

# آذركافت پودر تايرهاى فرسوده و شناسايى مايع سوختى حاصل از آن

مينا باريكاني<sup>۱</sup>، مهدى باريكاني<sup>۲\*</sup>

۱- كارشناس ارشد محيط زيست، پژوهشگاه پليمر و پتروشيمي ايران

۲- استاد مهندسى پليمر، پژوهشگاه پليمر و پتروشيمي ايران

پيامنگار: M.Barikani@ippi.ac.ir

## چكیده

با گسترش فناورى‌هاى حمل و نقل و افزايش روزافزون خودروها، موضوع بازيافت تايرهاى فرسوده از لحاظ انرژى و حفاظت محيط زيست، مورد توجه جدى قرار گرفته است. يكى از اين روش‌هاى بازيافت تايرهاى فرسوده، آذركافت (پيروليز) و توليد مايع سوختى است. در اين پژوهش اثر دو عملگر دما و زمان ماند و تاثير آن‌ها بر روى فرايند آذركافت و مايع سوختى حاصل از آن، بررسى گرديد. از ميان محصولات برآمده از آذركافت در سه فاز جامد، مايع و گاز، محصول مايع براى بررسى‌هاى بيشترا انتخاب شد. اين مايع زير آزمون زير قرمز تبديل فوريه (FT-IR) قرار گرفت و بررسى نتايج نشان داد كه شامل تركيبات خطى هيدروكربنى بالاتر از ۴ كربنى است و با افزايش دماى آذركافت به سمت تركيبات آروماتيكي تغيير مى‌كند. اين موارد با مطالعات تجزيه و تحليل دقيق هيدروكربن (DHA) نيز تايد شدند. تركيبات اصلى مايع حاصل از آذركافت شامل ۳ و ۲ دي‌متيل بوتان، ترشرى ۱- بوتيل ۴- اتيل بنزن، ۱- پنتان، ۲- متيل بوتان، ۱- پنتان، سيس-۲- پنتان و ۱- متيل ۴- ايزوپروپيل بنزن بودند. نتايج آزمون آذركافت نشان داد كه با افزايش دما درصد محصولات گازى افزايش و درصد محصولات مايع کاهش مى‌يابد و بعد از دماى ۵۰۰ درجه سلسيوس تغيير محسوسى در درصد مواد جامد مشاهده نمى‌شود. بديهى است حداكثر مقدار درصد مواد جامد معادل درصد دوده و مواد جامد معدنى ديگر موجود در فرمول بندى لاستيك‌ها است كه در آذركافت ثابت مى‌ماند. اندازه‌گيرى مقدار ارزش حرارتى مايع به دست آمده نشان داد كه با سوخت‌هاى نفتى برابرى مى‌كند.

تاريخ دريافت: ۹۸/۱۲/۱۶

تاريخ پذيرش: ۹۹/۰۱/۳۰

شماره صفحات: ۶۵ تا ۷۷

**كليدواژه‌ها:** آذركافت، پودر تاير

فرسوده، مايع سوختى، شناسايى،

ارزش حرارتى

## ۱. مقدمه

تجزيه‌ناپذيرى در محيط - به‌عنوان آلاينده محيط زيستى مورد توجه جدى قرار گرفته‌اند [۱-۲]. تاير؛ نتيجه تركيب مجموعه‌اى از مواد گوناگون است كه بخش‌هاى مختلف آن را تشكيل مى‌دهند؛ بخش‌هاى گوناگون تشكيل‌دهنده تاير در شكل (۱) نشان داده شده‌است كه شامل: لاینر

امروزه در مديريت زباله، پسماندهاى ناشى از گسترش چشمگير فناورى‌هاى حمل و نقل و افزايش روزافزون خودروها و مسأله تايرهاى فرسوده خودروها و ديگر وسايل نقليه - به‌دليل

\* تهران، پژوهشگاه پليمر و پتروشيمي ايران، گروه پلي‌يورگان و مواد پيشرفته

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

| تایر باری<br>تمام سیمی (درصد) | تایر سواری<br>بلت سیمی (درصد) | مواد سازنده           |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| ۴۵                            | ۴۷                            | کائوچو طبیعی و مصنوعی |
| ۲۲                            | ۲۱/۵                          | دوده (کربن سیاه)      |
| ۲۵                            | ۱۶/۵                          | سیم                   |
| -                             | ۵/۵                           | الیاف نخ              |
| ۲                             | ۱                             | اکسید روی             |
| ۱                             | ۱                             | گوگرد                 |
| ۵                             | ۷/۵                           | افزودنی‌ها            |
| ۱۰۰                           | ۱۰۰                           | جمع                   |

فرسوده می‌شود. با عنایت به ماندگاری تایرهای فرسوده در طبیعت و افزوده شدن سالانه آنها می‌توان به عظمت و گستردگی موضوع تایرهای ضایعاتی پی برد. این گستردگی به حدی است که همه ما شاهد دورریز بودن 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 این مقدار تنها حدود ۳ درصد پس از فرسوده شدن بازیافت می‌شود [۷].

استفاده مجدد از مواد ضایعاتی و بازیافت آنها موجب صرفه جویی از سرمایه‌های ملی شده، مصرف مواد اولیه و انرژی را کاهش می‌دهد. بنابراین، با کاهش گازهای گلخانه‌ای از تغییرات آب و هوایی و گرم شدن زمین جلوگیری می‌شود. بازیافت مهم‌ترین هدف در مدیریت پسماند است؛ امروزه فرایند بازیابی با نگرش حفاظت از محیط زیست و استفاده بهینه از منابع موجود، مورد توجه جدی کشورهای جهان و در محدوده برنامه‌های توسعه انسان قرار گرفته است.

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 به وسیله گرما انجام می‌شود و در این هنگام با تنظیم حرارت و فشار می‌توان کیفیت محصولات نهایی تولیدشده را کنترل نمود.

(پوشش داخلی)، لایه‌ها، (سیم‌های فولادی تقویت شده با لاستیک)، ترد (رویه بیرونی که با کف جاده در تماس است)، ساییدوال (لاستیک طبیعی و مصنوعی با درصد دوده کم) که دیواره تایر را تشکیل می‌دهد، می‌باشد ترکیب‌های تشکیل دهنده 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 تشکیل دهنده تایر.

مجموعه این ترکیب‌ها و پیوندهای تشکیل شده بین آنها، تایر را به ماده‌ای سخت و غیر قابل تجزیه تبدیل کرده است، به طوری که پسماند آنها به دلیل برگشت ناپذیری به طبیعت می‌تواند باعث بروز خطرها و مشکلاتی برای سلامتی بشر و همچنین محیط زیست گردد [۳ و ۴]. درصد اجزای تشکیل دهنده انواع تایر باری و سواری در جدول (۱) نشان داده شده است.

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 توسعه یافتگی 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 توجه به جمعیت ۸۰ میلیونی ایران و وجود چندین میلیون خودرو در سطح کشور، در هر سال بیش از ۲۰۰ هزارتن تایر،

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، نسبت به 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<sub>3</sub>) بر روی محصولات آذرکافت شده مطالعه شد [۱۸].

واعظ‌دلیلی، با مخلوط محصول آذرکافت تایر فرسوده 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 اضافه کردن سدیم هیدروکسید، میزان باقی‌مانده آذرکافت از ۳۳٪ (بدون افزودنی) به ۴۳٪ (با افزایش ۱۵ گرم سدیم هیدروکسید) افزایش یافت. همچنین اضافه کردن ۱ گرم پارافین جامد، روغن آذرکافت از ۳۷/۵ درصد به ۴۲٪ افزایش یافت و اضافه کردن همزمان هر دو افزودنی باعث کاهش روغن و باقی‌مانده آذرکافت و افزایش گاز تولیدی شد. با استفاده از استون، بر روی روغن‌های آذرکافت تست حلالیت نیز انجام شد و نتایج نشان داد 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 رابطه عکس داشت [۱۹].

فرشچی تبریزی و تاج‌الدینی تهیه سوخت‌های مایع حاصل از تجزیه لاستیک‌های فرسوده به‌روش شکست حرارتی را مورد بررسی قرار دادند؛ نتایج آنان نشان داد که میزان ترکیب‌های پارافینی در مقایسه با ترکیبات آروماتیکی و الفینی بیشتر است و بازه جوش مایع تولیدی در بین بازه جوش بنزین و سوخت دیزل و حلال‌های صنعتی است و همچنین چگالی، گران‌روی سینماتیک، میزان آب، خوردگی تیغه مسی و میزان باقی‌مانده کربن در محدوده سوخت دیزل و نقطه اشتعال در محدوده نقطه اشتعال سوخت جت و بنزین و نقطه ابری‌شدن، نقطه ریزش و میزان گوگرد در محدوده

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

نیک‌آذر و همکارانش در تحقیقی در رابطه با آذرکافت سریع تایرهای فرسوده، نمونه‌های تهیه شده از لاستیک بازیافتی آسیاب‌شده خودرو به وزن ۱۰ میلی‌گرم و اندازه ذرات ۵۳-۶۳ میکرون را در گستره 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 تجزیه 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 بیشینه بالاتر از ۶۵۰ درجه کاهش نشان می‌دهد که این امر به علت مولکول‌شکنی و واکنش‌های ثانویه این اجزا در دماهای بالاست [۱۵].

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

ام‌جوما و همکاران در تحقیقی با عنوان پیرولیز و احتراق لاستیک‌های فرسوده، به بررسی این موضوع پرداختند. در تحقیق

## ۲. تجربی

## ۲-۱ مواد و روش‌ها

برای قراردادن نمونه پسماند لاستیک‌سازی در واکنشگاه و انجام هرچه بهتر فرایند آذرکافت، مواد اولیه باید در اندازه‌های کوچک‌تری نسبت به حالت اولیه 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 آمترتات 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 درجه سلسیوس را دارا است (شکل ۲).



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

به‌منظور تولید حرارت از کوره الکتریکی شرکت اکسایتون مدل شعله  $1200^{\circ}\text{C}$  ساخت ایران استفاده شد. بیشینه درجه حرارت این کوره  $1250^{\circ}\text{C}$  و بیشینه دمای مداوم آن  $1150^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. سیستم کنترل دما در این کوره دیجیتال بوده و تثبیت درجه حرارت را تا  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  ممکن می‌سازد.

از دستگاه تقطیر در خلأ Hahan Wapor مدل HS-2005s شرکت Hahanshin کره جنوبی برای جداکردن مایع حاصل از آذرکافت از حلال‌ها، پس از شستشوی نمونه 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.

مشخصات نفت کوره بوده است. بررسی نتایج نشان داد 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 آن را به بنزین، سوخت دیزل یا دیگر فرآورده‌های با ارزش نفتی تبدیل کرد [۲۰].

رادوان الخطیب، در پژوهشی بر توسعه سوخت‌های جایگزین از آذرکافت تایرهای فرسوده پرداخت. هدف پژوهش او تولید سوختی از آذرکافت تایرهای فرسوده بود که با استاندارد EN ۵۹۰ 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  $465^{\circ}\text{C}$  درجه 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 استفاده مستقیم نفت حاصل از آذرکافت می‌شد، غلظت بالای آروماتیک‌ها، غلظت بالای سولفور و نسبت بالای مولکول‌های سنگین در دمای بالاتر از  $350^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس بود. بنابراین در این مطالعه پیشنهاد شد تا با استفاده از راهبرد مداوم دو مرحله‌ای به بهبود نفت حاصل از آذرکافت پرداخته شود [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 مطالعه جامعی بر روی تولید سوخت زیستی از آذرکافت پسماندهای لاستیک‌سازی و اثر دماهای مختلف بر بازده محصولات مایع، گاز و جامد و همچنین تجزیه مایعات حاصل شده 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، زمان ماند و تجزیه سوخت تولیدی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

دچار تغییر می‌شوند.

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

## ۲-۲ آزمون گرما-وزن سنجی

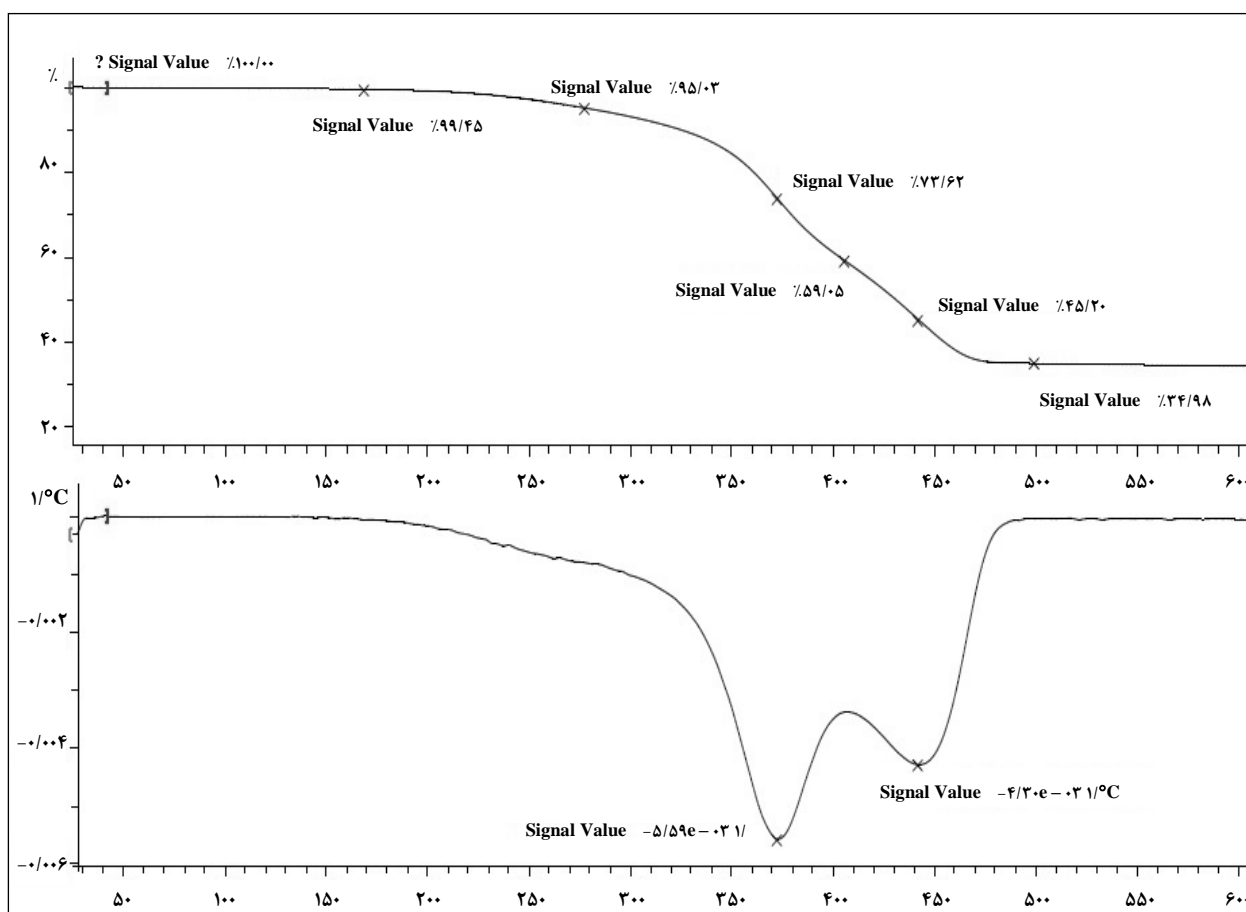
پودر لاستیک تهیه شده پیش از انجام آذرکافت زیر آزمون گرما-وزن سنجی قرار گرفت (شکل (۳)). این آزمون نشان داد که مراحل ویرانی لاستیک در اثر عملیات آذرکافت به صورت مرحله‌ای خواهد بود و محدوده دمایی مورد نظر آذرکافت نیز به خوبی مشخص شد.

بررسی‌ها نشان داد که آذرکافت از دمای حدود  $300^{\circ}\text{C}$  شروع و در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  خاتمه می‌یابد.

تعیین تغییرات جرم نمونه لاستیک با افزایش دما به وسیله دستگاه Mettler-Toledo/DSC/TGA1 ساخت کشور سوئیس انجام و تمام اندازه‌گیری‌ها تحت اتمسفر نیتروژن و برای نمونه‌های به وزن تقریبی  $10-13$  میلی‌گرم و سرعت حرارت‌دهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $700^{\circ}\text{C}$  انجام شد.

برای تعیین و تجزیه 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 کالریتری از نوع Parr استفاده شد. دو متغیر مستقل و تأثیرگذار در فرایند آذرکافت، دما و زمان ماند واکنش است که در مطالعه و بررسی انتخاب شدند. با تغییر آنها متغیرهای وابسته دیگر که میزان بازده و نسبت محصولات خروجی از جمله مایع سوختی هستند،



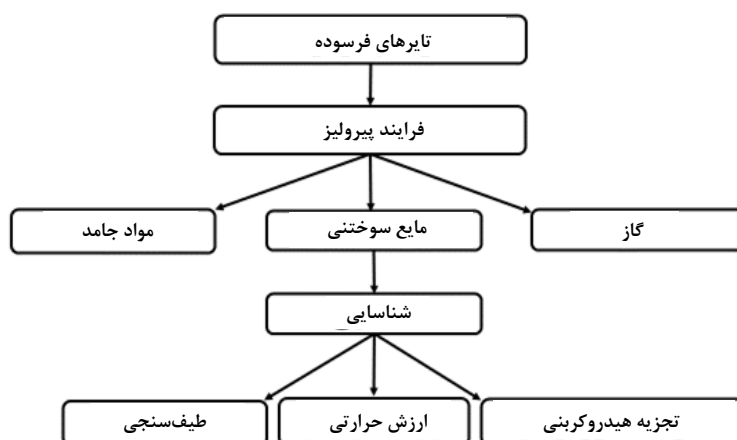
شکل ۳. تجزیه گرما-وزن سنجی پودر لاستیک قبل از انجام آذرکافت.

از چند دقیقه از ورود گاز نیتروژن و تخلیه کامل هوا و اکسیژن از واکنشگاه، درب واکنشگاه فوراً بسته شد تا اکسیژن فضای آزاد به درون واکنشگاه منتقل نشود. سپس به منظور فرایند آذرکافت واکنشگاه لوله‌ای در کوره الکتریکی با قابلیت تنظیم دما، قرار داده شد. نرخ افزایش دمای کوره به صورتی 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 به دست آمده 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. آزمایش‌ها در ۵ زمان و دمای مختلف انجام و نتایج آنها بررسی و گزارش شد. نمودار مراحل فرایند آذرکافت در شکل (۴) آورده شده است.

این‌آزمون به خوبی نشان داد که ویرانی نمونه پودر لاستیک در سه مرحله انجام می‌شود؛ مرحله اول که از دمای ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه 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. مرحله دوم ویرانی که در دمای ۳۰۰ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود و شامل کاهش ۲۲ درصدی مواد است؛ به طور عمده مربوط به ویرانی لاستیک طبیعی و لاستیک استاین-بوتادی ان است که از عناصر اصلی تشکیل دهنده 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 درصد آن را تشکیل می‌دهد به دوده و سایر مواد معدنی استفاده‌شده در فرمولاسیون تایر مربوط است؛ بنابراین با استناد به این تجزیه حرارتی محدوده دمایی ۴۰۰°C - ۶۰۰°C با تغییرات دمایی ۵۰ درجه، برای آذرکافت پودر لاستیک و استخراج مایع سوختی انتخاب شد.

### ۲-۳ روش انجام آزمایش آذرکافت

در مرحله نخست نمونه‌های پسماند لاستیک با ترازو وزن و در هر بار آزمایش میزان ۲۰ گرم پسماند با کیف آزمایشگاهی باهدف انجام آزمایش به درون واکنشگاه لوله‌ای ریخته شد. در مرحله بعد جریان گاز نیتروژن از کپسول گاز نیتروژن به وسیله لوله شیشه‌ای به درون واکنشگاه وارد شد تا اکسیژن فضای خالی واکنشگاه تخلیه شود. پس



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

در دمای ثابت ۵۰۰ درجه و زمان‌های ماند مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه تکرار و نتایج در شکل (۶) آورده شد. 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، بدین معنی که با افزایش زمان ماند در آذرکافت، درصد بیشتری از محصول به‌صورت گاز در می‌آید. بنابراین زمان ماندگاری بخارهای تولیدشده در درون شبکه 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.

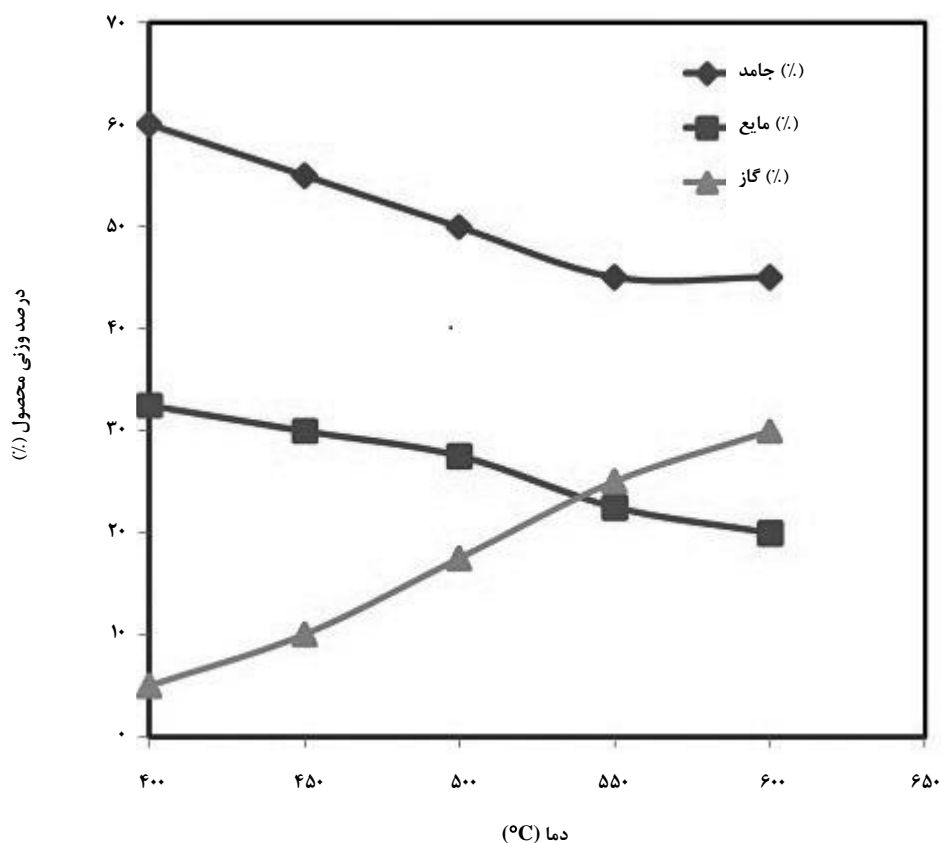
### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ اثر دما

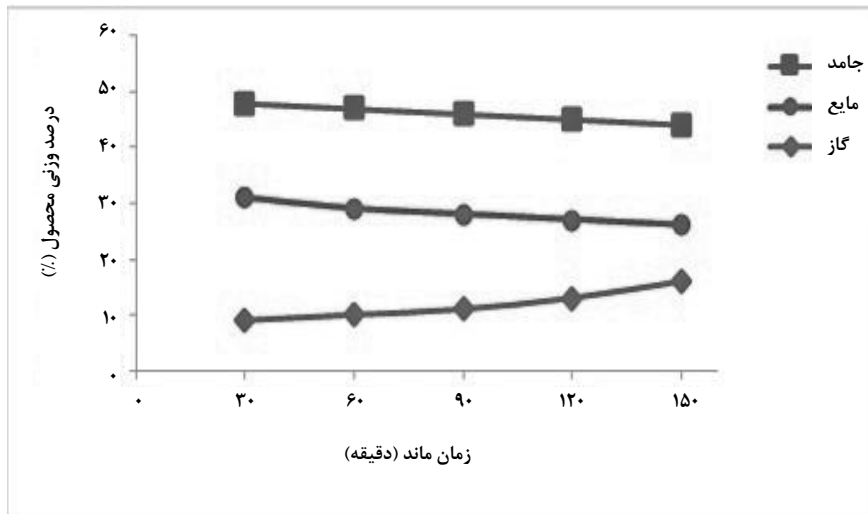
پس از انجام آزمایش در دماهای مختلف از ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس، با تغییرات ۵۰ درجه در هر مرحله، درصد مقادیر محصولات به‌دست‌آمده اعم از جامد، مایع و گاز حاصل از آذرکافت حساب و تعیین شد. نمودار درصد محصولات به‌دست‌آمده در دماهای مختلف آذرکافت در شکل (۵) آورده شده است. همان‌گونه که نمودار نشان می‌دهد درصد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

#### ۳-۲ اثر زمان ماند

برای بررسی اثر زمان ماند بر بازده محصولات به‌دست‌آمده، آزمون‌ها



شکل ۵. درصد مقادیر محصولات در دماهای مختلف.



شکل ۶. درصد مقادیر محصولات در زمان‌های مختلف.

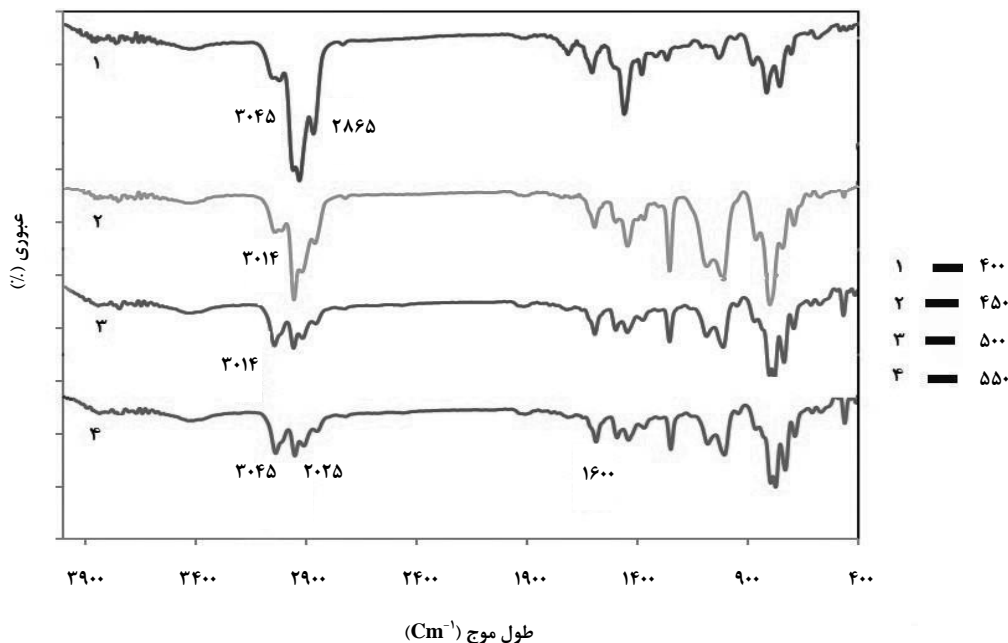
شیمیایی مایع در نمونه‌های آذرکافت شده، طیف‌سنجی FT-IR مورد استفاده قرار گرفت؛ این آزمون‌ها در محدوده طول موج ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  و در دمای محیط انجام شدند. طیف‌های FT-IR با قراردادن لایه نازکی از نمونه بر روی قرص‌های پتاسیم برماید (KBr) به دست آمدند. شکل (۷)، مجموع این طیف‌ها را که تجزیه مایع حاصل از آذرکافت پودر لاستیک در دماهای  $400^\circ\text{C}$  تا  $550^\circ\text{C}$  می‌باشند را نشان می‌دهند.

### ۳-۳ شناسایی مایع حاصل از آذرکافت

به منظور شناسایی ترکیبات موجود در مایع حاصل از آذرکافت پودر لاستیک بازیافتی، نمونه‌های مایع استخراج شده 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



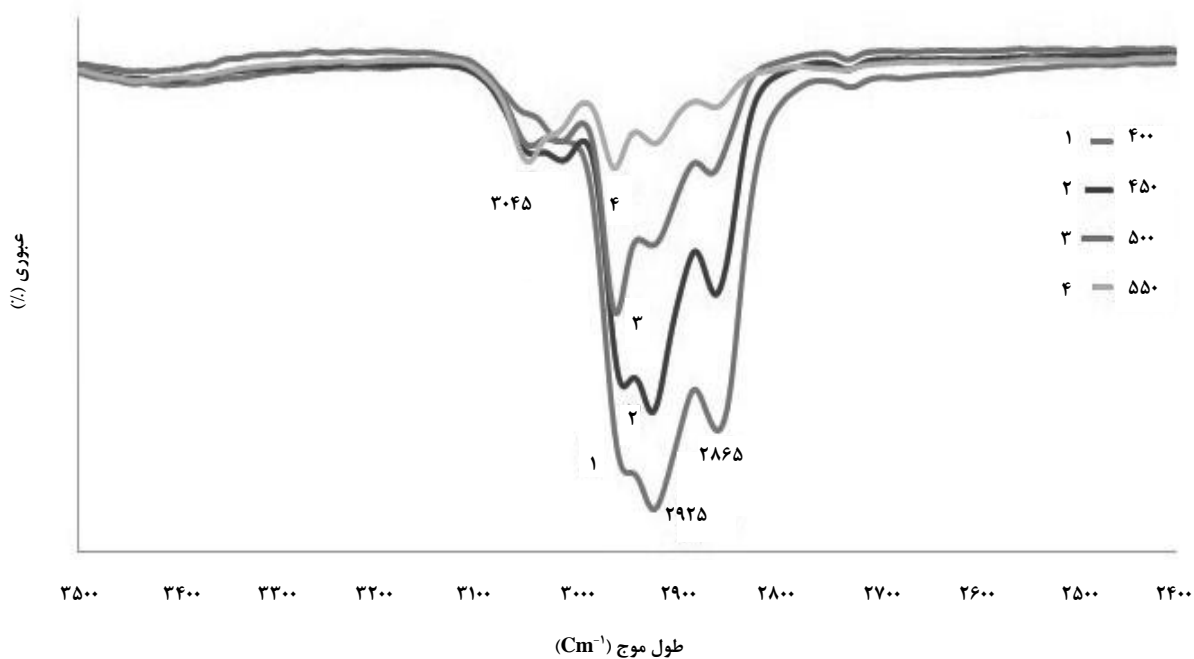
شکل ۷. طیف FT-IR حاصل از آذرکافت پودر لاستیک در دماهای  $400^\circ\text{C}$  تا  $550^\circ\text{C}$ .



حاصل کاهش و غلظت آروماتيك آن ها افزايش مى يابد. مقايسه همزمان طيفهاى FT-IR در دماهاى مختلف به صورت گسترده تر در طول موج هاى  $2500\text{ cm}^{-1}$  تا  $3400\text{ cm}^{-1}$  به منظور درك بهتر و مشخص تر ساختارهاى آروماتيك ايجادشده در دماهاى بالاتر در شكل (8) نشان داده شده است. همان گونه كه از شكل مشخص است با افزايش دماى آذركافت، جذب در طول موجهاى بالاتر از  $3000\text{ cm}^{-1}$  كه مشخصه تركيبات آروماتيك است بيشتر مى شود كه حاكي از به وجود آمدن بيشتر ساختارهاى آروماتيك در محصولات حاصل از آذركافت است.

نتايج مشابهى در بررسى هاى پژوهشگران ديگر [25-27] ديده شده است. بر اين اساس مى توان نتيجه گرفت كه احتمالاً به دليل بسته بودن فضاى واكنشگاه و حضور مواد مختلف حاصل از آذركافت امكان انجام واكنشهاى مجدد بين آنها وجود دارد و اين موضوع در دماهاى بالاتر امكان پذيرتر است و به اين علت است كه در دماهاى بالاتر آذركافت، تركيبات حلقوى سنگين تر حاصل مى شود.

طيفهاى گرفته شده در دماى اتاق جذب پهن OH را براى تمامى دماهاى آذركافت در محدوده طول موج  $3400\text{ cm}^{-1}$  نشان مى دهند. نتايج به دست آمده كم و بيش شباهت هاى ساختارى يكسانى را نشان مى دهند (شكل (7)). بررسى هاى بيشتر و دقيق تر نشان دادند كه با افزايش دماى آذركافت تفاوت هاى در ساختار مواد به دست آمده مشاهده مى شود. بدين صورت كه هرچه دماى آذركافت بالاتر رود مقادير تركيبات داراى ساختار آروماتيك در محصول به دست آمده بيشتر مى شود. اين موضوع كاملاً در مقايسه طيفهاى به دست آمده از تجزيه FT-IR مشهود است. با دقت در جذبهاى بالاي طول موج  $3000\text{ cm}^{-1}$  در دماهاى آذركافت  $40.0^\circ\text{C}$  تا  $50.0^\circ\text{C}$  مشاهده مى شود كه جذب در طول موجهاى مربوطه شارب تر مى شود و اين نكته نشان دهنده حضور بيشتر پيوندهاى دوگانه و بالطبع حضور بيشتر ساختارهاى آروماتيكى در محصولات به دست آمده است. اين مقايسه در طول موجهاى  $1600\text{ cm}^{-1}$  تا  $500\text{ cm}^{-1}$  نيز كاملاً مشهود و قابل توجه است. بنابراين مى توان نتيجه گرفت كه با افزايش دماى آذركافت به طور كلى غلظت مواد آليفاتيك در مايع



شكل 8. مقايسه همزمان طيفهاى FT-IR بزرگ نمايى شده مواد حاصل از آذركافت در دماهاى مختلف، در طول موجهاى  $3400\text{ cm}^{-1}$  تا  $2500\text{ cm}^{-1}$ .

استایرن و دی‌متیل ایندین نیز در محصول مایع حاصل از آذرکافت مشاهده شده‌اند. لیمونین 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 نشان‌دهنده که با افزایش دمای آذرکافت درصد ترکیبات آروماتیک حاصله افزایش می‌یابند [۲۸]. برخی ترکیبات مایع حاصل از آذرکافت، به‌وسیله محققین دیگر نیز گزارش شده که بسیار متنوع است [۲۹-۳۰].

### ۳-۳-۳ ارزش حرارتی

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

### ۳-۳-۲ سنجش مواد تشکیل دهنده 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 درجه حرارت آذرکافت نیز متغیر خواهند بود. هرچه دمای آذرکافت بالاتر رود، ترکیبات آروماتیکی بیشتر خواهند بود. تجزیه 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 ۲ و ۳ و دی‌متیل بوتان، ترشری ۱- بوتیل ۴- اتیل بنزن، ۱- پنتان و ۲- متیل بوتان نام برد. ترکیبات دیگری مانند زایلن، تری‌متیل بنزن، دی‌متیل

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

| شماره | دمای آذرکافت (°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                | ۲ و ۳- دی ام سی ۴            |
| ۶     | -                 | ۱۰/۴۸۵               | دی کلرومتان                  |
| ۷     | ۴۰۰-۵۵۰           | ۸۱/۹۷۹               | ۱-م-۴-ایزوپروپیل بنزن        |
| ۸     | ۵۵۰               | ۱۰۰/۱۱۵              | ترشری-ایزو بوتیل ۴ 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              |

اين اساس مى توان نتيجه گرفت كه به دليل بسته بودن فضاى واكنشگاه و حضور مواد مختلف حاصل از آذركافت امكان انجام واكنشهاى مجدد بين آنها وجود دارد؛ اين موضوع در دماهاى بالاتر امكان پذيرتر است و به اين علت در دماهاى بالاتر آذركافت، تركيبات حلقوى سنگين تر حاصل شده است. اندازه گيرى ارزش حرارتى مايعهاى به دست آمده نشان داد كه اين مايعات داراى ارزش حرارتى معادل سوختهاى نفتى هستند.

#### ۵. تشكر و قدردانى

نويسندگان از دكتور اسكندر ستوده مدير عامل محترم مجتمع صنايع يزد به دليل اهداى پودر تاير فرسوده و هم چنين از پژوهشگاه پليمير و پتروشيمى ايران براى فراهم كردن محيط آزمائش تشكر و قدردانى مى نمايند.

#### مراجع

- [1] Betan, M., Martinez, J. D., Murill, R., "Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO<sub>2</sub>", Hazardous Materials. 168: pp. 882-887, (2009).
- [2] "قانون مديريت پسماندها" (مجلس شورى اسلامى)، (۱۳۸۳).
- [3] "California waste tire generation, markets, and disposal". CIWMB staff report. (2006).
- [4] حسيني، س. م.، بهمن پور، ه.، "مديريت لاستيكهاى فرسوده"، اولين همائش بين المللى و سومين همائش مللى مهندسى و مديريت كشاورزى محيط زيست و منابع طبيعى پايدار، (۱۳۹۴).
- [5] فراهانى، م. ح.، "نقش مديريت تايرهاى فرسوده در توسعه صنايع بازيافت"، (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).
- [7] باطنى، ف.، موسوى، ت.، "مرورى بر كاربردهاى لاستيك فرسوده"، دومين كنفرانس برنامه ريزى و مديريت محيط زيست، (۱۳۹۱).

همان طور كه مشاهده مى شود مايعهاى حاصل از آذركافت لاستيكها داراى ارزش حرارتى بالاى و با مايعهاى حرارتى تجارى قابل قياس است. همين امر استفاده از آنها را به عنوان مايعهاى جايگزين جذاب مى كند. ارزش حرارتى برخى از مواد سوخت تجارى در جدول (۴) با هدف مقايسه آورده شده است.

جدول ۴. ارزش حرارتى برخى از مواد سوختى تجارى [۳۱].

| سوخت     | ارزش حرارتى (كيلوكالرى/كيلوگرم) |
|----------|---------------------------------|
| زغال     | ۵۳۷۷                            |
| كروسن    | ۱۰۲۷۷                           |
| گازولين  | ۱۰۵۱۶                           |
| متان     | ۱۳۲۸۹                           |
| پروپان   | ۱۲۰۷۰                           |
| گاز زغال | ۸۱۲۶                            |
| متانول   | ۴۷۳۲                            |
| اشغال    | ۴۷۳۲                            |
| چوب      | ۴۷۸۰                            |
| هيدروژن  | ۳۴۱۷۸                           |

#### ۴. نتيجه گيرى كللى

از يك سو با توجه به افزايش قيمت فرآوردههاى نفتى و نياز به انرژىهاى بيشتري و از ديگر سو مديريت پسماندهاى صنايع، به ويژه صنايع لاستيك سازى و دغدغههاى محيط زيستى، ضرورت بازيافت بهينه تايرهاى فرسوده در اين مطالعه انجام شد.

در اين پژوهش، عوامل مؤثر بر آذركافت تايرهاى فرسوده، شامل دماى عملياتى و زمان ماند بررسى و محصولات حاصل از آذركافت لاستيك اندازه گيرى، مايعهاى به دست آمده تجزيه و ارزش حرارتى آنها تعيين شد. نتايج به دست آمده نشان داد كه آذركافت لاستيك مرحله اى است و گستره دمايى آن از حدود ۳۰۰°C تا ۶۰۰°C است. درصد مقادير محصولات در دماهاى مختلف آذركافت متفاوت است، به نحوى كه با افزايش دما درصد محصولات گازى افزايش و درصد محصولات مايع كاهش مى يابد. زمان ماند در درصد وزنى محصولات به دست آمده به ويژه محصولات گازى مؤثر بود و با افزايش دما روند صعودى داشت. با افزايش دماى آذركافت مقادير تركيبات اروماتيكى افزايش و تركيبات آليفاتيكى كاهش يافت. بر

- 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 از آذرکافت تایرهای فرسوده"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۱).
- [۲۰] فرشچی تبریزی، ف.، تاج‌الدینی، 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<sub>2</sub> activation of pyrolysis char", Fuel Processing Technology 123, pp. 57-64, (2014).
- [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، دانشکده 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، مؤسسه قیر و آسفالت ایران، دانشکده فنی دانشگاه تهران، (۱۳۸۳).
- [۱۱] بقاپور، م.، ع.، جاهد، ع.، جوشنی، غ.، "تولید کربن فعال از لاستیک‌های مستعمل اتومبیل و حذف بنزین از آب به‌وسیله آن". مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران شماره سوم، (۱۳۹۲).
- [۱۲] صدر ممتازی، ع.، درشین زنوش، ر.، "استفاده از دوده سیلیس و الیاف پروپیلن در کامپوزیت‌های سیمانی حاوی ذرات لاستیک تایر ضایعاتی"، اولین همایش ملی سازه، زلزله، ژئوتکنیک، بابلسر، مؤسسه 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.، حاجعلی‌گل، م.، ر.، دبیر، ب.، "مطالعه تجربی پیرولیز سریع تایرهای مستعمل"، اولین کنگره 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

- [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).