

تشخيص الفحم الحيوي المنتج من جريد سعف النخيل العراقي بطريقة التحلل الحراري

قاسم حسين علوان* اميل محمد رحمن** مهند حسيب سلمان**
زينب حسن علي* عبد الكريم عبد الستار* انوار شاكر* جنان عبد الامير*

* مركز البحوث الكيماوية والبيروكيماوية/ هيئة البحث والتطوير الصناعي / وزارة الصناعة
** قسم الهندسة الكيماوية الاحيائية / كلية الهندسة الخوارزمي / جامعة بغداد

* البريد الالكتروني: dursaf1968@yahoo.com

** البريد الالكتروني: explorerxp50@yahoo.com

(Received 19 Jun 2014; accepted 3 March 2015)

الخلاصة

البحث الحالي يركز بصورة خاصة على دراسة ظروف إنتاج الفحم الحيوي من تحول الكتلة الحيوية لسعف النخيل بطريقة التحلل الحراري بمعزل عن الأوكسجين. ان الفحم الحيوي الناتج يمكن استعماله كمادة محسنة للتربة. تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية التحلل الحراري بمدى تراوح من ٥٢٣ الى ٧٧٣ كلفن ضمن زمن استبقاء ١٥ دقيقة وكان معدل جريان غاز النايتروجين ١,٠ لتر/دقيقة. تم تشخيص الفحم الحيوي المتكون من خلال العديد من الفحوصات التي أجريت على الكتلة الحيوية ونواتج التحلل. أظهرت النتائج ان نسبة معدل إنتاج الفحم الحيوي يقل بزيادة درجة الحرارة ، ولوحظ بان المساحة السطحية ونسبة حجم المسامات للفحم الحيوي تزداد بزيادة درجة الحرارة. أظهرت النتائج وجود زيادة في قابلية الفحم الحيوي على امتصاص الماء وان نسبة المحتوى من الماء تزداد بزيادة درجة الحرارة. إن نوعية وكمية نواتج التحلل الحراري للكتلة الحيوية تعتمد بصورة مباشرة وكبيرة على درجة الحرارة وعلى التركيبة الأساسية للكتلة الحيوية من المركبات (الهيمسليولوز، السليلوز واللكتين). أعطت تحاليل FTIR وصف ممتاز لطبيعة المجاميع الفعالة الموجودة على سطح الفحم الحيوي. وان هذه المجاميع تختلف مع اختلاف درجات الحرارة ونسب المكونات الأساسية (الهيمسليولوز، السليلوز واللكتين).

الكلمات المفتاحية: سعف النخيل، التحلل الحراري، الفحم الحيوي، FTIR، الوقود الحيوي، محسنات التربة.

١. المقدمة

قديما، وفي حوض نهر الامزون ومنذ عدة مئات من السنين والتي أثبتتها الدراسات التي أجريت من قبل علماء الآثار والجيولوجي والبيئع أن سكان أمريكا الأصليين كانوا قبل اكتشاف القارة الأمريكية بسنين عدة يضيفون الفحم الحيوي الى أراضيهم كسماد طبيعي يساعد على تحسين خواص التربة ، وبهذا تحسنت إنتاجية المحاصيل الزراعية. وكانت الطريقة التقليدية التي تتبعها شعوب أمريكا اللاتينية لصنع الفحم الحيوي هي جمع مخلفات المحصول الزراعي بما في ذلك الأوراق وسيقان وجذوع النباتات وقشور بعض أنواع الحبوب، وتوضع في حفرة وتوقد فيها النار ثم نظمر بالتراب و تترك لتحترق ببطء الى أن تتحلل جميع المكونات وتصبح عبارة عن مسحوق أسود او شظايا صغيرة تستعمل في تسمي الأراضي والمزروعات. حيث يمكن الحصول على أكثر من ٥٠% من الكربون من التحلل الحراري للكتلة الحيوية الأولية (Brewer, 2012 (a); Gaskin et al., 2009; Steiner et la., 2008; Lehmann et al., 2003). للفحم الحيوي منافع عديدة للتربة ، يعتبر أحد الوسائل التي يمكن أن تساعد في إعادة تأهيل الأراضي المتدهورة، فالتحلل البطيء للفحم النباتي في التربة يجعله مختلف عن غيره من م صادر الكربون العضوية في التربة ، ويمكن تأثيره الإجمالي على التربة في تحسين خواصها الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية، فهو يساعد على تهوية التربة ، بتسهيل امتصاص للماء ، تثبيت وتخزين

يعتبر إنتاج الطاقات الجديدة من الكتلة الحيوية احد أهم الاستراتيجيات المعتمدة حاليا في العالم التي تهدف الى التقليل من ظاهرة الاحتباس الحراري. ويعتبر التحلل الحراري للكتلة الحيوية بمعزل عن الأوكسجين احد الطرق المقترحة لمعالجة هذه الظاهرة ولإنتاج الوقود الحيوي وغازات التصنيع (Syngas) والفحم الحيوي (Ondřej et al., 2013(a); Rohan et al., 2013; Moses et al., 2011; Amir et al., 2010). حيث يهتمل الوقود الحيوي وغازات التصنيع في توليد الطاقات المتجددة (الحرارة والكهرباء)، أما بالنسبة للفحم الحيوي فيعتبر من المواضيع المهمة والناشئة، وان استعماله الأساسي ليس كوقود وإنما في تحسين خصوبة التربة وفي نفس الوقت التقليل من الآثار السلبية للتغيرات المناخية (Nur et al., 2013; Wan et al., 2013; Evita et al., 2013). حيث تعتبر التربة أفضل وسط للاحتفاظ بالكربون وفي نفس الوقت أفضل وسيلة لإزالة غازات الاحتباس الحراري. ان المخزون الكربوني للتربة يعتمد على الكثير من العوامل، أهمها وأكثرها تأثيراً هي المناخ، نوع التربة إدارة التربة (Yang et al., 2012; Jonathan et al., 2011; Suzette et al., 2011).

Rohan et al.,) الحيوية باستعمال مياه ذات نوعية رديئة (, (2013; kaige et al., 2013; Brewer, 2012 a

في جزر المالديف هناك خطط لإنتاج الفحم الحيوي من نفايات المحاصيل الزراعية ومزجها مع نفايات الأسماك وباستعمال وحدات التحلل الحراري لإنتاج غازات التصنيع والفحم الحيوي لاستعماله في تحسين التربة، والحد من تكاليف الطاقة (Brewer, 2012a).

في أستراليا كانت هناك تجارب واعدة مع الفحم الحيوي لتحسين التربة الفقيرة وذلك من خلال استعماله في حقول الأرز في مرتفعات أوس، حيث سجلت أعلى ال معدلات لإنتاج المحاصيل الزراعية، وتحسن في الاستجابة للأسمدة النتروجينية والفسفاتيّة.

في انكلترا، في يونيو ٢٠٠٩، بدأت التجارب الميدانية طويلة الأمد مع الفحم الحيوي لتقييم تأثيره على بنية التربة واحتباس الماء في المحطة التجريبية Rothamstead. إذ تبين إن قيمة الفحم الحيوي واعدة، وهناك مؤشرات على إن إضافة الفحم الحيوي يحفز فعالية الفطريات من نوع arbuscular mycorrhizal الموجود في التربة (Joseph et al., 2010; McHenry, 2009).

أظهرت التجارب المختبرية والحقلية التي أجريت على الأتربة ذات المحتوى القليل من العناصر المغذية في كثير من الدراسات الموثقة في المصادر، زيادة في معدل إنتاج المحاصيل الزراعية نتيجة لاستعمال الفحم الحيوي. ومع ذلك، فإن تأثيره لا يزال غير حاسم، حيث كشفت دراسات أخرى التأثير القليل أو السلبي للفحم الحيوي مقارنة بالفحم النباتي. حالياً، ميكانيكية السيطرة وانتقال الفحم الحيوي وتأثيره على خصائص التربة غير مفهومة بوضوح علاوة على ذلك من الصعوبة مقارنتها بسبب الكثير من الاختلافات منها، التربة المستعملة، الفحم الحيوي، الكتلة الحيوية، المناخ، ومنهجية البحث،... الخ من الاختلافات بين الدراسات. ومع ذلك، بدون البحث والحذر الكافي في التطبيق ات وفي طرق الإنتاج ومصادر الكتلة الحيوية يمكن أن تكون هناك مشاكل، والتي قد تشوه أو توخر تنمية الفحم الحيوي (Rodrigo et al., 2012; Ferrante et al., 2011; Mandu et al., 2010; Wei et al., 2010).

إن أي مادة عضوية وبعض المواد البلاستيكية يمكن استعمالها كمادة أولية، بما في ذلك النفايات في المناطق الريفية، والنفايات الزراعية والصناعية والصرف الصحي وفضلات الحيوانات والطحالب المائية، والنباتات المائية وغيرها. المياه المالحة أو الملوثة التي لا تصلح لزراعة المحاصيل الغذائية قد تدعم إنتاج الطحالب أو النباتات التي تتحمل الملوحة العالية (النخيل والقصب، وأشجار المانغروف mangroves، ومختلف النباتات الملحية... الخ) التي تستعمل لإنتاج الفحم الحيوي (Weiping et al., 2012; Suzette et al., 2011; Janathan et al., 2011; Moses et al., 2011).

نستنتج مما سبق عرضه ان الاهتمام بالفحم الحيوي اخذ مساره و يجري تنفيذ المشاريع الصناعية لإنتاجه. ويبدو من المرجح أن الفحم الحيوي يمكن أن يحسن قدرة التربة على تبادل الأيونات أيضاً، وهذه المواقف كلها تحدد نوعيتها الكمية الحيوية التي تستعمل لإنتاج الفحم الحيوي.

يهدف العمل الحالي الى دراسة إنتاج الفحم الحيوي من سعف النخيل ككتلة حيوية باعتبارها مادة متوفرة محلياً. في البحث الحالي تم تشخيص الفحم الحيوي ليمكن من استعماله للأغراض الزراعية (تحسين إنتاجية التربة) وللأغراض البيئية (تقليل حجم الملوثات في التربة). اجريت التجارب في درجات حرارة تتراوح بين ٥٢٣ الى ٧٧٣ كلفن، وباستعمال غاز النتروجين لطرد الأوكسجين حيث الضغط الجوي هو الضغط المستعمل بعملية

العناصر الغذائية في الجذور كما يلعب دوراً في جذب بعض الأحياء المجهرية التي لها دور هام في تحقيق التوازن داخل التربة وإخصابها عن طريق تحويل النيتروجين الى مركبات نيتروجينية يستعملها النبات في تكوين البروتين، بفعل النشاط الميكروبي داخل التربة، هذا بالإضافة الى ميزة مهمة لا توجد بأى أرض زراعية أخرى بالعالم الا في منطقة الأمزون وهي الانبعاثات القليلة النسب من غاز ثاني أكسيد الكربون مع النسب العالية من النشاط الميكروبي (وهذا لا يعني ان ترددي الكثير من تربة الأراضي الجافة أنها بعيدة كل البعد عن لثونها مشبعة بالكربون، إذ قد تكون إمكانية عزلها للكربون عالية جداً (Wan et al., 2010; Marion et al., 2012; Wei et al., 2013). إن انبعاثات غازات الاحتباس الحراري يمكن ان تقلل بمقدار مرتين او خمس مرات عند استعمال الفحم الحيوي في الأرض الزراعية على هذا النحو، يكون بإمكان هذا النهج تجدد الكربون العضوي في التربة، العمل كأداة تكيف هامة بالنسبة لتغير المناخ، إضافة إلى تثبيت الكربون (Junyeong et al., 2013; Sohi et al., 2010).

يؤثر نوع الكتلة الحيوية المستعملة لإنتاج الفحم الحيوي بشكل كبير على خصائص الفحم المنتج، وتعتبر ظروف التحلل الحراري الأكثر أهمية وتأثيراً وذلك بسبب تأثيرها على نوعية وكمية الفحم الحيوي المنتج الذي يساهم في استقرارية التربة. وذلك حسب الدراسة التي استمرت لمدة عامين استعمل فيها أنواع مختلفة من الكتلة الحيوية، ولمدى من درجات الحرارة، ولدى واسع من أزمنة استبقاء المادة الأولية ومعدلات مختلفة لرفع درجات الحرارة (Ondřej et al., 2013(b); Kaige et al., 2013; Shane et al., 2013; Weiping et al., 2013; Zhengang et al., 2013; Brewer, 2012 (b)).

ولكاستراتيجية من الناحية التقنية فبالأماكن تطبيقها بأقل التحديدات مقارنة بعملية ضخ CO₂ أسفل آبار النفط أو الهناجم أو في تغذية المحيطات بالمواد الكيميائية. وتشير الحسابات الأولية أنه إذا استعمل ٢,٥% من الأراضي الزراعية المتوفرة في العالم لإنتاج الفحم الحيوي (بشكل امثل من النفايات) واستعماله في التربة قد يتم خفض مستوي ات ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي إلى ما قبل عام ١٧٥٢ بحلول عام ٢٠٥٠ (Esben et al., 2012; Daniele et al., 2012; Dorisel et al., 2011).

هنالك العديد من المنظمات غير الحكومية والهيئات البحثية والناشطين الخضري في جميع أنحاء العالم مهتمون جداً بالفحم الحيوي من أجل تحسين التربة، إدارة النفايات، إنتاج الطاقة، إعادة تأهيل الأراضي المتدهورة والتخفيف من آثار تغير المناخ. بعضهم اخذ على عاتقه محاولات إنتاج الفحم الحيوي واستعماله. كذلك عززت اتفاقية الأمم المتحدة لمكافحة التصحر استعمال الفحم الحيوي لمكافحة تدهور الأراضي (Brewer, 2012; Marion et al., 2012; Rodrigo et al., 2012).

في الهند العمل جار لتوسيع مصادر الكتلة الحيوية في أطلس الموارد الوطنية للتحقق من كميات الكتلة الحيوية المحتملة والمستعملة حالياً في إنتاج الفحم الحيوي (Brewer, 2012 a). في البرازيل من المؤمل ان تكون وحدها قادرة على إنتاج كميات كبيرة من الوقود الحيوي باستعمال الأراضي التي تم تطهيرها والأراضي المتروكة، من خلال زراعة عشب ناب الفيل *Miscanthus* حيث يمتاز هذا النبات بنموه السريع والكبير وإنتاجه الغزير من المادة الجافة، فهو يعد من أهم محاصيل الطاقة التي تستعمل لإنتاج الوقود الحيوي كمنتج رئيسي والفحم الحيوي كمنتج ثانوي. وهناك احتمال آخر في استعمال الطحالب ككتلة حيوية لإنتاج الفحم الحيوي في البحيرات أو المفاعلات

والمفاعل لرفع درجة الحرارة الى الدرجة المطلوبة خلال فترة زمنية قصيرة لا تتجاوز الربع ساعة.

التحلل الحراري . اجريت التجارب باستعمال منظومة تفاعل مختبرية نوع الحشوة الثابتة و الجريان المستمر للغاز الحامل (استعمل غاز النيتروجين كغاز حامل).

٢-٤ تجارب التحلل الحراري

قبل البدا بالتشغيل يتم وضع ٢٠ غم من مقطع سعف النخيل في مفاعل التحلل الحراري (حجم ١ لتر) ومن ثم يحكم غلق المفاعل، بعدها يمرر ١,٠ لتر/ دقيقة من غاز النيتروجين الى منظومة التفاعل بعد قياسه بجهاز قياس معدل جريان الغاز، وذلك لطرد الأوكسجين الموجود في المنظومة . يتم تسخين غاز النيتروجين بواسطة وحدة التسخين ليدخل الى المفاعل بدرجة حرارة المفاعل عن طريق المسخنات الكهربائية، حيث يتم السيطرة على درجة الحرارة باستعمال متحسسات من نوع K وعن طريق واجهة التطبيق الخاصة بالبرنامج المعدة لهذا الغرض والموجودة في الكمبيوتر المحمول . تستغرق عملية التسخين للوصول الى درجة الحرارة المطلوبة ١٥ دقيقة وعند الوصول الى المفاعل يدخل غاز النيتروجين الساخن والقادم من وحدة التسخين الى مفاعل التحلل من الأعلى وذلك لضمان توزيعه بصورة منتظمة خلال مساحة المقطع ولتلافي تك ون القنوات الخالية من الغاز. يستمر جريان غاز النيتروجين خلال المفاعل بشكل طبقي ومنظم وخلال الحشوة الثابتة من الكتلة الحيوية الموضوعة في سلة مصممة لهذا الغرض، حيث تتحلل بمعزل عن الهواء . يتم سحب نواتج التفاعل من أسفل المفاعل على شكل غازات والقطران، حيث يتم في المرحلة اللاحقة فصل الغازات القابلة للتكثيف والسوائل عن الغازات غير القابلة للتكثيف بواسطة مكثف زجاجي حيث درجة حرارته ٢٦٩ كلفن ومن ثم تحفظ المواد المتكثفة على شكل سائل في وحدة التجميع بدرجة حرارة ٢٦٩ كلفن. بالنسبة للغازات غير القابلة للتكثيف بالظروف السابفة يتم تمريرها خلال وحدة مصيدة الغازات التي تحتوي على سائل النيتروجين، حيث يتم تكثيف واحتجاز الغازات وحفظها . في نهاية كل تجربة تجمع النواتج الصلبة والسائلة والغازية لإجراء التحاليل المطلوبة لمعرفة نوعية وكمية المواد الموجودة فيها . في هذه التجارب اختيرت الظروف التالية، درجة الحرارة تراوحت من ٥٢٣ - ٧٧٣ كلفن، معدل جريان غاز النيتروجين ١,٠ لتر/دقيقة، وزمن استبقاء ٣٠ دقيقة، حيث كان الضغط المستعمل الضغط الجوي الاعتيادي.

٢-٥ التحاليل المختبرية

اجريت العديد من التحاليل المختبرية للغازات والأبخرة والسوائل المتكثفة ه ذا بالإضافة الى الفحم الحيوي . بصورة عامة يمكن تقسيم التحاليل الى الأقسام الآتية:

٢-٥-١ تحاليل جهاز GC

تحاليل المادة السائلة والغازية أجريت باستعمال جهاز GC نوع (Schimadzu) موديل (GC-2014A)، الموجود في دائرة ابن البيطار.

٢-٥-٢ تحاليل جهاز FTIR

في هذا النوع من التحاليل، أجريت التحاليل للمواد السائلة والصلبة لمعرفة نوعية المركبات الموجودة في نواتج التفاعل وذلك لتقويم عملية التحلل الحراري للكتلة الحيوية من سعف

٢. الجزء العملي

١-٢ المواد والطرق

١-١-٢ المادة الأولية

استعمل سعف النخيل المتوفر محلي وبالتحديد جريد السعف، كمادة أولية لإنتاج الفحم الحيوي. تم حفظ سعف النخيل في المختبر بدرجة الحرارة الاعتيادية لاستعماله في تحضير الكتلة الحيوية.

٢-١-٢ الغازات

استعمل غاز النيتروجين بنقاوة عالية (٩٩,٩٩٩%) صيني الصنع والمجهز من الأسواق المحلية ، كغاز حامل في التجارب المختبرية ولطرد الأوكسجين من مفاعل التحلل الحراري.

٢-٢ تحضير الكتلة الحيوية لعملية

تم تجفيف سعف النخيل لمدة يوم واحد بدرجة حرارة ٣٧٣ كلفن باستعمال فرن تجفيف ومن ثم طحن باستعمال طاحونة نوع (Herbal Medicine Grinding Machine) ولمدة ساعة. بعدها تم نخل الناتج للحصول على المقطع الذي تراوح حجم الجسيمات فيه من ١ ملم إلى ٢,٣٦ ملم والذي اعتمد في إجراء التجارب المختبرية.

تم حفظ الكميات المطلوبة من مقطع سعف النخيل المطحون في جهاز التجفيف الزجاجي وبدرجة حرارة الغرفة الاعتيادية لتكون مهيأة لإجراء التجارب المختبرية . الجدول رقم (١) يبين الخواص الفيزيائية والكيميائية لمقطع سعف النخيل المطحون.

الجدول رقم (١)

الخواص الفيزيائية لمقطع سعف النخيل.

Surface Area, (m ² /g)	0.618
Pore Volume, (cm ³ /g)	Nil
Water content at 383K, 2hr (wt.%)	3.432
Loss on Ignition at 623K, 1hr (wt.%)	63.24
Ash content, (%) at 1073K (3hr)	2.5%

٢-٣ منظومة التحلل الحراري المختبرية

أجريت تجارب التحلل الحراري في وحدة التفاعل المختبرية التي تحتوي على مفاعل ذو الحشوة الثابتة والجريان المستمر . الشكل رقم (١) يمثل مخطط منظومة التحلل الحراري. تتكون هذه المنظومة من (١) اسطوانات غاز النيتروجين، (٢) جهاز قياس معدل جريان الغاز، (٣) وحدة تسخين غاز النيتروجين، (٤) مفاعل التحلل الحراري، (٥) وحدة تكثيف الغازات (٦) وحدة تجميع الغازات المتكثفة، (٧) مصيدة الغازات غير القابلة للتكثيف باستعمال النيتروجين السائل، (٨) جهاز التبريد، (٩) الحاسبة الكرونية، (١٠) هذا بالإضافة الى جهاز التحكم بدرجات الحرارة للمفاعل ووحدة التسخين وباستعمال متحسسات نوع K (TS₁ & TS₂). صممت المسخنات الموجودة في وحدة التسخين

في درجة حرارة التفاعل ويمكن القول بان العلاقة خطية . ان هذا التصرف يمكن إيعازه إلى التحلل الحراري الكبير الذي تتعرض له تركيبة الكتلة الحيوية مع الزيادة في درجة حرارة التفاعل وهذه الظاهرة قد لوحظت في العديد من الدراسات السابقة (Ondřej et al., 2013; Weiping et al., 2012; Marion et al., 2012; Esben et al., 2012; Ferrante et al., 2011). يتكون سعف النخيل من المركبات الرئيسية الثلاث الآتية : الهيمسليولوز، السليلوز واللكتين . وان نسبة المركبات السليلوزية < الهيمسليولوز > اللكتين (Hassan et al., 2008; Ashwaq et al., 2006). وتشير الدراسات إلى ان الهيمسليولوز يتحلل بالمدى ٤٥٣ إلى ٥١٣ كلفن من درجات الحرارة بينما السليلوز واللكتين يتحللان بالمدى ٥٠٣ إلى ٥٨٣ كلفن و ٤٣٣ - ٤٤٣ كلفن على التوالي (Wei et al., 2010; Sohi et al., 2010). ولهذا يمكن القول بان التحلل يجرى على مراحل وفي كل درجة حرارة يتم التعامل مع مادة هيدروكاربونية جديدة وبهذا نلاحظ الانخفاض اللبيري في نسبة إنتاج الفحم الحيوي.

النخيل. حيث اجريت في جهاز (FTIR BRUKER) موديل (TENSOR 27) في دائرة ابن البيطار.

٣-٥-٢ تحاليل المساحة السطحية وحجم المسامات

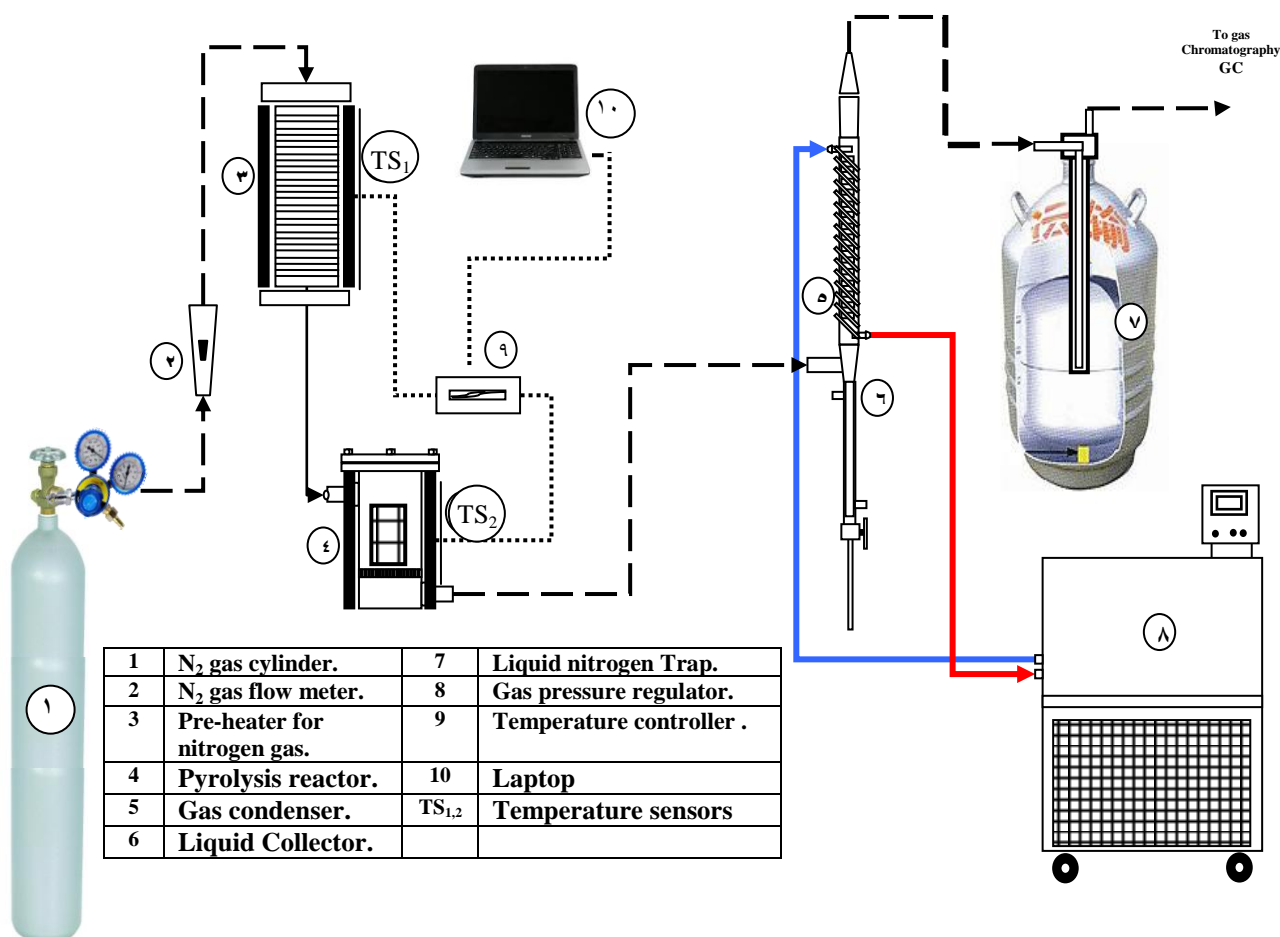
تم إجراء هذين الفحصين في مركز البحث والتطوير النفطي وباستعمال طريقة الفحص ASTM D1993 التي تعتمد على طريقة BET. تم فحص المساحة السطحية وحجم الجسيمات للكتلة الحيوية، وللفحم الحيوي الناتج من كل تجربة.

٣. النتائج ومناقشتها

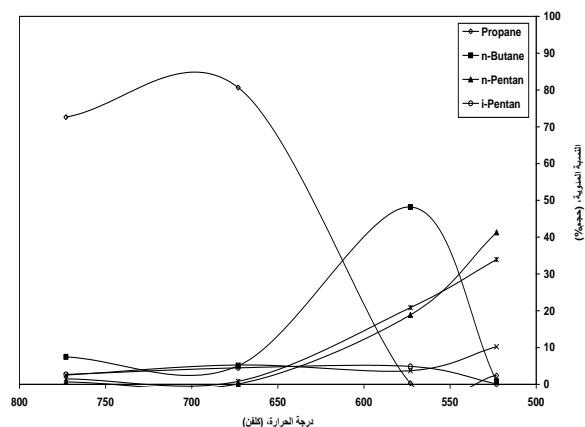
١-٣ تأثير درجة الحرارة

١-١-٣ تأثير درجة الحرارة على نسبة إنتاج الفحم الحيوي

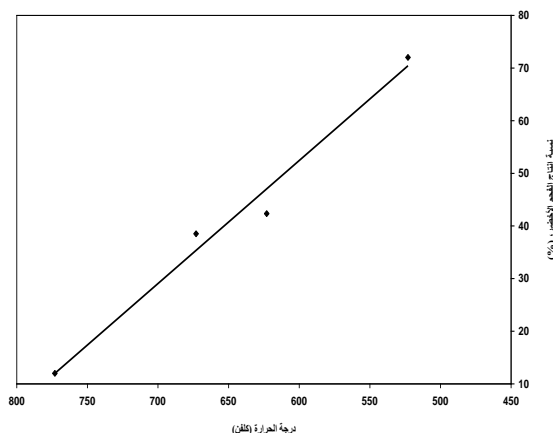
الشكل رقم (٢) يوضح العلاقة بين نسبة إنتاج الفحم الحيوي مع درجة الحرارة. نلاحظ ان نسبة إنتاج الفحم الحيوي تقل مع الزيادة



شكل رقم (1) المخطط العام لمنظومة التحلل الحراري للكتلة الحيوية المختبرية.



الشكل رقم (٣) يمثل تغير النسب المئوية للمواد الهيدروكربونية الناتجة من التفاعل بمختلف درجات الحرارة (زمن التفاعل ١٥ دقيقة ومعدل جريان غاز النتروجين ٠.١ لتر/دقيقة).



الشكل رقم (٢) يمثل العلاقة بين نسبة إنتاج الفحم الحيوي ودرجة الحرارة (زمن التفاعل ١٥ دقيقة ومعدل جريان غاز النتروجين ٠.١ لتر/دقيقة).

٣-١-٣ تأثير درجة الحرارة على المساحة السطحية وحجم المسامات للفحم الحيوي

في الشكل رقم (٤)، تم تمثيل العلاقة بين نسبة المساحة السطحية للفحم الحيوي ودرجة حرارة التحلل. تم حساب نسبة المساحة السطحية في كل درجة إلى المساحة السطحية الناتجة بدرجة حرارة التحلل عند ٧٧٣ كلفن (٣٤٠ م^٢/غم). نلاحظ ان هذه النسبة تزداد بزيادة درجة حرارة التحلل، ويمكن إيعازها إلى الزيادة العالية بمعدلات إزالة المجموع، OH، aliphatic C-O، و ester C=O من السطح الخارجي للكتلة الحيوية. ويمكن ملاحظة هذه التغييرات من خلال حجم المسامات المتكونة من خلال الشكل رقم (٥)، والذي يمثل العلاقة بين نسبة حجم المسامات المتكون للفحم الحيوي مع درجة الحرارة. تم مقارنة حجم المسامات المتكونة في كل درجة حرارة مع حجم المسامات المتكونة بدرجة حرارة (٧٧٣ كلفن). نلاحظ بزيادة درجة الحرارة بتداد نسبة حجم المسامات، وهذا بدوره يشير إلى تكوين مسامات أكثر دقة وبالتالي زيادة المساحات السطحية. ان هذه الملاحظات تتفق بشكل كبير مع الكثير من الملاحظات الموثقة في بحوث سابقة (Evita et al., 2013; Steven et al., 2012; Joan et al., 2012; Joeri et al., 2012; Weiping et al., 2012; Wei et al., 2010; Mandu et al., 2010; Sohi et al., 2010). الجدول رقم (٢) يبين نتائج التحاليل للمساحة السطحية وحجم المسامات للفحم الحيوي بمختلف درجات الحرارة.

٣-١-٢ تأثير درجة الحرارة على نواتج التحلل الحراري

لوحظ من خلال تحاليل جهاز GC وجود عدد كبير من المواد الهيدروكربونية بعضها تم تشخيصه والبعض الآخر لم يتم التمكن من تشخيصه. ان نوعية ونسب المواد الهيدروكربونية الناتجة من التحلل الحراري للكتلة الحيوية يمكن توضيحها بالشكل رقم (٣). تم اختيار النسب العالية ل مجموعة من المواد الهيدروكربونية ومعدل تواجدها للمدى المحدد من درجات الحرارة.

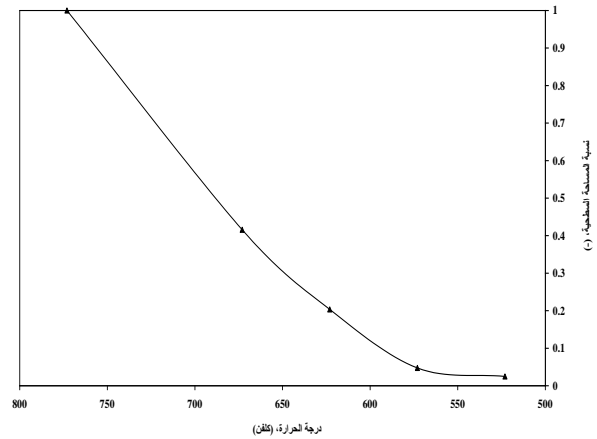
نلاحظ تغير نسب المواد الهيدروكربونية مع اختلاف درجات الحرارة، ويعزى هذا الاختلاف إلى التأثير العالي لدرجة الحرارة وتركيبية الكتلة الحيوية بحسب ما يشار إليه في كثير من الدراسات السابقة (Junyeong et al., 2013; Ondřej et al., 2013; Evita et al., 2013; Steven et al., 2012; Weiping et al., 2010; Sohi et al., 2010; Wei et al., 2010). الاختلاف نوعية ونسبة المواد الهيدروكربونية يرجع إلى تغير نسب المكونات الأساسية لسعف النخيل (الهيمسليولوز، السليلوز واللكتين) مع اختلاف درجة الحرارة وكذلك إلى نوع الكتلة الحيوية في تلك الدرجة ولكل مادة من هذه المواد تعطي معدلات إنتاج للفحم الحيوي تختلف عن المادتين الأخرى. نلاحظ ضمن المدى من درجات الحرارة ان ٥٢٣ كلفن ولغاية ٥٧٣ كلفن، ان الكتلة الحيوية التي تتحلل بمعدلات عالية هي عبارة الهيمسليولوز وتميل إلى تكوين مركبات مشبعة مستقيمة تتراوح من البروبان إلى الهبتان الاعتيادي وان نسبة هذه المركبات تزداد بزيادة درجة الحرارة ووصولاً إلى ٥٧٣ كلفن. ضمن المدى من ٥٧٣ كلفن إلى ٦٧٣ كلفن يبدأ السليلوز بالتحلل وتكوين مركبات مستقيمة بنسب اقل من المدى السابق، وبدرجات حرارة أعلى من ٦٧٣ كلفن يبدأ اللكتين بالتحلل بمعدلات أعلى وتكوين مركبات خفيفة، متطايرة ومستقيمة بنسب أعلى ونسبة إنتاج فحم اخضر اقل.

الفحم الحيوي على الامتصاص بسبب الزيادة الكبيرة في المساحة السطحية وهي المؤشر الرئيسي لقدرة الفحم الحيوي على الامتصاص. ان النتائج البحث تتوافق مع الكثير من الملاحظات التي أشير إليها في دراسات عديدة (Evita et al., 2013; Steven et al., 2012; Joan et al., 2012; Joeri et al., 2012; Weiping et al., 2012). جدول رقم (3) يبين نتائج تحاليل المحتوى المائي للفحم الحيوي بمختلف درجات الحرارة.

جدول رقم (3)

المحتوى المائي للفحم الحيوي بمختلف درجات الحرارة.

درجة الحرارة (كلفن)	المحتوى المائي (وزن%)
523	4.90
573	6.28
623	6.48
673	4.28
773	7.91

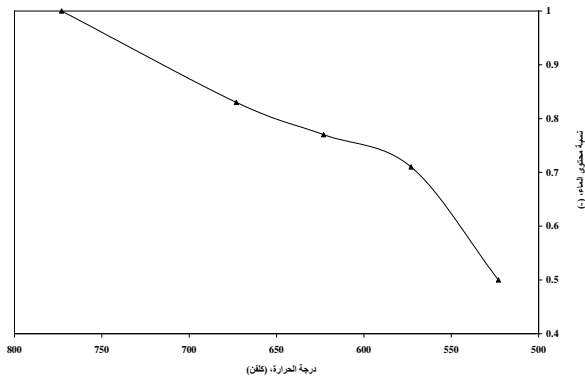


الشكل رقم (4) يمثل العلاقة بين نسبة المساحة السطحية ودرجة حرارة التحلل (زمن التفاعل 15 دقيقة ومعدل جريان غاز النتروجين 0.1 لتر/دقيقة).

جدول رقم (2)

المساحة السطحية وحجم المسامات للفحم الحيوي بمختلف درجات الحرارة.

درجة الحرارة (كلفن)	حجم المسامات (م ³ /غم)	المساحة السطحية (م ² /غم)
523	0	0.335
573	0	0.647
623	0.0089	2.78
673	0.0178	5.68
773	0.02	13.66

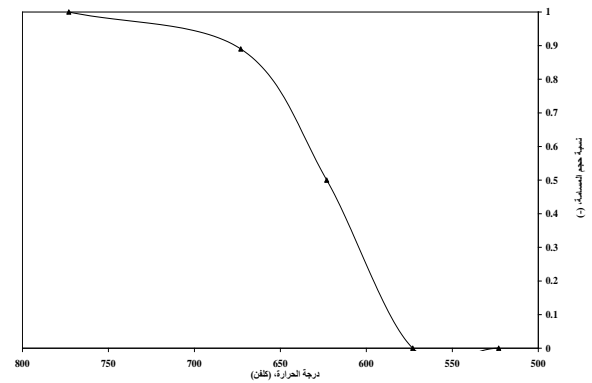


الشكل رقم (6) يمثل العلاقة بين نسبة محتوى الماء للفحم الحيوي ودرجة حرارة التحلل (زمن التفاعل 15 دقيقة ومعدل جريان غاز النتروجين 0.1 لتر/دقيقة ومحتوى الماء بدرجة حرارة 773 كلفن = 7.9% وزن).

٢-٣- تحليل FTIR

ان تحديد نوعية المجاميع الفعالة للفحم الحيوي خاصية مهمة جداً، لان وجدها يحدد فعاليته وبالتالي تحدد كفاءته. الشكل رقم (7) يمثل أطياف تحليل FTIR للكثلة الحيوية ولنماذج الفحم الحيوي بمختلف درجات الحرارة. يمكن ان نلاحظ وجود حزم واسعة من الأطوال الموجية بالشكل الذي يخلق صعوبة في تمييزها وبالتالي تحديد المجاميع الفعالة للكثلة الحيوية والفحم الحيوي. وعلى هذا الأساس تم التعليق على المجاميع الرئيسية ويمكّن تقسيمها إلى خمس مديات.

(1) الأعداد الموجية ضمن المدى 3500 إلى 4000 سم⁻¹ وكما مبين في الشكل رقم (7)، تشير ان الامتدادات الموجودة هي من نوع O-H، والتي بين وجود مركبات الفينول او الكحوليات. وعند زيادة درجة الحرارة ضمن المدى 250 إلى 500 سم⁻¹، نلاحظ ان شدة الأطياف تقل بمعنى آخر ان نسبة هذه المركبات في الكثلة الحيوية تقل وكذلك لوحظ اختفاء بعضها الآخر، ويمكن تعزيز هذه الظاهرة بالإشكال (7-ب إلى 7-ه).



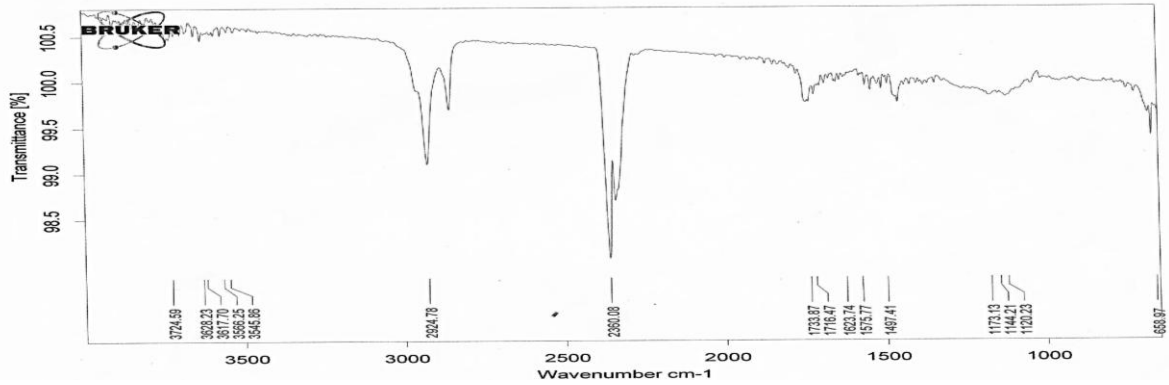
الشكل رقم (5) يمثل العلاقة بين نسبة حجم المسامات ودرجة حرارة التحلل (زمن التفاعل 15 دقيقة ومعدل جريان غاز النتروجين 0.1 لتر/دقيقة).

٣-١-٤ تأثير درجة الحرارة على محتوى الماء للفحم الحيوي

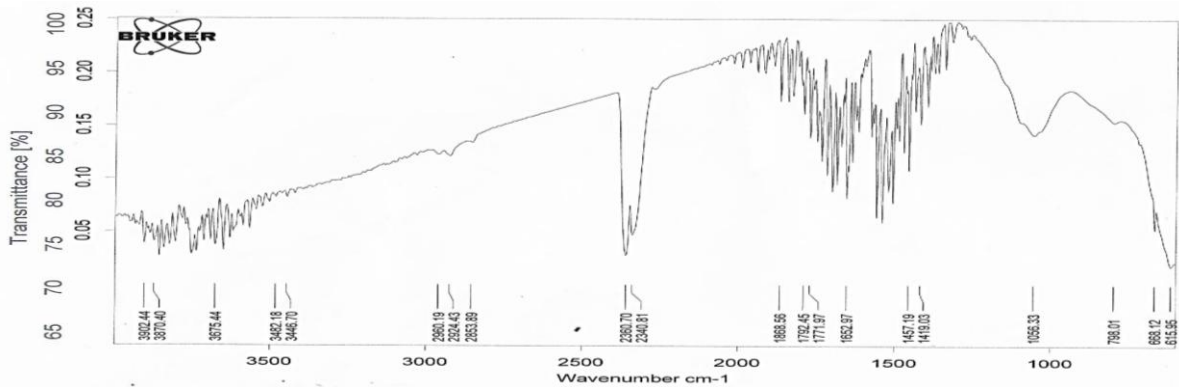
تم تمثيل العلاقة بين نسبة محتوى الفحم الحيوي من الماء ودرجة حرارة التحلل بالشكل رقم (6). في هذا الشكل نلاحظ زيادة محتوى الفحم الحيوي من الماء مع ازدياد درجة الحرارة. وهنا تجدر الإشارة إلى التأثير الكبير لدرجة الحرارة على قابلية

C-H التي تدل على وجود مركبات الالكينات والالديهيدات، بالإضافة إلى مركبات نتروجينية (Nitriles). اذ نلاحظ ان تكونها يزداد بزيادة درجة الحرارة وحسب ما مبين في الأشكال (٧-أ إلى ٧-هـ).
(٥) وأخيرا الأعداد الموجبة ضمن المدى ١٥٠٠ إلى ٢٥٠٠ سم-١، تدل على وجود الامتدادات C-H، C=C و C=O، حيث تدل على وجود مركبات الالكينات والكيبتونات والمركبات الاروماتية، تكون هذه المركبات يفضل درجات الحرارة القليلة ويمكن ملاحظتها بشكل واضح في الأشكال (٧-أ إلى ٧-هـ).

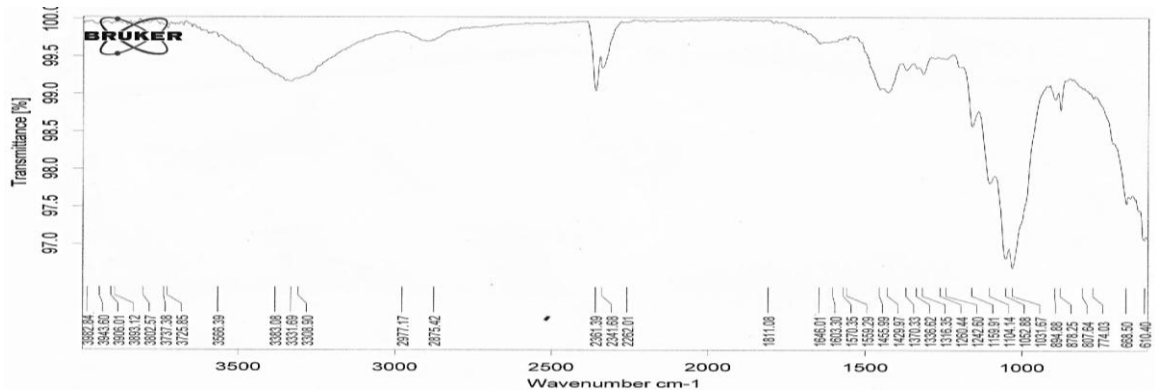
(٢) الأعداد الموجبة ضمن المدى ٣٠٠٠ إلى ٣٥٠٠ سم-١، نلاحظ تكون بعض المجاميع الفعالة من الامتداد C=O، و C-H التي تشير إلى وجود الأحماض الكربوكسيلية والمركبات الاروماتية، نلاحظ ان هذه المواد غير موجودة في الكتلة الحيوية ويبدأ تكوينها بارتفاع درجة الحرارة.
(٣) ٢٥٠٠ إلى ٣٠٠٠ سم-١ هنالك إشارة حادة لعدد موجي يدل على وجود الامتداد C=O، C-H، والذي يشير إلى وجود مركبات الالكانات والال كينات والالديهيدات، ونلاحظ ان نسبتها تتغير ونوعيتها أيضا بارتفاع درجات الحرارة وكما هو مبين في الأشكال (٧-أ إلى ٧-هـ).
(٤) الأعداد الموجبة ضمن المدى ٢٠٠٠ إلى ٢٥٠٠ سم-١ تشير إلى الامتدادات الخاصة بالمجاميع الفعالة من نوع C≡C، و



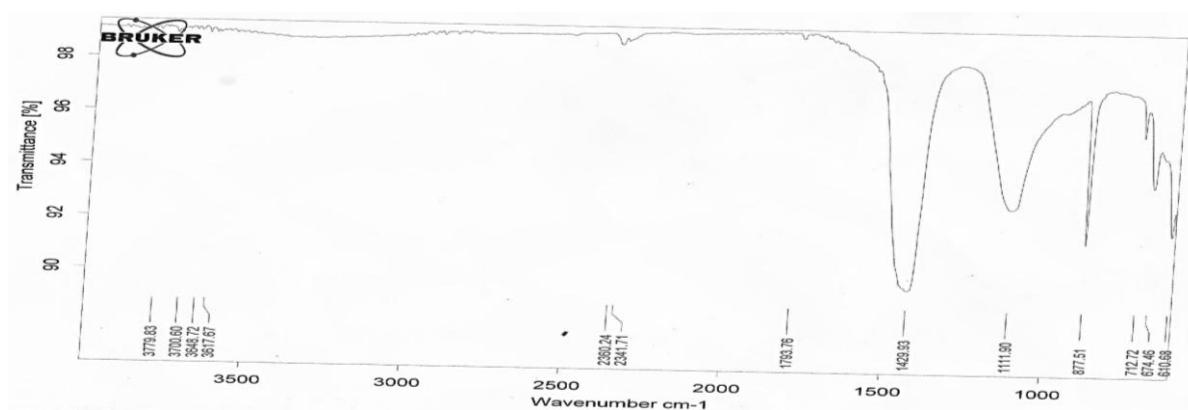
(أ) طيف الكتلة الحيوية.



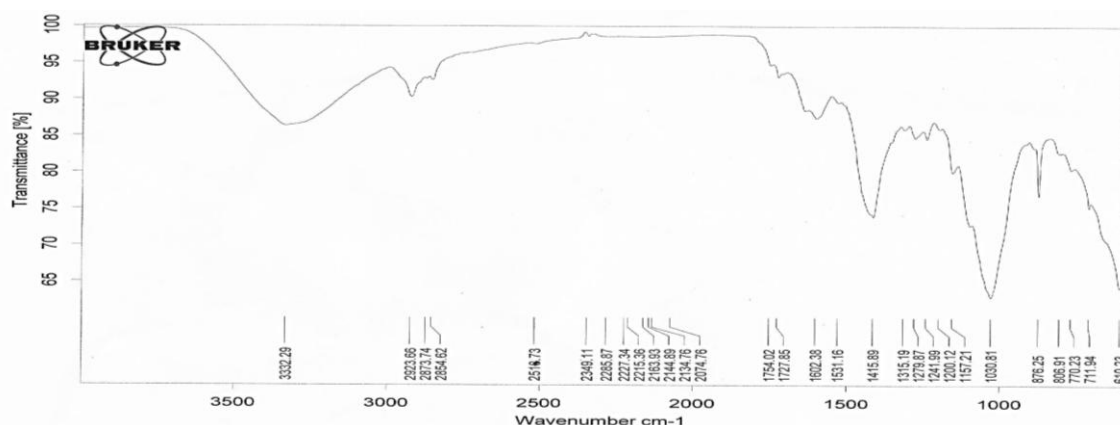
(ب) طيف الفحم الحيوي المنتج بدرجة حرارة ٥٢٣ كلفن.



(ج) طيف الفحم الحيوي المنتج بدرجة حرارة ٦٢٣ كلفن.



(د) طيف الفحم الحيوي المنتج بدرجة حرارة ٦٧٣ كلفن.



(هـ) طيف الفحم الحيوي المنتج بدرجة حرارة ٧٧٣ م.

الشكل رقم (٧) أطيف الكتلة الحيوية والفحم الحيوي المنتج بدرجات حرارة مختلفة (وزمن الاستبقاء ١٥ دقيقة ومعدل جريان غاز النيتروجين ٠.١ لتر/دقيقة).

تأثير تحول احد المكونات الأساسية (الهيمسليولوز، السليلوز واللكنين) الكتلة الحيوية على تركيبة ال فحم الحيوية ونواتج التحلل الحراري و كذلك المجاميع الفعالة التي تحدد فعالية الفحم الحيوي.

٤. الاستنتاجات

١. ان البحث الحالي يركز بشكل خاص على إنتاج الفحم الحيوي بعملية التحلل الحراري لسعف النخيل ككتلة حيوية . ان الهدف الأساسي من البحث هو ربط إنتاج الفحم وخصائصه بظروف إنتاجه وبالكتلة الحيوية . بينت النتائج ان نسبة معدل انتاج وخصائص الفحم الحيوية تتأثر بشكل كبير بظروف التحلل الحراري . وبناءً على ما تم عرضه في الفقرات السابقة من البحث يمكن الخروج بالاستنتاجات الآتية:
٢. ان نسبة معدل إنتاج الفحم الحيوي تقل بشكل ملحوظ بزيادة درجة الحرارة، ضمن المدى ٥٢٣ إلى ٧٧٣ كلفن.
٣. ان نواتج التحلل الحراري للكتلة الحيوية تعتمد بصورة مباشرة على درجة الحرارة وعلى تركيبة الكتلة الحيوية من المكونات الرئيسية (الهيمسليولوز، السليلوز واللكنين).
٤. بزيادة درجة الحرارة تزداد المساحة السطحية للفحم الحيوي ، وكذلك نسبة حجم المسامات.
٥. ان قابلية الفحم الحيوي لامتصاص الماء تزداد بزيادة درجة حرارة التحلل الحراري.
٦. أعطت تحاليل FTIR وصف ممتاز للتغيرات التي تحدث للكتلة الحيوية والفحم الحيوي. باختلاف درجة الحرارة نلاحظ

٥. المصادر

- [1] Amir Mehdi Dehkoda, Alex H. West, Naoko Ellis, (2010), "Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production", Applied Catalysis A: General, 382, pp. 197-204.
- [2] Ashwaq A. A. Hassan and Shaker A. A. Hassan, (2006), "Study of Chemical Treatment Effect on Chemical Composition and In Vitro Digestibility for Dried Date Palm Frond 2- Effect of Treatment by Ammonium Hydroxide", Jordan Journal of Agricultural Sciences, vol. 2, no. 4, p.p. 401-414.

- europaeus biochar obtained from laboratory heat treatment experiments – A pyrolysis–GC/MS study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, p.p. 205–212.
- [13] Jonathan Yoder, Suzette Galinato, David Granatstein, Manuel Garcia-Pe´rez, (2011), “Economic tradeoff between biochar and bio-oil production via Pyrolysis”, *biomass and bioenergy*, 35, p.p. 1851-1862.
- [14] Joseph S.D., M. Camps-Arbestain, Y. Lin, P. Munroe, C.H. Chia, J. Hook, L. van Zwieten, S. Kimber, A. Cowie, B.P. Singh, J. Lehmann, N. Foidl, R.J. Smernik, J.E. Amonette, (2010), “An investigation into the reactions of biochar in soil”, *Australian Journal of Soil Research*, 48, p.p. 501–515.
- [15] Junyeong Park, Ivan Hung, Zhehong Gan, Orlando J. Rojas, Kwang Hun Lim, Sunkyu Park, (2013), “Activated carbon from biochar: Influence of its physicochemical properties on the sorption characteristics of phenanthrene”, *Bioresource Technology* 149, p.p. 383–389.
- [16] Kaige Wang, Robert C. Brown, Sally Homsy, Liliana Martinez, Sukh S. Sidhu, (2013), “Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and biochar production”, *Bioresource Technology*, 127, p.p. 494–499.
- [17] Lehmann J, da Silva Jr JP, Steiner C, Nehls T, Zech W, Glaser B., (2003), “Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments” *Plant Soil*, 249, p.p. 343-357.
- [18] Mandu Inyang, Bin Gao, Pratap Pullammanappallil, Wenchuan Ding, Andrew R. Zimmerman, (2010), “Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse”, *Bioresource Technology*, 101, p.p. 8868–8872.
- [19] Marion Carrier, Ailsa G. Hardie, Ümit Uras, Johann Görgens, Johannes (Hansie) Knoetze, (2012), ” Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, p.p. 24–32.
- [20] McHenry M.P., (2009), “Agricultural biochar production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in western australia: certainty, uncertainty and risk”, *Agric., Ecosyst. Environ.*, 129, p.p.1–7.
- [3] Barrow C.J., (2012), “Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture”, *Applied Geography*, 34, pp. 21-28
- [4] Brewer CE and RC Brown, (2012), “Comprehensive Renewable Energy, Volume 5: Biochar”, Elsevier Ltd., p.p. 375-384.
- [5] Daniele Fabbri, Cristian Torri, Kurt A. Spokas, (2012), “Analytical pyrolysis of synthetic chars derived from biomass with potential agronomic application (biochar). Relationships with impacts on microbial carbon dioxide production”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, p.p. 77–84.
- [6] Dorisel Torres-Rojas, Johannes Lehmann, Peter Hobbs, Stephen Joseph, Henry Neufeldt, (2011), “Biomass availability, energy consumption and biochar production in rural households of Western Kenya”, *biomass and bioenergy*, 35, p.p. 3537-3546.
- [7] Esben W. Bruun*, Per Ambus, Helge Egsgaard, Henrik Hauggaard-Nielsen, (2012), “Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics”, *Soil Biology & Biochemistry* 46, p.p. 73-79.
- [8] Evita Agrafiotia, George Bourasa, Dimitrios Kalderisb, Evan Diamadopoulos, (2013), “Biochar production by sewage sludge pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Article in Press.
- [9] Gaskin J.W., K.C. Das, A.S. Tassistro, L. Sonon, K. Harris, B. Hawkins, (2009), “Characterization of char for agricultural use in the soils of the southeastern United States, in: W.I. Woods (Ed.), *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek’s Vision*”, Springer Science, Business Media, Heidelberg, Germany, p.p. 433–443.
- [10] Hassan S.A., A.J.Hashim, and W.H. Al-Samaraa, (2008), “Effect of Physical and Chemical Treatment of Frond and Barley Straw on Chemical Coposition, Phenolic Compound Concentration and Anaerobic Bacteria”, *Jordan Journal of Agricultural Sciences*, vol. 4, no. 3, p.p. 289-298.
- [11] Joan J. Manyà, F. Xavier Roca, J. Francisco Perales, (2012), “TGA study examining the effect of pressure and peak temperature on biochar yield during pyrolysis of two-phase olive mill waste”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Article in Press.
- [12] Joeri Kaal, Antonio Martínez Cortizas, Otilia Reyes, Mario Soliño, (2012), ” Molecular characterization of Ulex

- [30] Steiner C., B. Glaser, W.G. Teixeira, J. Lehmann, W.E.H. Blum, W. Zech, (2008), "Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian ferralsol amended with compost and charcoal", *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, p.p. 893–899.
- [31] Steven C. Peterson, Michael A. Jackson, Sanghoon Kim, Debra E. Palmquist, (2012), "Increasing biochar surface area: Optimization of ball milling parameters", *Powder Technology* 228, p.p. 115–120
- [32] Suzette P. Galinato a.n, Jonathan K. Yoder b, David Granatstein, (2011), "The economic value of biochar in crop production and carbon sequestration", *Energy Policy*, 39, p.p. 6344–6350.
- [33] Wan Azlina Wan Abdul Karim Ghani, Ayaz Mohd, Gabriel da Silva, Robert T. Bachmann, Yun H. Taufiq-Yap, Umer Rashid, Ala'a H. Al-Muhtaseb, (2013), "Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization", *Industrial Crops and Products*, 44, p.p. 18–24.
- [34] Wei Zheng, B.K. Sharma, Nandakishore Rajagopalan, (2010), "Using Biochar as a Soil Amendment for Sustainable Agriculture", report Submitted to the Sustainable Agriculture Grant Program Illinois Department of Agriculture, University of Illinois at Urbana-Champaign.
- [35] Weiping Songa, Mingxin Guo, (2012), "Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, p.p. 138–145.
- [36] Yang Song, Fang Wang, Yongrong Bian, Fredrick Orori Kengar, Mingyun Jia, Zubin Xie, Xin Jiang, (2012), "Bioavailability assessment of hexachlorobenzene in soil as affected by wheat straw biochar", *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, p.p. 391–397.
- [37] Zhengang Liu, Augustine Quek, S. Kent Hoekman, R. Balasubramanian, (2013), "Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization", *Fuel*, 103, p.p. 943–949.
- [21] Moses Hensley Duku, Sai Gu, Essel Ben Hagan, (2011), "Biochar production potential in Ghana—A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, p.p. 3539–3551.
- [22] Nur Zalikha Rebitanim, Wan Azlina Wan Ab Karim Ghani, Nur Akmal Rebitanim, Mohamad Amran Mohd Salleh, (2013), "Potential applications of wastes from energy generation particularly biochar in Malaysia", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, p.p. 694–702.
- [23] Ondřej Mašek, Peter Brownsort, Andrew Cross, Saran Sohi, (2013 a), "Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar", *Fuel*, 103, pp. 151–155.
- [24] Ondřej Mašek, Vitaly Budarin, Mark Gronnow, Kyle Crombie, Peter Brownsort, Emma Fitzpatrick, Peter Hurst, (2013 b), "Microwave and slow pyrolysis biochar—Comparison of physical and functional properties", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, p.p. 41–48.
- [25] R. Xu, L. Ferrante, K. Hall, C. Briens, F. Berruti, (2011), "Thermal self-sustainability of biochar production by pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, p.p. 55–66.
- [26] Rodrigo Ibarrola, Simon Shackley, James Hammond, (2012), "Pyrolysis biochar systems for recovering biodegradable materials: A life cycle carbon assessment", *Waste Management*, 32, p.p. 859–868.
- [27] Rohan Stanger, Terry Wall, John Lucas, Merrick Mahoney, (2013), "Dynamic Elemental Thermal Analysis (DETA) – A characterisation technique for the production of biochar and bio-oil from biomass resources", *Fuel*, Article in Press.
- [28] Shane M. Troy, Tereza Nolan, James J. Leahy, Peadar G. Lawlor, Mark G. Healy, Witold Kwapinski, (2013), "Effect of sawdust addition and composting of feedstock on renewable energy and biochar production from pyrolysis of anaerobically digested pig manure", *biomass and bioenergy*, 49, 1-9.
- [29] Sohi S. P., E. Krull, E. Lopez-Capel, and R. Bol, (2010), "ADVANCES IN AGRONOMY: A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil", Vol. 105, Academic Press, pp. 47-82.

Characterization of Biochar Produced from IRAQI Palm Fronds by Thermal Pyrolysis

Qasim H. Alwan*

Ameel Mohammed Rahman**

Mohanned Hassib Salman**

Zainab Hassan Ali*

Abdul Karim Abdul Satar*

Anwar Shaker*

Janan Abdul Ameer*

* Center of Chemical and Petrochemical Research/ Board of Research and development/ Ministry of Industry

** Department of Biochemical Engineering/ Al-Khwarizmi College of Engineering/ University of Baghdad

*Email: dursaf1968@yahoo.com

** Email: explorerxp50@yahoo.com

Abstract

The present paper focuses in a particular on the study of the biochar production conditions by the thermal pyrolysis of biomass from local Iraqi palm fronds, in the absence of oxygen. The biochar product can be used as soil improvers. The effect of temperature on the extent of the thermal pyrolysis process was studied in the range from 523 to 773K with a residence time of 15 minutes and nitrogen gas flow rate of 0.1 l/min. The produced biochar was characterized as well as biomass and degradation products. The results showed that the rate of biochar production decreases with the increasing in temperature, also it was noted that the normalized biochar surface area and pore size increases with the increasing in temperature.

The results showed an increase in the biochar ability to absorb water and the percent of water content increases with increasing temperature. The quality and quantity of the products of the thermal pyrolysis of biomass depend directly on the temperature and on the biomass basic composition of the compounds: hemicellulose, cellulose and lignin. FTIR analysis gave an excellent description to the nature of the active groups on the biochar surface. These groups vary with the temperature and biochar composition (i.e. hemicellulose, cellulose and lignin).
