

بررسی تاثیر دما و نرخ گرمایش در تهیه روغن قطران از دانه و هسته زیتون تلخ به روش تجزیه حرارتی و پایداری آن در سوخت گازوئیل

محمد مظفری تاج^۱، احمد غضنفری مقدم^{۲*}، حسن هاشمی پور رفسنجانی^۳ و احمد عطایی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی ماشینهای کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

۲- استاد، بخش مهندسی ماشینهای کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

۳- استاد، بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

۴- استاد بار، بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

تاریخچه مقاله	چکیده
دریافت: ۱۳۹۲/۱۱/۰۵ پذیرش نهایی: ۱۳۹۴/۱۰/۳۰	
کلمات کلیدی: امولسیون، تجزیه حرارتی، زیتون تلخ، پایداری، گازوئیل، روغن قطران	روغن های گیاهی از منابع تجدید پذیر انرژی هستند که اخیراً استفاده از آنها به عنوان جایگزین سوخت گازوئیل مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق روغن قطران از دانه و هسته زیتون تلخ به روش تجزیه حرارتی تولید گردید. آزمایشها در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ سلسیوس و با دو نرخ گرمایش ۱۵ و ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه انجام گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین عملکرد روغن قطران برای دانه و هسته در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس و نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه رخ داد که در این شرایط مقدار روغن گرفته شده از دانه ۳۰٪ و از هسته ۳۵٪ بود. بررسی پایداری امولسیون روغن قطران در سوخت گازوئیل با پنج تیمار صفر تا ۴ درصد سورفاکتانت نشان داد که با افزایش مقدار سورفاکتانت، درصد پایداری نمونه ها افزایش، ولی با افزایش مقدار روغن، پایداری کاهش یافت. بیشترین پایداری برای امولسیون ۵ درصد روغن به همراه ۴ درصد سورفاکتانت به دست آمد که پس از گذشت یک هفته پایداری خود را به طور کامل حفظ کرد.
* عهده دار مکاتبات Email: aghazanfari@mail.uk.ac.ir	

مقدمه

نفت، زغال سنگ و گاز طبیعی، از منابع اصلی انرژی هستند که نقش عمده ای در توسعه صنعت و پیشرفت کشورها داشته اند. استفاده بیش از حد این منابع باعث شده که تغییرات آب و هوایی شدیدی در مناطق مختلف

جهان به وجود آید و آلودگی محیط زیست را نیز به همراه داشته است (۱۲). به منظور کاهش مشکلات زیست محیطی و وابستگی به انرژی های فسیلی، استفاده از منابع انرژی جایگزین به ویژه انرژی های پاک و تجدیدپذیر مورد توجه قرار گرفته است. روغن های

روغن قطران به دست آمده با روش تجزیه حرارتی آرام را می توان با مخلوط نمودن با سوخت گازوئیل در موتورهای دیزلی مورد استفاده قرار داد. علاوه بر این روغن قطران برای تولید برخی از مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد (۵). مطالعات انجام شده بر روی روغن قطران تولیدی از گاه گندم به روش تجزیه حرارتی آرام نشان داد که برای استفاده مستقیم از این روغن به عنوان سوخت موتورهای دیزل، لازم است که تغییرات عمده ای در سیستم سوخت رسانی این موتورها به انجام شود؛ ولی امولسیون روغن قطران و گازوئیل با تغییرات جزئی در سیستم های سوخت رسانی موجود دیزلی قابل استفاده است (۴).

امولسیون تهیه شده از روغن قطران و سوخت گازوئیل پایدار نیست زیرا پس از مدت کوتاهی دو فازی می شود. اغلب برای افزایش پایداری امولسیون به آن موادی به نام سورفاکتانت اضافه می شود. مولکول های سورفاکتانت با قرار گرفتن و حرکت بین مولکول های دو سیال از دو فازی شدن امولسیون جلوگیری کرده یا آن را به تعویق می اندازند (۳). در یک تحقیق امولسیون روغن قطران حاصل از ضایعات چوب کاج و سوخت گازوئیل همرا با ۳٪ سورفاکتانت در یک موتور دیزل مورد استفاده قرار گرفت و نتایج نشان داد که سوخت امولسیون باعث افزایش توان موتور شد؛ ولی هیدروکربن های سوخته نشده حاصل از امولسیون بیشتر از سوخت گازوئیل بود (۱۱).

اخیراً در مناطق مختلف ایران از درخت زیتون تلخ برای توسعه فضای سبز و پارک ها به میزان زیادی استفاده گردیده است (۱۳). این درخت سالیانه دانه های زیادی تولید می کند که به دلیل غیر خوراکی بودن، بدون استفاده بر روی درخت باقی می ماند؛ ولی پتانسیل آن را دارد که برای روغن های صنعتی یا برای تهیه سوخت مورد استفاده قرار گیرد (۸). هدف از انجام این پژوهش تهیه روغن قطران از دانه کامل و هسته زیتون تلخ به روش تجزیه حرارتی در شرایط مختلف دما و نرخ

گیاهی از منابع انرژی های تجدید پذیر هستند که اخیراً به عنوان جایگزین سوخت گازوئیل برای استفاده در موتورهای دیزل مورد بررسی قرار گرفته اند. روغن های گیاهی به روش های مکانیکی یا شیمیایی از دانه های روغنی استخراج شده و با مخلوط کردن آنها با سوخت گازوئیل یا تبدیل آنها به بیودیزل می توانند در موتورهای دیزلی مورد استفاده قرار گیرند (۶).

یکی از فن آوری های نوین به کار گرفته شده برای به دست آوردن روغن (غیر خوراکی) از ضایعات گیاهی در روش تجزیه حرارتی^۱ است. در این روش مواد گیاهی در دمای بین ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس در غیاب اکسیژن، حرارت داده شده و گازهای متصاعد شده از راه تقطیر به روغن قطران تبدیل می گردد. در فرآیند تهیه روغن قطران به روش تجزیه حرارتی پارامترهای دما، نرخ گرمایش، اندازه ذرات، زمان گرمادهی و دمای تقطیر موثر هستند (۹).

تجزیه حرارتی مواد زیستی به دو روش آرام و سریع انجام می شود. تجزیه حرارتی آرام در دمای ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس و با نرخ گرمایش ۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس در دقیقه و تجزیه حرارتی سریع در دمای ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس و در نرخ گرمایش بالاتر از ۲۰ درجه سلسیوس در دقیقه صورت می گیرد. مطالعه ای که بر روی تولید روغن قطران از دانه گیلاس و به دو روش تجزیه حرارتی آرام و سریع صورت گرفته نشان داد که مقدار بیشینه روغن حدود ۴۴٪ در تجزیه حرارتی سریع و حدود ۲۱٪ در تجزیه حرارتی آرام بود (۵). در بررسی تهیه روغن قطران از باگاس انگور در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۵۵۰ درجه سلسیوس مشخص شد که با افزایش دما و نرخ گرمادهی مقدار روغن قطران به دست آمده افزایش می یابد. در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس و نرخ گرمایش ۵۰ درجه سلسیوس در دقیقه بیشترین عملکرد روغن حاصل شد (۱۰).

تهیه روغن قطران

برای تهیه روغن قطران یک راکتور حرارتی مجهز به کپسول نیتروژن و یک سیستم تقطیر ساخته شد (شکل ۱). راکتور حرارتی یک استوانه فولادی به قطر داخلی ۱۱ سانتی‌متر و ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر بود که از یک طرف آن گاز نیتروژن وارد و از طرف دیگر آن گازهای متصاعد شده حاصل از تجزیه حرارتی خارج می‌شدند. لازم به ذکر است که برای جلوگیری از ورود هوا (اکسیژن) به داخل راکتور از جریان گاز نیتروژن استفاده می‌شود؛ زیرا در صورت عبور اکسیژن از راکتور، به دلیل حرارت بالا، نمونه بلافاصله می‌سوزد. گازها تولید شده با جریان نیتروژن از دستگاه تقطیر عبور داده شده و بیشتر آنها با تقطیر به صورت روغن جمع آوری شد. حرارت مورد نیاز برای راکتور به وسیله المان‌های الکتریکی تامین و مقدار دما توسط یک کنترل کننده تنظیم شد.

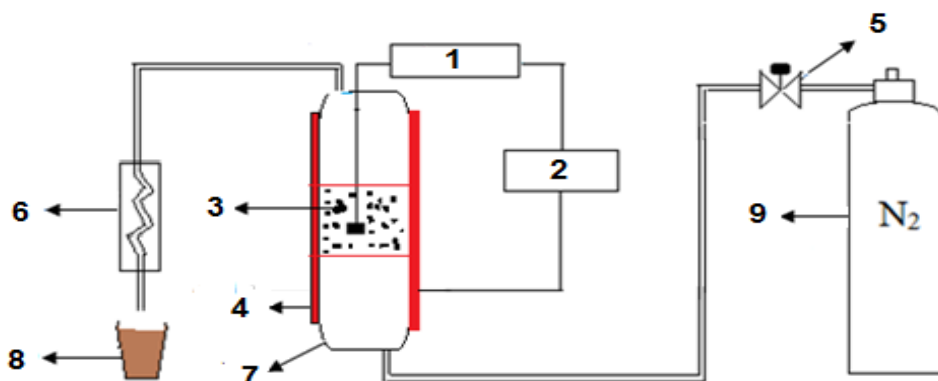
برای انجام آزمایش‌های تجزیه حرارتی، نمونه‌های پودر شده دانه و هسته را ابتدا در یک آون در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت گذاشته شدند تا رطوبت آن‌ها کاهش یابد. سپس هسته یا دانه زیتون تلخ با وزن مشخص (۵۰ گرم) به طور جداگانه در یک توری فلزی گذاشته و در داخل راکتور قرار داده شد و با دما و نرخ گرمایش مورد نظر حرارت داده شد. در این بررسی هر آزمایش با دو نرخ گرمایش ۱۵ و ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه و در دمای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس و با زمان ماند یک ساعت انجام شد. در تمام آزمایش‌ها سرعت حجمی عبور نیتروژن حدود ۱۰۰ سانتی‌متر گرمایش مورد نظر حرارت داده شد. در این بررسی هر آزمایش با دو نرخ گرمایش ۱۵ و ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه و در دمای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس و با زمان ماند یک ساعت انجام شد. در تمام آزمایش‌ها سرعت حجمی عبور نیتروژن حدود ۱۰۰ سانتی‌متر مکعب در دقیقه تنظیم شد. گازهای متصاعد شده تحت دمای صفر درجه سلسیوس تقطیر و روغن قطران به دست آمده از هر آزمایش در یک ظرف جمع آوری و

گرمایش ۱۵ و ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه بود. پس از تهیه روغن پایداری امولسیون آن در سوخت گازوئیل نیز مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

دانه زیتون تلخ مورد نیاز برای این پژوهش در اواخر مهر ماه ۹۱ از درختان منطقه هفت باغ شهر کرمان برداشت شد. دانه‌های جمع آوری شده به دو گروه تقسیم شد: یک گروه به همان صورت سالم نگه‌داشته شده و گروه دیگر را خرد کرده و دانه از هسته جدا گردید. سپس خصوصیات فیزیکی دانه و هسته شامل رطوبت، مواد فرار، خاکستر و مقدار کربن ثابت در سه تکرار مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. در این اندازه‌گیری‌ها، رطوبت با حرارت دادن نمونه‌ها در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس، مواد فرار از طریق حرارت دادن تا ۵۵۰ درجه سلسیوس، مقدار خاکستر از طریق حرارت دادن تا دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت با استفاده از یک کوره الکتریکی و مقدار کربن ثابت از کم کردن مجموع جرم مواد فرار، خاکستر و رطوبت از جرم اولیه نمونه محاسبه شد.

برای آگاهی از چگونگی تجزیه پذیری دانه و هسته از دستگاه آزمون گرمایی (TG مدل PC Lixx 409 NETZSCH آلمان) استفاده شد. در این آزمون مقدار ۹ میلی‌گرم از هر نمونه با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه حرارت داده شد و نمودارهای به دست آمده مورد بررسی قرار گرفت تا محدوده دمایی مناسب برای انجام آزمایش‌های تجزیه حرارتی تعیین گردد. همچنین برای آگاهی از میزان روغن موجود در هسته حدود ۵۰ گرم هسته با استفاده از یک آسیاب آزمایشگاهی پودر نموده و در داخل دستگاه سوکسوله قرار داده شد. عمل استحصال روغن در دستگاه سوکسوله با استفاده از حلال n-هگزان و زمان حرارتی ۵ ساعت در سه تکرار انجام شد.



شکل (۱) طرحواره دستگاه تجزیه حرارتی: ۱- ترموکوپل ۲- کنترلر ۳- نمونه ۴- المنت ۵- رگولاتور ۶- کندانسور ۷- مخزن ۸- روغن پیرولیز (بیواویل) ۹- مخزن نیتروژن

Figure (1) Schematics of pyrolysis apparatus: 1- Thermocouple 2- Controller 3-Sample 4- Thermal element 5- Regulator 6- Condensation trap 7- Reactor 8- Bio-oil 9- Nitrogen tank

اولیه از دو سورفاکتانت غیر یونی با نام تجاری نونیل فنول^۱ و توین ۲۰ با نسبت مساوی با یکدیگر مخلوط و به عنوان سورفاکتانت مورد استفاده قرار گرفتند. پس از گذشت مدت یک، سه و هفت روز حجم گازوئیل جدا شده اندازه گیری و درصد پایداری امولسیون (μ) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید (۷):

$$\mu = \frac{V_i - V_f}{V_i} \times 100 \quad (1)$$

این معادله V_i حجم گازوئیل اولیه و V_f حجم گازوئیل جدا شده می باشد.

نتایج و بحث

خصوصیات نمونه

نتایج مربوط به خصوصیات دانه و هسته زیتون تلخ در جدول (۱) نشان داده شده است. رطوبت دانه و هسته به ترتیب ۸/۳٪ و ۶/۳٪ بر پایه تر می باشد. مقدار رطوبت ماده در کیفیت روش تجزیه حرارتی بسیار مهم است؛ زیرا رطوبت در نمونه می تواند دمای راکتور را کاهش دهد. از طرفی رطوبت در حرارت بالا تجزیه شده و تولید اکسیژن می کند که باعث اکسیده شدن مواد درون راکتور شده و مقدار روغن تولیدی را کاهش می دهد. جدول نشان می دهد میزان مواد فرار هسته

سپس توزین گردید. مقدار زغال به جا مانده نیز از طریق جمع آوری زغال داخل راکتور توزین شد و میزان گازهای خروجی از راکتور از طریق کم کردن مجموع جرم روغن و زغال از جرم اولیه نمونه محاسبه گردید.

پس از جمع آوری هر نمونه روغن، خواص فیزیکی آن شامل چگالی، خاکستر، مقدار مواد جامد، pH و ویسکوزیته اندازه گیری شد. در این اندازه گیری ها مقدار مواد جامد هر نمونه از طریق حل کردن روغن در اتانول و فیلتر کردن محلول به وسیله کاغذ واتمن صورت گرفت. مقدار خاکستر هر نمونه از طریق حرارت دادن روغن در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در داخل یک بوتله چینی تعیین گردید (۲). ویسکوزیته با استفاده از ویسکومتر لوله موین و pH به وسیله یک pH متر آزمایشگاهی اندازه گیری شد. هر یک از این اندازه گیری ها در سه تکرار انجام و میانگین آن ها گزارش شده است.

بررسی پایداری امولسیون روغن در گازوئیل

در این پژوهش برای بررسی پایداری امولسیون روغن قطران به دست آمده در گازوئیل، از یک آزمایش فاکتوریل بر پایه طرح کامل تصادفی استفاده گردید. در این بررسی روغن را در چهار سطح ۵٪، ۱۰٪، ۲۰٪ و ۴۰٪ و سورفاکتانت در پنج سطح ۰٪، ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ و بقیه گازوئیل مخلوط گردید. لازم به ذکر است که بر اساس نتایج آزمایش های

1- Nonylphenol

2- Tween20

این شکل سه مرحله کاهش وزن در نمونه ها را نشان می دهد که در مرحله اول کاهش وزن از دمای محیط شروع شده و تا دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس برای دانه و تا دمای ۲۳۰ درجه سلسیوس برای هسته ادامه می یابد. این کاهش وزن مربوط به خروج رطوبت و مواد بسیار فرار است. مرحله دوم کاهش وزن از ۱۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس برای دانه و از دمای ۲۳۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس برای هسته می باشد. کاهش وزن در این مرحله به علت تجزیه مواد فرار و تبدیل آنها به گاز است.

بیش از دانه است. از آن جا که این مواد در تشکیل روغن تقطیر شده نقش مهمی دارند، لذا انتظار می رود هسته پتانسیل بیشتری برای تولید روغن داشته باشد. میزان خاکستر هسته کمتر از دانه می باشد که نشان می دهد ناخالصی های فلزی دانه بیشتر از هسته می باشد.

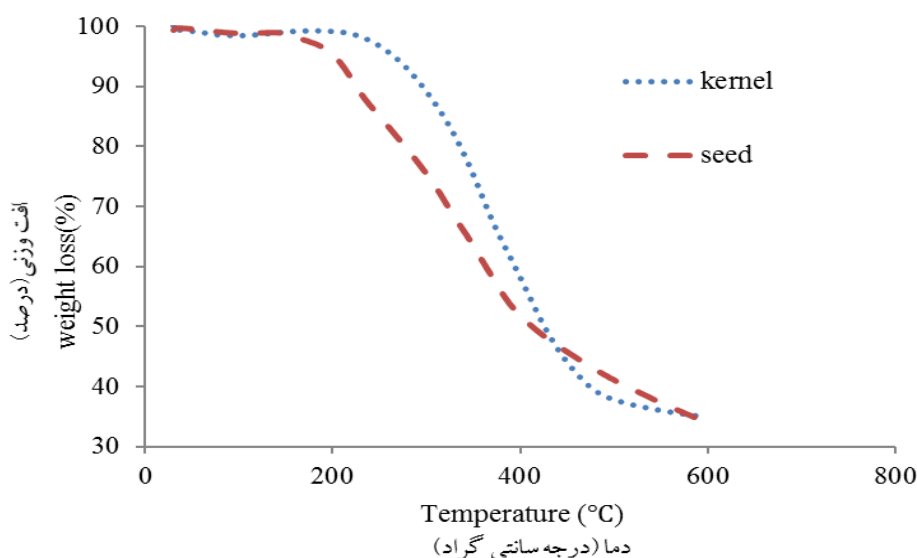
کربن ثابت نشانگر زغال موجود در نمونه است و بنابراین هر چه کربن ثابت بیشتر باشد مقدار زغال بیشتری تولید شده و در مقابل میزان مواد فرار در ماده کاهش می یابد. بر اساس مقدار کربن ذکر شده در جدول، دانه قابلیت تولید زغال بیشتری نسبت به هسته دارد. نتایج آنالیز حرارتی مربوط به دانه و هسته تا دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در شکل (۲) ارائه شده است.

جدول (۱) میانگین برخی از خصوصیات هسته و دانه زیتون تلخ

Table (1) Average properties of kernels and seeds Persian lilac

کربن ثابت Fixed carbon (%)	مواد فرار V M (%)	خاکستر ash (%)	رطوبت Moisture (%)	نمونه Sample
12.5	73.6	7.6	6.3	دانه Seed
10	75.5	6.2	8.3	هسته Kernel

VM: Volatile Material



شکل (۲) نمودار آنالیز حرارتی هسته و دانه زیتون تلخ

Figure (2) TG curves of kernels and seeds Persian lilac

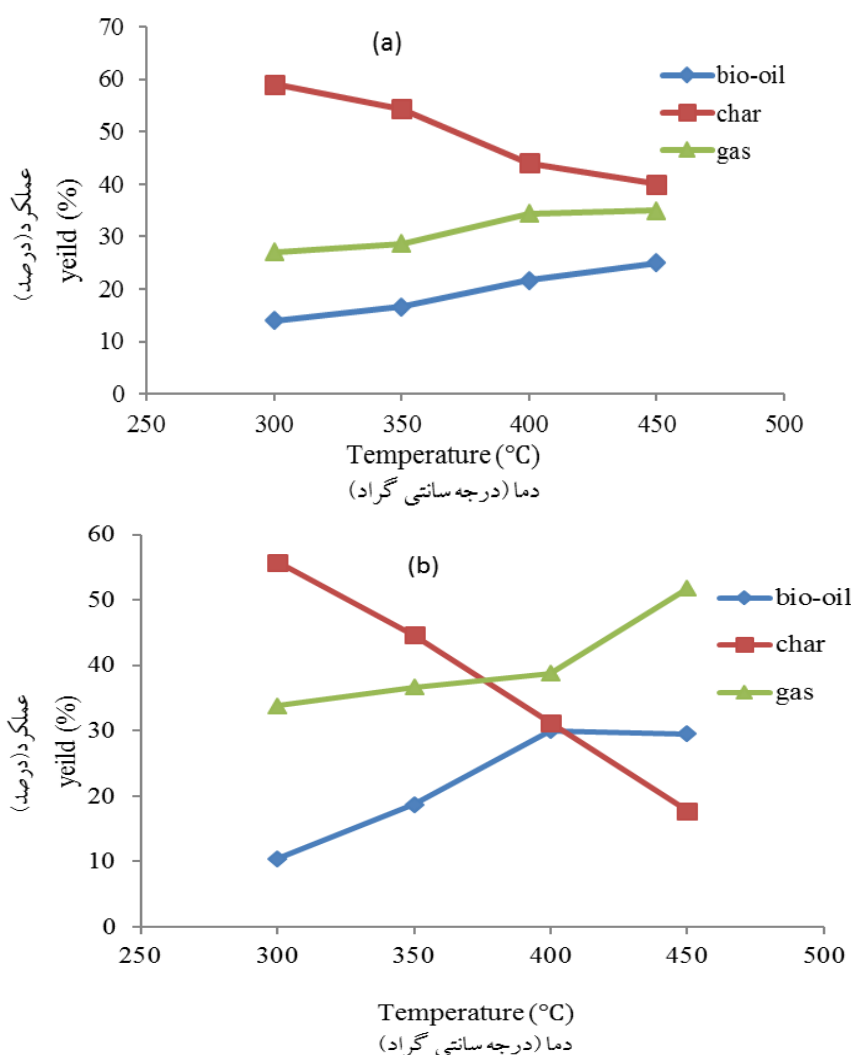
مظفري تاج و همکاران: بررسی تاثیر دما و نرخ گرمایش در ...

نتیجه این تجزیه حرارتی تولید گاز، روغن قطران و زغال است که درصد وزنی هر یک از این اجزا در مقابل دمای تجزیه حرارتی در شکل نشان داده شده است. با توجه به شکل، بالاترین مقدار روغن قطران از دانه با نرخ گرمایش ۱۵ درجه سلسیوس در دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس برابر ۲۵٪ وزنی و در نرخ گرمایش ۴۰

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این مرحله سرعت خروج مواد فرار در هسته نسبت به دانه بیشتر است. در مرحله سوم نرخ کاهش وزن کاهش یافته و این تقلیل بین دماهای ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس رخ می‌دهد. در این مرحله مواد فرار دانه و هسته به شدت کاهش یافته و در نهایت خاکستر موجود در آن‌ها باقی می‌ماند.

تجزیه حرارتی دانه

نتایج مربوط به تجزیه حرارتی دانه زیتون تلخ در دو نرخ گرمایش ۱۵ و ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه تحت دماهای مختلف در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل (۳) تاثیر دما بر مقدار بیو اویل، زغال و گاز به دست آمده: الف) نرخ گرمایش ۱۵ درجه سلسیوس در دقیقه ب) نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه

Figure (3) The effect of temperature on the amount of produced bio-oil, char and gas
a) Heating rate at 15 °C/min b) Heating rate at 40 °C/min

۱۵ درجه سلسیوس در دقیقه در دمای ۴۰۰ به ۴۵۰ درجه سلسیوس تنها ۰/۵٪ افزایش به دست آمد. عملکرد در نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه با افزایش دما از ۴۰۰ به ۴۵۰ درجه سلسیوس تنها ۰/۲٪ افزایش داشت. با توجه به این که در هر دو نرخ گرمایش مقدار روغن قطران هسته بیش تر از دانه می باشد، می توان نتیجه گرفت علت افزایش مقدار روغن تولیدی از هسته نسبت به دانه، مربوط به بالا بودن درصد مواد فرار هسته می باشد.

آزمایش های مربوط به تهیه روغن از هسته با استفاده از دستگاه سوکسوله نشان داد که هسته زیتون تلخ دارای ۴۱٪ روغن می باشد. این مقدار روغن در مقایسه با بیشترین روغن به دست آمده به روش تجزیه حرارتی ۳۵٪ نشان می دهد که در روش تجزیه حرارتی درصدی از مواد فرار تقطیر نشده و در نتیجه روغن کمتری به دست می آید؛ ولی گازهای تقطیر نشده در صورت جمع آوری قابلیت اشتعال داشته و می تواند به عنوان منبع دیگر انرژی مورد استفاده قرار گیرند.

آزمایش های مربوط به تهیه روغن از هسته با استفاده از دستگاه سوکسوله نشان داد که هسته زیتون تلخ دارای ۴۱٪ روغن می باشد. این مقدار روغن در مقایسه با بیشترین روغن به دست آمده به روش تجزیه حرارتی ۳۵٪ نشان می دهد که در روش تجزیه حرارتی درصدی از مواد فرار تقطیر نشده و در نتیجه روغن کمتری به دست می آید؛ ولی گازهای تقطیر نشده در صورت جمع آوری، قابلیت اشتعال داشته و می تواند به عنوان منبع دیگر انرژی مورد استفاده قرار گیرند.

خصوصیات روغن قطران

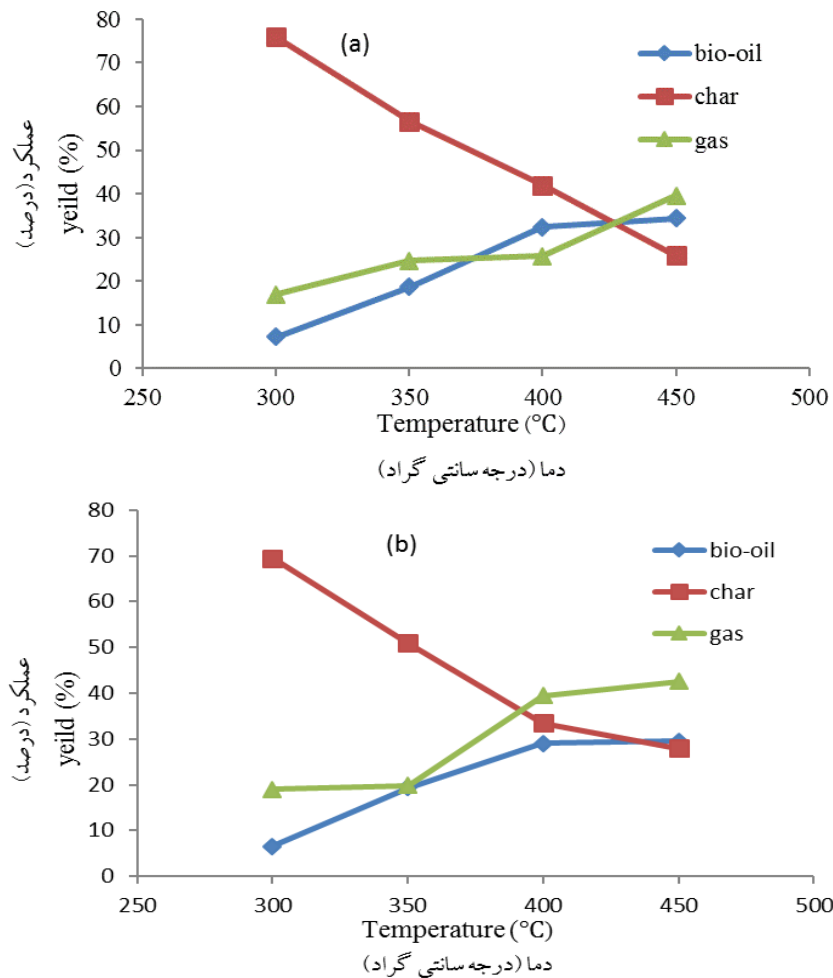
نتایج مربوط به خصوصیات اندازه گیری شده روغن قطران تولیدی از هسته و دانه زیتون تلخ در جدول (۲) نشان داده شده است.

درجه سلسیوس در دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس برابر ۳۰٪ وزنی به دست آمد. مقایسه شکل ۳ الف و ب نشان می دهد که با افزایش دما، میزان روغن تولیدی در هر دو سطح نرخ گرمایش افزایش می یابد. علت افزایش تولید مربوط به تجزیه بیشتر نمونه است؛ با این وجود افزایش دمای بالاتر از ۴۰۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس باعث کاهش میزان تولید روغن می شود. دلیل کاهش روغن در دمای بالاتر از ۴۰۰ درجه سلسیوس، مربوط به تجزیه بیش از حد مواد آلی و در نتیجه کاهش مواد آلی قابل تقطیر است (۱). همچنین با افزایش دما میزان تولید زغال (ماده جامد) کاهش یافته؛ ولی مقدار گاز افزایش می یابد. کاهش زغال به دلیل تجزیه بیشتر مواد جامد با افزایش دما است. با افزایش نرخ گرمایش نیز نمونه بیشتر تجزیه شده به طوری که در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه وزن زغال باقی مانده در داخل راکتور ۱۷/۷٪ وزنی بود؛ در حالی که وزن زغال باقی مانده در نرخ گرمایش ۱۵ درجه سلسیوس در دقیقه و دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس ۴۰٪ وزنی است.

تجزیه حرارتی هسته

مقدار روغن، زغال و گاز تولید شده در تجزیه حرارتی هسته زیتون تلخ در دما و نرخ گرمایش مختلف در شکل (۴) نشان داده شده است. در نرخ گرمایش ۱۵ درجه سلسیوس در دقیقه میزان تولید روغن قطران کمتر از نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه است. بالاترین عملکرد روغن در نرخ گرمایش ۱۵ درجه سلسیوس در دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس ۳۰٪ وزنی بوده و در نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه در همین دما ۳۵٪ وزنی بوده است. با توجه به نتایج حاصل شده تفاوت بسیار کمی بین دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس در دو نرخ گرمایش وجود دارد، به طوری که در نرخ گرمایش

مظفری تاج و همکاران: بررسی تاثیر دما و نرخ گرمایش در ...



شکل (۴) تاثیر دما و نرخ گرمایش بر مقدار زغال، گاز و روغن قطران به دست آمده از هسته الف) نرخ گرمایش ۱۵ درجه سلسیوس در دقیقه ب) نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه

Figure (4) The effect of temperature and heating rate on the amount of char gas and bio-oil of kernel a) Heating rate at 15 ° C/min b) Heating rate at 40 ° C/min

جدول (۲) مقایسه برخی از خواص روغن خام، روغن قطران دانه و روغن قطران هسته

Table (2) Comparing some of the properties of crude oil, bio-oil of seeds and bio-oil of kernels

pH	مقدار خاکستر Ash content (%)	مواد جامد Solid content (%)	ویسکوزیته Viscosity (cSt)	چگالی Density (g/cc)	روغن Oil
4.21	0.31	3.11	4.62	1.16	قطران دانه Bio-oil of seed
4.40	0.33	3.32	4.31	1.16	قطران هسته Bo-oil of kernel
5.48	0.04	0.01	35.71	0.93	روغن خام Crude oil

روز پایداری خود را به طور کامل حفظ کرده‌اند. شکل (۵) همچنین نشان می‌دهد با افزایش میزان درصد روغن، پایداری کاهش می‌یابد. به عنوان مثال در مقدار سورفاکتانت ۳ درصد با افزودن ۵ درصد روغن در گازوئیل پایداری ۹۰ درصد بوده؛ ولی با افزایش روغن به ۴۰ درصد، پایداری به شدت کاهش یافته و تنها ۵ درصد پایداری به دست آمده است.

شکل (۶) تاثیر گذشت زمان بر پایداری نمونه‌های امولسیون را با ۴٪ سورفاکتانت نشان می‌دهد. با افزایش مدت نگهداری از ۱ روز به ۷ روز میزان پایداری برای ۱۰٪، ۲۰٪ و ۴۰٪ روغن کاهش یافته است، به طوری که در امولسیون ۴۰٪ روغن و در پایان روز اول دارای پایداری کامل بوده؛ ولی بعد از گذشت ۷ روز پایداری آن به ۳۰٪ کاهش یافته است. برای امولسیون ۵٪ روغن هیچ تفاوتی بعد از گذشت ۷ روز در پایداری مشاهده نشد که نشان دهنده پایداری کامل این تیمار با گذشت زمان است. بنابراین مخلوط نمودن ۵٪ روغن با سوخت گازوئیل و افزودن ۴٪ سورفاکتانت پایداری قابل قبولی به امولسیون می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، تفاوت چندان زیادی بین خواص روغن قطران هسته و دانه وجود ندارد؛ ولی خصوصیات روغن‌های قطران با روغن معمولی تفاوت دارند. در مجموع روغن قطران به دلیل داشتن مواد جامد، خاکستر و چگالی بیشتر و pH کمتر نسبت به روغن معمولی دارای ویژگی‌های سوختی پایین تری است؛ ولی ویسکوزیته روغن قطران کمتر از روغن معمولی است که نشان می‌دهد روغن قطران بهتر می‌تواند در لوله‌های سوخت جریان یابد.

آنالیز واریانس داده‌های مربوط به تجزیه حرارتی نشان داد که هم مقدار سورفاکتانت و هم مقدار روغن و اثر متقابل آن‌ها در پایداری امولسیون بطور معنی‌داری موثر بودند (جدول ۳).

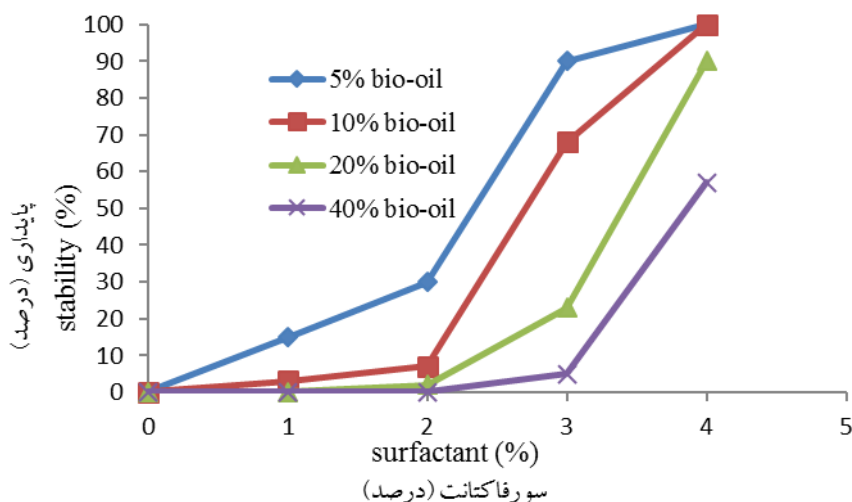
نتایج حاصل از بررسی پایداری امولسیون روغن قطران در سوخت گازوئیل در شکل (۵) نشان داده شده است. در مجموع با افزایش مقدار سورفاکتانت، از صفر به ۴ درصد، پایداری نمونه‌ها افزایش می‌یابد، به طوری که در مقدار ۲ درصد سورفاکتانت نمونه‌ها پایداری چندان نداشته؛ ولی در مقدار سورفاکتانت ۴ درصد امولسیون‌ها از پایداری خوبی برخوردار بوده و بعد از سه

جدول (۳) تجزیه واریانس فاکتور ها بر پایداری امولسیون
Table (3) Analysis of variance factors on emulsion stability

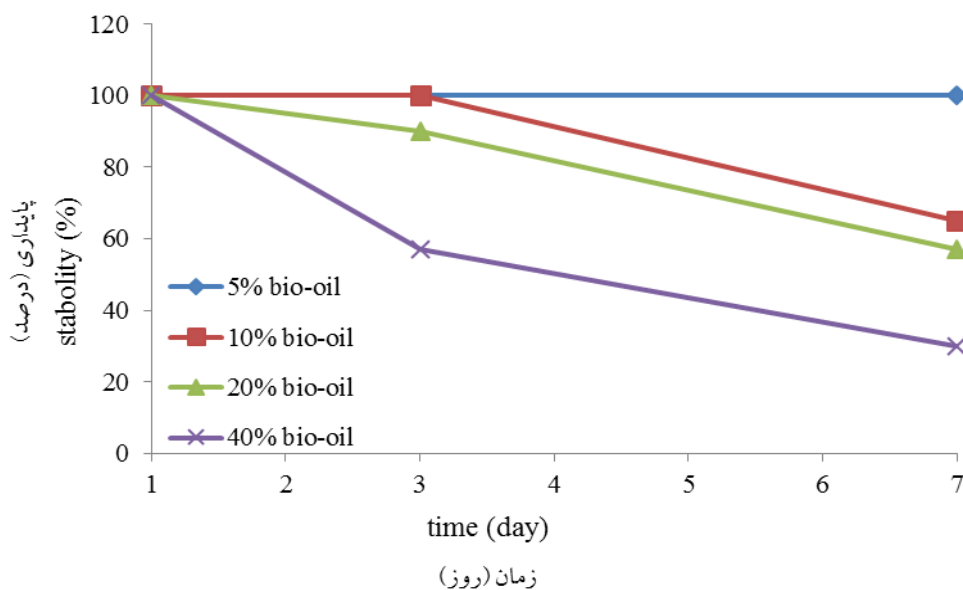
F	میانگین مربعات MS	مجموع مربعات SS	درجه آزادی df	منابع تغییرات Sources of variations
53450.4**	16184.702	64738.806	4	سورفاکتانت Surfactant
11156.7**	3378.234	10134.702	3	روغن Bio-oil
2612.6**	791.094	9493.127	12	روغن × سورفاکتانت Bio-oil * Surfactant
	0.303	11.506	40	خطا Error

** در سطح 0.1 درصد معنی دار است

مظفری تاج و همکاران: بررسی تاثیر دما و نرخ گرمایش در ...



شکل (۵) درصد پایداری با استفاده از روش دو فازی شدن بعد از گذشت ۳ روز
Figure (5) The stability of the two-phase method after 3 days



شکل (۶) تاثیر گذشت زمان بر روی پایداری امولسیون با درصدهای روغن مختلف و ۴ درصد سورفاکتانت
Figure (6) The effect of time on the stability of emulsions with different percentages of oil and 4% surfactant

همچنین بیشترین درصد تولید روغن برای هسته در نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس ۳۵٪ وزنی بود. در مجموع با افزایش دما و نرخ گرمایش میزان تولید روغن، هم برای دانه و هم برای هسته افزایش یافت. نتایج حاصل از بررسی پایداری

نتیجه گیری

تجزیه حرارتی دانه و هسته زیتون تلخ برای تولید روغن قطران نشان داد که بیشترین درصد تولید روغن برای دانه در نرخ گرمایش ۴۰ درجه سلسیوس در دقیقه و دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس ۳۰٪ وزنی به دست آمد؛

امولسیون روغن قطران در سوخت گازوئیل نشان داد که با افزایش میزان سورفاکتانت درصد پایداری افزایش یافته؛ ولی با افزایش میزان روغن قطران در گازوئیل درصد پایداری کاهش پیدا کرد. پایدارترین امولسیون با مخلوط کردن ۵٪ روغن و ۴٪ سورفاکتانت به دست آمد که بعد از گذشت یک هفته پایداری خود را به طور کامل حفظ کرد.

منابع

1. Acikgoz, C., Onay, O., and Kockar, O.M. 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2): 417-429.
2. Adisak, P., and Suntorn, S. 2012. Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidized-bed reactor with a hot vapor filtration unit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95: 227 – 235.
3. Awang, R., and Yueng, C. 2008. Water in oil emulsion of palm biodiesel. *Journal of Oil Palm Research*, 20: 571-576.
4. Baglioni, P., Chiamonti, D., Gartner, K., Grimm, H., Soldaini, I., and Tondi, G. 2003. Development of bio crude oil/diesel oil emulsions and use in diesel engines. Part I: Emulsion production. *Biomass Bioenergy*, 25: 85 - 99.
5. Duman, G., and Okutucu, C. 2010. The slow and fast pyrolysis of cherry seeds. *Bioresourse Technology*, 102:1869-1878.
6. Fagbemi, L., Khezami, L., and Capart, R. 2001. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. *Applied Energy*, 69: 293 – 306.
7. Ghannam, M., and Selim, K. 2009. Stability behaviors of water-in-diesel fuel emulsion. *Petroleum Science and Technology*, 27: 396–411.
8. Ghazanfari, A., Zarandi, M., Jam, H., Attari, A and Amini, R.1391. Peeling Persian lilac seeds, oil extraction, production biodiesel and impact biodiesel on performance diesel engine, The Seventh National Congress of Agricultural Machines and Mechanization Engineering, Shiraz, Iran (in Persian).
9. Horne, P., and Williams, P. 1996. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*, 75:1051–1059.
10. Ilknur, D. 2011. Pyrolysis of grape bagasse: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresourse Technology*, 102: 3946–3951.
11. Prakash, R., and Singh, R. 2011. Performance and emission studies in a diesel engine using bio oil-diesel blends. The 2nd International Conference on Environmental Science and Technology. Singapore.

12. Usta, N. 2005. An experimental study on performance and exhaust emission of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester. *Journal of Energy Conversation and Management*, 46: 2373 - 2386.
13. Zarandi, M., and Ghazanfari, A. 2010. Chemical peeling of Persian lilac by sodium hydroxide. *The First National Conference on Agricultural Mechanization and Modern Technology*. Ahvaz, Iran (in Persian).