفاع درجة حرارة التفكيك وترتفع نسبة أول أكسيد الكربون لأن تفكك السللوز واللغنين يزداد في درجات الحرارة المرتفعة . كذلك يؤدي التفاعل بين ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء في الفحم المسامي إلى زيادة نسبة ثاني أكسيد الكربون. ويمكن حساب النسبة المولية بين الأوكسيدين من المعادلة التجريبية الآتية :

$$\frac{CO_2}{CO} = 0.0004 T^2 - 0.22 T + 32.5$$

يبين الشكل (27-2) نسبة كل من الأوكسيدين في الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري للمخلفات الحيوية [69].



الشكل (27-2) : نسبة أول وثاني أكسيد الكربون في الغاز الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري للمخلفات الحيوية

وترتفع نسبة الهيدروجين في غاز التفكيك الحيوي ارتفاعاً ملحوظاً مع ارتفاع درجة حرارة التفكيك .ومن العوامل المهمة في تشكيل غاز التفكيك نسبة الرطوبة في الكتلة الحيوية فتؤثر نسبة الرطوبة في عملية انتقال الحرارة في أثناء التفكيك كما يؤدي ارتفاع الرطوبة إلى استخلاص المواد التي يمكن أن تذوب في الماء من الغاز وتقل بذلك من إنتاج الغاز [70] . كذلك يؤدي ارتفاع نسبة الرطوبة إلى زيادة الزمن اللازم لتجفيف الكتلة الحيوية [71] .

2-20-2 استعمالات غاز التفكيك الناتج:

من الممكن استعمال غاز التفكيك في مجالات مختلفة فقد يستعمل وقوداً أو قد يستفاد منه في إنتاج الوقود أو قد يستعمل في إنتاج الهيدروجين . وأهم خصائص الغاز التي تحدد أفضل طرائق الاستفادة منه هي النسبة المولية بين غازي الهيدروجين وأول أكسيد الكربون وقيمة الغاز الحرارية . وتختلف القيمة الحرارية للغاز الحيوي بين $5,3 \text{ MJ/m}^3$ و $16,2 \text{ MJ/m}^3$ ، وهي قيمة تقارب القيمة الحرارية للغاز الناتج عن تغويز الكتلة الحيوية بنفخ الهواء من خلالها ($4 - 7 \text{ MJ/m}^3$) أو القيمة الحرارية للغاز الناتج عن تغويز الكتلة الحيوية بالتسخين غير المباشر ($15 - 20 \text{ MJ/m}^3$) [72] .

2-21 خصائص الفحم الحيوي الناتج وتركيبه:

من الممكن بالتفكيك الحراري الخفيف لأنواع الكتلة الحيوية إنتاج الفحم الحيوي . ووجد بعض الباحثين أن الفحم الحيوي ينتج في الأكثر من تفكيك اللغنين في الكتلة الحيوية [54] . ومما يؤيد ذلك التشابه في التركيب العنصري بين الفحم الحيوي واللغنين [73] . والفحم الحيوي الناتج مادة كربونية غير متبلورة ذات لون أسود أو بني غامق (الشكل 2-28) ، وتشبه الفحم المعدني من المرتبة المنخفضة وذلك بدلالة دليل van Krevelen . ومن المعلوم أن صفرة القش تتجم عن بقايا خضاب (يخضور) النبات التي تشمل مركبات Porphyrins و Carotenoids و Anthocyanins و Betalains وهي مركبات قليلة الثبات وتتفكك عند تسخين القش [74] . وتزداد دكنة الفحم الحيوي الناتج عن القش مع ارتفاع درجة حرارة التفكيك .



الشكل (2-28) : بنية الفحم الحيوي

من أهم خصائص الفحم الحيوي ارتفاع نسبة الكربون والكربون الثابت فيه ، فيمكن لنسبة الكربون أن تزيد بنسبة % 13 عند درجة حرارة تفكيك مقدارها 300°C [75] . كذلك يمكن لنسبة الكربون الثابت في الفحم الحيوي أن تبلغ % 25 - 40 . وتتنخفض في الفحم الحيوي نسب الهيدروجين والأوكسجين كما تنخفض نسبة الأوكسجين إلى الكربون . وإجمالاً فإن رفع درجة حرارة التفكيك وزيادة زمن المعالجة تزيدان من نسبة الكربون في الفحم الحيوي وتقللان من نسب الأوكسجين والهيدروجين فيه كما تؤديان إلى تخفيض نسبة الهيدروجين إلى الكربون (H/C) ونسبة الأوكسجين إلى الكربون (O/C) ، وهو أمر مرغوب فيه عند إحراق الفحم الحيوي لأنه يخفض الدخان الناتج عن الاحتراق ويقلل من تشكل بخار الماء فيقلل بذلك من الضياع الحراري عند الإحراق أو التغويز .

2-21-1 العوامل المؤثرة على الفحم الحيوي الناتج:

من المعلوم أن الكتلة الحيوية تحتوي على نسبة معينة من الكبريت، كما يبين الجدول (2-1) سابقاً، ولكنه لا تتوفر في المراجع المتاحة أية معلومات عن مصير هذا الكبريت بعد التفكيك الحراري للكتلة الحيوية، ويعود ذلك لسببين رئيسيين: هما صعوبة التعيين الدقيق لنسبة الكبريت، وقلة الأهمية الصناعية له . لذلك يفترض غالباً أن الكبريت الموجود في الكتلة الحيوية يبقى كله بعد التفكيك الحراري في الفحم الحيوي الناتج [48] . ومثل ذلك يقال عن النتروجين في الكتلة الحيوية ، ونسبة النتروجين في الوقود الحيوي تبقى مع ذلك نسبة قليلة ضعيفة الأثر في موازنة الكتلة والطاقة [76] .

يبين الجدول (2-13) تأثير درجة حرارة التفكيك في نسب العناصر في الفحم الحيوي .

الجدول (2-13) : تأثير درجة حرارة التفكيك في نسب العناصر المئوية في الفحم الحيوي [72 ، 77]

النتروجين	الأوكسجين	الهيدروجين	الكربون	الكتلة الحيوية	درجة الحرارة المئوية
0,8	37,7	6,8	47,3	قش القمح	قبل المعالجة
0,2	39,9	6,5	49,9	المخلفات الحيوية	
0,3	48,5	5,9	45,3	فضلات حراجية	
0,7		6,3	48,7	قش القمح	230
0,2	39,5	6,2	50,7	المخلفات الحيوية	
0,3	44,3	5,5	49,8	فضلات حراجية	
0,9	35,6	6,1	49,6	قش القمح	250
0,2	38,7	6,1	51,7	المخلفات الحيوية	
0,4	41,8	5,4	50,5	فضلات حراجية	
0,8	33,2	5,9	51,9	قش القمح	270
0,2	37,2	6,1	53,4	المخلفات الحيوية	
0,7	38,0	5,4	54,4	فضلات حراجية	
0,1	36,4	6,0	54,7	المخلفات الحيوية	290

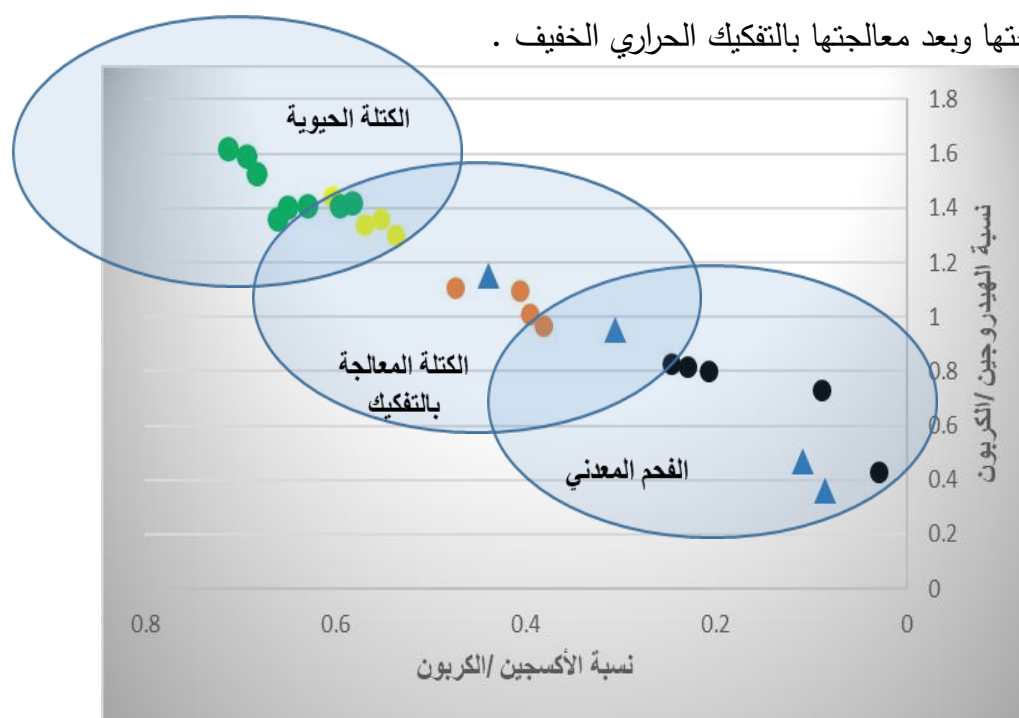
يؤدي انخفاض نسب الهيدروجين والأوكسجين في الفحم الحيوي، بالقياس إلى الكربون، إلى رفع قيمته الحرارية فتقع القيمة الحرارية الصغرى للفحم الحيوي بين 18 MJ/kg و 25 MJ/kg ، وهذه القيمة مع ذلك

أقل من القيمة الحرارية الصغرى للفحم المعدني، والتي تتراوح بين 25 MJ/kg و 30 MJ/kg . ووجد بعض الباحثين أن القيمة الحرارية للفحم الحيوي الناتج عن تفكيك قش الأرز تزيد على القيمة الحرارية للفحم الناتج عن قش القمح أو فضلات محالج القطن ، كما أنه يمكن الحصول على القيمة الحرارية العظمى للفحم الحيوي عند التفكيك بدرجة حرارة 310 °C لمدة ثلاث ساعات [55]. ويبين الجدول (2-14) تأثير درجة حرارة التفكيك في القيمة الحرارية للفحم الحيوي .

الجدول (2-14): تأثير درجة حرارة التفكيك في القيمة الحرارية (MJ/kg) للفحم الحيوي [77] .

درجة حرارة المعالجة (°C)	قبل المعالجة	230	250	270	290
قش القمح	18,9	19,4	19,8	20,7	22,6
المخلفات الحيوية	20,0	20,6	20,6	21,4	21,9

يبين الشكل الآتي (2-29) مخطط فان كرفلن (Van Krevelen) للكتلة الحيوية المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف، والذي يبين نسبة الهيدروجين والكربون والأوكسجين في الفحم المعدني وفي الكتلة الحيوية قبل معالجتها وبعد معالجتها بالتفكيك الحراري الخفيف .



الشكل (2-29): مخطط فان كرفلن [5]

كذلك تنخفض في الفحم الحيوي نسبة الرطوبة الوزنية حتى % 6 - 1 [78] ولا سيما الفحم الحيوي الناتج عن معالجة قش القمح والشعير ، فيمكن لنسبة الرطوبة في قش القمح والشعير أن تنخفض بعد التفكيك الحراري الخفيف بنسبة تبلغ نحو % 68 - 61 في الشروط المناسبة [79] . وقد قام بعض الباحثين بمعالجة قش القمح والأرز وفضلات محالج القطن (Cotton gin waste) بالتسخين إلى درجات حرارة في المجال من 260 °C إلى 315 °C ولمدة زمنية من 60 min إلى 180 min فوجد أن الرطوبة انخفضت بنسبة % 71 في قش القمح وبنسبة % 49 في قش الأرز وفضلات القطن [55] . ويبين الجدول (2-15) تأثير درجة حرارة التفكيك في نسبة الرطوبة في الفحم الحيوي .

الجدول (2-15) : تأثير درجة حرارة التفكيك في نسبة الرطوبة في الفحم الحيوي [77] .

درجة حرارة المعالجة (°C)	قبل المعالجة	230	250	270	290
قش القمح	4,1	1,5	0,9	0,3	0,08
المخلفات الحيوية	2,8	0,5	0,1	0,1	0,0

كذلك تنخفض في الفحم الحيوي نسبة المواد المتبخرة ، ويتبع من ذلك زيادة نسبة الرماد في الفحم الحيوي . ويمكن رفع نسبة الكربون في الفحم الحيوي برفع درجة حرارة التفكيك وإطالة زمن البقاء . والفحم الحيوي مادة مساميتها كبيرة ولذلك فإن كثافته الكلية منخفضة إجمالاً وهي تتراوح بين 180 kg/m^3 و 300 kg/m^3 [60] ، والكثافة الكلية كما هو معروف هي كتلة المادة الصلبة المطحونة في مقدار واحد من الحجم . وتنخفض الكثافة الكلية برفع درجة حرارة التفكيك . وقد قام بعض الباحثين بدراسة أثر التفكيك الحراري الخفيف في بعض أنواع الخشب كخشب غرانديس (*Eucalyptus grandis*) ووجد أن الكثافة الكلية للفحم المنتج انخفضت بنسبة % 14 عند تفكيكه في الدرجة 280 °C لمدة 30 min [80] . ويبين الجدول (2-16) انخفاض كثافة الفحم الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري للخشب في درجات حرارة مختلفة.

الجدول (2-16) : انخفاض كثافة الفحم الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري لخشب غرانديس (grandis) [80]

الكثافة الكلية (g/cm^3)	درجة حرارة المعالجة ($^{\circ}\text{C}$)
0,85	–
0,83	220
0,79	250
0,73	280

2-21-2 ميزات الفحم الحيوي الناتج:

بالقياس إلى أبعاد الجسيمات في الكتلة الحيوية فإن جسيمات الفحم الحيوي الناتج عن التفكيك تكون أقرب إلى التكور والتجانس وأصغر أحجاماً ، فتقل أقطار هذه الجسيمات في الجملة عن 140 Micrometer . ويعود ذلك إلى أن التفكيك يؤدي إلى انطلاق الماء وبعض المركبات المحتوية على الأوكسجين [64] . كذلك فإن الكربنة تزيد من سهولة طحن الجسيمات فتكون جسيمات الفحم الحيوي الناتج هشة يسهل كسرها وطحنها [64] . وتزداد قابلية الفحم للطحن عند رفع درجة حرارة التفكيك . ثم إن القدرة المطلوبة للطحن تنخفض مع ارتفاع درجة حرارة التفكيك (الجدول 2-17) . وقد قام بعض الباحثين بدراسة الطاقة المطلوبة لطحن أشكال مختلفة من الكتلة الحيوية قبل التفكيك (كالصفاص ونشارة الخشب والفحم المعدني) والفحم الحيوي الناتج وبينت هذه الدراسة أن الطاقة المطلوبة لطحن الكتلة الحيوية تنخفض انخفاضاً كبيراً جداً بعد معالجتها بالتفكيك الحراري بنسبة 70 % – 90 % [60] . وقد كان من أهم نتائج هذه الدراسة أن تناقص أقطار الجسيمات يجعل الفحم الحيوي أقرب في خصائصه إلى الفحم المعدني [60] . وتشير بعض الدراسات إلى أن القدرة المطلوبة لطحن الطن المتري من الكتلة الحيوية انخفضت من 237 kW.h إلى 23 kW.h بعد المعالجة بالتفكيك الخفيف [81] .

الجدول (2-17) : انخفاض القدرة المطلوبة لطحن الفحم الحيوي مع ارتفاع درجة حرارة التفكيك [64] .

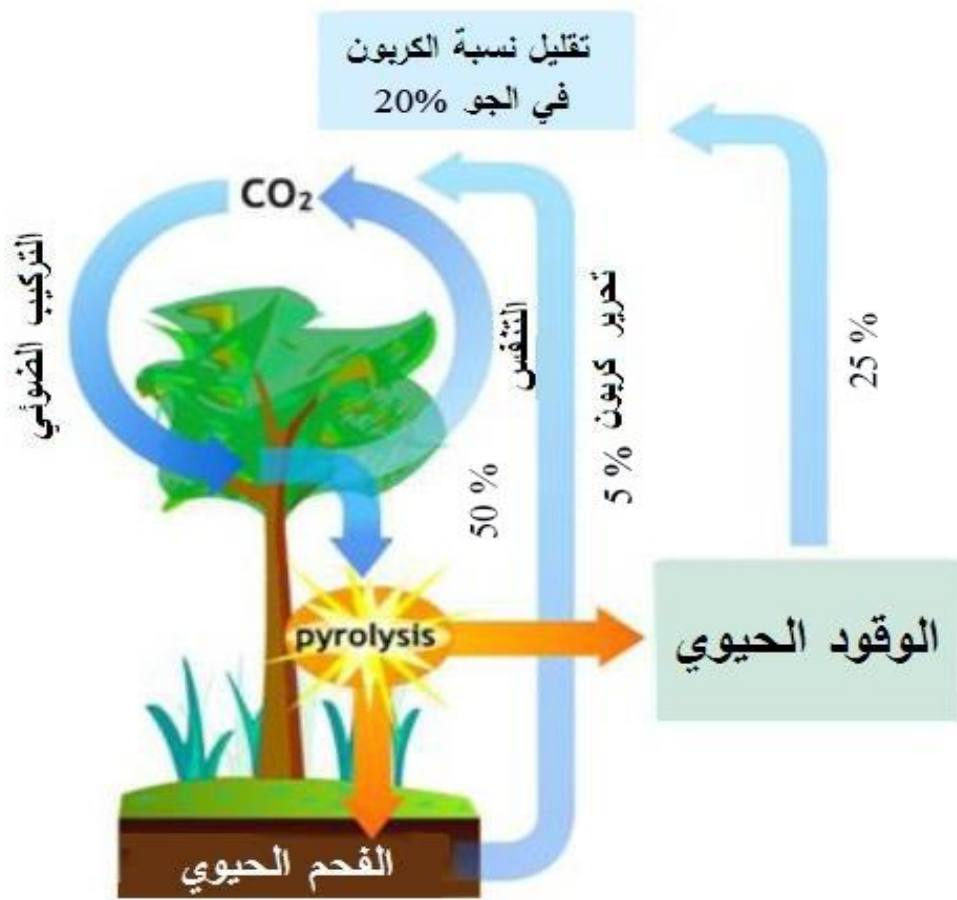
قبل التفكيك	200	230	260	290	
195	122	72	32	27	قشور القطن
228	155	106	47	36	قشور الذرة الصفراء

ومن الممكن تحويل الفحم الحيوي إلى كتل أسطوانية جامدة (Pelletisation) ويزيد ذلك من كثافة الطاقة فيه كما يجعل نقله وخزنه أسهل ، وتبلغ الكثافة الكلية لكتل الفحم الحيوي نحو $750 - 850 \text{ kg/m}^3$ [60] . وتتعلق سهولة تحويل الفحم الحيوي إلى كيب أو كتل بنسبة اللغنين في الكتلة الحيوية ، فاللغنين هو العامل الأساسي في التكتل ، ويؤدي التفكيك الحراري الخفيف إلى زيادة اللغنين في الفحم الحيوي بنسبة 10 % - 15 % إذ أن التفكيك الحراري يفكك بالدرجة الأولى الهميسلوز [58] ، فتفاعلات التفكيك تبدأ أولاً بتفكيك الهميسلوز كما سبق أن ذكرنا أما السلوز واللغنين فيكون تفككهما أقل شدة في المجال الحراري المألوف في عمليات التفكيك الحراري الخفيف . كذلك يؤدي التفكيك الحراري الخفيف إلى فتح مواقع اللغنين النشيطة نتيجة تفكيك الهميسلوز وتشكيل بنى دسمة غير مشبعة تحسن إمكانية التكتل [72] . وتبين بعض الدراسات المجراة أن حدوث التكتل في الدرجة 225°C يقلل الضغط المطلوب لعملية التكتل إلى النصف كما يقلل الطاقة المطلوبة للتكتل . وتمتاز الكتل المتشكلة من الفحم الحيوي بمتانتها الميكانيكية المرتفعة وكثافة الطاقة المرتفعة فيها [72] . ويمتاز الفحم الحيوي بمقاومته للماء فيقل جذبه للماء وامتزاجه معه ، فإذا تم تخزين الفحم الحيوي في الجو الخارجي، لا يمتص الرطوبة منه. ومن المعروف أن الكتلة الحيوية يشهد اجتذابها للماء لوجود جذور الهيدروكسيل فيها (OH) ولكن التفكيك الحراري يخرب هذه الجذور فتفقد الكتلة الحيوية قدرتها على تشكيل الروابط الهيدروجينية مع الماء [82] . كذلك تتشكل في الكتلة الحيوية نتيجة تفاعلات التفكيك مركبات غير مشبعة، وغير متطرفة، فيحمي ذلك الكتلة الحيوية من التغير والتعفن مدة طويلة حتى تشبه بذلك الفحم المعدني [60 ، 83] . وقام بعض الباحثين (Bergman) بالمقارنة بين حالة البقايا المتشكلة من الكتلة الحيوية قبل التفكيك وبعده بعد غمرها بالماء، فوجد أن البقايا المصنوعة من الكتلة الحيوية غير المفككة تنتفخ سريعاً ثم تتحلل في حين أن بقايا الكتلة الحيوية بعد التفكيك تبقى ثابتة مدة أطول من الزمن [59] .

أخيراً فإن الفحم الحيوي يمتاز بانخفاض درجة اشتعاله وزمن اشتعاله [84] كما يمتاز بمقاومته لاجتذاب الماء . وقد وجد بعض الباحثين أن تفكيك مجموعات OH في أثناء التفكيك الحراري الخفيف لقش القمح والشعير يؤدي إلى إنتاج فحم حيوي أشد مقاومة للماء من القش كما يقل اجتذابه للماء بنسبة 61 % - 68 عند معالجته في شروط التفكيك المناسبة [85] ، ولذلك فائدة كبرى عند خزن الفحم ومقاومة التعفن .

2-21-3 استعمالات الفحم الحيوي الناتج:

تؤدي خصائص الفحم الحيوي إجمالاً إلى صلاحه للاستعمال في مجالات مختلفة ، فقد يمكن استعماله للمعالجة بالتغويز ، كما يصلح الفحم الحيوي لاستعماله مادة مرجعة، نظراً لارتفاع نسبة الكربون الثابت فيه . وقد يستعمل الفحم الحيوي مصدراً للطاقة بإحراقه في المرممات أو مع الفحم المعدني . وكما سبق أن ذكرنا، فإن الفحم الحيوي يمتاز على الفحم المعدني بخصائصه البنيوية والكيميائية وسهولة اشتعاله واحتراقه بحيث يمكن استبداله بالفحم المعدني في المعامل التي يحرق الفحم المعدني فيها [86] . كذلك يمكن تحويل الفحم الحيوي إلى كربون منشط يمكن استعماله في معالجة المياه أو الغاز بالامتزاز ، كما يمكن تحويله إلى كربون نانوي ومواد أخرى . وقد قام باحثون في Stevens Institute of Technology في New Jersey من الولايات المتحدة بتطوير مكثفات فائقة (Supercapacitors) باستعمال أقطاب مصنوعة من الفحم الحيوي . ويذهب عدد من الباحثين كذلك إلى أن الفحم الحيوي يصلح لاستعماله في تحسين خصائص التربة الكيميائية والفيزيائية والحيوية ولا سيما التربة الحمضية وتحسين المردود الزراعي وحماية النبات من الآفات ، وإن كان ذلك يحتاج أيضاً إلى مزيد من الدراسة والبحث [47] . والفحم الحيوي مادة شديدة الثبات ويمكن أن تبقى في التربة دون تغيير آلاف السنين . ويظن بعض الباحثين أن بعض ديدان الأرض (*Pontoscolex corethrurus*) قد تعمل على تفتيت الفحم في التربة وخلطه بها [87] . ومن المعروف أن قدماء الأمريكيين في جوف الأمازون من أمريكا الجنوبية كانوا يستعملون الفحم الحيوي في تحسين التربة وزيادة الإنتاج الزراعي ، وكانت إضافة الفحم الحيوي للتربة تزيد من غمق لونها، وقد دعاها المستعمرون البرتغاليون لذلك بالتربة السوداء الهندية (*Terra preta de índio*) . ومن أهم مزايا استعمال الفحم الحيوي تقليل نسبة أكاسيد الكربون في الجو (الشكل 2-30) .



الفصل الثالث : تحضير الكتلة الحيوية

في هذا البحث سيتم أولاً اختيار الكتلة الحيوية المناسبة والتي يمكن أن تكون قش القمح أو أخشاب بعض النباتات المتوفرة محلياً ثم تعيين خصائصها ، ثم إجراء المعالجة الأولية ، ثم المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف .

3-1 اختيار الكتلة الحيوية:

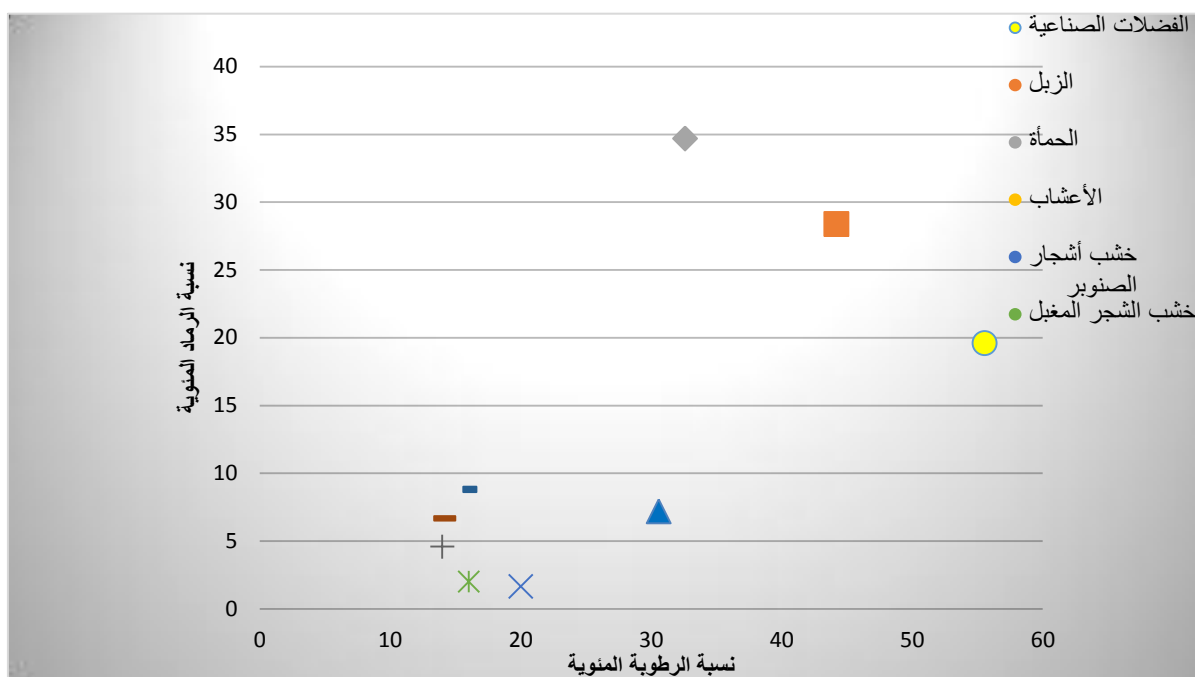
يعتمد اختيار الكتلة الحيوية المناسبة على عوامل كثيرة هندسية واجتماعية واقتصادية وهي عوامل لا بد من أن تؤخذ في الحسبان عند اختيار الكتلة الحيوية المناسبة ، وأهم هذه العوامل هي : توفر الكتلة الحيوية، وثمنها ، وصلاحياتها للتفكيك الحراري الخفيف ، والتقبل الاجتماعي لاستعمالها .

3-1-1:أنواع الكتلة الحيوية:

من المعروف أن أنواع الكتلة الحيوية تختلف في تركيبها الكيميائي وقيمتها الحرارية ونسبة الرطوبة والرماد فيها كما تختلف في صلاحيتها للتفكيك الحراري الخفيف وكفاءة تحويلها إلى وقود ومواد نافعة أخرى . وكما يبين الجدول (1-2) فإن التركيب الكيميائي لأنواع الكتلة الحيوية مختلف جداً من حيث نسبة المواد الأساسية فيها ومن حيث نسب العناصر فيها ولا سيما الكربون والهيدروجين . وتبين الدراسة المرجعية لأنواع الكتلة الحيوية المختلفة أن القيمة الحرارية لا تختلف اختلافاً كبيراً فيها كما سنبين فيما بعد (الفصل الخامس) والجدول (3-18) . أما نسب الرطوبة والرماد فتختلف اختلافاً كبيراً فيها كما يبين الشكل (3-31). وواضح من هذا الشكل أنه يمكن تقسيم أنواع الكتلة الحيوية من حيث نسبة الرطوبة فيها إلى مجموعتين : المجموعة اليابسة التي تتخفض فيها نسبة الرطوبة وتشمل الأخشاب والقش وفضلات الصناعة الغذائية كقشور اللوز وقشور الأرز والذرة الصفراء وغيرها ، والمجموعة الرطبة وتشمل الروث والحماة والفضلات الزراعية. تعد أنواع الكتلة اليابسة إجمالاً أفضل وأصلح للمعالجة بالتفكيك الحراري ، إذ يستلزم تبخير الرطوبة من المواد الرطبة طاقة مضافة ويقلل ذلك من المردود الحراري الإجمالي لعملية التفكيك الحراري . من المختار في معالجة الأنواع الرطبة من الكتلة الحيوية تطبيق طرائق التخمير اللاهوائي . كذلك فإن ارتفاع نسبة الرماد في أنواع المجموعة الرطبة من الكتلة الحيوية يزيد من مشكلات معالجة الرماد والتخلص منه .

الجدول (3-18) : القيمة الحرارية والطاقة المتاحة للفضلات الزراعية والنباتية المختلفة

المادة الحيوية	التركيب العنصري (%)						القيمة الحرارية الصغرى kJ/kg	الطاقة المتاحة الكيميائية kJ/kg
	كربون	هيدروجين	نتروجين	كبريت	أوكسجين			
قش القمح	41,7	5,0	0,4	0,3	41,7		$^{3}10 \times 15,0$	$^{3}10 \times 17,1$
قشور القطن	46,8	6,4	0,3	0,2	46,8		$^{3}10 \times 17,6$	$^{3}10 \times 20,1$
قش الأرز	38,8	6,7	0,2	0,2	38,8		$^{3}10 \times 15,9$	$^{3}10 \times 18,1$
قشور الأرز	39,8	5,7	0,5	0,2	39,8		$^{3}10 \times 15,2$	$^{3}10 \times 17,3$
قشور الذرة الصفراء	43,8	5,7	0,9	0,1	48,9		$^{3}10 \times 15,6$	$^{3}10 \times 17,9$
عرانيس الذرة الصفراء	43,6	5,8	0,7	1,3	48,6		$^{3}10 \times 15,8$	$^{3}10 \times 18,2$
قشور الجوز	47,5	6,3	0,4	-	45,6		$^{3}10 \times 17,8$	$^{3}10 \times 20,3$
قشور البندق	52,3	6,5	5,2	9,2	26,8		$^{3}10 \times 22,6$	$^{3}10 \times 24,9$
قشور البندق	42,6	5,5	1,1	0,1	50,6		$^{3}10 \times 14,8$	$^{3}10 \times 17,2$
قشور الكستناء	48,1	5,4	0,6	-	45,7		$^{3}10 \times 17,2$	$^{3}10 \times 19,4$
ثفل التفاح	47,9	6,6	0,7	-	37,4		$^{3}10 \times 19,1$	$^{3}10 \times 21,6$
بذور العنب	51,5	6,3	1,7	-	40,3		$^{3}10 \times 19,8$	$^{3}10 \times 22,2$
بذور الكرز	51,1	7,2	3,0	-	38,6		$^{3}10 \times 20,7$	$^{3}10 \times 23,2$



الشكل (3-31): نسب الرطوبة والرماد في الأنواع المختلفة من الكتلة الحيوية

3-1-2 كلفة الطاقة المطلوبة للتفكيك الحراري الخفيف:

لا ريب في أن المردود الاقتصادي هو من العوامل المهمة التي لا بد من اعتبارها في دراسة التفكيك الحراري الخفيف . وأهم العوامل المؤثرة في ذلك كلفة الطاقة المطلوبة للتفكيك الحراري الخفيف. ويقدر بعض الباحثين أن كلفة الطاقة تبلغ نحو 8 % من الكلفة الإجمالية . ويمكن توفير في كلفة الطاقة بالاستفادة من بعض نواتج التفكيك نفسها . ويقدر بعض الباحثين أن التفكيك الحراري قد يستهلك 10 % من طاقة الكتلة الحيوية [5] . يضاف إلى ذلك ثمن الكتلة الحيوية . وليس من المنتظر أن يكون ثمن الكتلة الحيوية مهماً لأن توسع الاستفادة من الكتلة الحيوية في توليد الطاقة قد يرفع من ثمنها عند زيادة الطلب عليها . ومن العوامل الاقتصادية الأخرى كذلك كلفة نقل الكتلة الحيوية إلى معمل التفكيك . ولا شك في أن الحالة المثلى هي إنشاء معمل التفكيك قرب مواطن استهلاك الطاقة والاستفادة فيه من مصادر الكتلة الحيوية المحلية ، ولكنه قد يكون من المفضل أحياناً الاستفادة من الكتلة الحيوية المتاحة بثمن رخيص من مناطق بعيدة . أخيراً فإن كلفة إنتاج الطاقة الحيوية وأجور العاملين تعد عاملاً مهماً . ويقدر بعض الباحثين أن أجور العاملين تبلغ نحو 3 % من الكلفة الإجمالية [5] . ويقدر بعض الباحثين كلفة إنتاج الطاقة الحيوية في معمل تفكيك حراري أوروبي يستورد الكتلة الحيوية من بلاد الجاوة (جزيرة في إندونيسيا) على النحو الآتي (محسوبة على شكل نسبة مئوية من قيمة الوقود الحيوي الناتج) [5] :

ثمن الكتلة الحيوية = 44 %

أجور النقل = 24 %

الكلفة الإنشائية = 10 %

أجور العاملين = 3 %

الطاقة والمواد الأخرى = 11 %

صافي الأرباح = 8 %

وقد قام بعض الباحثين بحساب المردود الاقتصادي لإنتاج الزيت بالتفكيك الحراري للقش ، وكانت نتيجة هذه الدراسة ما يأتي لمعمل سعته ألف طن متري في اليوم [88] :

الكلفة الإنشائية للمعمل = 82 million\$

كلفة تشغيل المعمل في العام = 10,2 million\$

وكلفة تشغيل المعمل لكل طن متري من القش = $10,2 \times 10^6 \div 365 \times 10^3 = 27,9 \$$

ثمن الطن المتري من القش = 42,5 \$

كلفة الإنتاج لكل طن متري من القش = $42,5 + 27,9 = 70,4 \$$.

وإذا كانت نسبة الزيت السائل المنتج = 29,3 %

وكثافة الزيت = 700 kg/m³ (الفصل الثالث)

حجم الزيت المنتج = $\frac{1000 \times 1000 \times 0.293 \times 3.78}{700 \times 3.8} = 416 \text{ L}$

وبإهمال ثمن الغاز والفحم الحيوي فإن كلفة إنتاج اللتر الواحد من الزيت = $\frac{70.4}{416} = 0.16 \$$

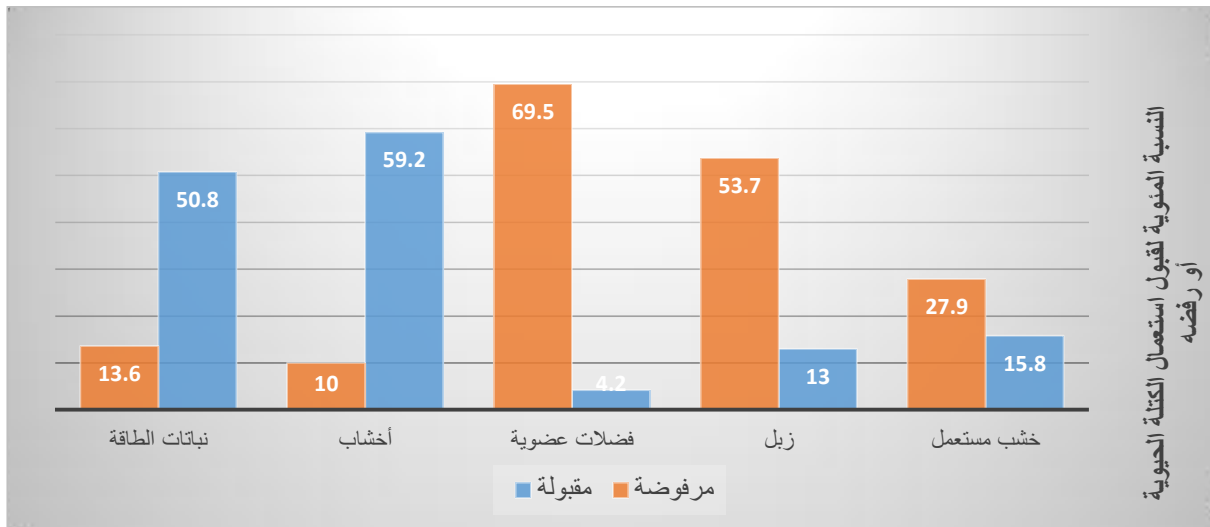
ومن المعلوم أن كلفة الإنتاج تختلف باختلاف سعة المعمل فتتخفض كلفة الإنتاج بزيادة سعة المعمل كما يبين الشكل (3-32) .



الشكل (3-32): تكلفة إنتاج الزيت بالتفكيك الحراري للقش [8]

3-1-3 التقبل الاجتماعي لاستعمال أنواع الكتلة الحيوية:

يختلف التقبل الاجتماعي لاستعمال الأنواع المختلفة من الكتلة الحيوية ، وإجمالاً فإن المختار في معظم الأحوال هو الاستفادة من الفضلات بأنواعها دون الأخشاب أو نباتات الطاقة . ويؤيد ذلك أيضاً الدراسة الطريفة التي أجراها بعض الباحثين (Hübner و Meijnders) لمعرفة آراء الفئات المختلفة الاجتماعية حول استخدام الأنواع المختلفة من الكتلة الحيوية (الشكل 3-33) .



الشكل (3-33): الأنواع المفضلة والمرفوضة من أنواع الكتلة الحيوية

3-1-4 توفر الكتلة الحيوية:

من البديهي أن العامل الأول الذي يجب أخذه في الحسبان عند اختيار الكتلة الحيوية المناسبة هو توفرها . ويمكن تقسيم أنواع الكتلة الحيوية المتوفرة في سورية إلى: الخشب والقش والتبن و روث الحيوانات والحماة والفضلات الصناعية الناتجة عن الصناعات الغذائية، والفضلات الزراعية كقشور بعض النباتات كالفستق واللوز والجوز وغيرها . ويضاف إلى هذه الأقسام أيضاً نباتات الطاقة . ويراد بتوفر هذه المواد في البحث الحالي توفرها لاستعمالها مصدر طاقة ، إذ من المعلوم أن كثيراً من هذه المواد تستعمل لأغراض أخرى كعلف الحيوان أو السماد ونحو ذلك . وقد يمكن في بعض الأحوال أيضاً استيراد بعض المواد المناسبة من البلدان المجاورة . وينبغي أن نشير مع ذلك إلى أن توفر بعض أنواع الكتلة الحيوية يقتصر على مواسم معينة في العام، فمن المعلوم مثلاً أن القش يتوفر في فصل الخريف خاصة دون سائر فصول العام ويتبع من ذلك ضرورة خزن القش .

3-2 القش:

يعد القش من أفضل أنواع الكتلة الحيوية التي يمكن معالجتها بالتفكيك الحراري لتوفره أولاً وانخفاض نسبة الرطوبة فيه . ويشكل القش نحو نصف إنتاج نباتات الحبوب ، ومن أهم أنواعه قش القمح والأرز والشعير . والقش هو من الفضلات الزراعية المتوفرة بمقادير كبيرة ، فيقدر إنتاج القش مثلاً في الصين بنحو 400 million ton وهذه المقادير إن استفيد منها في إنتاج الطاقة يمكن أن توفر نحو 200 million ton من الفحم المعدني [86] . وقد يمكن الاستفادة من القش بحرقه حرقاً مباشراً أو قد يعالج القش للحصول منه على أنواع الوقود المختلفة . ويحتاج القش مع ذلك إلى معالجة خاصة قبل أن يمكن الاستفادة منه في الحرق المباشر، وتتلخص عمليات إعداد القش للحرق بطحنه (Size reduction) وتكثيفه (Densification) [86]. ومن المعلوم أن القش يحتوي كذلك على نسبة من الفلزات القلوية كالبيوتاسيوم والكلور . وللبيوتاسيوم أهمية لدوره في تغذية النبات . ويعد ارتفاع نسبة البيوتاسيوم والكلور في القش من مساوئ استعماله في الإحراق المباشر في معامل توليد الكهرباء لأن ذلك يزيد من مشكلات التآكل فيها [89]. ومن المعلوم أن الكتلة الحيوية على اختلاف أنواعها تحتوي على البيوتاسيوم والكلور بنسب قليلة أو كثيرة ، ويزداد تركيز هذين العنصرين خاصة في الأوراق وبقايا جذوع الأشجار، كما تزداد نسبة هذين العنصرين في أنواع البقول والنبات العشبي وتقل في أنواع النبات الخشبي. وتختلف نسبة

البوتاسيوم في النبات إجمالاً بين 1 - 2 % ، كما تختلف نسبة الكلور بين 0,2 % و 2 % . ويبين الجدول (3-19) نسب المواد المعدنية في الكتلة الحيوية الجافة [5] .

الجدول (3-19) : النسب المئوية للمواد المعدنية في الكتلة الحيوية الجافة [5]

المادة	النسبة المئوية
السيليكا	15,0 - 0,5
البوتاسيوم	2,0 - 1,0
الكالسيوم	5,0 - 0,1
الكبريت	0,5 - 0,1
الكلور	2,0 - 0,2

3-2-1 خصائص القش:

يمتاز القش خاصة بانخفاض نسبة الرطوبة والرماد فيه كما يبين الشكل (3-21) ، كما ترتفع في القش نسبة السللوز وتتنخفض نسبة اللغنين كما يبين الجدول (1-2) فيرتفع لذلك مردود زيت التفكيك الناتج عن معالجته كما يصبح الزيت الناتج متجانس الأجزاء وأفضل ثباتاً عند الخزن. وتختلف أنواع القش في خصائصها ومن أهم هذه الخصائص نسبة الرطوبة حيث تزيد في قش الشعير حتى 30 % وتتنخفض في قش الأرز حتى 6%، وفي قش القمح تبلغ نحو 16% [8]. ويبين الجدول (3-21) موازنة بين خصائص الأنواع المختلفة من القش، ومنه يتبين أن نسبة الهميسلوز تقل في قش القمح بالقياس إلى أنواع القش الأخرى كما ترتفع فيه نسبة السللوز واللغنين، وارتفاع نسبة السللوز يزيد من مردود الزيت المتشكل كما ذكرنا سابقاً. ويستدل من ذلك أيضاً على الأهمية النسبية الكبرى لمرحلة التفكيك الثانية والتي ينخفض فيها مردود الفحم المتشكل.

الجدول (3-20) : المواد الأساسية في أنواع القش المختلفة

المادة الحيوية	المواد الأساسية (%)			المرجع
	الهميسلوز	السللوز	اللغنين	
قش القمح	29 - 26	49 - 48	25 - 23	8 ، 7
قش الأرز	33 - 28	55 - 43	24 - 17	8 ، 7
قش الشعير	39 - 33	46 - 42	20 - 19	8

ومن المعروف أن القمح يشكل أهم المزروعات الغذائية ولا سيما في سورية ، وهو يمثل % 21 من الاستهلاك الغذائي في العالم . ويزرع القمح في 115 دولة وبلغ مجموع إنتاج القمح سنة 2008: 650 million ton/m ، وهذه يتخلف عنها نحو 430 million ton من التبن . وقد تم في هذه الدراسة اختيار قش القمح لتوفره في سورية وخصائصه المناسبة التي أشرنا إلى بعضها .

3-2-2-2 إعداد الكتلة الحيوية (قش القمح):

3-2-2-3: انحلالية قش القمح:

سبق أن ذُكر أنه توجد في القش نسبة من الفلزات القلوية كالبيوتاسيوم والكلور . وقد بينت الدراسات أن انحلالية القش تقل قليلاً كبيراً من إطلاق الأبخرة الفلزية القلوية عند إحراقه . ويمكن أن تتحقق الانحلالية عند ترك القش في الحقل معرضاً للمطر وهي الانحلالية الطبيعية (Field or natural leaching) ، وتتم الانحلالية بتخلل ماء المطر في القش وإذابة العناصر القلوية منه . وقد أكدت المشاهدات في ثلاثة مزارع في كاليفورنيا في الولايات المتحدة أنه يمكن انحلال البيوتاسيوم والكلور والرماد من قش الأرز وغيره عند تعريضه للمطر وأنه لا أثر لنوع الأرز في ذلك أو طريقة الحصاد وغيرها ، ولكنه لا توجد مع ذلك أدلة على انحلال الكبريت (الجدول 3-21) [86 ، 90] . ومع الفائدة المحققة من الاستفادة من المطر في الانحلالية فإن هذه الطريقة غير مجدية في البلاد أو الأراضي الماحلة التي يقل فيها المطر ولا بد عندئذ من اللجوء إلى الانحلالية العملية في المعامل . لذلك فإنه يستحسن جمع القش من الحقول بعد انتهاء موسم الأمطار وبعد ترك القش في الحقل مدة كافية بعد ذلك لكي يكتمل فيها جفافه تحت تأثير أشعة الشمس . ويعد فصل الصيف (أي الربيع) أفضل الأوقات المناسبة لجمع القش فيها [86] .

الجدول (3-21) : تأثير الانحلالية الحقلية (الطبيعية) في نسب العناصر الفلزية في قش الأرز

زمن الانحلالية (بالأيام)	0	27	79	131
الكلور	0,50	0,20	0,20	0,09
البوتاسيوم	1,40	0,70	0,50	0,20
الكبريت	0,08	0,09	0,08	0,11
الرماد	16,8	17,1	17,1	23,9

3-2-2-2 تجفيف قش القمح:

من المعلوم أن زيادة نسبة الرطوبة في القش وغيره من أنواع الكتلة الحيوية ذات تأثير سيء في عملية التفكيك الحراري لأنها تزيد من نسبة الرطوبة في الزيت المنتج وتقلل بذلك من قيمته الحرارية . ويستحسن في التفكيك الحراري إجمالاً أن تقل نسبة الرطوبة في الكتلة الحيوية عن 5 % - 15 % ، ولا بد عند زيادة نسبة الرطوبة على ذلك من تجفيف الكتلة الحيوية قبل معالجتها بالتفكيك الحراري . ويستدل من الدراسات المجراة في ذلك أن زيادة درجة حرارة التجفيف يؤثر في نواتج التفكيك في حين أن زمن التجفيف قليل الأثر في ذلك [47] . وقد تم في البداية تنقية عينات القش وفصل الأتربة والرمال والأوساخ عنها ، ثم تركت عينات القش بعد ذلك في الشمس لتجفيفها وتقليل نسبة الرطوبة فيها . وبلغت نسبة الرطوبة في قش القمح 16 % ، أخيراً فقد تم طحن القش .

3-2-2-3 طحن قش القمح:

من المعلوم أن لقطر الجسيم تأثير كبير في عملية التفكيك الحراري ، فينبغي أن تكون أقطار الجسيمات متقاربة ليكون تفكيكها متجانساً عند إجراء التفكيك في النهاية العليا لمجال درجات حرارة التفكيك كما سبق أن ذكرنا . كذلك ينبغي أن يكون قطر الجسيم صغيراً لتقليل زمن البقاء إلى القيمة الصغرى الممكنة وليكون معدل انتقال الحرارة إلى الجسيم سريعاً بالقياس إلى معدل التفكيك وكذلك معدل انتقال الحرارة داخل الجسيم . ويتبع من ذلك أن تكون درجة حرارة الجسيم الصلب مماثلة لدرجة حرارة المادة المحيطة به . ويربط عدد التفكيك بين معدل انتقال الحرارة ومعدل التفكيك :

$$Py' = \frac{\alpha}{K_l \rho c_p r_p} \gg 1 \quad (14)$$

حيث :

$$Py' = \text{عدد التفكيك الحراري}$$

$$\alpha = \text{عامل انتقال الحرارة الخارجي (Watt/m}^2\text{.K)} .$$

$$K_l = \text{معدل التفاعل (Watt/J.m)} .$$

$$\rho = \text{الكثافة (kg/m}^3\text{)} .$$

$$c_p = \text{الحرارة النوعية (J/kg.K)} .$$

$$r_p = \text{قطر الجسيم (m)} .$$

ومن الممكن طحن القش وتحويله إلى جسيمات صغيرة متجانسة في أقطارها باستعمال آلات طحن مختلفة ، ومن المفضل غالباً استعمال ما يعرف باسم مطاحن المطارق لخصها وسهولة عملها وإمكانية طحن القش وغيره من أنواع الكتلة الحيوية بها والحصول على جسيمات ذات أقطار مقبولة [17] . وقد تم في هذه الدراسة طحن قش القمح وتحويله إلى جسيمات تقل أقطارها عن 5 mm.

3-2-3 خصائص قش القمح الجاف المستعمل في الدراسة:

يبين الجدول (3-22) خصائص قش القمح الجاف المستعمل في الدراسة ، حيث تم استعمال جهاز التحليل العنصري في تحديد نسب العناصر في القش . وبالمقارنة مع خصائص القش المذكورة في المراجع (الجدول 1-2) يتبين أن نسبة الكربون والأوكسجين تزيد في قش القمح المستعمل في حين تقل نسبة الرماد.

الجدول (3-22) : خصائص قش القمح الجاف المستعمل في الدراسة

التركيب العنصري (نسب مئوية وزنية)		الكربون	44 , 0
		الهيدروجين	5 , 8
		الأوكسجين	42 , 4
		النيتروجين	0 , 4
		الكبريت	0 , 3
الصيغة الكيميائية المتوسطة		$CH_{1.57}O_{0.72}N_{0.01}$	
الرماد (نسبة مئوية وزنية)		7 , 1	
الكربون الثابت (نسب مئوية وزنية)		31,1	
المواد المتبخرة (نسب مئوية وزنية)		61 , 8	
القيمة الحرارية (MJ/kg)		القيمة الحرارية الصغرى	16 , 1
		القيمة الحرارية الصغرى المحسوبة	16 , 5
		القيمة الحرارية الكبرى	17 , 4
		القيمة الحرارية الكبرى المحسوبة	17 , 7
الطاقة الكيميائية المتاحة (MJ/kg)		18 , 3	

3-2-4 حساب الكثافة الكلية لقش القمح الجاف:

يمكن حساب الكثافة الكلية لقش القمح الجاف بدلالة مكوناته من المعادلة الآتية [92]:

$$\rho = \frac{1}{\frac{X_w}{\rho_w} + \frac{X_v}{\rho_v} + \frac{X_s}{\rho_s}} \quad (15)$$

حيث :

X = النسبة الوزنية للمكونات في كيلو غرام واحد من قش القمح .

ρ = الكثافة .

w = الماء = 0,16kg .

قش القمح الجاف = المواد المتبخرة + المادة الصلبة

= وزن الكتلة الحيوية - الرطوبة

$$= 100 - 16 = 84 \%$$

v = المواد المتبخرة في الكتلة الحيوية (قبل تحولها إلى مواد متبخرة) = 0,618 kg

s = المواد الصلبة = الكربون الثابت + الرماد = 0,311 + 0,071 = 0,382 kg

$$X_w = 0.16$$

$$\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$X_v = \frac{0.618 \times 84}{100} = 0.52$$

$$\rho_v = 150 \text{ kg/m}^3$$

$$X_s = \frac{0.382 \times 84}{100} = 0.32$$

$$\rho_s = 250 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho = \frac{1}{\frac{0.16}{1000} + \frac{0.52}{150} + \frac{0.32}{250}} = 204 \text{ kg/m}^3$$

الفصل الرابع:

تصميم وحدة التفكيك الحراري الخفيف

1-4 مراحل التصميم والتنفيذ :

- دراسة وظيفة الجسم المصمم
- تحديد الشكل العام
- تحديد القوى المطبقة
- اختيار معادن التصميم
- سهولة عملية التناول
- الأمان والأداء
- الكلفة الفنية الاقتصادية
- المظهر الخارجي

2-4 حساب الطاقة الحرارية لتفكيك الكتلة الحيوية

1-2-4 الإشعاع الحراري:

وهو عبارة عن موجات كهرومغناطيسية تشبه إلى حد بعيد موجات الضوء إلا أنها تختلف عنها فقط في طول الموجة. وهناك أنواع كثيرة منها الموجات (فوق بنفسجية - رونتجن - كهربية) وتتميز هذه الإشعاعات بأن أغلب المواد تستطيع امتصاصها وتحويلها إلى حرارة ويسمى انتشار هذه الأشعة بالإشعاع الحراري

2-2-4 قوة الإشعاع: هي مقدار الطاقة الصادرة عن وحدة السطح في وحدة الزمن

يمكن للأجسام الصلبة والسائلة وبعض الغازات أن تتبادل الحرارة عن طريق الإشعاع.

3-2-4 شدة الطاقة الحرارية الصادرة عن وحدة السطح في وحدة الزمن بحسب قانون بولتزمان تكون:

$$E = 5.679 \times \epsilon (T \setminus 100)^4$$

حيث T درجة الحرارة المطلوبة المطلقة K

ϵ ثابت بولتزمان وقيمه 0.95 فتكون شدة الطاقة :

$$E = 5.6 \times 0.95 (500 \setminus 100)^4$$

$$E = 3500 \text{ w/m}^2$$

بأخذ عامل أمان 20% تكون شدة الطاقة الحرارية

$$E = 1.2 \times 3500 = 4200 \text{ w/m}^2$$

4-3 اختيار المعدن :

نختار المعدن من الفولاذ السبائكي ويعرف (بالصلب الكهربائي) مقاوم للتشوه

الكربون % (0.06 - 0.15)

والسيلكون % (0.5 - 1.2)

منغنيز % (0.7 - 1.5)

ويعتبر المنغنيز والسيليكون عناصر مفيدة تساعد على إزالة التأكسد

من أبرز استعمالاته في مجال الصناعة الكهربائية في أجهزة التسخين الكهربائي ويمتاز بما يلي

- مقاومته للتأكسد عند درجة حرارة مرتفعة بحوالي 1000°C

- الاحتفاظ بمقاومة الاجهادات (شد - سحب) عند درجات الحرارة العالية



الشكل (4-34) وحدة التفكيك الحراري الخفيف المنجزة

4-4 تحديد أبعاد الطبقة الأولى الداخلية للجهاز:

نختار الجهاز بأبعاد خارجية 40×60 cm لتحقيق الغاية الفنية وهي $H/D \leq 30$

حيث H هي الارتفاع و D هي القطر

وهي محققة بوضع الجهاز بشكل عمودي بالإضافة إلى انخفاض التكاليف وسهولة عملية النقل المقاسات مناسبة لاعتبارات المقاومة

4-5 حساب سماكة الجسم الداخلي للجهاز :

بفرض الضغط الداخلي من خلال تأثير التفكك الحراري

حوالي 10 kg/cm^2 وهي أعظم قيمة (لعدة عوامل أمان) و إلى ضغط خارجي مقداره 1 kg/cm^2 وبالتالي تتعرض جدران السخان إلى إجهادات رئيسية

$$\sigma_t = \frac{p_1 - p_2}{c} * r \quad \text{إجهاد مماسي}$$

$$\alpha \sigma = \frac{p_1 - p_2}{2c} * r \quad \text{إجهاد محوري}$$

وبحسب نظرية الانهيار لدينا الإجهاد المماسي هو الأخطر

$$\sigma_{eq} = \sigma_{max} = \sigma_t = \frac{p_1 - p_2}{c} * r \leq [\sigma]$$

حيث الإجهاد المسموح للفولاذ $[\sigma] = 1000 \text{ kg/cm}^2$

$$c = \frac{p_1 - p_2}{[\sigma]} * r$$

$$c = \frac{9}{1000} * 20 = 0.18 \text{ cm}$$

تضاف السماكات التالية لعدة عوامل منها:

c_k سماكة إضافية تأخذ بعين الاعتبار التآكل الكيميائي mm

c_e - سماكة إضافية لاعتبارات ميكانيكية وتكنولوجية mm

عندما يكون النخر أقل من 0.05 mm \ سنة نعتبر $C_k = 0$

عندما يكون النخر من 0.5 mm - 1 \ سنة نعتبر $C_k = 1$

عندما تكون سرعة الغازات أكبر من 100 m/sec تؤخذ $C_e=1\text{mm}$

إضافة لاعتبارات أخرى منها:

تعب المعدن نتيجة ارتفاع درجة الحرارة

ظاهرة الزحف وهي زيادة الانفعال مع ارتفاع درجة الحرارة

تكون السماكة التصميمية للجسم الداخلي

$$C=0.18+1+1 \approx 2.18 \text{ mm}$$

6-4 طرق انتقال الحرارة ضمن طبقات السخان :

- تتم بانتقال الحرارة بالإشعاع إلى معدن الغلاف
- ويتم انتقال الحرارة بالتوصيل ضمن الغلاف
- كما يتم انتقال الحرارة بالحمل.
- وعن طريق الإشعاع الحراري إلى المخلفات النباتية ومن خلال التفكك الحراري تتطلق غازات فإنها تمتص وتصدر الإشعاعات ضمن مجال محدد.

طبقة العزل الحراري :

يعتبر العزل الحراري ذا فائدة كبيرة من الناحية الاقتصادية إذ يؤدي إلى نقصان بشكل كبير بمقدار الحرارة الضائعة وهذا يؤدي إلى توفير في حجم واستطاعة السخان الكهربائي بالإضافة إلى تأمين شروط الراحة في عملية الإعداد وسير العمل والحصول على النتائج الصحيحة .

ويتم اختيار صوف صخري بعدة طبقات بسبب ميزات التالية:

موصليته الحرارية تساوي 0.035 w/m فهي أقل من 0.2 w/m

يمتاز : 1- بمسامية عالية.

2- ثبات المقاسات عند ارتفاع درجة الحرارة والاحتفاظ بحجمه وشكله مع مرور الزمن.

3- مقاومته للعوامل الجوية وخاصة الأشعة فوق البنفسجية الناتجة عن أشعة الشمس عبر الطبقة الخارجية.

حساب سماكة العازل : Δin

نحسب أولاً الضياع الحراري من العلاقة التالية

$$(16) \quad q1 = k1 * \pi(t1 - t2) \quad w \backslash m \quad -$$

$$k1 = \frac{1}{\frac{1}{\alpha1 * d1} + \frac{1}{2\lambda} \ln \frac{d2}{d1} + \frac{1}{\alpha2 * d2}} \quad -$$

$$tw1 = 400 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{بفرض}$$

$$Tf2 = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\alpha1 = 20 \text{ } w \backslash m^2 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{عامل الحمل الحراري الداخلي}$$

$$\alpha2 = 8 \text{ } w \backslash m^2 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{عامل الحمل الحراري الخارجي}$$

$$\lambda = 0.3 \quad \text{عامل التوصيل الحراري للصوف الصخري}$$

$$(17) \quad k1 = \frac{1}{\frac{1}{20 * 0.4} + \frac{1}{2 * 0.3} \ln \frac{0.44}{0.40} + \frac{1}{8 * 0.44}} = 1.8 \text{ } w \backslash m. \text{ } ^\circ\text{C} \quad -$$

$$q1 = 1.8 * 3.14(400 - 20) \quad -$$

$$ql = 2147 \text{ } w \backslash m$$

حساب سماكة العازل

$$(18) \quad \Delta in = 2.75 * \frac{di^{1.2} * \lambda^{1.35} * tw1^{1.73}}{ql^{1.5}} \quad \text{السماكة الدنيا}$$

$$40 \text{ cm} \quad \text{لدينا القطر الداخلي}$$

$$400 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{درجة الحرارة الداخلية}$$

$$\Delta in = 2.75 * \frac{0.4^{1.2} * 0.3^{1.35} * 400^{1.75}}{2147^{1.5}} \quad -$$

$$\Delta in = 1.4 \text{ cm} \quad \text{الحد الأدنى لسماكة العزل الحراري}$$

- ولزيادة الأمان ضمن الحدود الفنية نعتد السماكة 2 cm مع طبقة قصدير عاكسة للأشعة

7-4 الطبقة الخارجية :

الفولاذ عديم الصدأ سلسلة ستانلس ستيل 316 يتألف من نسبة عالية من الكروم والنيكل بحسب المواصفة الألمانية وهو يقاوم الصدأ الكيميائي والكهروكيميائي من خلال تعرضه للهواء الرطب وأبخرة الماء بالإضافة إلى المحافظة على شكله الجمالي

4-8 خط الغاز المنطلق :

ينتج عن عملية التفكك الحراري مزيج من الغازات منها أكاسيد الكربون وغازات هيدروكربونية مع أ بخرة زيتية وهذه الغازات غير سامة أو مهيجة أو مخرشة لأن كميتها قليلة.

حساب التدفق الكتلي للغاز المنطلق y :

من العلاقة

$$Y = kcv \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (19)$$

حيث k عامل يتعلق بقدم التجهيزات $K = 1 \dots 2$

V حجم محتويات السخان

M الوزن الجزيئي للغاز

T درجة حرارة الغاز المطلقة

C عامل يتعلق بالضغط

- الضغط	- 1	- 6	- 16	- 60
- C	- 0.16	- 0.18	- 0.189	- 0.29

بالتعويض

$$Y = 2 * 0.16 * 0.5 \sqrt{\frac{50}{673}} = 43 \text{ g/h}$$

4-9 الدراسة الكهربائية :

قام العالم الإنكليزي جول والفيزيائي الروسي لينز بدراسة الفعل الحراري للتيار الكهربائي واستنتج التالي:

- إن كمية الحرارة التي ينشئها التيار خلال فترة زمنية في مقاومة تساوي العمل الذي يقدمه المنبع الكهربائي مقسوماً على المكافئ جول وهو النسبة بين الطاقة الكهربائية إلى الطاقة الحرارية .

حساب الطاقة الكهربائية التي يقدمها المصدر الكهربائي خلال عملية التسخين وتقدر بالجول

$$A = c * m * (T_2 - T_1) \quad - \quad (20)$$

حيث A الطاقة الكهربائية وتقدر ب Joul

m وزن المخلفات وتقدر ب kg

C الحرارة النوعية وتقدر ب J/kg

T1 درجة الحرارة الأولية

T2 درجة الحرارة النهائية

$$A = 2000 * 5 * (400 - 20)$$

$$A = 3800000 \text{ joul} \quad -$$

الاستطاعة الكهربائية اللازمة خلال نصف ساعة وتساوي t= 1800 sec

$$p = \frac{A}{t\mu} = \frac{3800000}{1800 * 0.8} \approx 3 \text{ kw} \quad -$$

10-4 مواد صنع المقاومات :

نستخدم المقاومات الكهربائية المصنوعة من النحاس للأسباب الفنية التالية :

- المقاومة النوعية لمادة النحاس في درجة حرارة 20°C تساوي $17.2 \text{ } \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$

- وهي أقل من المقاومات المصنوعة من الألمنيوم

- هبوط التوتر بين أطراف المقاومات أقل ما يمكن

- المردود أعلى ما يمكن

- الكلفة الاقتصادية أقل

- مقاومتها لعوامل الصدأ جيدة

- العمر التصميمي أكبر من بقية المعادن

11-4 مصدر التغذية الكهربائية:

تم استخدام نظام ثلاثي الطور للأسباب التالية:

- الحمل متوازن على الأطوار
- الساحة المغناطيسية الناتجة تكون دائرية الشكل وهي موزعة بانتظام
- أفضل فنياً واقتصادياً

4-12 اللوحة الكهربائية للتشغيل والتحكم :

مصنوعة من الصاج بسماكة 1 mm

مطلية حرارياً بالفرن.

من النوع محكم الإغلاق وكثيمة وذات حماية IP22 .

مجهزة بقاطع ثلاثي حراري مغناطيسي قابل للعيار

مجهزة بكونتكتور مع ريليه حرارية بعيار مناسب

لمبات إشارة للدلالة على مرور التيار

لمبات إشارة للدلالة عمل سخان وتوقفه

ترموستات رقمي لبيان درجة الحرارة مع الحساسات

4-13 طرق الوقاية وأمان العمل :

تتم عن طريق ريليه حرارية لحماية الجهاز من ارتفاع التوتر ولحماية الجهاز من انخفاض التوتر

وضد انعكاس التتابع الطوري .أيضاً تتم الوقاية عن طريق قاطع رئيسي في حال عدم استجابة الريليه

وعن طريق ترموستات يتم التحكم بإيقاف الجهاز عن العمل كما يوجد خط تأريض لحماية الأشخاص في حال تسرب تيار كهربائي .

4-14 تعليمات التشغيل:

عدم توصيل التيار الكهربائي قبل الأخذ بالإجراءات التالية :

1- التأكد من خلو الجهاز من الماء والرطوبة من الداخل والخارج

2- التأكد من عدم انسداد فتحة تسرب الغاز

3- التأكد من عدم وجود أجسام قريبة منه

4- عدم لمس الجهاز بواسطة الإصبع للتأكد من وجود تيار كهربائي

5- عدم لمس الجهاز أثناء العمل تحسباً لأي عارض يؤدي على مرور التيار الكهربائي خلال جسم

الإنسان فيسبب تقلص العضلات والى الحروق أما تقلص العضلات لفترة طويلة يؤدي إلى توقف التنفس وتوقف حركة القلب .

وتتعلق درجة إصابة الإنسان بالتيار الكهربائي بقيمة التيار المار خلال الجسم ويعتبر التيار خطراً على جسم الإنسان إذا كانت شدته تزيد عن 0.02 A ومميتاً إذا كانت شدته مساوية إلى 0.1 A أو أكثر.

على سبيل المثال تماس الإنسان مع السلك يكون التوتر الكهربائي مساوياً دائماً 220 فولط

إذا أخذنا الاحتمال الأسوأ أي عندما تكون مقاومة الجسم الكهربائي تساوي $600\ \Omega$ فإنه سينشأ تيار كهربائي يمر خلال الجسم وقيمته تساوي 0.367 A أمبير وهذه الشدة كافية لقتل الإنسان

حيث أكثر الحوادث تتم بالتوتر المنخفض.



الشكل (4-35): صورة لداخل وحدة التفكيك الحراري الخفيف المنجزة

الفصل الخامس:

المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف

5-1 عملية المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف:

استعملت في هذه الدراسة عينات من قش القمح المطحون تراوحت أوزانها بين 2 kg و 10 kg. وتم تسخين العينات في وحدة التفكيك الحراري الخفيف (الشكل 4-34) ، مع تمرير غاز النتروجين بشكل مستمر خلال العينة وذلك لمنع تفاعلات الأكسدة والاحتراق أولاً، ولكي يمكن طرد المواد المتبخرة الخفيفة المتشكلة نتيجة التفكيك الحراري ثانياً. ويستدل من المراجع أن معدل جريان غاز النتروجين يبلغ 5 L/min لكل 65 g من الكتلة الحيوية [50] ، ولذلك تم تمرير غاز النتروجين في التجارب المجراة بمعدل يتراوح بين: 384 L/min و 153 L/min.

5-2 مراحل عملية المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف:

لقد قسمت مرحلة المعالجة إلى مرحلتين :

*مرحلة التسخين لرفع درجة حرارة القش إلى درجة التفكيك المطلوبة التي تراوحت بين 200°C و 300°C ، واستعمل في التسخين معدل تسخين بطيء يتراوح بين 10°C/min - 100°C/min ، وكان زمن التسخين نحو 20 min . وتم في هذه المرحلة تجفيف القش تجفيفاً كاملاً .

*المرحلة الثانية تم فيها تثبيت درجة الحرارة عند الدرجة المطلوبة للتفكيك وتركت العينة في الفرن لاكمال تفاعلات التفكيك . ومن المتوقع عند رفع درجة الحرارة من 200°C إلى 300°C أن ينخفض الزمن اللازم للمعالجة من بضع ساعات إلى بضع دقائق . وبعد نهاية التجربة تم تبريد العينة إلى الدرجة 50°C باستعمال تيار من الهواء البارد المضغوط ذي درجة حرارة 25°C ودفعه داخل الفرن .

5-3 العوامل المؤثرة في عملية التفكيك الحراري الخفيف:

أهم الدوال المؤثرة في عملية التفكيك الحراري الخفيف درجة الحرارة ومعدل التسخين أو زمن التسخين المطلوب لبلوغ درجة الحرارة المطلوبة ثم زمن البقاء عند هذه الدرجة وإن تعلق ذلك إلى حد كبير بنوع الكتلة الحيوية المعالجة . وإجمالاً فإن نسبة الفحم المنتج تتناقص مع زيادة درجة الحرارة وزيادة زمن التسخين ، في

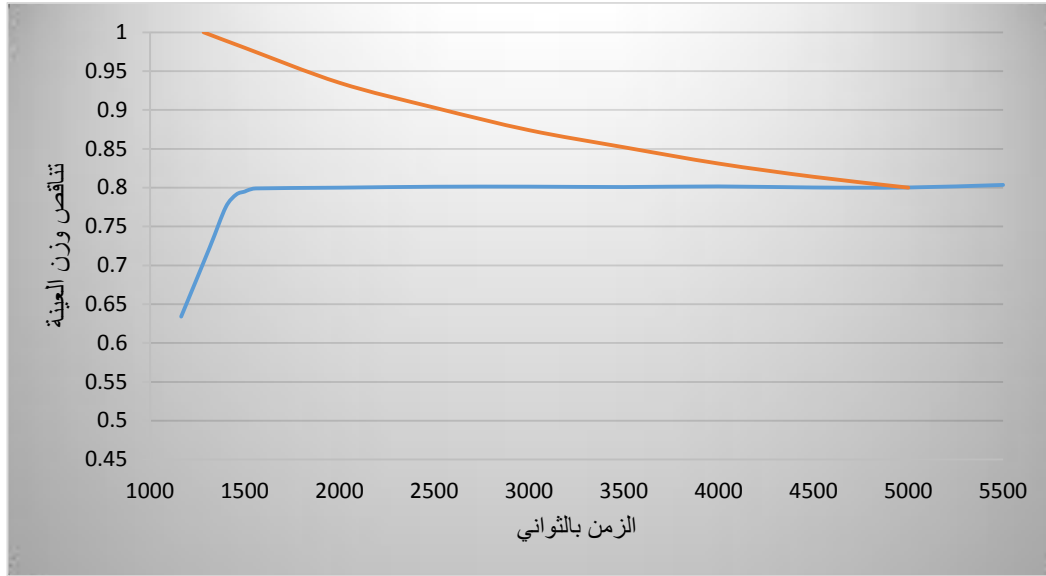
حين تزداد نسب النواتج السائلة والغازية . ووجد بعض الباحثين أنه يمكن تحسين الخصائص الفيزيائية للفحم المنتج بخفض درجة حرارة التفكيك وتقليل زمن البقاء [93] .

5-3-1 تأثير درجة الحرارة:

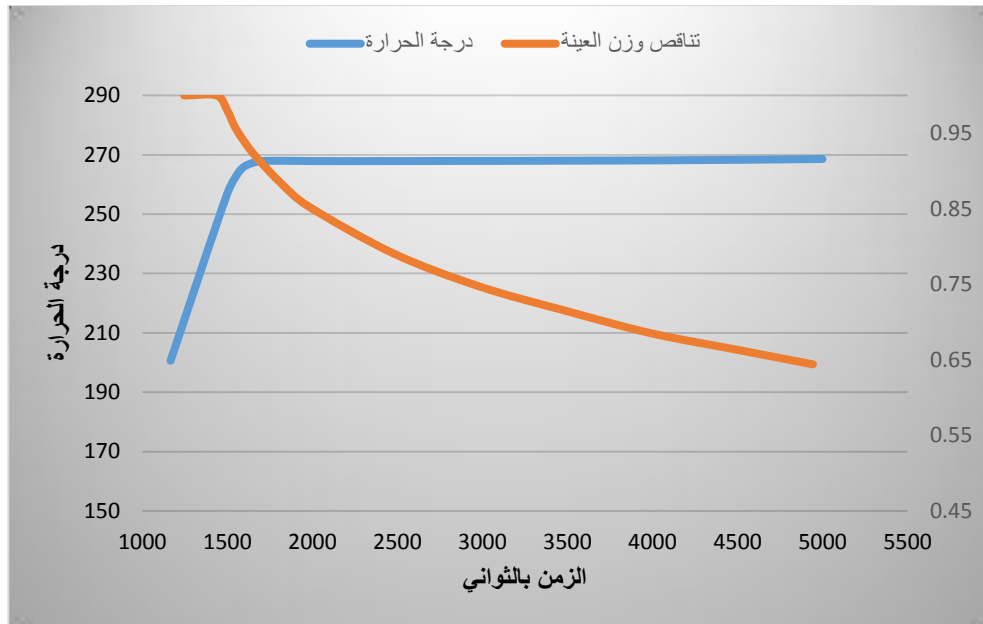
تعد درجة الحرارة من أهم العوامل المؤثرة في عملية التفكيك الحراري الخفيف. ويؤدي رفع درجة حرارة التفكيك من 250°C إلى 300°C إلى إنتاج فحم حيوي ترتفع قيمته الحرارية ونسبة الكربون فيه بينما تنخفض نسبة الأوكسجين والهيدروجين [94]. ووجد بعض الباحثين أن رفع درجة حرارة التفكيك يزيد من نسب الفلزات الثقيلة في الفحم الحيوي كما أن رفع درجة حرارة التفكيك حتى 300°C يؤدي إلى زيادة نسبة النتروجين زيادة قليلة، ولكن نسبة الفوسفور والبوتاس تبقى تقريباً ثابتة. ومن الملاحظ تناقص وزن الفحم الناتج تناقصاً كبيراً عند رفع درجة حرارة التفكيك. وقد بلغ النقص في وزن الفحم المنتج 5% باستعمال زمن بقاء مقداره 30 min عند درجة حرارة 248°C وزاد النقص إلى 6% في درجة حرارة 250°C وزاد إلى 12% في درجة حرارة 267°C . وقد وجد بعض الباحثين أنه يستحسن عدم رفع درجة حرارة التفكيك فوق 260°C لأن ذلك يؤدي إلى تناقص كبير في مردود الفحم المنتج [48]. ومن المعلوم مع ذلك أن القيمة الحرارية للفحم المنتج ترتفع مع رفع درجة حرارة التفكيك، وقد يستحسن مع ذلك رفع درجة حرارة التفكيك إن كانت الغاية منه الحصول على وقود مرتفع القيمة الحرارية حتى وإن أدى ذلك إلى تناقص في وزن الفحم المنتج .

5-3-2 تأثير زمن البقاء:

يؤثر زمن البقاء في عملية التفكيك الحراري الخفيف أيضاً. وتؤدي زيادة زمن البقاء إلى ارتفاع نسبة الكربون في الفحم المنتج عن معالجة القش، ولكن وزن الفحم المنتج يتناقص إجمالاً مع زيادة زمن البقاء وتزيد نسبة المواد المتكثفة الناتجة. ويبين الشكل (5-36) تناقص وزن الفحم الحيوي الناتج عن معالجة القش عند التسخين إلى درجة حرارة 248°C ، كما يبين الشكل (5-37) تناقص وزن الفحم عند التسخين إلى الدرجة 267°C . وإجمالاً فإن النقص في وزن القش كبير بالمقارنة مع الخشب ويمكن أن يبلغ النقص في وزن العينة نحو 35 % في الدرجة 267°C . ويدل النقص الكبير في وزن عينة القش المعالج إلى زيادة كبيرة في كثافة الطاقة (J/g) للفحم الناتج، ويعد ذلك من مزايا استعمال القش في إنتاج وقود صلب ذي طاقة مرتفعة .



الشكل (5-36): تناقص وزن عينة القش المعالج مع زيادة زمن البقاء عند الدرجة 248°C



الشكل (5-37): تناقص وزن عينة القش مع زيادة زمن البقاء عند الدرجة 267°C

4-5 نسب النواتج المئوية الوزنية عند الدرجة 250°C :

عند تسخين عينة قش القمح إلى الدرجة 250°C لمدة 30 min فقد كانت نسب النواتج المئوية الوزنية كما يأتي :

• الفحم = 82

وبالحساب :

$$\frac{M_{C\infty}}{M_0} = 0.90 - 0.0014 (T(C^\circ) - 200) \quad (21)$$

$$= 0.90 - 0.0014 (250 - 200) = 0.83$$

• نسبة المواد المتبخرة = 12

وبالحساب :

$$\frac{M_{V2\infty}}{M_0} = 0.13 + 0.001 (T(C^\circ) - 260) \quad (22)$$

$$= 0.13 + 0.001C (250 - 260) = 0.12$$

حيث كانت نسبة الغاز غير المتكثف 2 ونسبة الزيت السائل 10 ، ونسبة السائل إلى الغاز = 0,20 ، وهي أقل بقليل من النسبة التي كان اقترحها بعض الباحثين (وهي 0,25) [48] .

$$\text{ونسبة الضياع} = 100 - 82 - 12 = 6 \%$$

5-5 تحليل النواتج :

تشمل هذه النواتج الفحم الحيوي والمواد السائلة والغازية .

5-5-1 الفحم الحيوي الناتج وخصائصه:

من الملاحظ أن لون الفحم الحيوي الناتج كان أداكن وأميل إلى السواد ، وكانت دكنة الفحم تزداد مع ارتفاع درجة حرارة التفكيك وزيادة نسبة الكربون في الفحم وتفكك مركبات القش التي تضيف عليه اللون الأصفر المعروف. والفحم الحيوي مادة منخرية رطبة، ويمكن أن ترتفع درجة حرارته عند خزنه نتيجة تفاعلات الأكسدة الكيميائية أو النشاط الميكروبي. وتبين بعض البحوث المجراة أن خزن الفحم الحيوي عند درجة حرارة مرتفعة (50 °C) يمكن أن يؤدي إلى تسخين ذاتي وانطلاق أكاسيد الكربون (CO, CO₂) بنسب عالية [95]، ويمكن أن تساعد في ذلك أيضاً رطوبة الفحم [96]. ونظراً لأن المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف تنتج من الكتلة الحيوية أكثر المواد الصلبة والسائلة والغازية النشطة كيميائياً أو حيوياً ، فإن نسب الغازات المنطلقة من الفحم الحيوي تبقى أقل بكثير من نسب الغازات التي يمكن أن تنطلق من الكتلة الحيوية الخام قبل المعالجة كما يستدل على ذلك من الدراسة التي قام بها بعض الباحثين في جامعة British Columbia في فانكوفر في كندا [72] . وتشمل دراسة خصائص الفحم الحيوي القيمة الحرارية والكثافة الحقيقية ونسبة الكبريت وغيرها. ويبين الجدول (5-23) خصائص الفحم الحيوي الناتج عن معالجة القش.

الجدول (5-23) : خصائص الفحم الحيوي الجاف الناتج عن معالجة قش القمح

القيمة المقاسة	القيمة المحسوبة		
الكربون	55, 8	51, 9	التركيب العنصري (نسب مئوية وزنية)
الهيدروجين	5, 8	5, 0	
الأوكسجين	29, 5	33, 5	
النيتروجين	0, 5	0, 5	
الكبريت	0, 4	0, 4	
الرماد (نسبة مئوية وزنية)	8, 0	8, 7	المواد المتبخرة (نسبة مئوية وزنية) الرطوبة (نسبة مئوية وزنية) الكربون الثابت (نسبة مئوية وزنية) الكثافة الكلية (kg/m ³) الصيغة الكيميائية المتوسطة
المواد المتبخرة (نسبة مئوية وزنية)	49, 1	51	
الرطوبة (نسبة مئوية وزنية)	2, 8	4	
الكربون الثابت (نسبة مئوية وزنية)	40, 1	36	
الكثافة الكلية (kg/m ³)	268	–	
الصيغة الكيميائية المتوسطة	CH _{1.23} O _{0.53} N _{0.01}	CH _{1.14} O _{0.48} N _{0.01}	القيمة الحرارية (MJ/kg)
القيمة الحرارية الصغرى	20, 5	22, 0	
القيمة الحرارية الكبرى	–	22, 6	

5-5-1-1 حساب القيمة الحرارية للفحم الحيوي المنتج:

لقد استعملت القنبلة الحرارية في قياس القيمة الحرارية ونسبة الكبريت . وقد تبين من قياس القيمة الحرارية الصغرى للفحم الحيوي المتشكل أن قيمته الحرارية الصغرى بلغت نحو 20,5 MJ/kg ، وهي أكبر من القيمة الحرارية الصغرى للقش غير المعالج ومقدارها 16,1 MJ/kg (الجدول 3-22) ، ويعود ذلك إلى أن التفكيك الحراري يؤدي إلى نزع بعض المواد التي لا قيمة حرارية لها كالماء وغاز ثاني أوكسيد الكربون. وبما أن نسبة الهيدروجين في الفحم الحيوي منخفضة وكذلك نسبة الرطوبة (حيث تتراوح نسبة الرطوبة بين 1 % و 3 %) ، فإن الفارق بين القيمة الحرارية الصغرى والكبرى قليل كما يبين الجدول (5-23) .

ويمكن حساب القيمة الحرارية الكبرى من إحدى المعادلتين الآتيتين :

$$GCV = 0.34 C + 1.40 H - 0.16 O \quad (23)$$

$$GCV = 0.351 C + 1.163 H + 0.105 (S - O) \quad (24)$$

حيث :

GCV = القيمة الحرارية الكبرى (MJ/kg) .

C و H و O : النسب المئوية للكربون والهيدروجين والأكسجين .

$$GCV = 0.34 \times 55.8 + 1.40 \times 5.8 - 0.16 \times 29.5 = 22 \text{ MJ/kg}$$

$$GCV = 0.351 \times 55.8 + 1.163 \times 5.8 + 0.105 (0.4 - 29.5) = 23.2 \text{ MJ/Kg}$$

$$\text{والقيمة المتوسطة} = \frac{22 + 23.2}{2} = 22.6 \text{ MJ/kg}$$

وتحسب القيمة الحرارية الصغرى من المعادلة :

$$NCV = 0.351 C + 0.941 H + 0.105 (S - O)$$

$$NCV = 0.351 \times 55.8 + 0.941 \times 5.8 + 0.105 (0.4 - 29.5) = 22.0 \text{ MJ/Kg}$$

5-5-1-2 حساب نسبة الرماد في الفحم الحيوي المنتج:

من المفترض أن نسب الكبريت والنتروجين والرماد الموجودة في القش قبل المعالجة تبقى كاملة في الفحم الحيوي الناتج . وتؤيد ذلك النتائج التي حصل عليها بعض الباحثين [97] . ويمكن بذلك حساب نسبة الرماد في الفحم كما يأتي :

نسبة الرماد المئوية في القش = 7,1 (الجدول 3-22) .

النسبة المئوية للفحم الحيوي الناتج = 82

نسبة الرماد المئوية في الفحم الحيوي = $82 \div 710 = 8,7$ (الجدول 5-23) .

كذلك فقد تم قياس نسبة الرماد في الفحم بوضع 1g من الفحم في حوجلة موزونة ، ثم وضعت الحوجلة في فرن (درجة حرارته 650 °C) لمدة 1.5 h ، وبعد ذلك أخرجت الحوجلة من الفرن ووضعت في مجفف لتبرد ثم وزنت وأمكن من ذلك حساب نسبة الرماد في الفحم كما يبين الجدول (5-23) .

5-5-1-3 حساب نسبة المواد المتبخرة في الفحم الحيوي المنتج:

بطريقة مماثلة يمكن حساب نسبة المواد المتبخرة في الفحم، ولكن مع رفع درجة حرارة الفرن إلى 900 °C وتقليل زمن البقاء في الفرن إلى 7 min . ويمكن كذلك حساب نسبة المواد المتبخرة من المعادلة :

$$\frac{VM_{solid}}{VM_{raw}} = -0.0122 T (C^{\circ}) + 3.88 \quad (25)$$

$$\frac{VM_{solid}}{VM_{raw}} = -0.0122 \times 250 + 3.88 = 0.83$$

نسبة المواد المتبخرة المئوية في القش = 61.8 (الجدول 3-22)
فتكون نسبة المواد المتبخرة في الفحم الحيوي = 0,618 × 0,83 = 0,51 % .

والفارق بين القيمتين المقاسة والمحسوبة قليل كما يبين الجدول (5-23)
($\frac{49-51}{49} = 4,8 \%$) .

5-1-5-5 قياس نسبة الرطوبة في الفحم الحيوي المنتج:

لقياس نسبة الرطوبة في الفحم الحيوي يوضع 1g من الفحم في فرن تجفيف (درجة حرارته °C 96) لمدة 30 min ثم يقاس النقص الناجم في وزن العينة . وقد بلغت نسبة الرطوبة في الفحم 2,8 % . وقد كان من الممكن الحصول على فحم حيوي جاف خال من الرطوبة لو رفعت درجة حرارة التفكيك إلى °C 300 ، كما يستدل على ذلك من نتائج بعض الباحثين [75] .

5-1-5-5 حساب نسبة الكربون الثابت في الفحم الحيوي المنتج:

تحتسب نسبة الكربون الثابت في الفحم بطرح مجموع نسب الرطوبة والرماد والمواد المتبخرة من 100 .
نسبة الكربون الثابت = 100.0 - (2.8 + 8.0 + 49.1) = 40.1 .
ويمكن كذلك حساب نسبة الكربون الثابت في الفحم الحيوي من المعادلة :

$$\frac{FC_{solid}}{FC_{raw}} = -0.0003 T^2 (C^{\circ}) + 0.1762 T (C^{\circ}) - 24.149 \quad (26)$$

$$\frac{FC_{solid}}{FC_{raw}} = -0.0003 \times 250^2 + 0.1762 \times 250 - 24.149 = 1.15 \quad (27)$$

نسبة الكربون الثابت في القش المستعمل = 31.3 % (الجدول 3-23)
فتكون نسبة الكربون الثابت في الفحم الحيوي = 0,313 × 1,15 = 0,36 % .

والفارق بين القيمتين المقاسة والمحسوبة قليل كما يبين الجدول (5-23)
($\frac{36-40}{40} = 10 \%$) .

ويمكن حساب نسبة الرطوبة في الفحم الحيوي بطرح مجموع النسب المحسوبة من الكربون الثابت والرماد والمواد المتبخرة من 100 ، أي :

$$\text{نسبة الرطوبة المئوية} = 100 - (8,7 + 51 + 36) = 4.3$$

5-5-1-6 حساب نسبة الوقود في الفحم الحيوي المنتج:

تعد نسبة الوقود من الدوال المهمة في تعيين خصائص الوقود ، ويؤدي التفكيك الحراري إلى رفع نسبة الوقود إجمالاً . ونسبة الوقود هي نسبة الكربون الثابت إلى المواد المتبخرة في الفحم الحيوي. ونسبة الوقود في القش غير المعالج = $31,3 \div 61,8 = 0,5$ ، ونسبة الوقود في الفحم الحيوي الناتج = $40,1 \div 49,1 = 0,8$. من المعلوم أن نسبة الوقود في الفحم الحجري تقع في المجال من 1,0 إلى 2,5 .

5-5-1-7 قياس نسبة الهيدروجين والكربون في الفحم الحيوي المنتج:

نظراً لأن نسب الكبريت والنيتروجين في القش قليلة كما يبين الجدول (3-22) فهي في إجمالها قليلة التأثير في خصائص الفحم الحيوي الناتج وقيمه الحرارية . وأبسط الطرائق المستعملة في قياس نسبة الهيدروجين والكربون في الفحم الحيوي هو بإحراق مقدار معين من عينة الفحم في وعاء مغلق وفي جو من الأوكسجين ثم استعمال مقدار موزون من أوكسيد النحاس (Cupric oxide) لامتصاص الماء الناتج عن الاحتراق ثم حساب نسبة الهيدروجين من الفرق في الوزن بين أوكسيد النحاس قبل الامتصاص وبعده. كذلك يمكن استعمال هيدروكسيد الصوديوم لامتصاص أوكسيد الكربون الناتج عن احتراق الكربون وحساب نسبة الكربون في الفحم من الفرق في الوزن قبل الامتصاص وبعده. ويتبين من الجدول (5-23) أن نسبة الكربون المئوية الوزنية في الفحم الحيوي بلغت 55,8 ، أي بزيادة مقدارها 26,8 % على نسبة الكربون في القش قبل المعالجة، وهذه النسبة أكبر بكثير من نسبة زيادة الكربون في الفحم الحيوي الناتج عن تفكيك قش الأرز والتي بلغت 6,4 % في الدرجة 250 °C ، وبلغت 12,6 % في الدرجة 300 °C [75].

ومن الممكن كذلك حساب نسب العناصر في الفحم الحيوي باستعمال المعادلات الآتية :

• نسبة الكربون :

$$\frac{C_{char}}{C_{raw}} = -0.00014 T (C^{\circ}) - 0.010 \frac{t (s)}{3600} + 1.22 \quad (28)$$

$$\frac{C_{char}}{44.0} = -0.00014 \times 250 - 0.010 \frac{30 \times 60}{3600} + 1.22 = 1.18$$

$$\text{ونسبة الكربون المئوية} = 1,18 \times 44,0 = 51,9$$

• نسبة الهيدروجين :

$$\frac{H_{char}}{H_{raw}} = -0.0040 T(C^{\circ}) - 0.020 \frac{t(s)}{3600} + 1.87 \quad (29)$$

$$\frac{H_{char}}{5.8} = -0.0040 \times 250 - 0.020 \frac{30 \times 60}{3600} + 1.87 = 0.86$$

$$4,988 = 0,86 \times 5,8 = \text{نسبة الهيدروجين المئوية}$$

• نسبة الأوكسجين :

$$\frac{O_{char}}{O_{raw}} = -0.0050 T(C^{\circ}) - 0.015 \frac{t(s)}{3600} + 2.05 \quad (30)$$

$$\frac{O_{char}}{42.4} = -0.0050 \times 250 - 0.015 \frac{30 \times 60}{3600} + 2.05 = 0.79$$

$$33,5 = 42,4 \times 0,79 = \text{نسبة الأوكسجين المئوية}$$

وتبلغ نسبة الكربون إلى الهيدروجين (النسبة الوزنية) $\frac{55.8}{5.8} = 9,6$ ، ونسبة الكربون إلى الأوكسجين $\frac{55.8}{29.5} = 1.9$. وارتفاع هاتين النسبتين يجعل الفحم الحيوي أقرب في ذلك إلى الفحم المعدني، مما يعني أنه يمكن استعمال هذا الوقود بديلاً من الفحم المعدني أو استعماله مع خلطه بالفحم المعدني (الجدول 1-3).

5-1-5-8 قياس الكثافة الكلية الحقيقية للفحم الحيوي المنتج:

في قياس الكثافة الكلية استعملت طريقة الإزاحة بالماء ، وفي هذه الطريقة يملأ وعاء أو حوض بالماء الخالي من الأملاح ثم يوضع الوعاء على كفة ميزان ويوزن، وبعد ذلك توضع عينات الفحم الجاف بعد وزنها في الوعاء بحيث يغمر الماء هذه العينات تماماً أي تبقى العينات تحت سطح الماء الحر، ثم يحسب حجم الفحم من كتلة الماء المزاح بافتراض أن كثافة الماء 1 g/cm^3 (كما في الجدول 5-23)).

5-1-5-9 قياس قابلية الفحم الحيوي المنتج لاجتذاب الماء:

لا توجد إلى الآن فيما نعلم طريقة معيارية لفحص قابلية الفحم الحيوي لاجتذاب الماء، لذلك فإن الباحثين يقومون بتطوير طرائق خاصة بهم. وكذلك فقد قام بعض الباحثين بغمر عينات الفحم الحيوي في الماء لمدة ساعتين [98 ، 99] ، في حين قام آخرون بنقع كتل الفحم الحيوي لمدة 15h في الماء ثم قاموا بالموازنة بين مقادير الماء الممتصة أو النافذة [58]. ومن المعلوم أن الفحم الحيوي مادة مسامية، فيمكن لذلك أن ينفذ الماء في مساماتها كما يمكن أن تمتصه مادة الفحم الحيوي. لذلك تؤثر مسامية الفحم في تقدير اجتذابه للماء بشكل صحيح. يمكن التغلب على هذه المشكلة أو تقليل أثرها بطحن الفحم الحيوي وتقليل أبعاد جسيماته، ومن المفضل لذلك اختبار قماش مسحوق الفحم الحيوي. قد تم في هذه الدراسة اتباع طريقة كان وضعها بعض الباحثين لاختبار اجتذاب الفحم الحيوي للماء [24]. وفيها تم طحن الفحم الحيوي وسحقه ثم

نخله في منخل دقيق، وبعد ذلك جفف الفحم المسحوق بتسخينه إلى الدرجة 105°C لمدة 24h. ثم نشر مسحوق الفحم على لوح زجاجي ووضع في وعاء بدرجة حرارة ثابتة 20°C لمدة أسبوع، مع قياس وزن الفحم كل 24h في خلال ذلك. وحسبت رطوبة الفحم باستعمال المعادلة الآتية :

$$MC_i(\%) = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100, i = 1, 2, \dots, 7 \quad (31)$$

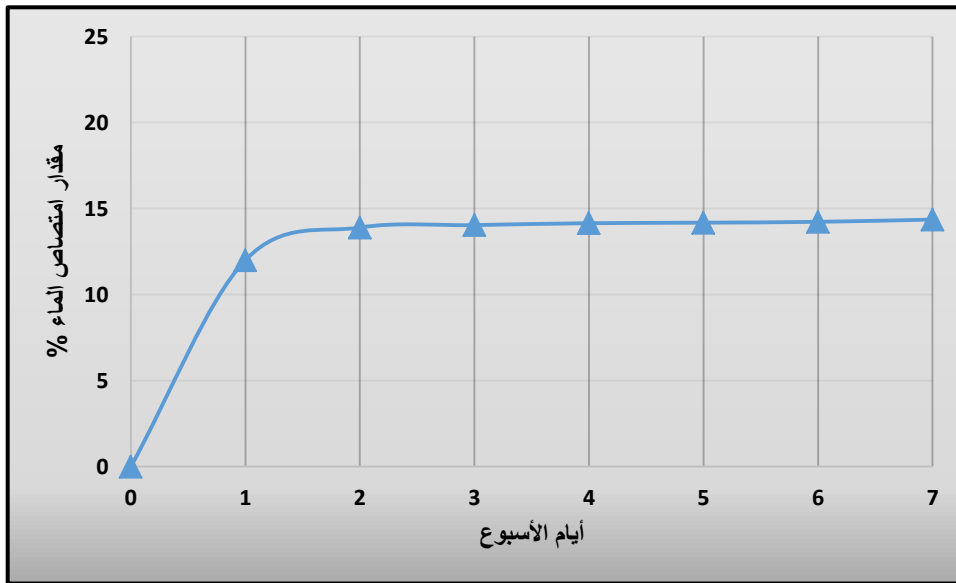
حيث :

$MC_i(\%)$ = محتوى الرطوبة في الفحم المختبر في اليوم (i) (نسبة مئوية) .

m_0 = كتلة العينة قبل بدء الاختبار .

m_i = كتلة العينة في اليوم (i) .

وبين الشكل الآتي مقادير الماء الممتصة في أثناء هذا الأسبوع ، ومنه يتبين أن نسبة الماء الممتص كانت قليلة مهمة بعد اليوم الثاني من الاختبار .



الشكل (5-38): مقادير الماء الممتصة أثناء أسبوع الاختبار

5-5-1-10 قياس أبعاد جسيمات الفحم الحيوي الناتج:

أخيراً فإن قياس أبعاد جسيمات الفحم الحيوي ذو أهمية من ناحيتين، ولذلك صلة بالقيمة الحرارية للفحم الحيوي، فيسهل تحويل الفحم الحيوي إلى كتل أسطوانية جامدة (Pelletisation) إذا كانت جسيمات الفحم صغيرة في أبعادها، إلا أن صغر أبعاد الجسيمات مع ارتفاع القيمة الحرارية للفحم يشكل

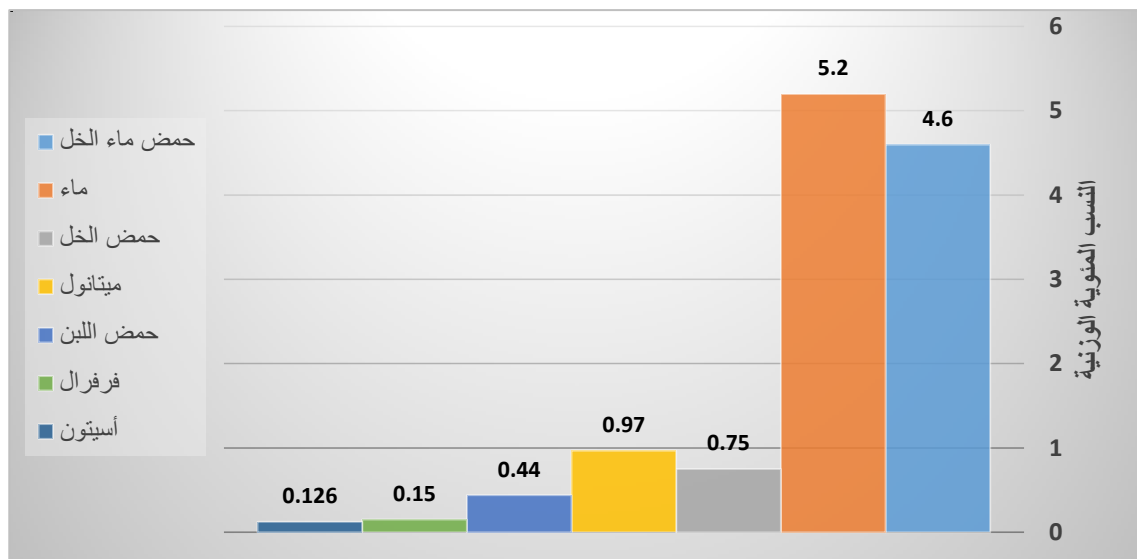
وضعاً خطراً غير مستقر يمكن معه حدوث الانفجار، أما إن كانت أبعاد الجسيمات كبيرة، فيزيد ذلك من صعوبة تحويلها إلى كتل. والحل الأمثل في هذه الحالة هو أن تكون أبعاد جسيمات الفحم مختلفة ولا سيما إذا كانت القيمة الحرارية غير مرتفعة .

5-5-2 المواد السائلة الناتجة وخصائصها:

تم تحليل المواد السائلة باستعمال الكروماتوغرافيا (HPLC) . ويبين الشكل (5-39) النسب المئوية الوزنية لمركبات النواتج المتكثفة الناتجة عن التفكيك الحراري الخفيف لقش القمح ، ومنه يتبين أن أهم هذه المركبات الماء وحمض الخل مع نسب أقل من حمض النمل (HCOOH) والميثانول (CH₃OH) وحمض اللبن (C₃H₆O₃) والفورفورال (C₅H₄O₂) والأسيتون (Hydroxy acetone) . وبلغت كثافة الزيت السائل 700 kg/m³ ، وحرارته النوعية في ضغط ثابت : 3,0 kJ/kg.K ، وقيمته الحرارية العظمى 13,6 MJ/kg والصغرى 11,6 MJ/kg ، ولزوجته الحركية 17,2 cSt . ويبين الجدول (5-24) التحليل العنصري للزيت.

الجدول (5-24) : التحليل العنصري لزيوت التفكيك الناتج عن المعالجة الحرارية لقش القمح

العنصر	النسبة المئوية الوزنية
الكربون	28
الهيدروجين	9
الأوكسجين	63
النتروجين	0
الكبريت	0



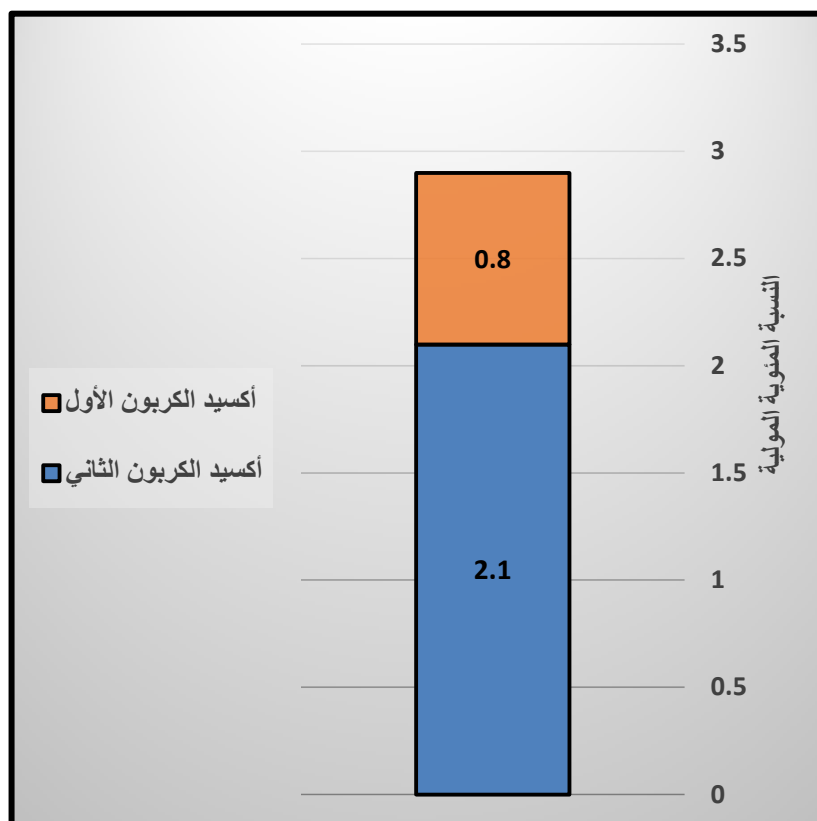
الشكل (5-39): النسب المئوية الوزنية لمركبات النواتج المتكثفة الناتجة عن التفكيك الحراري الخفيف لقش القمح

5-5-3 المواد الغازية الناتجة وخصائصها:

تم تحليل المواد الغازية باستعمال جهاز الكروماتوغرافيا الغازية (GC). وبينت الدراسة أن أهم المركبات الغازية هما أكسيد الكربون كما يبين الشكل (5-40) مع نسب ضئيلة من الهيدروجين والميثان. حيث بلغت نسبة ثاني أكسيد الكربون المولية 21,5% ونسبة أول أكسيد الكربون 8% والنسبة بينهما $\frac{21.5}{8} = 2,7$ ، ويمكن حساب النسبة المولية بين ثاني أكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون بدلالة درجة حرارة التفكيك من المعادلة الآتية:

$$\frac{CO_2}{CO} = 0.0004 T^2 - 0.22 T + 32.5 \quad (32)$$

$$\frac{CO_2}{CO} = 0.0004 \times 250^2 - 0.22 \times 250 + 32.5 = 2.5$$



الشكل (5-40): النسب المئوية المولية لأكاسيد الكربون المتشكلة عند التفكيك الحراري
الخفيف لقش القمح عند الدرجة 250°C وزمن بقاء 30 min

الفصل السادس :

الدراسة الترموديناميكية

(طاقة التنشيط، الطاقة المتاحة، والجودة الترموديناميكية)

تعد الدراسة الترموديناميكية من الأمور المهمة عند دراسة المعالجة بالتفكيك الحراري . وتعتمد هذه الدراسة على مبدأي الترموديناميك المعروفين وهما: المبدأ الأول، وهو مبدأ الحفاظ على الطاقة والمبدأ الثاني المتعلق بالطاقة المتاحة .

6-1 التدبير في الترموديناميك الهندسي:

يعرف التدبير، في الترموديناميك الهندسي، بأنه كل تغيير يحدث في خصائص المنظومة أو الجسم. والتدبير قد يكون خطياً (Linear) يغير حالة الجسم أو المنظومة من حالة ابتدائية إلى حالة انتهائية . فإن كان هذا التدبير مطرداً غير تلقائي يتم في منظومة معزولة فإنه يرافقه زيادة في الإنتروبي ، وهو تدبير لا يمكن عكسه إلا بتقديم عمل إلى المنظومة تتجم عنه زيادة في الإنتروبي في محيط المنظومة . وإحراق الوقود الكربوني مثال من أقرب الأمثلة للتدابير المطردة الخطية التي لا يمكن عكسها والتي تؤدي إلى زيادة في الإنتروبي في الأرض والجو . وإحراق الوقود الكربوني المعدني أمر لا يمكن استمراره إلى ما لا نهاية له لأن ما تخزنه معادن الأرض من هذا الوقود مقدار محدد لا بد أن ينفد في المستقبل القريب أو البعيد . ويتبع من ذلك أن التدابير التي يمكن أن تكون متجددة مستمرة (Sustainable) هي التدابير التي تكون دورية أو تكون دورات . وهذه هي الميزة الكبرى التي يمتاز بها الوقود الحيوي فهو متجدد وسلسلة التدابير التي يمكن بها الاستفادة منه سلسلة دورية (Sustainable cyclic process) .

6-2 تعريف الطاقة المتاحة:

الطاقة المتاحة (= Exergy) هي مقدار العمل الذي يمكن الحصول عليه من الجسم الحار . ومن المعلوم أنه لا يمكن الحصول على العمل إلا باستعمال آلة تكتسب الحرارة من الجسم الحار وتحول بعضها إلى عمل وتطرح الباقي في جسم بارد. والطاقة المتاحة في تعريف Ludwig Riekert هي العمل الصافي أو الطاقة الكهربائية اللازمة لتحويل المواد المتاحة في البيئة إلى مواد ذات خصائص معينة مطلوبة تحويلاً منعكساً وتبادل الحرارة في أثناء ذلك مع البيئة التي درجة حرارتها T_2 .

فإذا افترضنا أن الجو أو ماء البحر هو البارد ودرجة حرارته في الضغط الجوي 25°C فإن جودة الآلة تتعلق عندئذ بدرجة حرارة الجسم الحار. ويمكن الحصول من 1 J من الحرارة من منبع درجة حرارته 500°C على عمل مقداره 0.614 J .

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{500 - 25}{500 + 273} = 0.614 \quad (33)$$

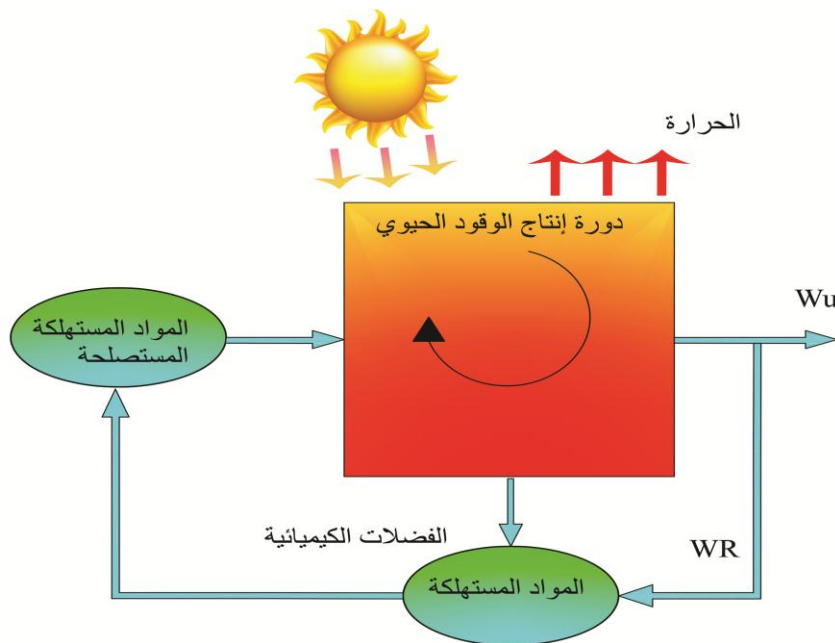
$$W = \eta Q = 0.614 \times 1 = 0.614\text{ J}$$

أما إن كانت درجة حرارة المنبع الحار 50°C فإن قيمة العمل الذي يمكن الحصول عليه تنخفض عندئذ إلى 0.0717 J

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{50 - 25}{50 + 273} = 0.077 \quad (34)$$

$$W = \eta Q = 0.077 \times 1 = 0.077\text{ J}$$

وقد يتبادر إلى الذهن أن الاستفادة من الفضلات الزراعية والصناعية وغيرها في الحصول على طاقة متجددة في سلسلة دورية أمر عظيم الفائدة دائماً ، ولكن الحقيقة هي أن الاستفادة من هذه الفضلات لا يكون عملاً مجدياً إلا إذا كانت الطاقة المتاحة التي يمكن الحصول عليها (W_u) أكبر من الطاقة المتاحة التي لا بد من إنفاقها في استصلاح المواد المستهلكة وإعادتها إلى حالتها السابقة (W_r) ، أي إذا كانت $W_u > W_r$ كما هو مبين في الشكل (6-41) .



الشكل (6-41): مخطط دورة إنتاج الوقود الحيوي

3-6 حساب الطاقة المتاحة:

من المعلوم أن عمليات تحويل الطاقة عمليات مطردة غير منعكسة، أي هي عمليات يرافقها زيادة في الإنتروبي ونقص في الطاقة المتاحة نتيجة تحول جزء من طاقة العمل المنظمة إلى طاقة حرارية عشوائية، ويمكن كتابة معادلة توازن الطاقة المتاحة على النحو الآتي :

$$\sum_{in} E_i = \sum_{out} E_o + I \quad (36)$$

حيث :

I = الانعكاس ويساوي النقص في الطاقة المتاحة المصاحب لزيادة الإنتروبي الناجمة عن جريان الموائع وانتقال الكتلة والحرارة والتفاعلات الكيميائية .

تتعلق الطاقة المتاحة لمركب بالتركيب الكيميائي له (الطاقة المتاحة الكيميائية E_{ch}) كما تتعلق بالضغط ودرجة الحرارة (الطاقة المتاحة الفيزيائية E_{ph}) أي :

$$E = E_{ch} + E_{ph} \quad (37)$$

من الممكن حساب الطاقة المتاحة الكيميائية المعيارية (ϵ_{ch}) لمركب كيميائي من المعطيات الترموديناميكية كذلك يمكن حساب الطاقة المتاحة الكيميائية لمزيج ($\epsilon_{ch M}$) من نسب المكونات فيه :

$$\epsilon_{ch M} = \sum_i x_i \epsilon_{ch i} + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (38)$$

وينبغي الانتباه إلى أن الطاقة الكيميائية المتاحة لمزيج تقل دائماً عن مجموع الطاقات الكيميائية المتاحة للمركبات الممتزجة فيه لأن الحد الثاني في المعادلة السابقة وهو طاقة المزج المتاحة سالب دائماً . ونظراً لعدم توفر المعطيات الترموديناميكية للوقود الحيوي فيمكن الاعتماد في حساب الطاقة المتاحة الكيميائية للوقود الحيوي من علاقة Szargut و Styrylska ، حيث :

$$\epsilon_{ch biomass} = \beta NCV \quad (39)$$

حيث : NCV = القيمة الحرارية الصغرى للكتلة الحيوية .

وإذا كانت النسبة الوزنية للأوكسجين في الكتلة الحيوية إلى الكربون أقل أو تساوي 2,67 فإن :

$$\beta = \frac{1.0412 + 0.2160 \frac{H}{C} - 0.2499 \frac{O}{C} \left[1 + 0.7884 \frac{H}{C} \right] + 0.0450 \frac{N}{C}}{1 - 0.3035 \frac{O}{C}}$$

حيث تمثل الرموز C, H, O, N النسب الوزنية لهذه العناصر في الكتلة الحيوية . وتحسب القيمة الحرارية الصغرى (kJ/kg) من العلاقة :

$$NCV = 351 C + 941 H + 105 (S - O) \quad (40)$$

كما تحسب القيمة الحرارية الكبرى (kJ/kg) من العلاقة :

$$GCV = 351 C + 1163 H + 105 (S - O) \quad (41)$$

وبين الجدول (3-18) القيم الحرارية والطاقات المتاحة الكيميائية لأنواع مختلفة من أنواع الكتلة الحيوية . ويتبين من هذا الجدول أن اختلاف المواد الحيوية المتنوعة في قيمتها الحرارية وطاقاتها المتاحة قليل ، إذ يتراوح مجال القيمة الحرارية الصغرى بين $10^3 \times 15$ MJ/kg و $10^3 \times 23$ MJ/kg ، كما يتراوح مجال الطاقة المتاحة بين $10^3 \times 17$ MJ/kg و $10^3 \times 25$ MJ/kg . والقيمة الحرارية الصغرى المتوسطة نحو 17×10^3 MJ/kg ، والطاقة المتاحة الكيميائية المتوسطة نحو $10^3 \times 20$ MJ/kg .

ويمكن حساب الطاقة المتاحة الفيزيائية للمركب الكيميائي من قيم الإنثالبي والإنتروبي له :

$$\varepsilon_{ph} = (h - h_s) - T (s - s_s) \quad (42)$$

حيث h و s هما قيمتا الإنثالبي والإنتروبي في الشرطين المعينين من الضغط ودرجة الحرارة . و h_s و s_s هما قيمتا الإنثالبي والإنتروبي في الشرطين المعياريين .

4-6 حساب الجودة الترموديناميكية:

يتم حساب الجودة الترموديناميكية لعملية التفكيك الحراري على أساس المبدأ الأول والثاني في الترموديناميك، حيث نحسب مقدار الزيادة في طاقة الوقود والطاقة المتاحة (Exergy) والنقص في طاقة الكتلة الحيوية وطاقاتها المتاحة. من المعلوم أنه يمكن تحديد درجة الحرارة للمنظومة الكربونية المؤلفة من الكربون والهيدروجين والأوكسجين (CHO system) بمعرفة ما يعرف باسم نسبة التكافؤ فيها وهي النسبة بين مقدار الهواء المضاف في العملية والهواء النظري الكلي المطلوب للاحتراق الكامل. وتختلف نسبة التكافؤ في عمليات المعالجة المختلفة حسب نوع العملية، فيمكن أن تبلغ الواحد أو تزيد عليه في عمليات الاحتراق، ولكنها تقل عن الواحد في عمليات التغويز (فتبلغ 0,25 - 0,50). أما في عمليات التفكيك الحراري فتكون هذه النسبة صفراً.

• حساب الجودة الترموديناميكية على أساس المبدأ الأول في الترموديناميك:

يمكن حساب الجودة الترموديناميكية على أساس المبدأ الأول الذي ينص على مبدأ بقاء الطاقة بقسمة مجموع الطاقات الخارجة على مجموع الطاقات الداخلة. وتشمل الطاقات الداخلة :

1- القيمة الحرارية الصغرى للكتلة الحيوية (قش القمح)

2- والطاقة اللازمة لتجفيف الكتلة الحيوية

3- وطاقة تسخينها إلى درجة التفكيك الحراري المستعملة

4- وطاقة التنشيط اللازمة لإجراء التفكيك الحراري.

أما الطاقات الخارجة فتشمل القيمة الحرارية الصغرى للنواتج وهي الفحم الحيوي والزيت المتكثف والغاز الحيوي.

ويتضمن التفكيك الحراري للكتلة الحيوية تحويل طاقتها إلى طاقة كامنة لنواتج التفكيك وطاقة محسوسة وذلك إضافة إلى ما قد يضيع من الطاقة إلى الجو الخارجي. ومن المبدأ الأول في الترموديناميك فإن طاقة المواد الداخلة يجب أن تساوي طاقة المواد الخارجة ، أي أن مجموع إنتالبي المواد الداخلة يساوي مجموع إنتالبي المواد الخارجة، أي :

$$\sum_{in} H_i = \sum_{out} H_o$$

5-6 طاقة التنشيط:

من المتوقع أن تنقسم التفاعلات التي تتم في أثناء المعالجة الحرارية إلى مرحلتين :

- مرحلة أولى سريعة يتم فيها تفكيك الهميسلوز ، ويمكن بالاعتماد على المعطيات التجريبية التي قام بعض الباحثين بالحصول عليها عند التفكيك الحراري الخفيف لقش القمح [42] حساب طاقة التنشيط في هذه المرحلة . وكما ذكرنا سابقاً فإن هذه المرحلة تتم على خطوتين: يتم في الخطوة الأولى منهما تشكل المركبات المتبخرة الخفيفة من السكريات المفردة والسكريات المركبة ، في حين يتم في الخطوة الثانية تفكيك هذه السكريات ، وتبلغ طاقة التنشيط الإجمالية :

$$10^3 \times 56,3 + 10^3 \times 15,9 = 10^3 \times 72 \text{ kJ/kmol.}$$

- مرحلة ثانية تتم فيها تفاعلات التفحيم. ومن المتوقع أن تزيد طاقة التنشيط في هذه المرحلة، وتبلغ:

$$10^3 \times 240,7 + 10^3 \times 3,5 = 10^3 \times 244,2 \text{ kJ/kmol.}$$

- طاقة التنشيط الإجمالية :

$$10^3 \times 244,2 + 10^3 \times 72,2 = 10^3 \times 316,4 \text{ kJ/kmol} .$$

الصيغة الكيميائية المتوسطة لقش القمح : $\text{CH}_{1.57}\text{O}_{0.72}\text{N}_{0.01}$ (من الجدول 3-22) .
الوزن الجزيئي :

$$14,0067 \times 0,01 + 15,9994 \times 0,72 + 1,0079 \times 1,57 + 12,011 \times 1 = 26$$

$$\frac{10^3 \times 316}{26} = 10^3 \times 12,2 \text{ kJ/kg} \quad \text{فتكون طاقة التنشيط :}$$

بما أن نسبة الرطوبة في الكتلة الحيوية = 16 % ، وحرارة تبخير الماء = 2441 kJ/kg (في الدرجة 25°C)
فإن الطاقة المستهلكة في تبخير الماء = $2441 \times 0,16 = 10^3 \times 0,39 \text{ kJ/kg}$.

والحرارة النوعية لقش القمح = 2000 J/kg

الطاقة المستهلكة في تسخين القش ورفع درجة حرارته من الدرجة 25°C إلى الدرجة 250°C :

$$(25 - 250) 2,0 = 10^3 \times 0,45 \text{ kJ/kg}.$$

القيمة الحرارية للكتلة الحيوية = $10^3 \times 16,1 \text{ kJ/kg}$.

$$10^3 \times 16,1 + 10^3 \times 0,45 + 10^3 \times 0,39 + 10^3 \times 12,2 =$$

$$10^3 \times 29,1 \text{ kJ/kg} =$$

نسبة الفحم الحيوي = 82 % ، ونسبة الزيت المتكثف 10 % ونسبة الغاز 2 %.

$$10^3 \times 18,0 \text{ kJ/kg} = 0,82 \times 10^3 \times 22,0 =$$

$$10^3 \times 1,16 \text{ kJ/kg} = 0,10 \times 10^3 \times 11,6 =$$

كما سبق أن ذكرنا فإن الغاز يتרכب في الأغلب من أكاسيد الكربون ونسب قليلة من الغازات الأخرى فيمكن
في هذه الحالة إهمال الغازات الأخرى وغاز ثاني أكسيد الكربون وحساب القيمة الحرارية لغاز أول أكسيد

$$10^3 \times 0,02 \times 10,1 \text{ kJ/kg} =$$

نسبة أول أكسيد الكربون في الغاز الحيوي 8 %.

$$0,08 \times 10^3 \times 0,02 \times 10,1 = 10^3 \times 0,016 \text{ kJ/kg} \quad \text{القيمة الحرارية للغاز الحيوي :}$$

مجموع الطاقة الخارجة :

$$10^3 \times 0,016 + 10^3 \times 1,16 + 10^3 \times 18,0 = 10^3 \times 19,2 \text{ kJ/kg}.$$

$$\frac{19,2}{29,1} = 66 \% \quad \text{فتكون الجودة الترموديناميكية :}$$

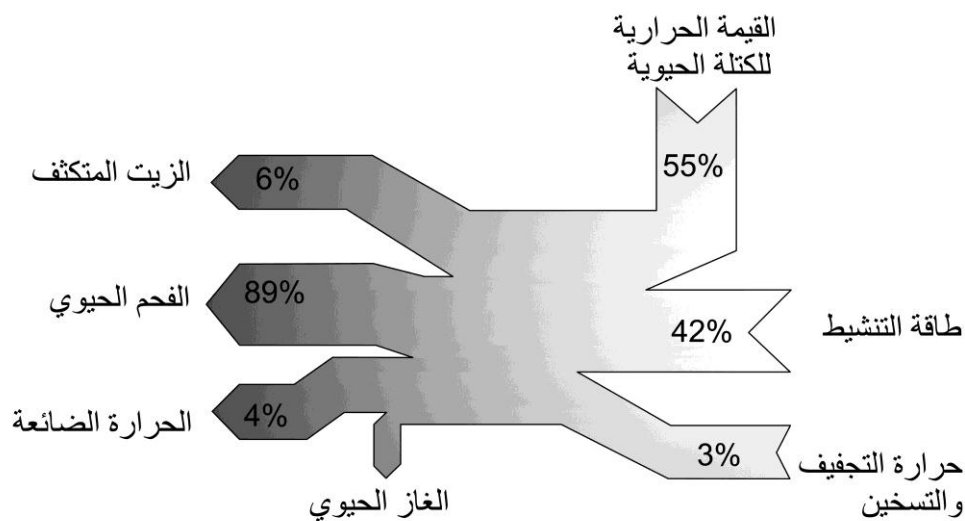
وهي قيمة ممتازة جداً إذا ما قورنت بالجودة العظمى التي أمكن لبعض الباحثين الحصول عليها عند التفكيك الحراري الخفيف لأنواع مختلفة من الكتلة الحيوية كما يبين الجدول (6-25) .

الجدول (6-25) : الجودة الترموديناميكية للتفكيك الحراري الخفيف لأنواع مختلفة من الكتلة الحيوية [100]

الجودة الترموديناميكية العظمى (نسبة مئوية)	الكتلة الحيوية
31,8	قشور الأرز
44,5	قشور جوز الهند
38,6	الورق الأخضر

6-6 مخطط سانكي:

يبين الشكل (6-42) مخطط سانكي لمجموع الطاقات الداخلة والخارجة في عملية التفكيك الحراري الخفيف لقض القمح .



الشكل (6-42) : مخطط سانكي

وقد تكون الغاية من التفكيك الحراري الخفيف في بعض الأحوال الحصول على الفحم الحيوي ، ويمكن الاستفادة عندئذ من حرارة احتراق المواد المتبخرة في تسخين الكتلة الحيوية وتفكيكها ، ومع أن ذلك يقلل من مقدار الطاقة اللازمة للتفكيك الحراري فإنه قد لا يؤدي إلى زيادة الجودة الحرارية كما يبين الحساب الآتي :

مجموع الطاقة الداخلة

$$10^3 \times 0,016 - 10^3 \times 1,16 - 10^3 \times 29,1 = 10^3 \times 27,9 \text{ kJ/kg.}$$

ومجموع الطاقة الخارجة = القيمة الحرارية الصغرى للفحم الحيوي: $10^3 \times 18,0 \text{ kJ/kg}$.

$$\frac{18.0}{27.9} = 64.5 \% \quad \text{والجودة الترموديناميكية في هذه الحالة :}$$

• حساب الجودة الترموديناميكية على أساس المبدأ الثاني في الترموديناميك:

يعتمد حساب الجودة في هذه الحالة على مفهوم الطاقة المتاحة .

7-6 حساب الطاقة الكيميائية المتاحة :

يتبين من الجدول (3-22) أن نسبة الأوكسجين إلى الكربون في قش القمح تساوي :

$$\frac{O}{C} = \frac{42.4}{44.0} = 0.964 < 2.67 \quad (43)$$

$$\beta = \frac{1.0412 + 0.2160 \frac{H}{C} - 0.2499 \frac{O}{C} \left[1 + 0.7884 \frac{H}{C} \right] + 0.0450 \frac{N}{C}}{1 - 0.3035 \frac{O}{C}}$$

$$\beta = \frac{1.0412 + 0.2160 \frac{5.8}{44.0} - 0.2499 \frac{42.4}{44.0} \left[1 + 0.7884 \frac{5.8}{44.0} \right] + 0.0450 \frac{0.4}{44.0}}{1 - 0.3035 \frac{42.4}{44.0}}$$

$$= 1.14$$

والقيمة الحرارية الصغرى المحسوبة $10^3 \times 16,5 \text{ kJ/kg}$ (الجدول 3-22) ، ومنه :

$$\varepsilon_{ch \text{ biomass}} = 1.14 \times 16.5 \times 10^3 = 18.8 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$$

ويتبين من الجدول (5-23) أن نسبة الأوكسجين إلى الكربون في الفحم الحيوي الناتج عن معالجة القش تساوي :

$$\frac{O}{C} = \frac{29.5}{55.8} = 0.529 < 2.67 \quad (44)$$

$$\beta = \frac{1.0412 + 0.2160 \frac{H}{C} - 0.2499 \frac{O}{C} \left[1 + 0.7884 \frac{H}{C} \right] + 0.0450 \frac{N}{C}}{1 - 0.3035 \frac{O}{C}}$$

$$\beta = \frac{1.0412 + 0.2160 \frac{5.8}{55.8} - 0.2499 \frac{29.5}{55.8} \left[1 + 0.7884 \frac{5.8}{55.8} \right] + 0.0450 \frac{0.5}{55.8}}{1 - 0.3035 \frac{29.5}{55.8}}$$

$$= 1.1$$

والقيمة الحرارية الصغرى المحسوبة $10^3 \times 22,0 \text{ kJ/kg}$ (الجدول 5-23) ، ومنه :

$$\varepsilon_{ch \text{ biomass}} = 1.1 \times 22.0 \times 10^3 = 24.2 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$$

أي أن مقدار التوفير في الطاقة المتاحة يبلغ :

$$24.2 \times 10^3 - 18.8 \times 10^3 = 5.4 \times 10^3 \text{ kJ/kg} .$$

وبتبيين من ذلك أنه أمكن بالتفكيك الحراري الخفيف لقش القمح زيادة الطاقة المتاحة بنسبة % 28,7 حيث :

$$\frac{24.2 - 18.8}{18.8} \times 100 = 28.7 \%$$

النتائج العامة

- 1- تم الحصول على فحم حيوي غير ملوث للبيئة ، بقيمة حرارية 22.6 MJ/kg بينما كانت القيمة الحرارية لقش القمح قبل المعالجة 16.1 MJ/kg أي زادت القيمة الحرارية الصغرى بنسبة 40%.
- 2- كانت نسبة الفحم الحيوي الناتج تتناقص بازدياد درجة الحرارة ،أما سائل التفكيك الناتج فكانت نسبته تتزايد بازدياد درجة الحرارة وأما غاز التفكيك فقد ازدادت نسبته بشكل بطيء .
- 3- عند زمن بقاء 1hr وعند درجة حرارة ثابتة 248 °C تناقص وزن العينة بحدود 2% وعند درجة حرارة ثابتة 267 °C أيضاً تناقص وزن العينة بحدود 3% فزمن البقاء ودرجة الحرارة من أهم العوامل المؤثرة في نتائج عملية التفكيك الحراري الخفيف.
- 4- بلغت الجودة الترموديناميكية الحرارية وفق المبدأ الأول في الترموديناميك 64.5 %، ووفق المبدأ الثاني بلغت قيمتها 66 %، وهي ممتازة مقارنة مع الجودة الحرارية لمختلف أنواع الكتلة الحيوية.
- 5- تم الحصول على مصادر وقود صلبة وغازية وسائلة بمعالجة قش القمح بالتفكيك الحراري الخفيف، حيث كانت النسب المئوية الوزنية الناتجة عند الدرجة 320 °C : نسبة الفحم الحيوي المئوية الوزنية الناتجة 73% ونسبة السائل الحيوي المئوية الوزنية الناتجة 16 % ونسبة الغاز الحيوي المئوية الوزنية 3 % .
- 6- تم الحصول على سائل تفكيك خالٍ من الكبريت .
- 7- بلغت نسبة أول أكسيد الكربون الناتج 8.5 % وهو الذي يرفع من قيمة الغاز الحيوي الحرارية ونسبة ثاني أكسيد الكربون 22%.
- 8- تم بمعالجة قش القمح بالتفكيك الحراري الخفيف زيادة الطاقة المتاحة بنسبة كبيرة تبلغ نحو 29 %، مما يبين الفائدة الكبيرة المتحققة من معالجة قش القمح بالتفكيك الحراري الخفيف.
- 9- يمكن لعملية المعالجة بالتفكيك الحراري الخفيف أن تكون عملية معالجة أولية في معامل التغويز .
- 10- يمكن استعمال الفحم الحيوي الناتج مصدراً للطاقة أو تحويله إلى كربون منشط يمكن استعماله في معالجة المياه أو الغاز بعملية الامتزاز، كما يمكن تحويله إلى كربون نانوي ومواد أخرى.

11- عملية التفكيك الحراري الخفيف لقش القمح هي عملية صديقة للبيئة، فلا تنتج عنها انبعاثات ضارة ملوثة، وحتى نواتجها المتمثلة بالفحم الحيوي وزيت التفكيك الحيوي السائل غير ضارة للبيئة مقارنة مع الفحم المعدني والسائل المعدني حيث بلغت نسبة الكربون في الفحم الحيوي الناتج عن التفكيك الحراري للقش % 44، بينما في الفحم المعدني % 70 ، وأما في النفط فتبلغ نسبة الكربون % 85.4، كما بلغت نسبة الكربون إلى الأوكسجين في الفحم الحيوي الناتج % 1 ، بينما في الفحم المعدني % 6.6 ، أما في النفط فتبلغ نسبة الكربون إلى الأوكسجين % 213.5 ، وهذا ما يؤكد الأهمية البيئية للوقود الحيوي الناتج.

المقترحات والنوصيات

- 1- من المقترح متابعة هذه الدراسة بإجراء التفكيك الحراري الخفيف في ضغوط مرتفعة وبيان أثر الضغط في عملية التفكيك.
- 2- من المقترح متابعة البحث بدراسة تغويز الفحم الحيوي الناتج عن عملية التفكيك الحراري الخفيف لقش القمح.
- 3- من المقترح تطبيق هذه الدراسة للتخلص من الفضلات النباتية الموجودة في الغابات والتي تسبب الحرائق في فصل الصيف وتهدد غاباتنا الخضراء.
- 4- من المقترح دراسة التخلص من مشكلة انصهار الرماد، وهي من مشكلات استعمال الفحم في عملية التغويز.
- 5- يُوصى بتطوير الجهاز المُنجز للاستفادة منه بشكل أوسع كإضافة ضاغط ليتم العمل عند ضغوط مختلفة، أو زيادة عدد الوشائع الحرارية ليتم العمل عند درجات حرارة مرتفعة تصل حتى ال 1200°C ، كما يمكن إعادة تدوير الغازات المنبعثة والاستفادة من طاقتها الحرارية ضمن الطاقة الحرارية اللازمة للعملية المطلوبة.

المراجع

- [1] H. Al-Haj Ibrahim, Alternative sources of energy (In Arabic), 1st ed. Aleppo, 1976, 2nd ed. Homs, 1998.
- [2] H. Al-Haj Ibrahim, Biochemical engineering (In Arabic), Arab Engineer, No. 162, 2009, pp. 20-25.
- [3] K. Tran et al., Fuel, 2004, 83, pp. 807-812.
- [4] H. Kassman and M. Berg, Ash related problem in wood fired boilers and effect of additives, Workshop on ash deposit and corrosion; Glasgow; 2006.
- [5] R.A. Walton et al., A Complete and Comprehensive Overview of Torrefaction Technologies, Dec.2010.
- [6] A. M. Gumel et al., Turning Waste to Wealth: A mini review on Bioethanol Production from Renewable Biomass, Dutse Journal of Pure and Applied Sciences, 2018, vol. 4 No. 2. pp. 39-57.
- [7] T. Raj et al., Physical and chemical characterization of various indian agriculture residues for biofuels production, Energy and Fuels, 2015, 29, pp. 3111-3118.
- [8] M.I. Jahirul et al., Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review, Energies., 2012, 5, pp. 4952-5001.
- [9] V. Dhyani and T. Bhaskar, A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, Renew. Energy, 2018, 129, pp. 695-716.
- [10] B.B. Uzun and E. Yaman, Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis, J. Energy Inst., 2016, pp. 1-13.

- [11] R.M. Braga et al., Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, 115, pp. 1915-1920.
- [12] G. Özsin and A.E. Pütün, Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR, *Waste Manag.*, 2017, 64, pp. 315-326.
- [13] M.R.B. Guerrero et al., Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2014, 39, pp. 16619-16627.
- [14] A.J. Tsambaet al., Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells, *Fuel Process. Technol.*, 2006, 87, pp. 523-530.
- [15] S. Subramanian and U.B.R. Ragula, Pyrolysis kinetics of Hibiscus rosa sinensis and Nerium oleander, *Biofuels.*, 2018, 7269, pp. 1-15.
- [16] M. Jabliet al., Physicochemical characteristics and dyeing properties of lignin-cellulosic fibers derived from Nerium oleander, *J. Mol. Liq.*, 2018, 249, pp. 1138-1144.
- [17] H. Al-Haj Ibrahim, Pretreatment of straw for bioethanol production, *Energy Procedia*, 2012, 14, pp. 542-551.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.12.973>.
- [18] H. Al-Haj Ibrahim (Ed.), Recent advances in pyrolysis, IntechOpen, London, UK, 2020, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.90366>.
- [19] H. Al-Haj Ibrahim, Pyrolysis, introductory chapter, pp. 1-12, in: Recent advances in pyrolysis, Ed. H. Al-Haj Ibrahim, IntechOpen, London, UK, 2020, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.90366>.

- [20] J. Han and H. Kim, The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2008, 12, pp. 397-416.
- [21] M. He, Syngas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2010, 87, pp. 181-187.
- [22] P. Stępień et al., Organic Waste Torrefaction - A Review: Reactor Systems, and the Biochar Properties, Ch. 2 in: *Pyrolysis*, Intech, 2017, pp. 37-51.
- [23] H. Pawlak-Kurczek and M. Czerep, Thermal fuel valorization technology-torrefaction in autotermal reactor, *Nowa Energia*, 2016, 1, pp.1-16.
- [24] W. Yan et al., *Environ. Prog. Sust. Energy* 2009, 28, pp. 435-440.
- [25] B. Quang-Vu et al., Comparative Assessment of Wet Torrefaction, *Energy and Fuels*, 2013, 27, pp. 6743-6753.
- [26] A. Uslu et al., *Energy*, 2008, 33, pp. 1206-1223
- [27] M.T. Reza et al., *Environ. Prog. Sust. Energy*, 2012, 31, pp.225-234.
- [28] W. Yan et al., *Energy and Fuels* 2010, 24, pp. 4738-4742.
- [29] A.A. Peterson et al., *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1, pp. 32-65.
- [30] M. Hodes et al., *Supercrit. Fluids*, 2004, 29, pp. 265-288.
- [31] M.J. Prins et al., *Energy*, 2006, 31, pp. 3458-3470.
- [32] C. Couhert et al., *Fuel*, 2009, 88, pp. 2286-2290.
- [33] J. Koppejan, Status of torrefaction and use of torrefied material in co-firing plants, in: *3rd International Conference on Biomass and Waste Combustion*, London. 2012.

- [34] C. Kleinschmidt, Overview of international developments in: Torrefaction, in Central European Biomass Conference 2011, Stadhalle, Graz, Austria, 2011.
- [35] J.P. Bourgois and J. Doat, Torrefied wood from temperate and tropical species, advantages and prospects, in: Bioenergy 84, Egnéus H and Ellegård A, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1984, pp. 153-159.
- [36] R. Pentananunt et al., Upgrading of biomass by means of torrefaction, 1990, Energy, 15 (12), pp. 1175-1179.
- [37] T. G. Bridgeman et al., Torrefaction of Reed Canary Grass and Willow; 2008, available at: www.bioenergysite.com.
- [38] Wenlin Zheng; Method for manufacturing coke-like biomass fuel briquette; China Patent No. CN 101629115, 2010.
- [39] L. Zhang and G. Wang; Method for preparation of solid fuel briquets from straw; China Patent No. CN 1699525, 2004.
- [40] Hanyuan Tang; Furnace for generating coal gas from charcoal; China Patent No. CN 101037619, 2007.
- [41] Y. Huang et al., Study on CO₂ gasification reactivity of rice straw chars; Ranliao Huaxue Xuebao, 2009, 37(3), 289-295.
- [42] Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. Torrefaction of wood. Part I: Weight loss kinetics, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 77, 1, pp.28-34.
- [43] P.C.A. Bergman et al., Torrefaction for entrained flow gasification of biomass. In: Swaaij WPM van, Fjällström T, Helm P, Grassi A, editors. Proceedings of 2nd World Biomass Conference, Rome, Italy, May 10-14, 2004. p. 679-682.

- [44] R. Zanzi et al., Biomass torrefaction, The 6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, Kuala Lumpur, May 20-22, 2002.
- [45] M. Hakkou et al., Investigation of the Reasons for Fungal Durability of Heat-treated Beech wood, Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 (2), pp. 393-397.
- [46] M. Lanzetta and Di Blasi, Pyrolysis kinetics of wheat and corn Straw, J. Anal. Appl. Pyrol., 1998, 44, pp. 181-192.
- [47] Di Blasi and M. Lanzetta, Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere, J. Anal. Appl. Pyrol., 1997, 40-41, pp. 287-303.
- [48] N. Nikolopoulos et al., Modeling of Wheat Straw Torrefaction as Preliminary Tool for Process Design, Waste Biomass Valor, 2013, DOI 10.1007/s12649-013-9198-y.
- [49] Y. Peng and S. Wu, The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose, J. Anal. Appl. Pyrol., 2010, 88, pp. 134-139.
- [50] D. T. Ferro et al., Torrefaction of agricultural and forest residues, Cubasolar April 12-16, 2004, Guantanamo, Cuba.
- [51] J. J. Chew and V. Doshi, Recent advances in biomass pretreatment-Torrefaction fundamentals and technology. Renew. Sust. Energy Rev., 2011, 15, pp. 4212-4222.
- [52] W. Yang et al., Performance analysis of a fixed-bed biomass gasifier using high-temperature air, Fuel Proc. Technol., 2006, 87, pp. 235-245.
- [53] V. Minkova et al., Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass, Fuel Proc. Technol., 2001, 70, pp. 53-61.

- [54] H. Yang et al., Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases, *Fuel Proc. Technol.*, 2006, 87, pp. 935-942.
- [55] S. Sadaka and S. Negi, Improvements of Biomass physical & chemical characteristics via torrefaction process, *Environ. Progress and Sustainable Energy*, 2009, 28 (3), pp. 427-434.
- [56] M. Stals et al., Flash pyrolysis of heavy metal contaminated hardwoods from phytoremediation: Characterisation of biomass, pyrolysis oil and char/ash fraction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2010, 89, pp. 22-29.
- [57] E. A. Bramer and M. R. Holthuis, Clean Liquid Fuel through Flash Pyrolysis. In *The Development of the PyRos Process; AFTUR Final Report; University of Twente: Enschede, The Netherlands*, 2005.
- [58] P.C.A. Bergman, Combined Torrefaction and Pelletisation: The TOP Process, ECN-C-05-073, 2005.
- [59] P.C.A. Bergman et al., Torrefied Biomass for Entrained-flow Gasification of Biomass, 2005, Report ECN-C-05-026.
- [60] P.C.A. Bergman and J.H.A. Kiel, Torrefaction for Biomass Upgrading, 14th European Biomass Conference & Exhibition, Paris, France, October 17-21, 2005.
- [61] S. Mani, Integrating Biomass Torrefaction with Thermo-chemical Conversion Processes, *Proceedings of the 2009 AIChE Annual Meeting*, Nashville, Tennessee, Nov 8-13, 2009.
- [62] G. Wang et al., Pretreatment of biomass by torrefaction, *Chin. Sci. Bull.*, 2011, 56, pp. 1442-1448.
- [63] R. Evans and T. Milne, Molecular characterisation of the pyrolysis of biomass, *Energy Fuel* 1987, 1, pp. 123-137.
- [64] Y. Chen et al., Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-

- generation, Bioresource Technology, 2014, 156, pp. 70-77.
- [65] A. Q. Zheng et al., Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs, Bioresource Technology, 2013, 128, pp. 370-377.
- [66] A. Shihadeh and S. Hochgreb, Diesel engine combustion of biomass pyrolysis oils, Energy Fuels, 2000, 14, pp. 260-274.
- [67] J. Kiel, Torrefaction for Biomass Upgrading into Commodity Fuels, IEA Bioenergy Task 32 workshop on "Fuel storage, Handling and Preparation and System Analysis for Biomass Combustion Technologies", Berlin, May 7, 2007.
- [68] G. Wang et al., Pretreatment of biomass by torrefaction, Chin. Sci. Bull., 2011, 56, pp. 1442-1448.
- [69] M.J.Prins, Thermodynamic Analysis of Biomass Gasification and Torrefaction, Thesis submitted to Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
- [70] S. Dasappa et al., Biomass gasification technology, A route to meet energy needs, Curr. Sci., 2004, 87, pp. 908-916.
- [71] S. A. Arni et al., Syngas from sugarcane pyrolysis: An experimental study for fuel cell applications, Renew. Energy, 2010, 35, pp. 29-35.
- [72] J.S.Tumuluru et al., Biomass torrefaction process review and moving bed torrefaction system and model development, Idaho national laboratory (INL), INL/EXT-10-19569-1, August 2010.
- [73] R.H. Venderbosch and W. Prins, Review: Fast pyrolysis technology development, Biofuel, 2010, 4, pp. 178-208.
- [74] T. W. Goodwin, Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, Academic Press, London and New York. 1976.

- [75] M.U. Garba et al., Production of Solid Fuel from Rice Straw through Torrefaction Process, *International Journal of Science and Engineering Investigations*, 2014, vol. 4, issue 37, pp. 1-6.
- [76] D. Medic et al., Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel*, 2012, 1 91, pp. 147-154.
- [77] T. G. Bridgeman et al., Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties, *Fuel*, 2008, 87, pp. 844-856.
- [78] E.S. Lipinsky et al., Enhanced wood fuels via torrefaction, *Fuel Chemistry Division Preprints*, 2002, 47(1), pp. 408-410.
- [79] R. Ahmad et al., Properties of Torrefied Palm Kernel Shell via Microwave Irradiation, *Biofuels - Challenges and opportunities*, Intech, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.81374>.
- [80] R.T. Oliveria and P.L.A. Rousset, Effects of Torrefaction on Energy Properties of Eucalyptus Grandis Wood, *Cerne*, 2009, 15 (4), pp. 446-452.
- [81] M. Phanphanich and S. Mani, Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass, *Bioresource Technology*, 2011, 102, pp. 1246-1253.
- [82] I. Pastorova et al., Preservation of D-Glucose Oligosaccharides in Cellulose Chars, *Carbohydrate Research*, 1993, 248, pp. 151-165.
- [83] J.B. Wooten et al., Evaluation of Cellulose Char Structure Monitored by ¹³C CP MAS NMR, *Fuel Chemistry Division Preprints*, 2000, 46, pp. 191-193
- [84] M. Jakubiak and W. Kordylewski, Biomass torrefaction, *Archiwum Spalania*. 2010, 10 (1/2), pp. 11-25.

- [85] S. K. Satpathy et al., Torrefaction of wheat and barley straw after microwave heating, *Fuel*, 2014, 124, pp. 269-278.
- [86] H. Al-Haj Ibrahim, Solid fuel production from straw, *Recent advances in petrochemical science*, 2019, vol. 6, issue 4, pp. 70-77, DOI: [10.19080/RAPSCI.2018.06.555691](https://doi.org/10.19080/RAPSCI.2018.06.555691).
- [87] J. Ponge et al., Ingestion of charcoal by the Amazonian earthworm *Pontoscolex corethrurus*: a potential for tropical soil fertility, *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38 (7), pp. 2008-2009.
- [88] Y. Solantausta and A. Oasmaa, Fast Pyrolysis of Forestry Residues and Sawdust, *Production and Fuel Oil Quality*, in: *Proceedings of International Nordic Bioenergy Conference*, Javaskyla, Finland, Sept. 2003, pp. 1-3.
- [89] Ayhan Demirbas, Demineralization of Agricultural Residues by Water Leaching; *Energy Sources*, 2003, 25 (7), 679-687.
- [90] R. R. Bakker, B. M. Jenkins; Feasibility of collecting naturally leached rice straw for thermal conversion; *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25, 597-614.
- [91] G. Dobeles et al., Fast pyrolysis, Effect of wood drying on the yield and properties of bio-oil, *BioResources*, 2007, 2, pp. 699-706 .
- [92] J.S.Tumulura et al. Review on biomass torrefaction and product properties and design of moving bed torrefaction system model development. Conference ASABE, August 2011, Idaho Nationalay Laboratory, USA.
- [93] R.H.H. Ibrahim et al., Physicochemical characterisation of torrefied biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 103, pp. 21-30.

- [94] S. Matali, Lignocellulosic biomass solid fuel properties enhancement via torrefaction, *Procedia Engineering*, 2016, 148, pp. 671-678.
- [95] J.S. Tumuluru et al. Effect of Storage Temperature on Off-gassing and Physical Properties of Wood Pellets, ASABE, Providence, Rhode Island, June 29-July 2, 2008, ASABE Paper No. 084248.
- [96] X. Kuang et al., Rate and Peak Concentrations of Off-Gas Emissions in Stored Wood Pellets—Sensitivities to Temperature, Relative Humidity and Headspace Volume, *Annals of Occupational Hygiene*, 2009.
- [97] D. Ledic et al., Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading, *Fuel*, 2012, 91, pp. 147-154.
- [98] A. Pimchuai et al., *Energy Fuels*, 2010, 24, pp. 4638-4645.
- [99] D. Tapasvi et al., *Energy Fuels*, 2012, 26, pp. 5232-5240.
- [100] M. Senthil Kumar et al., Thermodynamic Analysis of Torrefaction Process, *INTERNATIONAL JOURNAL of RENEWABLE ENERGY RESEARCH*, 2016, Vol.6, No.1.

الأبحاث المنشورة

1. A. Sakkour and A. Alabdullah, Torrefaction of wheat straw, American Journal of Engineering Research (AJER), 2020, Volume 9, Issue 5, pp-185-190.

2- ع. صقور وَ ع. العبدالله، التفكيك الحراري الخفيف للكتلة الحيوية للحصول على الطاقة ، مجلة جامعة البعث ، 2020 ، المجلد 42 ، العدد 6 ، ص 65 - 84 .

3- ع. صقور وَ ع. العبدالله، الدراسة الترموديناميكية لتحسين الطاقة المتاحة في عملية التفكيك الحراري الخفيف لقش القمح، مجلة جامعة البعث ، 2020 ، المجلد 42 ، العدد 13 ، ص 79 - 96 .

Treatment of Biowaste by Torrefaction and Studying it Thermodynamically

Biomass is an important source of renewable energy in the modern world. Of the different types of biomass available in Syria, wheat straw is of special significance because of its availability and special properties. Wheat straw is an agricultural by-product available in large quantities in Syria, and, if utilized efficiently, can provide appropriate feedstocks for competitive energy production with consequent reduction of dependence on fossil fuels.

For the production of fuels from biomass, several technologies are available chief of which is torrefaction. This is a slow pyrolysis technology in which the biomass is heated to moderate temperatures.

Torrefaction of wheat straw is an important technology that transforms the straw into solid, liquid and gaseous biofuels. The torrefied solid fuel produced is a coke-like biomass or charcoal fuel known as biochar.

In this study, samples of wheat straw were prepared and heated at a slow heating rate at about 10 °c/min - 100 °c/min to a temperature in the range 200-300°C for thirty minutes. The products included biochar and gaseous and condensable volatile products. The loss ratio was not more than 6%. The biochar formed as a result of the torrefaction of wheat straw was analysed and its properties were determined. The results indicate that the torrefied biochar may be used as a suitable alternative to coal and other fossil fuels reducing thereby the dependence of the economy on fossil fuels and utilizing an agricultural waste product that is otherwise of little commercial value.

Thermodynamic analysis of torrefaction is an important aspect of the study of torrefaction of biomass. The thermodynamic effectiveness of torrefaction is normally assessed on the basis of the first and second laws of thermodynamics where the exergy increase of the biofuels is taken as an effective indicator of the efficiency of the treatment. The resulting increase in the exergy of the biofuels was about 29%, which represents a significant increase indicating thereby the advantages gained by the torrefaction of wheat straw.

**Syrian Arab Republic
Al-Baath University
Faculty Of Chemical And Petroleum Engineering
Department of Chemical Engineering**



**Treatment of Biowaste by Torrefaction and Studying it
Thermodynamically**

**A Thesis Submitted for the Ph.D in chemical engineering
(pollution and environmental protection)**

**Submitted by:
Eng. Aliaa Nabeih Sakkour**

**Supervised by:
Prof. Ali Muhammad Alabdullah**

2022