آذرکافت پودر تایرهای فرسوده و شناسایی مایع سوختی حاصل از آن

مینا باریکانی[۱]، مهدی باریکانی[۲*]

۱- کارشناس ارشد محیط زیست، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۲- استاد مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

پیام‌نگار: M.Barikani@ippi.ac.ir

چکیده

با گسترش فناوری‌های حمل و نقل و افزایش روزافزون خودروها، موضوع بازیافت تایرهای فرسوده از لحاظ انرژی و حفاظت محیط زیست، مورد توجه جدی قرار گرفته است. یکی از این روش‌های بازیافت تایرهای فرسوده، آذرکافت (پیرولیز) وتولید مایع سوختی است. در این‌پژوهش اثر دو عملگر دما و زمان ماند و تأثیر آن‌ها بر روی فرایند آذرکافت و مایع سوختی حاصل از آن، بررسی گردید. از میان محصولات برآمده از آذرکافت در سه‌فاز جامد، مایع و گاز، محصول مایع برای بررسی‌های بیشتر انتخاب شد. این مایع زیر آزمون زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) قرار گرفت و بررسی نتایج نشان داد که شامل ترکیبات خطی هیدروکربنی بالاتر از ۴ کربنی است و با افزایش دمای آذرکافت به‌سمت ترکیبات آروماتیکی تغییر می‌کند. این‌موارد با مطالعات تجزیه و تحلیل دقیق هیدروکربن (DHA) نیز تأیید شدند. ترکیبات اصلی مایع حاصل از آذرکافت شامل۲و۳ دی‌متیل بوتان، ترشری۱- بوتیل ۴- اتیل بنزن، ۱- پنتان، ۲- متیل بوتان، ۱- پنتان، سیس-۲- پنتان و ۱- متیل-۴- ایزوپروپیل بنزن بودند. نتایج آزمایش آذرکافت نشان داد که با افزایش دما درصد محصولات گازی افزایش و درصد محصولات مایع کاهش می‌یابد و بعد از دمای ۵۰۰ درجهٔ سلسیوس تغییر محسوسی در درصد مواد جامد مشاهده نمی‌شود. بدیهی است حداکثر مقدار درصد مواد جامد معادل درصد دوده و مواد جامد معدنی دیگر موجود در فرمول‌بندی لاستیک‌ها است که در آذرکافت ثابت می‌ماند. اندازه‌گیری مقدار ارزش حرارتی مایع به‌دست‌آمده نشان داد که با سوخت‌های نفتی برابری می‌کند.

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۲/۱۶

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۱/۳۰

شماره صفحات: ۶۵ تا ۷۷

کلیدواژه‌ها: آذرکافت، پودر تایر فرسوده، مایع سوختی، شناسایی، ارزش حرارتی

۱. مقدمه

امروزه در مدیریت زباله، پسماندهای ناشی از گسترش چشمگیر فناوری‌های حمل و نقل و افزایش روزافزون خودروها و مسألهٔ تایرهای فرسودهٔ خودروها و دیگر وسایل نقلیه- به‌دلیل تجزیه‌ناپذیری در محیط- به‌عنوان آلایندهٔ محیط زیستی مورد توجه جدی قرارگرفته‌اند[۲-۱].

تایر؛ نتیجهٔ ترکیب مجموعه‌ای از مواد گوناگون است که بخش‌های مختلف آن را تشکیل می‌دهند؛ بخش‌های گوناگون تشکیل‌دهندهٔ تایر در شکل (۱) نشان داده شده‌است که شامل: لاینر

* تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه پلی‌یورتان و مواد پیشرفته

(پوشش داخلی)، لایه‌ها، (سیم‌های فولادی تقویت‌شده با لاستیک)، ترد (رویهٔ بیرونی که با کف جاده در تماس است)، سایدوال (لاستیک طبیعی و مصنوعی با درصد دودهٔ کم) که دیوارهٔ تایر را تشکیل می‌دهد، می‌باشد ترکیب‌های تشکیل‌دهندهٔ تایرها برحسب نوع مصرف آنها متفاوت است؛ مواد پایه‌ای تایرها را دوده، سیم فولادی، لاستیک طبیعی، لاستیک استایرن بوتادی ان و لاستیک بوتادی ان تشکیل می‌دهد.

شکل ۱. بخش‌های گوناگون تشکیل‌دهندهٔ تایر.

مجموعهٔ این ترکیب‌ها و پیوندهای تشکیل‌شده بین آنها، تایر را به ماده‌ای سخت و غیر قابل تجزیه تبدیل کرده‌است، به‌طوری‌که پسماند آنها به‌دلیل برگشت‌ناپذیری به طبیعت می‌تواند باعث بروز خطرها و مشکلاتی برای سلامتی بشر و همچنین محیط زیست گردد[۴و۳]. درصد اجزای تشکیل‌دهندهٔ انواع تایر باری و سواری در جدول (۱) نشان داده شده‌است.

مصرف تایر در کشورهای مختلف بستگی به مؤلفه‌های متفاوتی مانند تعداد خودروها، قوانین و فرهنگ مصرف آنها، رشد اقتصادی و میزان دسترسی به تایر در هر کشور دارد. در کشورهای صنعتی، حدوداً تعویض سرانه، سالانه یک تایر است و میزان مصرف کشورهای دیگر نیز ضریبی از این عدد حساب می‌شود که مقدار آن به توسعه‌یافتگی آن جامعه بستگی دارد. طبق یک تخمین ساده، سالانه حدود ۱۷ میلیون تن تایر فرسوده در جهان تولید می‌شود[۶].

مشکل تایرهای فرسوده در کشور ما نیز وجود دارد، طبق آمار صنایع و معادن با توجه‌به جمعیت ۸۰ میلیونی ایران و وجود چندین میلیون خودرو در سطح کشور، در هرسال بیش از ۲۰۰ هزارتن تایر،

جدول ۱. درصد اجزای تشکیل‌دهندهٔ انواع تایر باری و سواری[۵].

مواد سازنده	تایر سواری بلت‌سیمی (درصد)	تایر باری تمام‌سیمی (درصد)
کائوچو طبیعی و مصنوعی	۴۷	۴۵
دوده (کربن سیاه)	۲۱/۵	۲۲
سیم	۱۶/۵	۲۵
الیاف نخی	۵/۵	-
اکسید روی	۱	۲
گوگرد	۱	۱
افزودنی‌ها	۷/۵	۵
جمع	۱۰۰	۱۰۰

فرسوده می‌شود. با عنایت‌به ماندگاری تایرهای فرسوده در طبیعت و افزوده‌شدن سالانهٔ آنها می‌توان به عظمت و گستردگی موضوع تایرهای ضایعاتی پی برد. این گستردگی به‌حدی است که همهٔ ما شاهد دورریزبودن تعداد زیادی از تایرهای فرسوده در مناطق گوناگون هستیم. بر اساس آمار موجود، تولید انواع تایر در کشور بین ۱۸۰ تا ۲۰۵ هزارتن است که از این‌مقدار تنها حدود ۳ درصد پس از فرسوده‌شدن بازیافت می‌شود[۷].

استفادهٔ مجدد از مواد ضایعاتی و بازیافت آنها موجب صرفه‌جویی از سرمایه‌های ملی شده، مصرف مواد اولیه و انرژی را کاهش می‌دهد. بنابراین، با کاهش گازهای گلخانه‌ای از تغییرات آب و هوایی وگرم‌شدن زمین جلوگیری می‌شود. بازیافت مهم‌ترین هدف در مدیریت پسماند است؛ امروزه فرایند بازیابی با نگرش حفاظت از محیط زیست و استفادهٔ بهینه از منابع موجود، مورد توجه جدی کشورهای جهان و در محدودهٔ برنامه‌های توسعهٔ آنان قرار گرفته‌است.

یکی از روش‌های نسبتاً نوین در مدیریت زباله‌های لاستیکی، آذرکافت است. آذرکافت در حالت کلی فرایندی است که در آن تخریب مواد آلی در غیاب اکسیژن به‌وسیلهٔ گرما انجام می‌شود و در این هنگام با تنظیم حرارت و فشار می‌توان کیفیت محصولات نهایی تولیدشده را کنترل نمود.

خوشبختانه بررسی‌های علمی گسترده‌ای در حوزهٔ بازیافت لاستیک و کاربردهای متنوع و گستردهٔ مواد بازیافتی آن در مراکز دانشگاهی و پژوهشگاهی انجام شده[۸] که می‌توان به مواردی همچون سوزاندن[۹] تولید قیر بَسپار[۱۰] تولید کربن فعال[۱۱] استفاده در بتن‌های ساختمانی[۱۲] گازی‌سازی[۱۳] و شکست حرارتی لاستیک‌های فرسوده یا آذرکافت[۱۴] اشاره کرد.

نیک آذر و همکارانش در تحقیقی در رابطه با آذرکافت سریع تایرهای فرسوده، نمونه‌های تهیه شده از لاستیک بازیافتی آسیاب‌شدهٔ خودرو به وزن ۱۰ میلی‌گرم و اندازهٔ ذرات ۵۳ -۶۳ میکرون را در گسترهٔ دماهای بیشینه ۳۷۲-۸۴۲ درجه آذرکافت کردند. این آزمون در محیط هلیوم با فشار یک اتمسفر انجام شد و میزان مواد جامد باقی‌مانده، مواد مایع و گازهای حاصل در هر آزمایش در این تحقیق اندازه‌گیری شد. نتایج این تحقیق نشان داد که تجزیهٔ حرارتی لاستیک در شرایط ذکر شده از دمای ۳۵۰ درجه آغاز، در دمای بیش از ۴۲۰ درجه تسریع و در دمای بالاتر از ۶۲۰ کامل شد. میزان مواد قابل میعان با افزایش دمای بیشینه تا ۶۵۰ درجه افزایش یافت و در دمای بیش از ۶۵۰ درجه به میزان ۲۶-۲۷ درصد ثابت ماند. میزان گازها نیز با افزایش دمای بیشینه افزایش یافت و در دمای بیش از ۸۵۰ درجه تقریباً ثابت ماند. اوزان مولکولی متوسط قطران نشان داد که اجزای سبک موجود در این محصولات با افزایش دمای بیشینه تقریباً ثابت می‌ماند ولی اجزای سنگین‌تر موجود در دماهای بیشینهٔ بالاتر از ۶۵۰ درجه کاهش نشان می‌دهد که این امر به‌علت مولکول‌شکنی و واکنش‌های ثانویهٔ این اجزا در دماهای بالاست[۱۵].

آذرکافت تایرهای فرسوده در خلأ برای تولید ترکیب‌های نفتی و دوده به‌وسیلهٔ سی‌روی وهمکاران انجام شده‌است. با آذرکافت تایرهای فرسوده در خلأ بخش لاستیک تایرهای فرسوده به روغن (نفت) و گاز تبدیل می‌شود و پرکنندهٔ دوده به دودهٔ آذرکافت شده تبدیل می‌شود که شیمی سطح و رفتار آن شباهت فراوانی با دوده‌های تجاری دارد؛ درنتیجه طبق تحقیق، این دوده پتانسیل جایگزین شدن با دوده‌های استفاده‌شده در برخی از فعالیت‌های لاستیک‌سازی را دارد[۱۶].

ام جوما و همکاران در تحقیقی با عنوان پیرولیز و احتراق لاستیک‌های فرسوده، به بررسی این موضوع پرداختند. در تحقیق آنان مشخصات مواد، روش‌ها، تأثیر مؤلفه‌های گوناگون و الگوی جنبش‌شناختی بر روی تایرها اعمال و مشخصات محصولات به‌دست‌آمده گزارش شد. بر اساس این پژوهش با افزایش دما، میزان محصول مایع تولیدی، نسبت‌به گاز و جامد افزایش یافت[۱۷].

جزمین‌شاه و همکاران آذرکافت کاتالیستی لاستیک تایرهای فرسوده به هیدروکربن را از راه کاتالیست‌های پایه بررسی کردند. تایرهای فرسوده در واکنشگاه‌هایی با فشار اتمسفری در حضور کاتالیست آذرکافت شدند و تأثیر کاتالیست‌های پایه (MgO و $CaCO_3$) بر روی محصولات آذرکافت شده مطالعه شد[۱۸].

واعظ دلیلی، با مخلوط محصول آذرکافت تایر فرسودهٔ کامیون و محصولات حاصل از آن با پلی فسفریک اسید و قیر ۸۵/۱۰۰ خواص ترکیب نهایی را مورد بررسی قرار داد. در هر آزمایش ۱۵۰ گرم از پودر تایر فرسوده استفاده و اثر افزودنی‌های مختلف، مانند سدیم هیدروکسید و پارافین جامد بر توزیع محصولات مطالعه شد. نتایج آذرکافت نشان داد که در اثر اضافه‌کردن سدیم هیدروکسید، میزان باقی‌ماندهٔ آذرکافت از ۳۳٪ (بدون افزودنی) به ۴۳٪ (با افزایش ۱۵ گرم سدیم هیدروکسید) افزایش یافت. همچنین اضافه‌کردن ۱ گرم پارافین جامد، روغن آذرکافت از ۳۷/۵درصد به ۴۲ افزایش یافت و اضافه‌کردن همزمان هر دو افزودنی باعث کاهش روغن و باقی‌ماندهٔ آذرکافت و افزایش گاز تولیدی شد. با استفاده از استون، بر روی روغن‌های آذرکافت تست حلالیت نیز انجام شد و نتایج نشان‌داد که با استفاده ۱ گرم پارافین جامد در فرایند آذرکافت، حلالیت روغن حاصله در استون از ۶۴/۷ درصد به ۵۱/۳ درصد کاهش می‌یابد. بنابراین حلالیت در استون با مقدار پارافین استفاده‌شده رابطهٔ عکس داشت[۱۹].

فرشچی تبریزی و تاج‌الدینی تهیهٔ سوخت‌های مایع حاصل از تجزیهٔ لاستیک‌های فرسوده به‌روش شکست حرارتی را مورد بررسی قراردادند؛ نتایج آنان نشان داد که میزان ترکیب‌های پارافینی در مقایسه با ترکیبات آروماتیکی و الفینی بیشتر است و بازهٔ جوش مایع تولیدی در بین بازهٔ جوش بنزین و سوخت دیزل و حلال‌های صنعتی است و همچنین چگالی، گران‌روی سینماتیک، میزان آب، خوردگی تیغهٔ مسی و میزان باقی‌ماندهٔ کربن در محدودهٔ سوخت دیزل و نقطهٔ اشتعال در محدودهٔ نقطهٔ اشتعال سوخت جت و بنزین و نقطهٔ ابری‌شدن، نقطهٔ ریزش و میزان گوگرد در محدودهٔ

مشخصات نفت کوره بوده است. بررسی نتایج نشان‌داد که می‌توان مایع تولیدی را به‌طور مستقیم به‌عنوان سوخت در صنایعی مانند صنایع سیمان، نیروگاه‌های برق و سوخت کشتی‌ها استفاده و یا در صورت پالایش آن‌را به بنزین، سوخت دیزل یا دیگر فراورده‌های با ارزش نفتی تبدیل کرد[۲۰].

رادوان الخطیب، در پژوهشی بر توسعهٔ سوخت‌های جایگزین از آذرکافت تایرهای فرسوده پرداخت. هدف پژوهش او تولید سوختی از آذرکافت تایرهای فرسوده بود که با استاندارد ۵۹۰EN مربوط به سوخت‌های مصرفی کنونی، قابل مقایسه باشد. از بهینه‌سازی شرایط آذرکافت یعنی دما و نرخ حرارت‌دهی سوخت مورد نظر، به‌دست آمد. بهترین شرایط آزمایش، دمای ۴۶۵ درجهٔ سلسیوس و توان ۶۵۰ وات، بدون عبور جریان گاز بی‌اثر گزارش شد[۲۱].

هیتا و همکارانش نیز به بررسی مشکلات پیش روی تولید سوخت با کیفیت از آذرکافت تایرهای فرسوده پرداختند؛ عمده‌موانعی که باعث جلوگیری از استفادهٔ مستقیم نفت حاصل از آذرکافت می‌شد، غلظت بالای آروماتیک‌ها، غلظت بالای سولفور و نسبت بالای مولکول‌های سنگین در دمای بالاتر از ۳۵۰ درجهٔ سلسیوس بود. بنابراین در این‌مطالعه پیشنهاد شد تا با استفاده از راهبرد مداوم دو مرحله‌ای به بهبود نفت حاصل از آذرکافت پرداخته‌شود[۲۲].

وایچنگ وانگ و همکاران به تحقیقی در رابطه با تولید سوخت‌های جایگزین از آذرکافت تایرهای فرسوده و استفاده از آنها به‌عنوان سوخت موتورهای دیزلی پرداختند. در تحقیق آنان تایرهای فرسوده در واکنشگاهی با بستر ثابت در مقیاس آزمایشگاه و در دماهای مختلف آذرکافت شد. محصولات جامد، مایع و گازی حاصل در دماهای مختلف آذرکافت، تجزیه و با ترکیبات محصولات نفتی مقایسه شد[۲۳].

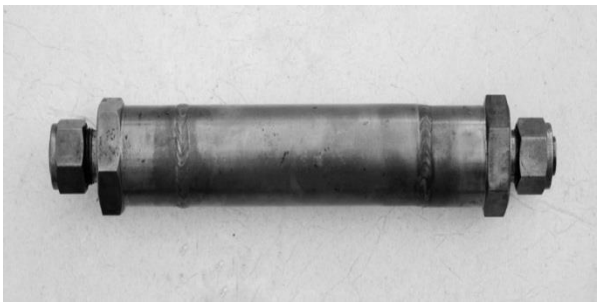
با توجه به بررسی‌ها و مطالعات انجام شده و با عنایت به اینکه تاکنون مطالعهٔ جامعی بر روی تولید سوخت زیستی از آذرکافت پسماندهای لاستیک‌سازی و اثر دماهای مختلف بر بازده محصولاتی مانند مایع، گاز و جامد و همچنین تجزیهٔ مایعات حاصل‌شده در ایران انجام نشده‌است، این مطالعه به شکل مقاله انجام شد تا به‌عنوان یک روش مدیریت پسماند مورد ارزیابی قرار گیرد؛ در این راستا بررسی بازده تولید سوخت زیستی، بهینه‌کردن شرایط دمایی، زمان‌ماند و تجزیهٔ سوخت تولیدی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲. تجربی

۲-۱ مواد و روش‌ها

برای قراردادن نمونهٔ پسماند لاستیک‌سازی در واکنشگاه و انجام هرچه بهتر فرایند آذرکافت، مواد اولیه باید در اندازه‌های کوچک‌تری نسبت‌به حالت اولیهٔ خود تهیه شوند. در این تحقیق، از نمونه‌های پودری پسماندهای لاستیک‌سازی صنایع لاستیک‌سازی یزد با مش ۱۰۰ استفاده شد. این پودر از پسماند تایرهای فرسوده تهیه شده و فاقد هرگونه ذرات فلزی است. از حلال‌های استن و ایزوپروپانول تهیه شده از شرکت ایرانی آمرتات شیمی برای شستشو و جداکردن روغن حاصل از آذرکافت استفاده شد.

از یک واکنشگاه لوله‌ای با بدنه‌ای از جنس استیل (فولاد ضد زنگ ۳۱۶ به‌عنوان ظرف آزمایش استفاده شد؛ این واکنشگاه با حجم ۱۰۵ ml، قدرت تحمل فشاری برابر با ۶۰ بار و دمای ۱۰۰۰ درجهٔ سلسیوس را دارا است شکل (۲).



شکل ۲. نمونهٔ واکنشگاه لوله‌ای با بدنه‌ای از جنس استیل.

به‌منظور تولید حرارت از کورهٔ الکتریکی شرکت اکسایتون مدل شعله ۱۲۰۰°C ساخت ایران استفاده شد. بیشینهٔ درجهٔ حرارت این کوره ۱۲۵۰ °C و بیشینهٔ دمای مداوم آن °C ۱۱۵۰ می‌باشد. سیستم کنترل دما در این‌کوره دیجیتال بوده و تثبیت درجهٔ حرارت را تا ±۲°C ممکن می‌سازد.

از دستگاه تقطیر در خلأ Hahan Wapor مدلHS-2005s شرکت Hahanshin کرهٔ جنوبی برای جداکردن مایع حاصل از آذرکافت از حلال‌ها، پس از شستشوی نمونهٔ آذرکافت، استفاده شد.

گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی نمونه‌های مایع به‌دست آمده از آذرکافت لاستیک، با استفاده از دستگاه FTIR مدل EQUINOX55 شرکت Bruker، با قرص KBr شناسایی شدند.

تعیین تغییرات جرم نمونهٔ لاستیک با افزایش دما به‌وسیلهٔ دستگاه Mettler-Toledo/DSC/TGA1 ساخت کشور سوئیس انجام و تمام اندازه‌گیری‌ها تحت اتمسفر نیتروژن و برای نمونه‌های به وزن تقریبی ۱۰-۱۳ میلی‌گرم و سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min تا دمای ۷۰۰°C انجام شد.

برای تعیین و تجزیهٔ مایعات حاصل از آذرکافت، از دستگاه تجزیه و تحلیل دقیق هیدروکربن (DHA) با رعایت استاندارد ASTM-D6730 انجام شد.

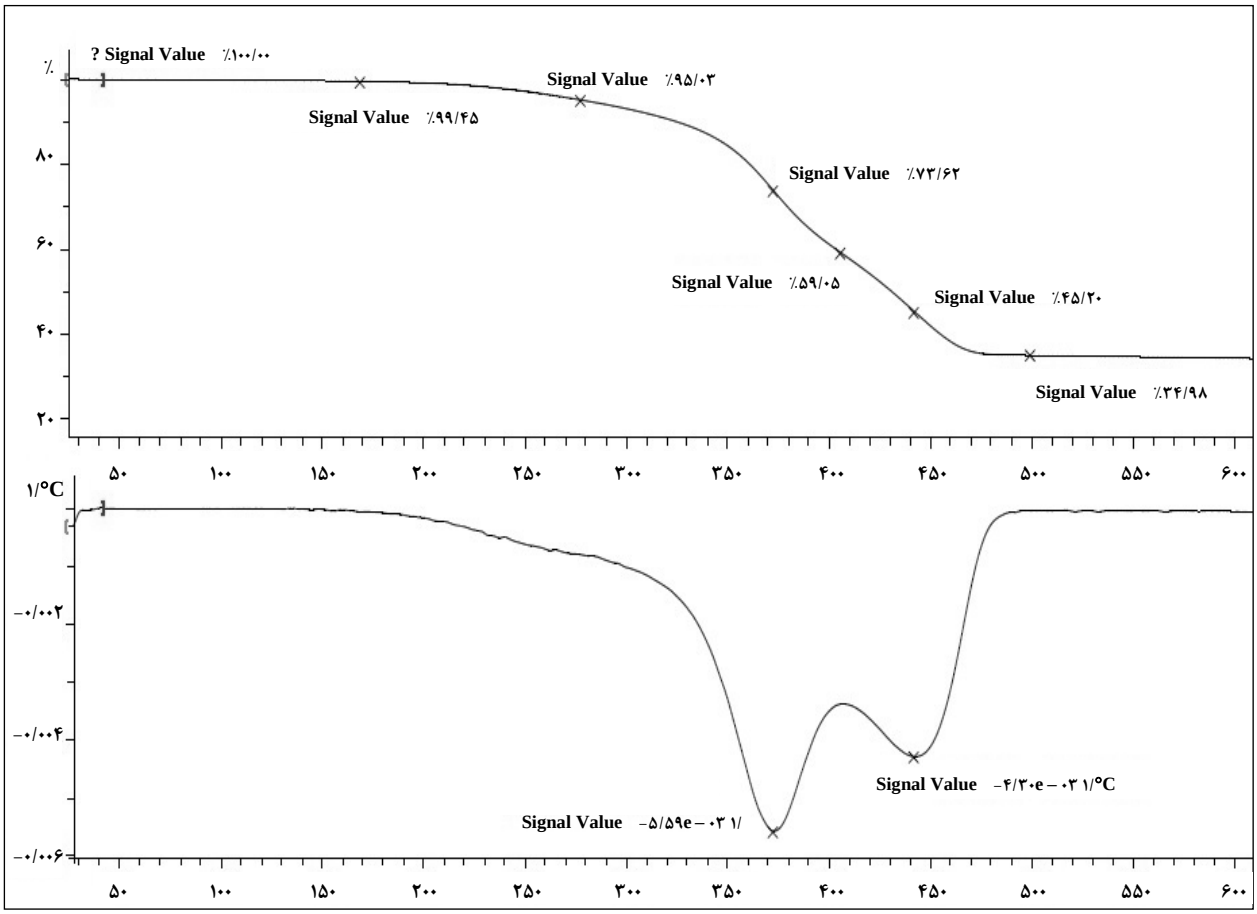
برای تعیین ارزش حرارتی مایعات حاصل از آذرکافت نیز از بمب کالریمتری از نوع Parr استفاده شد. دو متغیر مستقل و تأثیرگذار در فرآیند آذرکافت، دما و زمان‌ماند واکنش است که در مطالعه و بررسی انتخاب شدند. با تغییر آنها متغیرهای وابستهٔ دیگرکه میزان بازده و نسبت محصولات خروجی از جمله مایع سوختی هستند، دچار تغییر می‌شوند.

برای اینکه اندیشهٔ درست و قابل پیش‌بینی از روند تخریب لاستیک داشته باشیم، قبل از شروع فرایند آذرکافت، پودر لاستیک تحت آزمون گرما- وزن‌سنجی قرار گرفت.

۲-۲ آزمون گرما- وزن‌سنجی

پودر لاستیک تهیه‌شده پیش از انجام آذرکافت زیر آزمون گرما- وزن سنجی قرار گرفت (شکل (۳)). این آزمون نشان‌داد که مراحل ویرانی لاستیک در اثر عملیات آذرکافت به‌صورت مرحله‌ای خواهدبود و محدودهٔ دمایی مورد نظر آذرکافت نیز به‌خوبی مشخص شد.

بررسی‌ها نشان داد که آذرکافت از دمای حدود ۳۰۰°C شروع و در دمای ۵۰۰ °C خاتمه می‌یابد.

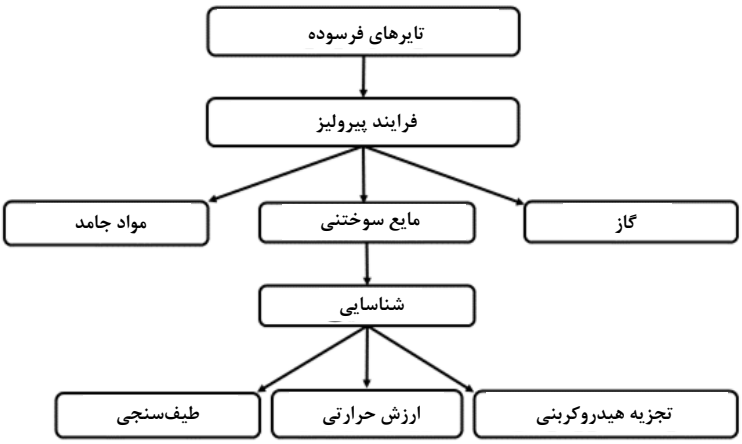


شکل ۳. تجزیهٔ گرما- وزن سنجی پودر لاستیک قبل از انجام آذرکافت.

این‌آزمون به‌خوبی نشان داد که ویرانی نمونهٔ پودر لاستیک در سه‌مرحله انجام می‌شود؛ مرحلهٔ اول که از دمای ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجهٔ سلسیوس اتفاق می‌افتد و شامل کاهش ۵ درصدی مواد است، مربوط به ویرانی و یا تبخیر مواد افزودنی لاستیک از جمله روغن‌ها و اسید استئاریک موجود در فرمولاسیون است. مرحلهٔ دوم ویرانی که در دمای ۳۰۰ تا ۴۵۰ درجهٔ سلسیوس انجام می‌شود و شامل کاهش ۲۲ درصدی مواد است؛ به‌طور عمده مربوط به ویرانی لاستیک طبیعی و لاستیک استایرن-بوتادی ان است که از عناصر اصلی تشکیل دهندهٔ تایرها هستند. کاهش وزنی نهایی که در دمای ۴۵۰ تا ۵۵۰ درجه انجام می‌شود و شامل کاهش ۱۴ درصدی مواد است به ویرانی لاستیک بوتادی ان مربوط می‌شود که لاینر تایرها را تشکیل می‌دهد. مواد باقی‌مانده پس از این دما که ۴۵ در صد آن‌را تشکیل می‌دهد به دوده و سایر مواد معدنی استفاده‌شده در فرمولاسیون تایر مربوط است؛ بنابراین با استناد به این تجزیهٔ حرارتی محدودهٔ دمایی ۴۰۰°C - ۶۰۰ °C با تغییرات دمایی ۵۰ درجه، برای آذرکافت پودر لاستیک واستخراج مایع سوختی انتخاب شد.

۲-۳ روش انجام آزمایش آذرکافت

در مرحلهٔ نخست نمونه‌های پسماند لاستیک با ترازو وزن و در هر بار آزمایش میزان ۲۰ گرم پسماند با قیف آزمایشگاهی باهدف انجام آزمایش به درون واکنشگاه لوله‌ای ریخته شد. در مرحلهٔ بعد جریان گاز نیتروژن از کپسول گاز نیتروژن به‌وسیلهٔ لولهٔ شیشه‌ای به درون واکنشگاه وارد شد تا اکسیژن فضای خالی واکنشگاه تخلیه شود. پس از چند دقیقه از ورود گاز نیتروژن و تخلیهٔ کامل هوا و اکسیژن از واکنشگاه، درب واکنشگاه فوراً بسته شد تا اکسیژن فضای آزاد به درون واکنشگاه منتقل نشود. سپس به‌منظور فرایند آذرکافت واکنشگاه لوله‌ای در کورهٔ الکتریکی با قابلیت تنظیم دما، قرار داده شد. نرخ افزایش دمای کوره به‌صورتی بود که به طور تقریبی حدود ۳۰ دقیقه طول می‌کشید تا کوره به دمای مورد نظر برسد. طبیعی است که هم‌زمان با افزایش دما، فشار درون واکنشگاه نیز افزایش پیدا می‌کند. فرض بر این است که پس از رسیدن به دمای تنظیم‌شده، واکنش آذرکافت شروع شود؛در واقع زمان واکنش از این لحظه محاسبه شد. بعد از اتمام زمان مورد نظر، واکنشگاه از کوره بیرون آورده و پس از خنک شدن در دمای اتاق، به مدت کوتاهی در فریزر سرد شد، سپس واکنشگاه همراه با محتویات داخل آن توزین و درب آن باز شد تا گازهای تولیدشده خارج شود. واکنشگاه از نو وزن شد و تفاوت وزن حاصل، مقدار گاز تولیدشده از آذرکافت را نشان داد. سپس محتویات واکنشگاه درون یک بشر ریخته و با حلال‌های استون و ایزوپروپانول شستشو داده شد و با استفاده از کاغذ صافی صاف گردید. مقدار مواد باقی‌مانده بر روی کاغذ صافی، دوده و مواد معدنی موجود در لاستیک بود. محلول به‌دست‌آمده با دستگاه تقطیر در خلأ تقطیر شد تا حلال‌های استفاده‌شده جدا شود و مایع حاصل از آذرکافت باقی بماند. این مایع برای تجزیه و شناسایی‌های بعدی نگهداری شد. آزمایش‌هادر ۵ زمان و دمای مختلف انجام و نتایج آنها بررسی و گزارش شد. نمودار مراحل فرایند آذرکافت در شکل (۴) آورده شده است.



شکل ۴. نمودار انجام فرایند آذرکافت و شناسایی مایع سوختی.

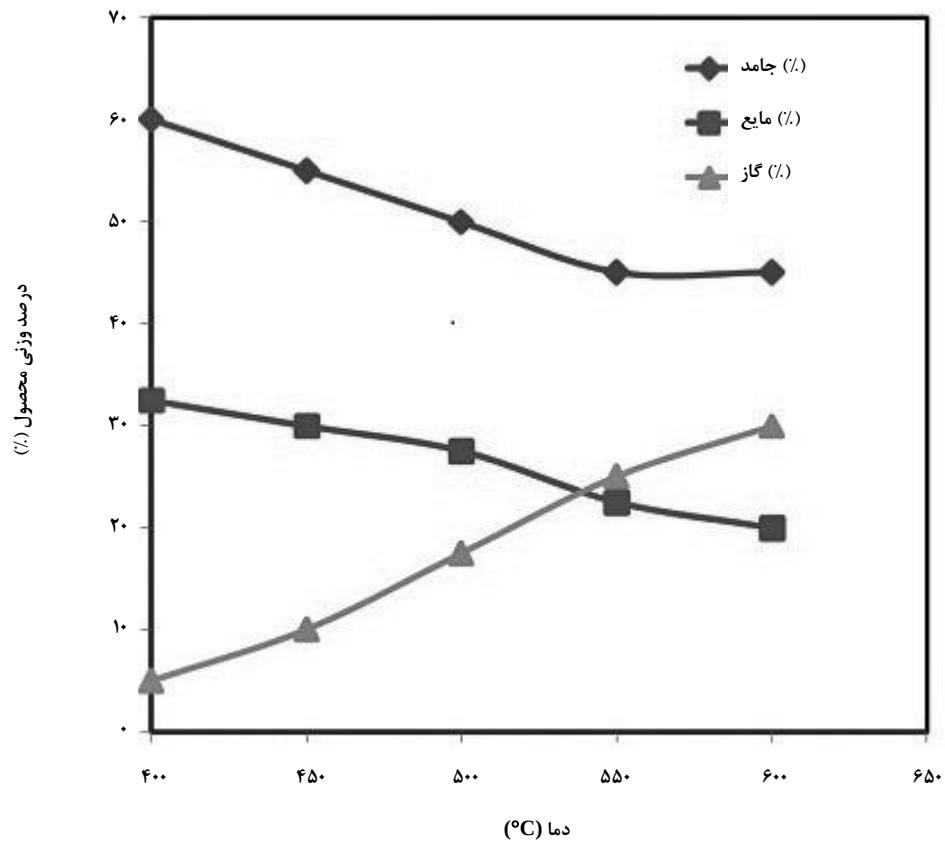
۳. نتایج و بحث

۳-۱ اثر دما

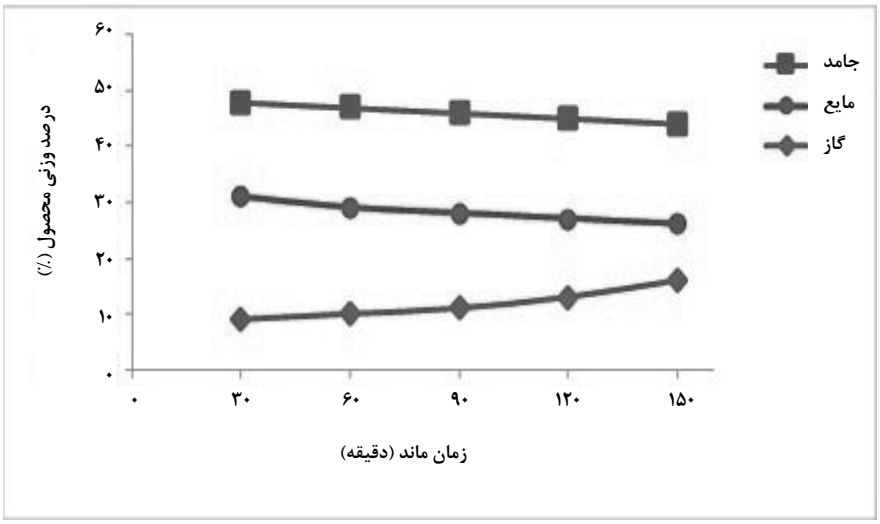
پس از انجام آزمایش در دماهای مختلف از ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجهٔ سلسیوس، با تغییرات ۵۰ درجه در هر مرحله، درصد مقادیر محصولات به‌دست‌آمده اعم از جامد، مایع و گاز حاصل از آذرکافت حساب و تعیین شد. نمودار درصد محصولات به‌دست‌آمده در دماهای مختلف آذرکافت در شکل (۵) آورده شده‌است. همان‌گونه که نمودار نشان می‌دهد درصد مقادیر محصولات در دماهای مختلف متفاوت است و با افزایش دما درصد محصولات گازی افزایش و درصد محصولات مایع کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی نیز به‌وسیلهٔ والتر کامینسکی و همکاران گزارش شده‌است[۲۴].

۳-۲ اثر زمان ماند

برای بررسی اثر زمان ماند بر بازده محصولات به‌دست آمده، آزمون‌ها در دمای ثابت ۵۰۰ درجه و زمان‌های ماند مختلف ۳۰،۶۰،۹۰، ۱۲۰و۱۵۰ دقیقه تکرار و نتایج در شکل (۶) آورده شدد. همان‌گونه که شکل (۶) نشان می‌دهد با افزایش زمان ماند درصد وزنی محصولات به‌دست‌آمده کمی تغییر می‌کند و این تغییر در مورد محصول گازی قابل توجه‌تر است و روند صعودی دارد، بدین‌معنی که با افزایش زمان ماند در آذرکافت، درصد بیشتری از محصول به‌صورت گاز در می‌آید. بنابراین زمان ماندگاری بخارهای تولیدشده در درون شبکهٔ آذرکافت لاستیک، در تعیین تغییرات اهمیت دارد. زمان ماندگاری، وسعت آذرکافت ثانویه را مشخص می‌کند. مسیرهای رقابتی موازی هم، مانند گریز از شبکه، جلوگیری از تشکیل زغال و خودکاتالیزوری آذرکافت ثانویه، می‌توانند انتخاب و به وقوع بپیوندند که مقدار و وسعت آنها بستگی بسیار زیادی به زمان ماندگاری محصولات تولیدشده در دمای مورد نظر دارد.



شکل ۵. درصد مقادیر محصولات در دماهای مختلف.



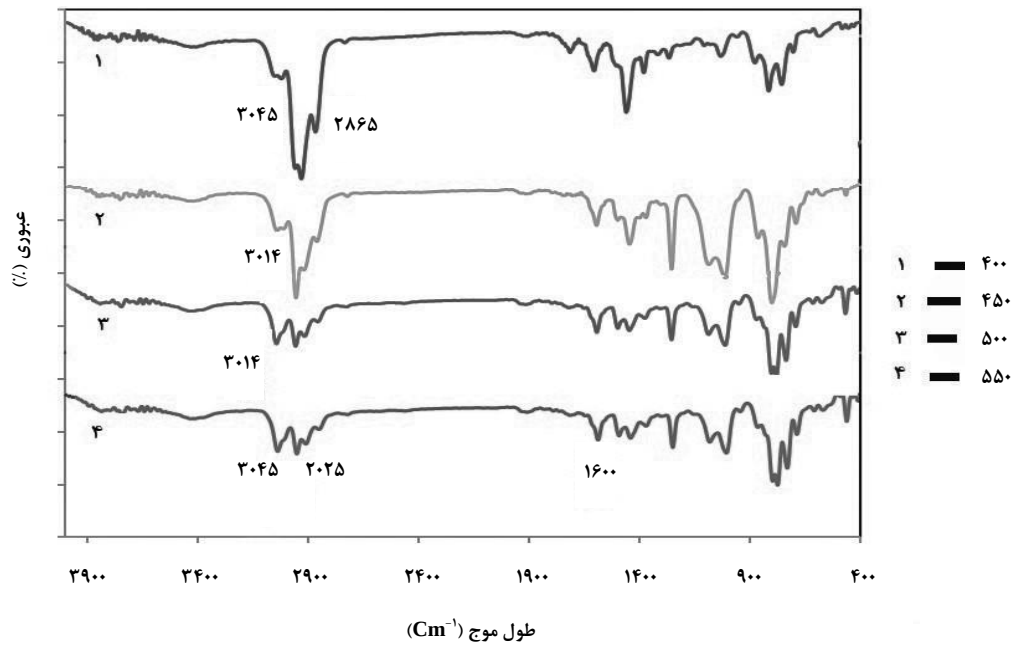
شکل ۶. درصد مقادیر محصولات در زمان‌های مختلف.

۳-۳ شناسایی مایع حاصل از آذرکافت

به‌منظور شناسایی ترکیبات موجود در مایع حاصل از آذرکافت پودر لاستیک بازیافتی، نمونه‌های مایع استخراج‌شده در دماها و زمان‌های گوناگون مورد آزمون قرار گرفتند.

۳-۳-۱ آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

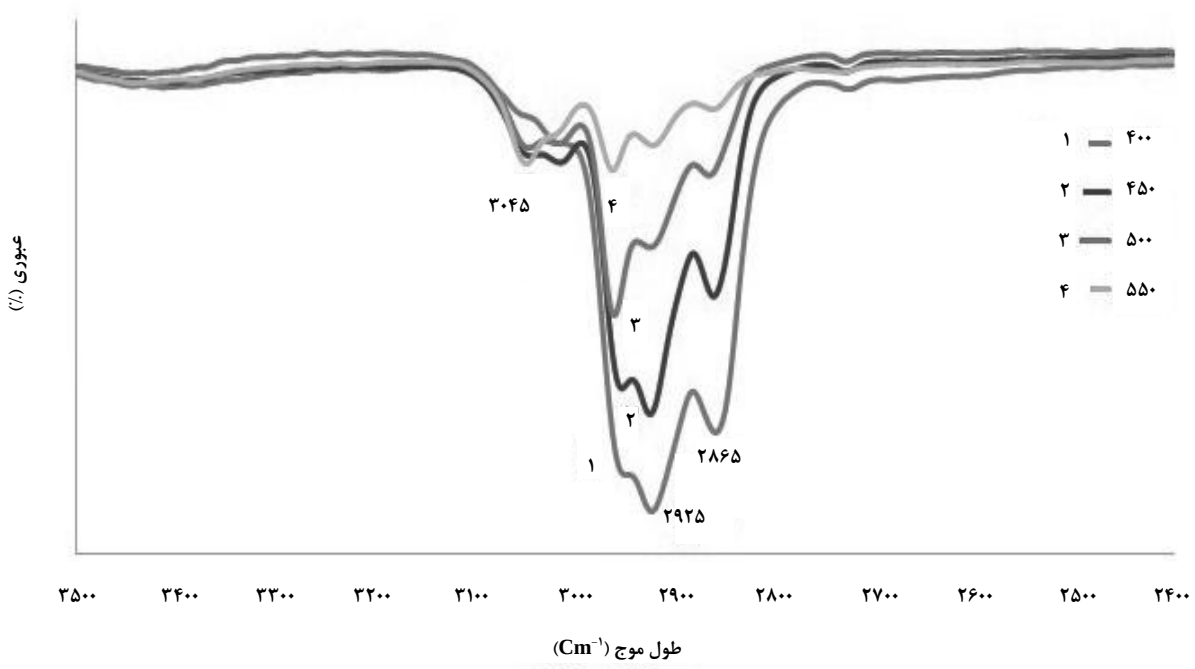
برای بررسی نوع، موقعیت و شدت پیک‌های مربوط به ساختار شیمیایی مایع در نمونه‌های آذرکافت شده، طیف‌سنجی FT-IR مورد استفاده قرار گرفت؛ این آزمون‌ها در محدودهٔ طول موج ۴۰۰ تا $4000 cm^{-1}$ و در دمای محیط انجام شدند. طیف‌های FT-IR با قراردادن لایهٔ نازکی از نمونه بر روی قرص‌های پتاسیم برماید (KBr) به‌دست آمدند. شکل (۷)، مجموع این طیف‌ها را که تجزیهٔ مایع حاصل از آذرکافت پودر لاستیک در دماهای ۴۰۰°C تا ۵۵۰°C می‌باشند را نشان می‌دهند.



شکل ۷. طیف FT-IR حاصل از آذرکافت پودر لاستیک در دماهای ۴۰۰°C تا ۵۵۰°C.

طیف‌های گرفته‌شده در دمای اتاق جذب پهن OH را برای تمامی دماهای آذرکافت در محدودهٔ طول موج $3400 cm^{-1}$ نشان می‌دهند. نتایج به‌دست آمده کم و بیش شباهت‌های ساختاری یکسانی را نشان می‌دادند (شکل (۷)). بررسی‌های بیشتر و دقیق‌تر نشان دادند که با افزایش دمای آذرکافت تفاوت‌هایی در ساختار مواد به‌دست آمده مشاهده می‌شود. بدین‌صورت که هرچه دمای آذرکافت بالاتر رود مقادیر ترکیبات دارای ساختار آروماتیک در محصول به‌دست آمده بیشتر می‌شود. این موضوع کاملاً در مقایسهٔ طیف‌های به‌دست آمده از تجزیهٔ FT-IR مشهود است. با دقت در جذب‌های بالای طول موج $3000 cm^{-1}$ در دماهای آذرکافت $400°C$ تا $50°C$ مشاهده می‌شود که جذب در طول موج‌های مربوطه شارپ‌تر می‌شود و این نکته نشان‌دهندهٔ حضور بیشتر پیوندهای دوگانه و بالطبع حضور بیشتر ساختارهای آروماتیکی در محصولات به‌دست آمده‌است. این‌مقایسه در طول موج‌های $1600 cm^{-1}$ تا $500 cm^{-1}$ نیز کاملاً مشهود و قابل توجه است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای آذرکافت به‌طور کلی غلظت مواد آلیفاتیک در مایع حاصل کاهش و غلظت آروماتیک آن ها افزایش می‌یابد. مقایسهٔ همزمان طیف‌های FT-IR در دماهای مختلف به‌صورت گسترده‌تر درطول موج های $2500 cm^{-1}$ تا 3400 cm-1 به‌منظور درک بهتر و مشخص‌تر ساختارهای آروماتیک ایحادشده در دماهای بالاتر در شکل (۸) نشان داده شده‌است. همان‌گونه که از شکل مشخص است با افزایش دمای آذرکافت، جذب در طول موج‌های بالاتر از $3000 cm^{-1}$ که مشخصهٔ ترکیبات آروماتیک است بیشتر می‌شود که حاکی از به‌وجود آمدن بیشتر ساختارهای آروماتیک در محصولات حاصل از آذرکافت است.

نتایج مشابهی در بررسی‌های پژوهشگران دیگر[۲۷-۲۵] دیده شده‌است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً به‌دلیل بسته‌بودن فضای واکنشگاه و حضور مواد مختلف حاصل از آذرکافت امکان انجام واکنش‌های مجدد بین آنها وجود دارد و این‌موضوع در دماهای بالاتر امکان پذیرتر است و به این علت است که در دماهای بالاتر آذرکافت، ترکیبات حلقوی سنگین‌تر حاصل می‌شود.



شکل ۸. مقایسهٔ همزمان طیف‌های FT-IR بزرگ‌نمایی‌شدهٔ مواد حاصل از آذرکافت در دماهای مختلف، درطول موج‌های $3400 cm^{-1}$ تا $2500 cm^{-1}$.

۳-۳-۲ سنجش مواد تشکیل دهندهٔ روغن

جدول (۲) نتایج حاصل از تجزیه تجزیه و تحلیل دقیق هیدروکربن (DHA) را در مورد روغن حاصل از آذرکافت نشان می‌دهد. به‌طور کلی ترکیبات حاصل از آذرکافت لاستیک به‌دلیل متغیر بودن مواد لاستیکی حاصل از بازیافت تایرهای فرسوده، پیچیده و متنوع خواهد بود؛ اما به‌هرحال در میان محصولات به‌دست آمده ترکیبات آروماتیکی بیشترین مقدار را به خود اختصاص می‌دهند. این مقادیر همان‌گونه که شرح داده شد با درجهٔ حرارت آذرکافت نیز متغیر خواهند بود. هرچه دمای آذرکافت بالاتر رود، ترکیبات آروماتیکی بیشتر خواهند بود. تجزیهٔ طیف‌سنجی زیرقرمز نیز به‌خوبی این موضوع را نشان داد. از میان ترکیبات بدست آمده بر اساس تجزیه و تحلیل دقیق هیدروکربن می‌توان از ترکیباتی مانند ۲و۳ودی متیل بوتان، ترشری ۱-بوتیل ۴- اتیل بنزن، ۱- پنتان و ۲- متیل بوتان نام برد. ترکیبات دیگری مانند زایلن، تری‌متیل بنزن، دی‌متیل استایرن و دی‌متیل ایندِن نیز در محصول مایع حاصل از آذرکافت مشاهده شده‌اند. لیمونِن که معمولاً به‌عنوان یک حلال صنعتی در صنایع چسب و رزین مورد استفاده قرار می‌گیرد، نیز یکی از محصولات آلیفاتیک عمده در آذرکافت می باشد که در نتایج آذرکافت برخی از پژوهشگران گزارش شده‌است. نتایج دیگر پژوهشگران نیز نشان‌داده که با افزایش دمای آذرکافت درصد ترکیبات آروماتیک حاصله افزایش می‌یابند[۲۸]. برخی ترکیبات مایع حاصل از آذرکافت، به‌وسیلهٔ محققین دیگر نیز گزارش شده‌که بسیار متنوع‌است[۳۰-۲۹].

۳-۳-۳ ارزش حرارتی

به‌منظور تعیین ارزش حرارتی مایع‌های حاصل از آذرکافت از بمب کالریمتری از نوع Parr استفاده‌شد. نتایج در جدول (۳) آورده شده و برحسب دمای آذرکافت کد گذاری شده‌است.

جدول ۲. نتایج حاصل از تجزیهٔ DHA در مورد روغن حاصل از آذرکافت در این پژوهش.

شماره	دمای آذرکافت(^{o}C)	زمان نگهداری(دقیقه)	نام ماده
۱	۵۰۰	۸/۳۹۸	۱-پنتان
۲	۵۵۰	۸/۶۳۷	ان سی ۵
۳	۴۰۰	۹/۰۶۴	سیس-۲-پنتان
۴	۵۰۰	۹/۲۱۵	۲-متیل بوتان
۵	۴۰۰-۵۵۰	۹/۳۰۵	۲و۳- دی ام سی ۴
۶	-	۱۰/۴۸۵	دی کلرومتان
۷	۴۰۰-۵۵۰	۸۱/۹۷۹	۱-ام-۴-ایزوپروپیل بنزن
۸	۵۵۰	۱۰۰/۱۱۵	ترشری-ایزو بوتیل۴ اتیل بنزن

جدول ۳. ارزش حرارتی مایع حاصل از آذرکافت.

ردیف	مشخصات نمونه	انرژی (کالری/گرم)
۱	کد ۴۰۰	۱۰۳۰۹
۲	کد ۴۵۰	۹۸۰۰
۳	کد ۵۰۰	۹۶۶۷
۴	کد ۵۵۰	۸۹۷۳

همان‌طور که مشاهده می‌شود مایع‌های حاصل از آذرکافت لاستیک‌ها دارای ارزش حرارتی بالایی و با مایع‌های حرارتی تجاری قابل قیاس است. همین امر استفاده از آنها را به‌عنوان مایع‌های جایگزین جذاب می‌کند. ارزش حرارتی برخی از مواد سوخت تجاری در جدول (۴) با هدف مقایسه آورده شده‌است.

جدول ۴. ارزش حرارتی برخی از مواد سوختی تجاری[۳۱].

سوخت	ارزش حرارتی (کیلوکالری/کیلوگرم)
زغال	۵۳۷۷
کروسن	۱۰۲۷۷
گازولین	۱۰۵۱۶
متان	۱۳۲۸۹
پروپان	۱۲۰۷۰
گاز زغال	۸۱۲۶
متانول	۴۷۳۲
آشغال	۴۷۳۲
چوب	۴۷۸۰
هیدروژن	۳۴۱۷۸

۴. نتیجه‌گیری کلی

از یک‌سو با توجه به افزایش قیمت فرآورده‌های نفتی و نیاز به انرژی‌های بیشتر و از دیگر سو مدیریت پسماندهای صنایع، به‌ویژه صنایع لاستیک‌سازی و دغدغه‌های محیط زیستی، ضرورت بازیافت بهینهٔ تایرهای فرسوده در این مطالعه انجام شد.

در این‌پژوهش، عوامل مؤثر بر آذرکافت تایرهای فرسوده، شامل دمای عملیاتی و زمان ماند بررسی و محصولات حاصل از آذرکافت لاستیک اندازه‌گیری، مایع‌های به‌دست آمده تجزیه و ارزش حرارتی آن‌ها تعیین شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که آذرکافت لاستیک مرحله‌ای است و گسترهٔ دمایی آن از حدود ۳۰۰°C تا ۶۰۰°C است. درصد مقادیر محصولات در دماهای مختلف آذرکافت متفاوت است، به‌نحوی که با افزایش دما درصد محصولات گازی افزایش و درصد محصولات مایع کاهش می‌یابد. زمان ماند در درصد وزنی محصولات به‌دست آمده به‌ویژه محصولات گازی مؤثر بود و با افزایش دما روند صعودی داشت. با افزایش دمای آذرکافت مقادیر ترکیبات آروماتیکی افزایش و ترکیبات آلیفاتیکی کاهش یافت. بر این‌اساس می‌توان نتیجه گرفت که به دلیل بسته‌بودن فضای واکنشگاه و حضور مواد مختلف حاصل از آذرکافت امکان انجام واکنش‌های مجدد بین آنها وجود دارد؛ این موضوع در دماهای بالاتر امکان‌پذیرتر است و به این علت در دماهای بالاتر آذرکافت، ترکیبات حلقوی سنگین‌تر حاصل شده‌است. اندازه‌گیری ارزش حرارتی مایع‌های به‌دست آمده نشان‌داد که این مایعات دارای ارزش حرارتی معادل سوخت‌های نفتی هستند.

۵. تشکر و قدردانی

نویسندگان از دکتر اسکندر ستوده مدیر عامل محترم مجتمع صنایع یزد به‌دلیل اهدای پودر تایر فرسوده و هم‌چنین از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران برای فراهم کردن محیط آزمایش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] Betan, M., Martinez, J. D., Murill, R., "Production of activated carbon by waste tire thermochemical degration with CO_2", Hazardous Materials.168: pp. 882-887, (2009).

[۲] "قانون مدیریت پسماندها" (مجلس شورای اسلامی)، (۱۳۸۳).

[3] "California waste tire generation, markets, and disposal". CIWMB staff report. (2006).

[۴] حسینی، س. م.، بهمن پور، ه.، "مدیریت لاستیک‌های فرسوده"، اولین همایش بین‌المللی و سومین همایش ملی مهندسی و مدیریت کشاورزی محیط زیست و منابع طبیعی پایدار، (۱۳۹۴).

[۵] فراهانی، م. ح.، "نقش مدیریت تایرهای فرسوده در توسعهٔ صنایع بازیافت"، (۱۳۸۹).

[6] Canon, A. R., Yahir, F., Camelo, M., Singh, P., "Decomposition of Used Tyre Rubber by Pyrolysis: Enhancement of the Physical Properties of the Liquid Fraction Using a Hydrogen Stream", Environments, 5(6), pp. 72, (2018).

[۷] باطنی، ف.، موسوی، ت.، "مروری بر کاربردهای لاستیک فرسوده"، دومین کنفرانس برنامه‌ریزی و مدیریت محیط زیست، (۱۳۹۱).

[۸] تنها، م.، امامی، ن.، تقوایی، س.، توانا، ا.، "چشم‌انداز صنعت تایر ایران، در افق ۱۴۰۴ شمسی"، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک ایران، تهران، (۱۳۸۸).

[۹] هوشیاری‌پور، غ.، نقدی‌پور بیرگانی، ر.، "مدیریت لاستیک‌های فرسوده و کاربرد آنها به‌عنوان شارژ کربن و سوخت شیمیایی در کوره‌های قوس الکتریکی"، اولین همایش تخصصی محیط زیست، تهران، دانشگاه تهران، دانشکدهٔ محیط زیست، (۱۳۸۵).

[۱۰] ملک‌زاده، د.، معماریان، م. ر.، "اصلاح و بهبود خواص قیرها با استفاده از لاستیک قابل پخت (Reclaim)، دومین همایش قیر و آسفالت ایران"، تهران، مؤسسهٔ قیر و آسفالت ایران، دانشکدهٔ فنی دانشگاه تهران، (۱۳۸۳).

[۱۱] بقاپور، م. ع.، جاهد، ع.، جوشنی، غ.، "تولید کربن فعال از لاستیک‌های مستعمل اتومبیل و حذف بنزین از آب به‌وسیلهٔ آن". مجلهٔ سلامت و محیط، فصلنامهٔ علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران شمارهٔ سوم، (۱۳۹۲).

[۱۲] صدر ممتازی، ع.، ذرشین زنوش، ر.، "استفاده از دودهٔ سیلیس و الیاف پروپیلن در کامپوزیت‌های سیمانی حاوی ذرات لاستیک تایر ضایعاتی"، اولین همایش ملی سازه، زلزله، ژئوتکنیک، بابلسر، موسسهٔ آموزش عالی پردیسان، (۱۳۸۹).

[13] Martínez, J. D., Murillo, R., García, T., Arauzo, I., "Thermodynamic analysis for syngas production from volatiles released in waste tire pyrolysis". Energy Conversion and Management, 81, pp. 338-353. doi: 10.1016/j.enconman.02.031, (2014).

[14] Martínez, J. D., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M. V., Mastral, A. M., "Waste tyre pyrolysis – A review". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 23, pp. 179-213, (2013).

[۱۵] نیک‌آذر، م.، سهرابی، م.، حاجعلی گل، م. ر.، دبیر، ب.، "مطالعهٔ تجربی پیرولیز سریع تایرهای مستعمل"، اولین کنگرهٔ ملی مهندسی شیمی ایران، (۱۳۷۳).

[16] Roy, C., Chaala, A., Darmstadt, H., "the vacuum pyrolysis of used tires End-uses for oil and carbon black products", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51, pp. 201–221, (1999).

[17] Juma, M., Koreňová, Z., Markoš, J., Annus, J., Jelemenský, L., "Pyrolysis and Combustion of ScrapTire", Petroleum and coal, ISSN 1337-7028, (2006)

[18] Shah, J., Rasul Jan, M., Mabood, F., "Catalytic Pyrolysis of Waste Tyre Rubber into Hydrocarbons Via Base Catalysts", Iran. J. Chem. Chem. Eng, Vol. 27, No. 2, (2008)

[۱۹] واعظ دلیلی، م.، "اصلاح خواص فیزیکی و مکانیکی قیر با استفاده از نانو ذرات جامد و روغن‌های حاصل ازآذرکافت تایرهای فرسوده"، پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد. دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۱).

[۲۰] فرشچی تبریزی، ف.، تاج الدینی، م.، "شناسایی مشخصات فرآورده‌های سوختی حاصل از شکست حرارتی لاستیک‌های فرسوده"، دومین همایش ملی انرژی‌های نو و پاک، (۱۳۹۲).

[21] Alkhatib, R., "Development of an alternative fuel from waste of used tires by pyrolysis", HAL, (2015).

[22] Hita, I., Arabiourrutia, M., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, J.M., Castano, P., "Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires Renew". Sustain. Energy Rev., 56, pp. 745-759, (2016).

[23] Wang, W. -Ch., Bai, Ch. J., Lin, Ch. T., Prakash S., "Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste tires and its use in a DI diesel engine", Applied Thermal Engineering, 93, pp. 330–338, (2016).

[24] Kaminsky, W., Mennerich, C., Zhang, Z., "Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed", J. Anal. Appl. Pyrolysis 85, pp. 334–337, (2009).

[25] Sahouli, B., Blacher, S., Brouers, F., Darmstadt, H., Roy, C., Kaliaguine, S., "Surface morphology and chemistry of commercial carbon black and carbon black from vacuum pyrolysis of used tyres", Fuel 75, pp. 1244–1250, (1996).

[26] Pantea, D., Darmstadt, H., Kliaguine, S., Roy, C., "Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 67, pp. 55–76, (2003).

[27] López, F. A., Centeno, T. A., Alguacil, F. J., Lobato, B., Urien, A., "The GRAUTHERMIC-Tyres process for the recycling of granulated scrap tyres", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 103, pp. 207–215, (2013).

[28] Choi, G. –G., Jung, S. -H., Oh, S. –J., Kim, J. –S., "Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO_2 activation of pyrolysis char", Fuel Processing Technology 123, pp. 57–64, (2014).

[29] Díez, C., Martínez, O., Calvo, L.F., Cara, J., Morán, A., "Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered", Waste Management 24, pp. 463–469, (2004).

[30] Cunliffe, A.M., Williams, P.T., "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 44, pp. 131–152, (1998).

[31] PratibhaGautam, R., Kumar, S., "Waste Treatment Processes for Energy Generation", Chapter 6-Landfill Gas as an Energy Source, Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, pp. 93-117, (2019).