

بررسی و امکان‌سنجی فرایند تولید گرافیت از پسمان‌های چوب صنوبر، تایر و کاه

آیسان فرجی بخشکندی^۱، مرتضی قلی‌زاده^{۲*}، عزیز باباپور^۳ و حسن اقدسی‌نیا^۲

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۳. دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: تیر ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲

<https://doi.org/10.30495/JACRI.1403.1044872>

چکیده

در این مطالعه برای امکان‌سنجی تولید گرافیت از سه نمونه چوب صنوبر، تایر و کاه در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس با زمان ماندگاری ۲۰ دقیقه و سرعت گرمادهی $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تف‌کافت شدند و اثرهای دمای تف‌کافت بر چارهای تولیدشده بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که افزایش دمای تف‌کافت منجر به کاهش بازده چار شد و چار هر سه نمونه در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بیشترین بازده را داشت که به دلیل تجزیه بیشتر واکنشگرها در دماهای بالاتر است. برپایه نتیجه‌های تجزیه عنصری غلظت کربن با افزایش دما در همه نمونه‌ها افزایش، ولی غلظت هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن کاهش یافت. در طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) هر سه نمونه به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه، گروه‌های عاملی C-H ، C=O و C-O مشاهده شدند و در دماهای بالاتر نسبت ترکیب‌های آروماتیک به آلیفاتیک افزایش یافت. در الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) قله (۰۰۲) مربوط به صفحه‌های گرافیت در نمونه‌ها مشاهده شد. با افزایش دما، قله (۰۰۲) در الگوهای چارهای به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، تیزتر و باریک‌تر با شدت بالا بودند که نشان دادند نمونه‌های تهیه‌شده در این دما نسبت به سایر دماها به گرافیت تجاری شبیه‌تر بودند. مقایسه نمودارهای TGA نمونه‌ها نشان دادند که چارهای تولیدشده از هر سه نمونه در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، کاهش وزن کمتری را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان دادند و از پایداری گرمایی بالاتری برخوردار بودند.

واژه‌های کلیدی: پسمان تایر، چوب صنوبر، کاه، تف‌کافت، گرافیت.

مقدمه

کمک می‌کند. برای تنها منبع تجدیدپذیر حاوی کربن، زیست‌توده ذخایر زیادی دارد و سازگار با محیط‌زیست است که آن را به یک ماده خام مناسب برای تهیه کربن گرافیت باکیفیت بالا تبدیل می‌کند [۲].

فرایند سنتز گرافیت در سال‌های اخیر به‌طور فزاینده‌ای متداول شده است. کربن عنصر پایه‌ای است و در ساختار بلوری قرار گرفته است که گرافیت را تشکیل می‌دهد. بنابراین، کربن به‌عنوان پیش‌ساز برای تولید گرافیت انتخاب می‌شود. پیش‌ساز کربن، ماده خامی است که در تولید فیبر کربن پس از فرایند عملیات گرمایی استفاده می‌شود. از آنجایی که کربن عنصر اصلی برای بیشتر موجودات زنده جهان است، بسیاری از منابع را می‌توان به‌عنوان پیش‌سازهای کربن استفاده کرد. با این حال، ترکیبها با محتوای کربن فراوان مطلوب‌تر هستند؛ زیرا می‌توانند مقدار کربن بیشتری تولید کنند. سه پیش‌ساز کربن وجود دارد که به‌طور معمول برای تولید فیبر کربن استفاده می‌شود. نخستین پیش‌ساز سلولز است که در سال ۱۸۷۱ معرفی شد. دومین پیش‌ساز کربن پلی‌اکریلونیتریل (PAN) ^۴ و پیش‌ساز سوم لیگنین است. در میان آن‌ها، دو پیش‌ساز طبیعی (سلولز و لیگنین) هستند، درحالی‌که PAN یک پیش‌ساز مصنوعی است. زنجیره‌های طولانی ترکیب‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن به‌طور معمول در بیشتر مواد سلولزی یافت می‌شود. کربن موجود در مواد سلولزی می‌تواند تا ۵۵ درصد وزنی باشد. این مقدار کربن بالا، آن‌ها را واجد شرایطی می‌کند که به‌عنوان پیش‌سازهای کربن برای تولید کربن گرافیتی استفاده شوند.

رویکرد بهینه برای تولید گرافیت از زیست‌توده را می‌توان به دو مرحله اصلی تقسیم کرد. نخستین مورد، تولید مواد با محتوای کربن بالا از زیست‌توده از راه فرایند کربن‌سازی است. به دنبال آن گرافیت‌سازی انجام می‌شود که شامل بازسازی ساختار کربن آریخت به کربن گرافیتی بلوری است. مواد

بیشتر مواد کربنی مانند گرافیت که به‌صورت تجاری تولید می‌شوند از منابع تجدیدناپذیر (نفت و زغال‌سنگ) تأمین می‌شوند که گران هستند. کمبود منابع تجدیدناپذیر پژوهشگران را وادار کرده است که به دنبال منابع تجدیدپذیر به‌عنوان خوراک برای تولید مواد کربنی باشند. گرافیت توسط ایالات متحده و اتحادیه اروپا به‌عنوان یک ماده معدنی راه‌بردی و حیاتی با بازاری که انتظار می‌رود به ۴/۴۸ میلیون تن و ۱۷/۵۶ میلیارد دلار برسد، گروه‌بندی شده است [۱]. گرافیت تجاری فرآورده ارزشمندی است که به‌طور گسترده در طیف وسیعی از کاربردها استفاده می‌شود. افزایش تقاضا، به‌ویژه برای استفاده خاص، منجر به پژوهش‌هایی در مورد تولید گرافیت مصنوعی^۱ جایگزین، کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست شده است.

گرافیت به‌طور معمول از کک نفتی^۲، آسفالت، زغال‌سنگ و سایر منابع کربن با رسوب بخار یا پیش‌سازهای کربنی که در گستره دمایی بسیار بالا بین ۱۸۰۰ تا ۳۵۰۰ درجه سلسیوس تصفیه می‌شوند، به‌دست می‌آید. تبدیل کربن آریخت^۳ به گرافیت با بلورینگی بالا به‌طور معمول هفته‌ها طول می‌کشد و این فرایند با مصرف انرژی زیاد همراه است. پیش‌سازهای کربن غیرقابل‌تجدید نیز به‌طور جدی تولید پایدار گرافیت را محدود می‌کنند [۲].

تولید سالانه پسماندهای زیست‌توده حدود ۱۷۰۰ تن شامل ۷۵ درصد کربوهیدرات، ۲۰ درصد لیگنین و ۵ درصد سایر فرآورده‌های طبیعی است، از این میان تنها ۳/۵ درصد از این زباله به‌طور کامل استفاده می‌شود. استفاده از زیست‌توده در تولید انرژی و مواد شیمیایی دیگر به رشد اقتصادی کشورهایی که کشاورزی دارند، کمک می‌کند. همچنین، به کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی و ایجاد فرصت‌های شغلی بیشتر در کشاورزی، مدیریت جنگل، نفت و صنایع شیمیایی

1. Synthetic graphite
2. Petroleum coke
3. Amorphous

4. Polyacrylonitrile

واحدهای حلقه همراه با تکامل بیشتر آب، CO و CO₂ را شامل می شود. در مرحله چهارم آروماتیک شدن یا تشکیل لایه‌های گرافیت مانند، انجام می‌شود. پسماند پایانی هر واحد حلقه سلولزی، اتم‌های چهارکربنی است که به‌عنوان بلوک اصلی برای تشکیل لایه‌های گرافیتی عمل می‌کند [۴].

از طرفی، تقاضا برای تولید تایرهای جدید برای رفع نیازهای صنعت خودروسازی که به‌سرعت در حال رشد است، هر سال به ۴/۳ درصد افزایش یافته و به ۲/۸ میلیارد لاستیک رسیده است [۵]. از آن‌جایی که نگرانی اصلی، محیط‌زیست و هزینه است، پسماندهای زیست‌توده و تایر، انتخابی عالی برای مواد خام هستند. یکی از راه‌های ممکن برای تهیه مواد کربنی، روش تف‌کافت است. روش تف‌کافت فرایندی است که از گرما برای تبدیل زیست‌توده به انرژی یا فراورده شیمیایی استفاده می‌کند. در روش تف‌کافت، این فرایند منجر به باقی‌ماندن بیشتر کربن و خروج عناصر دیگر می‌شود. در واقع بیشتر فراورده کربنی که امروزه استفاده می‌شود از پیش‌سازهای آلی غنی از کربن گرفته شده است که در دمای بالا در جریان گاز بی‌اثر تصفیه شده‌اند.

در این پژوهش، زیست‌توده‌های چوب صنوبر^۱، کاه^۲ و پسمان‌های تایر^۳ برای امکان‌سنجی تولید گرافیت در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس تف‌کافت شدند. همچنین، تأثیر دمای تف‌کافت بر ویژگی چاره‌های تولیدی بررسی شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

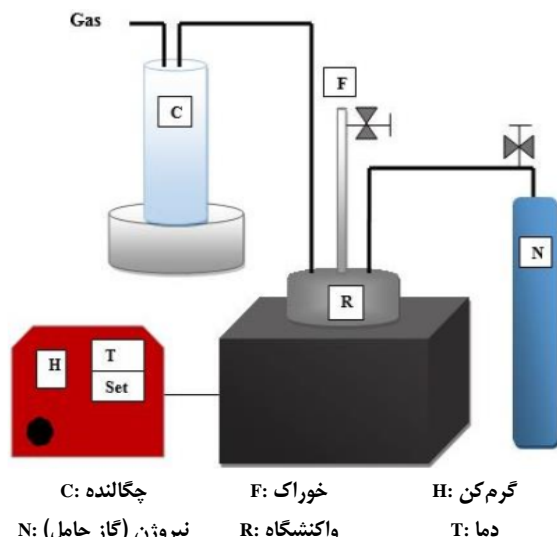
پسمان‌های لاستیک به‌عنوان ماده اولیه از لاستیک اتومبیل‌های سبک جمع‌آوری شد. پیش از انجام آزمایش برای حفظ یکنواختی اجزا، نمونه‌های لاستیک در اندازه‌های طول ۵ تا ۱۰ میلی‌متر، عرض حدود ۳ تا ۷ میلی‌متر و ارتفاع ۳ تا ۵

زیست‌توده خام به‌دلیل پدیده‌ای به‌نام «مقاومت زیست‌توده»، کربن پایینی دارند که مقاومت طبیعی دیواره‌های سلولی گیاه در برابر تخریب با میکروب‌ها و آنزیم‌ها را توصیف می‌کند. لیگنین و همی‌سلولز موجود در زیست‌توده لیگنوسلولزی، در درجه اول مسئول این مقاومت هستند، زیرا میکروفیبریل‌های سلولز را می‌پوشانند. بنابراین، برای تبدیل مواد زائد زیست‌توده به پیش-ساز کربن، تف‌کافت مورد نیاز است. در طول کربن‌سازی، مواد فرار موجود در پسمان‌های زیست‌توده آزاد می‌شوند و پسماندهای زیست‌توده به کربن تبدیل می‌شوند [۳].

در طول فرایند گرافیتی‌شدن که در آن کربن آریخت در مدت‌زمان طولانی تحت عملیات گرمایی قرار می‌گیرد، انرژی گرمایی از بازسازی ساختار اتمی به یک ساختار بلوری منظم پشتیبانی می‌کند که نشان‌دهنده کربن ساختاریافته گرافیکی است. در حال حاضر، متداول‌ترین روش سنتز گرافیت که به-طور گسترده‌ای در صنعت به‌کار گرفته می‌شود، با استفاده از مواد خام فسیلی است که به دمای بالایی تا ۳۰۰۰ درجه سلسیوس، نیاز دارد. از طرف دیگر، گرافیت مصنوعی نیز می‌تواند از زیست‌توده، به‌عنوان پیش‌ساز کربن، تولید شود. فرایند گرافیتی‌شدن بیشتر می‌تواند به تبدیل پیش‌ساز کربن از زیست‌توده به گرافیت کمک کند. کربن گرافیتی از پیش‌سازهای زیست‌توده کربن مزایای بسیاری را ارائه می‌دهد. سنتز کربن گرافیتی از زیست‌توده، افزون بر اینکه یک واکنشگر فراوان و ارزان است، به دمای گرافیتی‌شدن کمتری نیاز دارد که برای حفاظت از محیط‌زیست مفید است [۳].

با توجه به موضوع مورد بررسی، سازوکار تشکیل گرافیت از مواد سلولزی شامل چهار مرحله است: مرحله اول شامل دفع فیزیکی آب (۲ درصد، ۱۵۰ درجه سلسیوس) است که یک فرایند برگشت‌پذیر است و آب جذب-شده می‌تواند به ۱۲ درصد برسد. مرحله دوم شامل آبیگری از واحد سلولز (۲۴۰ درجه سلسیوس) است. مرحله سوم بریدگی زنجیره یا بسپارش و شکستن پیوندهای C-O و C-C در

1. Poplar
2. Straw
3. Tire



شکل ۱ طرحواره‌ای از سامانه به کار گرفته شده در فرایند تفکافت

روش‌ها و دستگاه‌ها برای بررسی ویژگی‌های فراورده تعیین عناصر مربوط به نمونه‌ها با دستگاه instrument EuroEA3000-Single انجام شد. برای انجام این کار، نمونه‌ها در لوله احتراق و در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس سوزانده و با آشکارساز TCD^۱ عنصرهای سازنده شناسایی و مقدرهای آن‌ها تعیین شدند. لازم به ذکر است که گاز هلیوم به‌عنوان گاز حامل در این سامانه استفاده شد. طیف‌سنج فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Nicolet instrument ۵۵۰ برای ثبت طیف‌های FTIR نمونه‌ها به کار گرفته شد. پراش‌سنج Ultima IV X-ray ساخت شرکت ژاپنی ریچاکو^۲ برای ثبت الگوهای XRD نمونه‌ها به کار گرفته شد. منبع ایجاد پرتو، CuK α و طول موج پرتو به کاررفته ۱/۵Å^۳ آنگستروم، سرعت روبش ۱۰ °C/min، ولتاژ سامانه ۴۰ Kw و جریان ۱۰۰ mA بود. دستگاه تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA^۳) پرکین المر ساخت آمریکا بود. ابتدا نمونه‌ها تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس گرمادهی و برای حذف رطوبت فیزیکی آن‌ها، ۲۰ دقیقه در این دما نگه داشته شدند. سپس، گرمادهی نمونه‌ها تا ۸۵۰ درجه سلسیوس با سرعت ۲۰ °C/min در

میلی‌متر آماده شدند. همچنین، پسمان‌های چوب صنوبر و کاه جمع‌آوری و در اندازه‌های ۱ تا ۲ میلی‌متر آماده شدند.

سامانه به کار گرفته شده در فرایند تفکافت

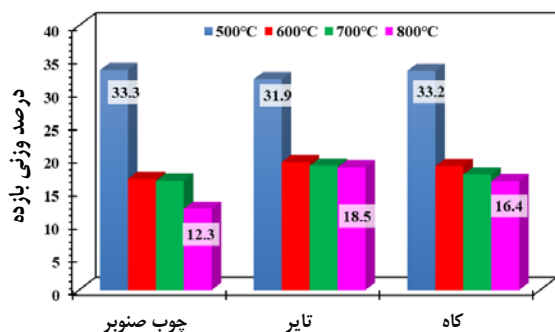
در شکل ۱ طرحواره‌ای از دستگاه استفاده شده آورده شده است. در این آزمایش واکنشگاه فرایند تفکافت از نوع نیم‌پیوسته بستر ثابت و ارتفاع آن حدود ۱۹ cm و قطر آن ۱۹ cm است. جنس واکنشگاه از نوع فولاد پادزنگ است و ۲ عدد شیر سوزنی فولاد ۳۱۶ و یک عدد شیر تویی فولادی ۳۱۶ دارد. برای ورودی گاز لوله ۰/۲۵ inch و برای خروجی آن لوله ۰/۲۵ inch تعبیه شده است. برای انجام آزمایش، حدود ۱۵ گرم از هر نمونه (پسمان‌های لاستیک، چوب صنوبر و کاه)، گاز نیتروژن با خلوص بالا به‌عنوان گاز حامل و همچنین، یک واپایشگر برای واپایش دمای واکنشگاه به کار گرفته شد. تفکافت نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در فشار اتمسفری انجام شد. پس از اینکه دمای واکنشگاه با کوره از دمای اتاق به دمای موردنظر رسید، ۱۵ گرم خوراک در هر آزمایش در واکنشگاه قرار داده شد. سپس، به مدت ۲۰ دقیقه خوراک داخل واکنشگاه تفکافت قرار داده شد. در هنگام انجام آزمایش، واکنشگاه با گاز نیتروژن پاک‌سازی شد. پس از آزمایش چار در واکنشگاه، روغن زیستی در چگالنده و گاز به‌عنوان فراورده تفکافت جمع‌آوری شدند.

برای بررسی تولید گرافیت، مقدار ۳ گرم از چار تولیدشده از هر نمونه پسمان‌های لاستیک، چوب صنوبر و کاه در کوره در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس گرمادهی و زمان واکنش ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. برای ایجاد یک جو بی‌اثر، گاز نیتروژن در سراسر عملیات گرمایی جریان داشت.

1. Thermal conductivity detector (TCD)
2. Rigaku
3. Thermogravimetric Analysis (TGA)

به آرامی رخ داد. انتشار شدید مواد فرار در اثر گرما در داخل ذره‌های تاپر موجب انتشار سریع آن‌ها به سمت خارج می‌شود، این شرایط واکنش‌های تراکم ثانویه مواد فرار تفکافت را به کمینه می‌رساند و تشکیل فراورده جامد را کاهش می‌دهد [۷].

در چار کاه مقدار بازده چار در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با بقیه دماها متفاوت بود و بازده چار به دست آمده از کاه در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس از مقدار ۳۳/۲ درصد به ۱۸/۷ درصد در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. کاهش بازده چار با افزایش دما می‌تواند به دلیل تجزیه اولیه بیشتر مواد خام در دماهای بالاتر باشد [۸]. بازده چار تولید شده از چوب صنوبر، تاپر و کاه به عنوان تابعی از دمای تفکافت در شرایط یکسان روند‌های مشابهی را نشان دادند و بازده چار هر سه نمونه با افزایش دما کاهش یافت. در این مطالعه، بیشترین و کمترین بازده چار مربوط به چوب صنوبر در دماهای ۵۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۳۳/۳ و ۱۲/۳ درصد بود. تفاوت در بازده نمونه‌ها به دلیل متفاوت بودن ترکیب‌های شیمیایی نمونه‌ها بود [۹].



شکل ۲ تأثیر دمای واکنش بر بازده چارها

تجزیه عنصری

تجزیه عنصری چارهای تولید شده در دماهای متفاوت در جدول ۱ آورده شده است. نتیجه‌های تجزیه عنصری چارها نشان داد که چار به طور عمده از کربن تشکیل شده است، محتوای کربن چار نمونه‌ها با افزایش دمای تفکافت افزایش

فضای نیتروژنی انجام شد. اندازه‌گیری مساحت موثر و حجم تخلخل نمونه‌ها با روش BET^۱ و به کارگیری دستگاه BELSORP Mini II ساخت کشور ژاپن انجام شد. برای این اندازه‌گیری‌ها، نمونه‌ها به -طور معمول به صورت پودر به کار گرفته شدند. به طور معمول ۰/۱ گرم از هر نمونه برای اندازه‌گیری منظور شد. برای نمونه‌های با سطح کم در حدود ۰/۲ گرم از نمونه مورد نیاز بود.

نتیجه‌ها و بحث

بازده فراورده‌ها

نتیجه بررسی اثر دمای واکنش (در گستره ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس) بر بازده فراورده‌های به دست آمده از تفکافت چوب صنوبر، تاپر و کاه، در شکل ۲ آورده شده است. سرعت گرمادهی برای همه نمونه‌ها ثابت و برابر با ۵ °C/min بود. زمان واکنش برای چار به دست آمده از هر سه نمونه برابر با ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. با افزایش دما از ۵۰۰ به ۸۰۰ درجه سلسیوس بازده چار برای چوب صنوبر از ۳۳/۳ به ۱۲/۳ درصد کاهش یافت. کاهش بازده چار به دلیل افزایش شکست مولکولی ترکیب‌های آلی با افزایش دما بود. در دمای حدود ۱۰۰ درجه سلسیوس و اندکی بالاتر رطوبت آزاد شد، در حالی که همی سلولز، سلولز و لیگنین به ترتیب در دمای ۲۲۰ تا ۳۱۵ درجه سلسیوس، ۳۱۵ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس و دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سلسیوس تجزیه شدند. به طور کلی افزایش دمای تفکافت منجر به تجزیه مواد فرار به گازهایی با وزن مولکولی کم می‌شود [۶].

بیشترین بازده چار تاپر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس برابر با ۳۱/۹ درصد بود که با افزایش دما مقدار بازده کاهش یافت. مقادیر بازده چار تاپر در سه دمای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس تفاوت اندکی داشتند و کاهش جزئی بازده با افزایش دما مشاهده شد. کاهش بازده چار بین ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس سریع بود و پس از آن کاهش بازده چار تاپر

1. Brunauer Emmett Teller (BET)

سرعت واکنش‌هایی همچون اکسیژن‌زدایی و تشکیل آب بود [۱۰]. از دست‌دادن اکسیژن و هیدروژن در دمای تف‌کافت بالاتر می‌تواند با شکستن پیوندهای ضعیف در ساختار چار مرتبط باشد. همچنین، در دماهای بالاتر، واکنش‌های آب‌زدایی، کربونیل‌زدایی و کربوکسیل‌زدایی در واکنشگاه تف‌کافت افزایش و اکسیژن کاهش یافته است که نشان می‌دهد اکسیژن با تشکیل CO و CO₂ فرار از دست رفته است. با افزایش دما از ۵۰۰ به ۸۰۰ درجه سلسیوس به دلیل معطرشدن و تشکیل گاز H₂ و گازهای غیرقابل چگالش، هیدروژن از چار کاهش یافت. از این رو، چار به دست آمده با افزایش دما به تدریج معطر و دارای طبیعت کربنی‌تر می‌شود [۱۱]. مقدار گوگرد و نیتروژن نیز مانند هیدروژن روند مشابهی را نشان دادند و با افزایش دما کاهش یافتند. کاهش گوگرد در چار به دلیل افزایش سرعت واکنش گوگردزدایی در دماهای بالاتر بود [۱۱].

یافته است. چار به دست آمده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، بالاترین مقدار کربن (چوب صنوبر ۶۱/۲۰، تایر ۸۲/۹۰ و کاه ۵۴/۳۱ درصد) را در مقایسه با سایر دماها داشت. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کربن با افزایش دما غنی شده است. افزایش مقدار کربن با افزایش دما به دلیل آزادشدن مواد فرار در طی فرایند تف‌کافت است که منجر به حذف گونه‌های غیرکربنی و در نتیجه غنی‌سازی کربن می‌شود [۶]. برای مثال، می‌توان به کاهش مقدار اکسیژن اشاره کرد که به دلیل افزایش سرعت واکنش اکسیژن‌زدایی در دماهای بالا بود.

برپایه داده‌های جدول ۱، مقدار هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد نیز با افزایش دمای تف‌کافت کاهش یافته است. هیدروژن از ۱/۲۶ به ۰/۳۳ درصد برای چار به دست آمده از چوب صنوبر، از ۰/۱۱ به ۰/۰۶ درصد برای چار تایر و از ۱/۰۴ به ۰/۳۶ درصد برای چار کاه کاهش یافت. کاهش هیدروژن و اکسیژن به دلیل افزایش

جدول ۱ نتیجه تجزیه عنصری چارهای به دست آمده در دماهای متفاوت

نوع چار	دمای تف‌کافت (درجه سلسیوس)	کربن (درصد وزنی)	نیتروژن (درصد وزنی)	گوگرد (درصد وزنی)	هیدروژن (درصد وزنی)	اکسیژن (درصد وزنی)
چوب صنوبر	۵۰۰	۵۵،۳۷	۱،۸۳	۰،۷۰	۱،۲۶	۴۹،۸۳
	۶۰۰	۵۸،۵۳	۱،۰۷	۰،۳۷	۱،۱۳	۴۳،۹۹
	۷۰۰	۵۹،۸۶	۱،۱۷	۰،۲۴	۰،۵۰	۳۸،۲۳
	۸۰۰	۶۱،۲۰	۰،۶۷	۰،۱۷	۰،۳۳	۳۷،۶۳
تایر	۵۰۰	۷۸،۳۵	۰،۵۱	۲،۸۰	۰،۱۱	۱۸،۲۲
	۶۰۰	۷۹،۲۴	۰،۴۰	۲،۶۲	۰،۱۰	۱۷،۶۴
	۷۰۰	۸۰،۰۲	۰،۴۲	۲،۵۴	۰،۰۷	۱۶،۹۵
	۸۰۰	۸۲،۹۰	۰،۳۳	۲،۲۳	۰،۰۶	۱۴،۴۸
کاه	۵۰۰	۴۹،۳۱	۰،۸۹	۰،۳۸	۱،۰۴	۴۸،۳۷
	۶۰۰	۵۱،۴۶	۰،۸۲	۰،۳۴	۰،۹۷	۴۶،۴۱
	۷۰۰	۵۲،۹۷	۰،۷۷	۰،۳۴	۰،۹۸	۴۴،۹۴
	۸۰۰	۵۴،۳۱	۰،۴۸	۰،۱۵	۰،۳۶	۴۴،۷۰

تا 1450 cm^{-1} به گروه عاملی C-H آروماتیک اشاره داشت. شدت این نوار در طیف چار به دست آمده از چوب صنوبر در دماهای بالاتر افزایش یافته بود که نشان دهنده پایداری ترکیب‌های آروماتیک در دماهای بالا بود [۱۳]. نوار پدیدار شده در بازه 1035 تا 1068 cm^{-1} نشانگر گروه عاملی C-O است که در دماهای بالا شدت آن کاهش یافته بود، زیرا پیوند C-O به دلیل واکنش‌های اکسیژن‌زدایی شکسته شده بود [۱۴]. همچنین، نوار ناحیه 875 cm^{-1} وجود ترکیب‌های آروماتیک در چار را نشان می‌دهد [۱۳].

در طیف چار به دست آمده از تایر نیز گروه‌های عاملی -OH، C-H، C=C، C=O و C-O مشاهده می‌شود (شکل ۳). نوارهای جذب در حدود 3400 cm^{-1} به روشنی برای همه چارهای به دست آمده از تایر قابل مشاهده است که نشان دهنده گروه عاملی الکل‌ها است. با افزایش دما از 500 به 600 درجه سلسیوس، شدت این نوار کاهش یافته است که نشان می‌دهد گروه‌های آلی OH- در دماهای بالا شکسته می‌شوند [۱۳]. شدت این نوار در دماهای 600 ، 700 و 800 درجه سلسیوس به تقریب مشابه است و تغییرهای ناچیزی مشاهده می‌شود. این می‌تواند به دلیل سرعت بالای اکسیژن‌زدایی و تشکیل آب در دماهای بالاتر باشد. نوارهای مربوط به ارتعاش کششی C-H از 2923 تا 2961 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی آلیفاتیک است. شدت این نوارها در دماهای بالا کاهش یافت. روشن است که دماهای بالا موجب افزایش آروماتیک شدن چار و کاهش آلیفاتیک شدن آن می‌شود. نوار گسترده در گستره 1581 تا cm^{-1} آلیفاتیک 1669 منتسب به گروه عاملی C=C آروماتیک و C=O بود که با بیشترین شدت برای چار تایر در دمای 500 درجه سلسیوس پدیدار شده و شدت آن با افزایش دمای تفکافت به 600 درجه سلسیوس و دماهای بالاتر به دلیل تجزیه مواد آلی کاهش یافت [۱۴]. نوار مشاهده شده در گستره 1436 تا cm^{-1} 1463 در همه دماها برای نمونه چار به دست آمده از تایر مربوط به CH_2 - و CH_3 - است [۱۵] که شدت کمی برای همه نمونه‌ها

طیف‌های FTIR چارهای به دست آمده و گرافیت

طیف‌های FTIR چارهای چوب صنوبر، تایر و کاه در دماهای 500 ، 600 ، 700 و 800 درجه سلسیوس همراه با گرافیت در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. طیف‌های چارهای تولیدی در هر سه نمونه ویژگی‌های مشابهی را نشان می‌دهند، ولی دلیل متفاوت بودن آن‌ها، تغییر در شدت گروه‌های عاملی با افزایش دما است.

در طیف چار به دست آمده از چوب صنوبر قله‌های مربوط به گروه‌های عاملی -OH، C-H، C=C، C=O و C-O مشاهده می‌شود. در این طیف در همه دماها قله‌هایی در گستره 3400 تا cm^{-1} دیده می‌شود که نشان دهنده ارتعاش کششی گروه‌های عاملی OH- است [۱۰]. شدت این گروه عاملی با افزایش دما کاهش یافته است. این کاهش ممکن است به دلیل از بین رفتن گروه‌های عاملی الکی در دماهای بالا به دلیل واکنش‌های آب‌زدایی باشد. همچنین، به تسریع واکنش آب‌زدایی زیست-توده نسبت داده می‌شود. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن گروه عاملی آلیفاتیک C-H در گستره 2820 تا 2980 cm^{-1} مشاهده شدند. شدت نوار مربوط به طیف چارهای به دست آمده در دماهای بالاتر به دلیل شکستن پیوندهای ضعیف C-H کاهش یافته بود. کاهش شدت نوارهای مربوط به این گروه عاملی نشان دهنده افزایش سرعت واکنش تبدیل ترکیب‌های آلیفاتیک به آروماتیک بود [۱۰]. در گستره عدد موج 1550 تا 1650 cm^{-1} نوار مربوط به گروه عاملی C=C حلقه‌های آروماتیک و C=O مشاهده شد. با افزایش دما مقدار شدت این نوار برای هر دو نمونه چار به دست آمده از چوب صنوبر کاهش یافت. این نتیجه‌ها حاکی از حذف ترکیب‌های اکسیژن‌دار در دماهای بالا و نشان دهنده تبخیر مواد آلی نمونه‌های چار در دماهای بالا است و موجب می‌شود چار به تدریج به کربن آروماتیک تبدیل شود [۱۲]. نوار گستره 1350

هیدروکربن آلیفاتیک و توسعه ساختار آروماتیک چار با افزایش دمای تفکافت است [۱۷]. نوار گستره ۱۰۵۰ تا ۱۱۵۰ cm^{-1} نشان‌دهنده گروه عاملی C-O مربوط به اتر است که گروه‌های اتر به دلیل افزایش سرعت واکنش اکسیژن‌زدایی با افزایش دما کاهش می‌یابند [۱۸]. نوارها بیانگر ترکیب‌های آروماتیک در گستره ۷۰۰ تا ۹۰۰ cm^{-1} برای چار به‌دست‌آمده از کاه در همه دماها مشاهده شدند که نشان‌دهنده ترکیب‌های معطر در ساختار چار است [۱۳].

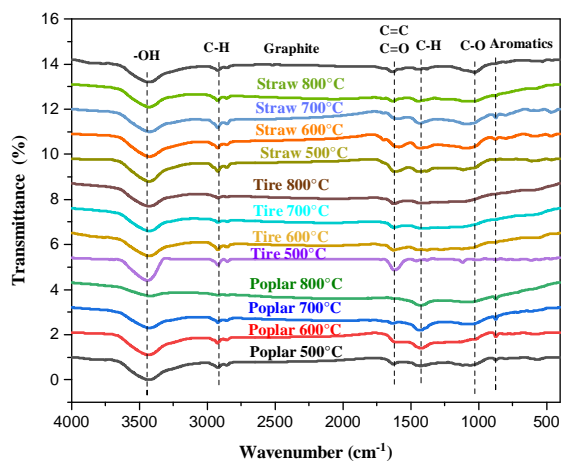
نتیجه مقایسه طیف‌های FTIR نشان داد که چار هر سه نمونه چوب صنوبر، تایر و کاه ترکیب‌های آروماتیک بیشتری با درجه‌های متفاوت در ساختار خود دارند. همچنین، ترکیب‌های آلیفاتیک و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در ساختار چارها مشاهده شد که شدت نوارهای مربوط متفاوتی داشتند و با افزایش دما شدت آن‌ها در هر سه نمونه چار کاهش یافت. با افزایش دمای تفکافت شدت گروه‌های هیدروکسیل، C-H آلیفاتیک، C=C و اتر کاهش یافت که نشان می‌دهد چوب صنوبر، تایر و کاه می‌توانند در دماهای بالا دارای کربن (بیشتر به شکل آروماتیکی) باشند.

الگوهای XRD چارهای به‌دست‌آمده و گرافیت

برای شناسایی فازهای تشکیل‌شده و تعیین ساختار بلوری، پراش پرتو ایکس (XRD) به‌کارگرفته شد. الگوهای پراش پرتو ایکس چارهای تولیدشده از نمونه‌های چوب صنوبر، تایر و کاه همراه با الگوی گرافیت در شکل ۴ آورده شده‌اند. با توجه به این شکل قله شاخص (۰۰۲) در الگوی گرافیت تجاری در 2θ برابر $^{\circ}$ ۲۶/۵ مشاهده می‌شود که بیانگر بلوری بودن آن است [۱۹]. این قله مربوط به صفحه‌های بلوری گرافیت است [۲۰]. در الگوهای XRD چارهای به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه نیز با اندکی جابه‌جایی، این قله در الگوهای نمونه‌های تهیه‌شده برای همه دماها مشاهده می‌شود. قله (۰۰۲) به‌انباشته‌شدن صفحه‌های پایه گرافیتی در بلورک‌های چار مربوط می‌شود [۸]. این

داشت. نوار پدیدار شده در 1120 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-O هیدروکسیل فنلی یا اترها است که برای چار به‌دست‌آمده از تایر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس مشاهده شده و با افزایش دمای تفکافت شدت آن کاهش یافته است که نشان می‌دهد به‌احتمال در اثر واکنش‌های کربوکسیل‌زدایی شکسته شده‌اند [۱۴].

باتوجه به شکل ۳، در طیف چار به‌دست‌آمده از کاه گروه‌های عاملی C=C، C-H، -OH و C-O وجود دارد. در اثر افزایش دما، طیف‌ها متفاوت شده‌اند. نوار پهن در 3400 cm^{-1} مربوط به کشش گروه -OH است که با افزایش دما به ۸۰۰ درجه سلسیوس شدت آن کم شده است. این وضعیت ممکن است به ازدست‌دادن رطوبت زیست‌توده در اثر اکسیژن‌زدایی نسبت داده شود [۱۶]. نوار مربوط به C-H آلیفاتیک در گستره ۲۸۵۵ تا 2927 cm^{-1} نیز با افزایش دما کاهش یافته است. این کاهش به‌احتمال به دلیل شکستن پیوندهای بین اتم‌های کربن و هیدروژن است [۱۶].



شکل ۳ طیف‌های FTIR چارهای به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه

نوارهای گستره ۱۵۵۰ تا 1650 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی C=C آروماتیک و C=O است. شدت این نوارها در دماهای بالاتر کاهش یافته که این بیشتر نشان‌دهنده کاهش

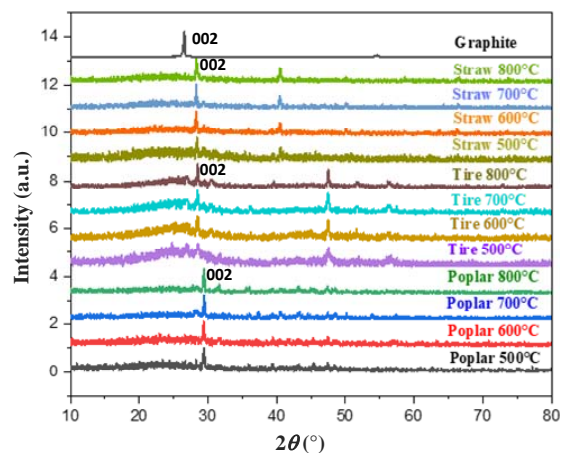
قلی زاده و همکاران

به دست آمده در جدول ۲ ارائه شده‌اند. در طی فرایند تف کافت، سطح ویژه، اندازه و حجم حفره‌های نمونه‌های چار به شدت با دما تغییر کرد. به طور کلی سطح ویژه چارها با افزایش دمای تف کافت افزایش یافت. برای چارهای چوب صنوبر در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و تایر در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس یک کاهش سطح ویژه مشاهده شد که برای چار به دست آمده از چوب صنوبر مقدار سطح ویژه از ۱۴۰ به $64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ کاهش یافت. این نتیجه می‌تواند به دلیل افزایش سرعت واکنش بسپارش با افزایش دما باشد [۲۱].

چار تشکیل شده از چوب صنوبر در دمای پایین تر مستلزم تراکم مواد فرار آلی است که می‌تواند منجر به مسدود شدن برخی از حفره‌ها و افت در سطح کل شود. به طور کلی سطح ویژه چارها با افزایش دمای تف کافت، افزایش می‌یابد. دلیل مساحت کم در دماهای پایین می‌تواند به علت کراکینگ یا مسدود شدن حفره‌های کوچک در چار باشد. در دماهای بالاتر فضاهای خالی زیادی در ساختار چار به دلیل تبخیر ترکیب‌های آلی ایجاد و موجب افزایش سطح ویژه در دماهای بالای تف-کافت شده است.

در همه نمونه‌ها سطح BET و حجم کل حفره‌ها به بیشینه مقدار خود در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس رسید. این پدیده می‌تواند از نظر انتشار مواد فرار در دماهای متفاوت توضیح داده شود. هنگامی که دمای تف کافت افزایش یافته، مواد فرار در داخل ذره‌ها تشکیل و از سطح آن آزاد و منجر به تشکیل حفره شده بود [۲۱]. تصویرهای SEM نمونه‌ها در دو دمای تف کافت ۵۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس (شکل ۵) نیز با نکته یاد شده همخوانی دارد. بنابراین، سطح کل و حجم کل حفره‌ها افزایش یافت.

قله در الگوهای نمونه‌های تف کافت شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با شدت کمتری پدیدار شده که نشان دهنده شروع فرایند انباشته شدن صفحه‌های پایه گرافیتی است و با افزایش دمای تف کافت به ۸۰۰ درجه سلسیوس شدت نسبی قله (۰۰۲) برای هر سه نمونه افزایش یافته و باریک‌تر شده است که نشان دهنده درجه بالاتری از بلورینگی است. فرایند گرافیتی شدن شامل حرکت محدود و بازآرایی اتم‌های کربن است که باید در طول فرایند گرمادهی تغییر شکل دهند. جابه‌جایی قله مربوط ممکن است به دلیل تشکیل ناقص ساختارهای گرافیت در طول فرایند گرافیتی شدن باشد [۱۹]. قله (۰۰۲) در الگوی چارهای تولیدی از چوب صنوبر، تایر و کاه در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، به ترتیب در 2θ برابر با 29.38° ، 28.56° و 28.26° پدیدار شده‌اند که نسبت به نمونه‌های تهیه شده در دماهای دیگر به قله (۰۰۲) گرافیت تجاری نزدیک تر هستند. با توجه به این نتیجه‌ها می‌توان به تشکیل کربن گرافیتی در دماهای تف کافت بالاتر، اشاره کرد.



شکل ۴ الگوهای XRD چارهای به دست آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه

ویژگی‌های فیزیکی سطح چارهای به دست آمده و گرافیت ویژگی‌های فیزیکی سطح چارهای تولید شده در دمای ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس با روش BET بررسی شد که نتیجه‌های

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی سطح چاره‌های تهیه‌شده

نوع چار	دمای تف‌کافت (درجه سلسیوس)	ویژگی‌های فیزیکی تعیین شده با روش BET		
		مساحت سطح ویژه (m^2g^{-1})	حجم کل حفره‌ها (cm^3/g)	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
چوب صنوبر	۵۰۰	۱۴۰	۰٫۰۹۶	۲٫۷۴۳
	۶۰۰	۶۴	۰٫۰۶۷	۴٫۱۹۶
	۷۰۰	۴۹۳	۰٫۲۷۳	۲٫۲۱۲
	۸۰۰	۷۰۸	۰٫۴۲۰	۲٫۱۷۵
تایر	۵۰۰	۵۴	۰٫۶۶۱	۴۹٫۱۶۹
	۶۰۰	۶۳	۰٫۶۹۲	۴۴٫۱۳۹
	۷۰۰	۶۲	۰٫۷۱۱	۴۲٫۱۴۸
	۸۰۰	۱۷۲	۰٫۷۲۵	۱۶٫۸۱۲
کاه	۵۰۰	۴۴	۰٫۰۶۱	۵٫۴۶۷
	۶۰۰	۸۲	۰٫۰۸۰	۳٫۸۸۳
	۷۰۰	۱۹۸	۰٫۱۲۸	۲٫۵۸۶
	۸۰۰	۴۷۳	۰٫۲۵۵	۲٫۱۵۵

تصویرهای SEM چاره‌های تایر در شکل ۶ ارائه شده‌اند که نشان می‌دهند به‌طور تقریبی در همه نمونه‌ها، ذره‌های ساکن در سطح، کروی یا بیضی‌شکل هستند و به‌طور تقریبی اندازه یکسانی دارند. باین‌حال، افزایش بیشتر دما منجر به کاهش اندازه بلورها و در نتیجه افزایش سطح فعال شده است که با نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET همخوانی دارد.

برپایه تصویرهای SEM مربوط به چار کاه در شکل ۷، دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، شکل لایه‌ای مانند و صفحه‌ای را نشان می‌دهد و با افزایش دمای تف‌کافت به ۸۰۰ درجه سلسیوس اجزای مکعبی شکل با اندازه‌های متفاوت در سطح چار مشاهده می‌شود. در مقایسه با شکل مربوط به گرافیت ارائه‌شده در شکل ۸ می‌توان به این نتیجه رسید که هر سه نمونه به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه که در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تف‌کافت شده‌اند، به‌تقریب شبیه به گرافیت هستند، ولی با افزایش دمای تف‌کافت شکل سطح نمونه‌ها

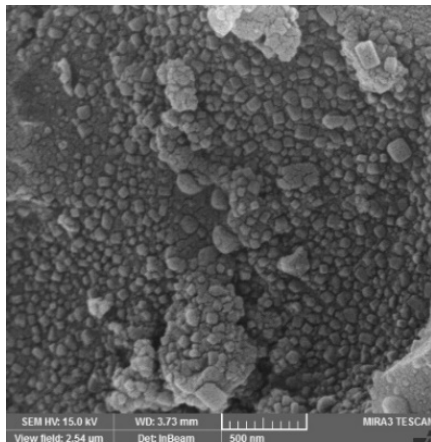
تصویرهای SEM چاره‌های به‌دست‌آمده و گرافیت

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مشخص کردن شکل و اندازه ذره‌های سطوح چارها و همچنین، بررسی تغییرهای ریخت آن‌ها به‌کارگرفته شد. تصویرهای SEM برای نمونه‌های به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر، کاه و گرافیت را می‌توان به‌ترتیب در شکل‌های ۵، ۶، ۷ و ۸ مشاهده کرد. با توجه به تصویرهای SEM، ریخت چارها با افزایش دمای تف‌کافت تغییر کرده است. با توجه به شکل ۵، تصویر چار تهیه‌شده از چوب صنوبر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس ساختار به‌طور کامل یکنواخت و حالت صفحه‌ای مانند را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه افزایش دمای تف‌کافت همراه با تبخیر مواد زیست‌توده است، تصویر مربوط به نمونه تهیه‌شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس نشان‌دهنده ذره‌های بلوری مکعبی شکل، یکنواخت‌تر و منظم‌تر نسبت به نمونه تهیه‌شده در دمای پایین‌تر است.

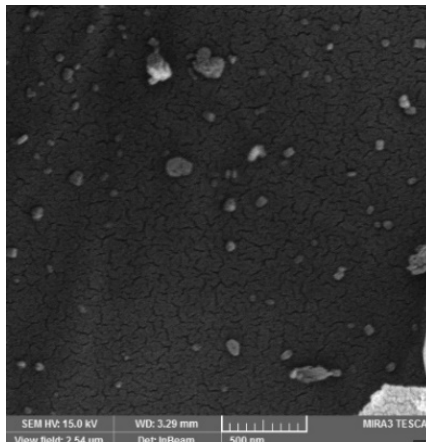
قلی زاده و همکاران

دلیل تبخیر مواد فرار در دماهای بالاتر بوده است.

تغییر چشمگیری داشته است که همان‌گونه که اشاره شد به

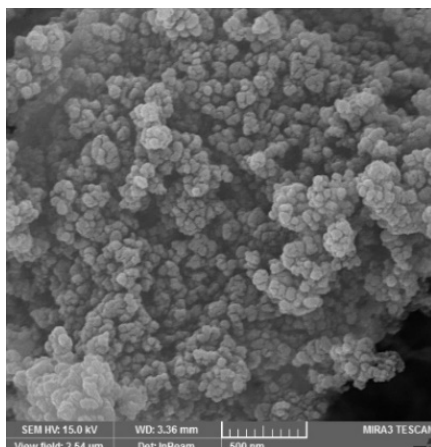


۸۰۰ درجه سلیسیوس

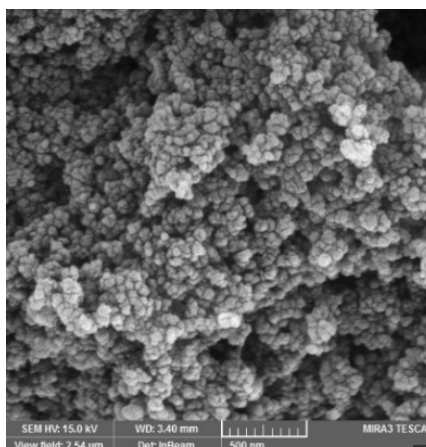


۵۰۰ درجه سلیسیوس

شکل ۵ تصویرهای SEM چاره‌های به‌دست‌آمده از چوب صنوبر در دماهای متفاوت

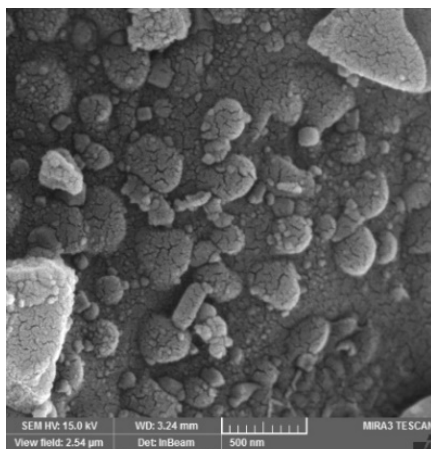


۸۰۰ درجه سلیسیوس

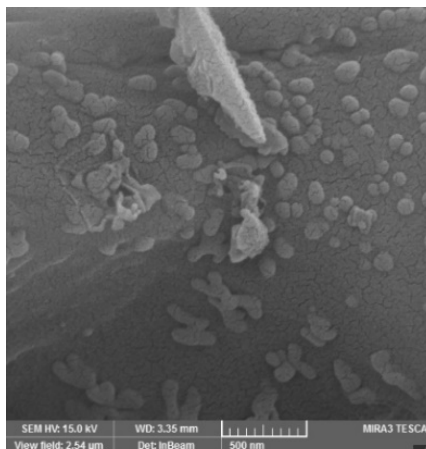


۵۰۰ درجه سلیسیوس

شکل ۶ تصویرهای SEM چاره‌های به‌دست‌آمده از تاپر در دماهای متفاوت



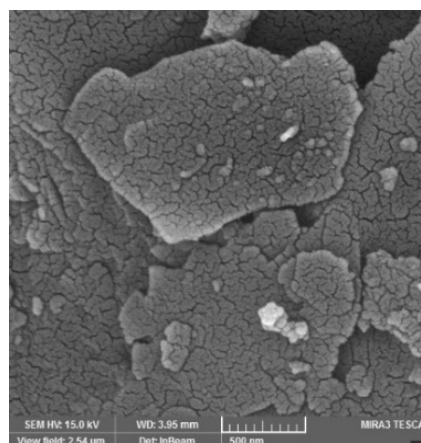
۸۰۰ درجه سلسیوس



۵۰۰ درجه سلسیوس

شکل ۷ تصویرهای SEM چاره‌ای به‌دست‌آمده از کاه در دماهای متفاوت

می‌شود. نمودار مربوط به چار تولیدی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، در بالای ۱۵۰ درجه سلسیوس، کاهش وزنی بین ۳۱۵ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد که ممکن است به‌طور عمده با تخریب سلولز مرتبط باشد. علاوه بر این، کاهش وزن بین ۴۵۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس، ممکن است به تخریب لیگنین مربوط باشد [۲۲]. برای نمونه‌های چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس، کاهش وزنی در گستره دمایی ۴۵۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تخریب اجزای آلی موجود در چوب صنوبر است. به‌طور کلی، تجزیه گرمایی همی سلولز، سلولز و لیگنین به‌عنوان اجزای اصلی ساختار زیست‌توده رخ می‌دهد. نمودار کاهش وزن چار تهیه شده از چوب صنوبر در دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به تقریب مشابه هم است؛ تنها با این تفاوت که شیب کاهش وزن در نمونه تهیه‌شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس نسبت به ۸۰۰ درجه سلسیوس بیشتر است. کاهش وزن کلی برای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۷۵/۳۱، ۶۵/۲۸، ۳۹/۵۸ و ۳۲/۴۳ درصد بود. این روند نشان می‌دهد که تخریب سلولز، همی سلولز و لیگنین در دماهای بالا کامل می‌شود و از دست‌دادن

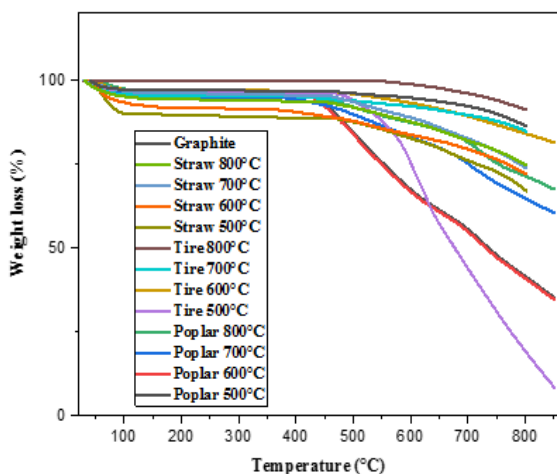


شکل ۸ تصویر SEM گرافیت

نمودارهای TGA چاره‌ای به‌دست‌آمده و گرافیت

تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) چارها برای درک رفتار پیرولیتیک و مقاومت گرمایی آن‌ها انجام شد. شکل ۹ نمودارهای TGA نمونه‌های چار و گرافیت را، نشان می‌دهد. برای نمونه چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، با توجه به نمودارها برای همه نمونه‌ها کاهش وزن جزئی در دمای کمتر از ۱۳۰ درجه سلسیوس به دلیل تبخیر شدن آب از چارها مشاهده

قلی زاده و همکاران



شکل ۹ نمودارهای TGA برای چارهای چوب صنوبر، تایر و کاه

آنالیز DTG چارهای به دست آمده و گرافیت

شکل ۱۰ نمودارهای DTG بر حسب دما را برای چارهای چوب صنوبر، تایر و کاه نشان می‌دهد. نمودار DTG نیز تأییدکننده وجود مواد متفاوت در چارهای چوب صنوبر، تایر و کاه بود. برپایه این شکل، چار به دست آمده از چوب صنوبر شامل سه پیک در دماهای زیر ۱۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس است که نشان‌دهنده تجزیه ترکیب‌های متفاوت چوب است. پیک در دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس نشان‌دهنده تبخیر آب و ترکیب‌های سبک‌تر است. نمودار DTG مربوط به چار تایر نیز دارای پیکی در دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس است که به تبخیر نمونه‌ها اشاره دارد. همچنین، چار تایر تولیدی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، پیک به نسبت شدیدی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس دارد که نشان‌دهنده آزاد شدن گروهی از مواد سنگین از ساختار تایر است. با توجه به نمودار DTG برای چار کاه پیک‌هایی در دماهای زیر ۱۰۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که به دلیل تبخیر آب و تخریب لیگنین در طول دوره گرمایش است. مقایسه نمودارها با نمودار گرافیت نشان از شباهت کاهش وزن و ساختاری برخی از نمونه‌های چار با گرافیت دارد. نمونه چارهای تایر و کاه

جرم در دماهای بالا به‌طور عمده به هیدروژن‌زدایی و آروماتیکی‌بودن چار مربوط است.

برپایه نمودارهای TGA مربوط به چار تایر، کاهش وزن از حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس شروع شده (شکل ۹) که چار تایر تولیدی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، بیشترین شیب تغییرها را داشت که به کراکینگ ثانویه فرآورده‌های پیرولیتیک اشاره دارد و افزایش سرعت تجزیه لاستیک در این دما را نشان می‌دهد [۲۳]. در صورتی که چارهای دیگر کاهش وزن شبیه گرافیت را داشتند. چار تولیدی در ۷۰۰ درجه سلسیوس، بیشترین شباهت کاهش دما را با گرافیت داشت که شاید به دلیل ساختار آروماتیکی مشابه‌تر باشد.

برپایه نمودارهای TGA مربوط به چار کاه، نخستین تخریب زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس برای همه نمونه‌ها را می‌توان به کاهش رطوبت نسبت داد. شیب نمودار کاهش وزن برای چار کاه به دست آمده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به تقریب مشابه هم بود و از حدود دمای ۴۶۰ درجه سلسیوس شروع شده و تا دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس ادامه دارد که به احتمال به دلیل تجزیه لیگنین در ساختار چار است [۱۱]. کاهش وزن کلی برای نمونه‌های چار کاه در دمای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر با ۳۲٫۷۳، ۲۷٫۸۴، ۲۵٫۹۵ و ۲۴٫۹۳ درصد است. کاهش وزن کمتر برای نمونه‌های چار در دمای بالا نشان‌دهنده افزایش پایداری گرمایی و آروماتیکی‌بودن به دلیل دماهای بالای تفکافت است.

به‌طور کلی، مقایسه نمودار TGA چار به دست آمده از سه نمونه چوب صنوبر، تایر و کاه در دماهای متفاوت نشان داد که چارهای تولیدشده از هر سه نمونه در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، کاهش وزن کمتری را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان دادند و از پایداری گرمایی بالاتری برخوردار بودند. پایداری گرمایی خوب چار تولیدشده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس را می‌توان به درجه بالای گرافیتی‌شدن آن‌ها نسبت داد.

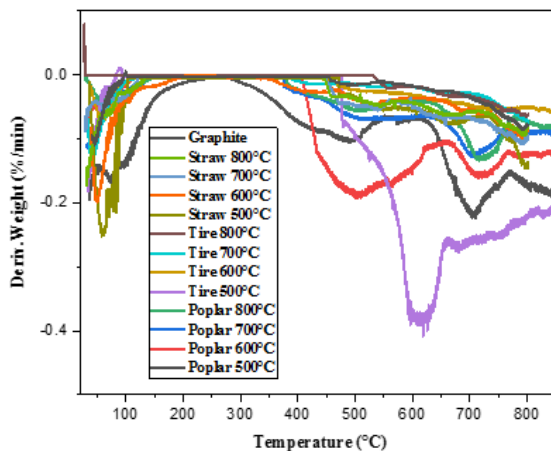
مقدارشان کم شدند که به دلیل سرعت‌های بالای اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن و گوگردزایی در دماهای بالا بود.

با مقایسه طیف‌های FTIR نمونه‌ها مشخص شد که شدت گروه عاملی هیدروکسیل با افزایش دما به دلیل شکستن گروه‌های آلی O-H و C-H در اثر واکنش‌های آب‌زدایی کاهش یافت. کاهش شدت این گروه‌های عاملی نشان‌دهنده تبدیل چار از ساختار آلیفاتیک به آروماتیک بود. نوار مربوط به گروه عاملی C=C و C=O برای هر سه نمونه به دلیل تبخیر مواد آلی در دماهای بالاتر کاهش یافت. کاهش این نوار نشان‌دهنده آروماتیک‌تربودن چار در دماهای بالا است.

در الگوهای XRD نمونه‌ها، قله (۰۰۲) مربوط به صفحه‌های بلوری گرافیت در الگوهای چارهای به‌دست آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه به ترتیب در 2θ برابر با 29.38° ، 28.56° و 28.26° مشاهده شد. شدت نسبی قله (۰۰۲) مربوط به گرافیت برای هر سه نمونه با افزایش دما افزایش یافت.

با افزایش دمای تف‌کافت سطح ویژه چارها افزایش یافت و در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به بالاترین مقدار خود رسید. همچنین، بیشترین مقدار حجم حفره‌های نمونه‌ها مربوط به نمونه‌های تهیه‌شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس بود. برپایه نمودارهای TGA، چارهای تولیدشده با دمای پایین‌تر نسبت به چارهای تولیدشده با دمای بالاتر پایداری گرمایی کمتری داشتند و پایداری گرمایی چار هر سه نمونه با افزایش دما، افزایش یافت.

بیشترین شباهت را با گرافیت دارند درحالی‌که نمودار DTG چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر تا حدودی متفاوت‌تر از گرافیت بود.



شکل ۱۰ نمودارهای DTG برای چارهای چوب صنوبر، تایر و کاه

نتیجه‌گیری

در این مطالعه امکان‌سنجی تولید گرافیت از چارهای چوب صنوبر، تایر و کاه در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که افزایش دما تأثیر چشمگیری بر ساختار چارها داشت. با افزایش دمای تف‌کافت بازده چار کاهش یافت و نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بیشترین بازده را داشتند. برپایه تجزیه عنصری با افزایش دما از ۵۰۰ به ۸۰۰ درجه سلسیوس میزان کربن موجود در نمونه چارها به بالاترین مقدار خود رسید. درحالی‌که گوگرد، نیتروژن و هیدروژن در طی فرایند تف‌کافت با افزایش دما

مراجع

[1] Banek NA, Abele DT, McKenzie Jr KR, Wagner MJ. Sustainable conversion of lignocellulose to high-purity, highly crystalline flake potato graphite. ACS sustainable

chemistry & engineering. 2018;6(10):13199-207. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02799
[2] Sun Z, Yao D, Cao C, Zhang Z, Zhang L, Zhu H, Yuan Q, Yi B. Preparation and formation mechanism of biomass-based graphite carbon

- catalyzed by iron nitrate under a low-temperature condition. *Journal of Environmental Management*. 2022;318:115555. doi: **10.1016/j.jenvman.2022.115555**
- [3] Yap YW, Mahmed N, Norizan MN, Abd Rahim SZ, Ahmad Salimi MN, Abdul Razak K, Mohamad IS, Abdullah MM, Mohamad Yunus MY. Recent Advances in Synthesis of Graphite from Agricultural Bio-Waste Material: A review. *Materials*. 2023;16(9):3601. doi: **10.3390/ma16093601**
- [4] Tang MM, Bacon R. Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis. *Carbon*. 1964;2(3):211-20. doi: **10.1016/0008-6223(64)90035-1**
- [5] Li Y, Paranthaman MP, Akato K, Naskar AK, Levine AM, Lee RJ, Kim SO, Zhang J, Dai S, Manthiram A. Tire-derived carbon composite anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2016;316:232-8. doi: **10.1016/j.jpowsour.2016.03.071**
- [6] Yakout SM. Physicochemical characteristics of biochar produced from rice straw at different pyrolysis temperature for soil amendment and removal of organics. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*. 2017;87:207-14. doi: **10.1007/s40010-017-0343-z**
- [7] Gao N, Wang F, Quan C, Santamaria L, Lopez G, Williams PT. Tire pyrolysis char: Processes, properties, upgrading and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022;93:101022. doi: **10.1016/j.pecs.2022.101022**
- [8] Fu P, Yi W, Bai X, Li Z, Hu S, Xiang J. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresource Technology*. 2011;102(17):8211-9. doi: **10.1016/j.biortech.2011.05.083**
- [9] Wei S, Zhu M, Fan X, Song J, Li K, Jia W, Song H. Influence of pyrolysis temperature and feedstock on carbon fractions of biochar produced from pyrolysis of rice straw, pine wood, pig manure and sewage sludge. *Chemosphere*. 2019;218:624-31. doi: **10.1016/j.chemosphere.2018.11.177**
- [10] Zeng K, Minh DP, Gauthier D, Weiss-Hortala E, Nzihou A, Flamant G. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. *Bioresource technology*. 2015;182:114-9. doi: **10.1016/j.biortech.2015.01.112**
- [11] Biswas B, Balla P, Krishna BB, Adhikari S, Bhaskar T. Physicochemical characteristics of bio-char derived from pyrolysis of rice straw under different temperatures. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2022;13:1-9. doi: **10.1007/s13399-022-03261-y**
- [12] Wang S, Shi R, Li H, Li Y, Xu Y, Han Z. Effect of terminal temperature on the morphology and potentially toxic metals concentrations of biochars derived from paper and kitchen waste. *Waste Management*. 2020;118:445-51. doi: **10.1016/j.wasman.2020.09.012**
- [13] Zolfi Bavariani M, Ronaghi A, Ghasemi R. Influence of pyrolysis temperatures on FTIR analysis, nutrient bioavailability, and agricultural use of poultry manure biochars. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2019;50(4):402-11. doi: **10.1080/00103624.2018.1563101**
- [14] Kim D, Lee K, Bae D, Park KY. Characterizations of biochar from hydrothermal carbonization of exhausted coffee residue. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2017;19:1036-43. doi: **10.1007/s10163-016-0572-2**
- [15] Han J, Li W, Liu D, Qin L, Chen W, Xing F. Pyrolysis characteristic and mechanism of waste tyre: A thermogravimetry-mass spectrometry analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018;129:1-5. doi: **10.1016/j.jaap.2017.12.016**
- [16] Xing X, Fan F, Jiang W. Characteristics of biochar pellets from corn straw under different pyrolysis temperatures. *Royal Society open science*. 2018;5(8):172346. doi: **10.1098/rsos.172346**

- [17] Chatterjee R, Sajjadi B, Chen WY, Mattern DL, Hammer N, Raman V, Dorris A. Effect of pyrolysis temperature on physicochemical properties and acoustic-based amination of biochar for efficient CO₂ adsorption. *Frontiers in Energy Research*. 2020;8:85. doi: **10.3389/fenrg.2020.00085**
- [18] Peng FU, Song HU, XIANG J, Lushi SU, Tao Y, Zhang A, Zhang J. Mechanism study of rice straw pyrolysis by Fourier transform infrared technique. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2009;17(3):522-9. doi: **10.1016/S1004-9541(08)60240-2**
- [19] Karim NA, Ramli MM, Ghazali CM, Mohtar MN. Synthetic graphite production of oil palm trunk chip at various heating rate via pyrolysis process. *Materials Today: Proceedings*. 2019;16:2088-95. doi: **10.1016/j.matpr.2019.06.096**
- [20] Barin GB, de Fátima Gimenez I, da Costa LP, Souza Filho AG, Barreto LS. Influence of hydrothermal carbonization on formation of curved graphite structures obtained from a lignocellulosic precursor. *Carbon*. 2014;78:609-12. doi: **10.1016/j.carbon.2014.07.017**
- [21] binti Ab Aziz NS, bin Mohd Nor MA, Hamzah F. Suitability of biochar produced from biomass waste as soil amendment. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*. 2015;195:2457-65. doi: **10.1016/j.sbspro.2015.06.288**
- [22] Azargohar R, Nanda S, Kozinski JA, Dalai AK, Sutarto R. Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. *Fuel*. 2014;125:90-100. doi: **10.1016/j.fuel.2014.01.083**
- [23] Xu F, Wang B, Yang D, Ming X, Jiang Y, Hao J, Qiao Y, Tian Y. TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire. *Energy conversion and management*. 2018;175:288-97. doi: **10.1016/j.enconman.2018.09.013**



Investigation and feasibility study of graphite production process from poplar wood waste, tire and straw

A. Faraji Bakhshkandi¹, M. Gholizadeh^{2,*}, A. Babapour³, H. Aghdasinia²

1. MSc Student of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
2. Associate Prof. of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
3. Associate Prof. of Faculty of Chemical Engineering, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran.

Abstract: In this study, for the feasibility of graphite production, three samples of poplar wood, tire and straw were pyrolyzed at temperatures of 500, 600, 700 and 800 °C with a heating rate of 5 °C/min and a retention time of 20 minutes. The effects of pyrolysis temperature on the produced char. were also investigated. The results showed that increasing the temperature of pyrolysis led to a decrease in char efficiency, and all three samples had the highest efficiency at 500 °C temperature, which is due to the higher decomposition of raw materials at higher temperatures. According to the results of elemental analysis, the concentration of carbon increased with increasing temperature for preparation of all samples, but the concentration of hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen decreased. According to FTIR analysis, functional groups of -OH, C-H, C=O and C-O were observed in all three samples obtained from poplar wood, tire, and straw and the ratio of aromatic to aliphatic compounds increased at higher temperatures. According to the XRD analysis, the (002) peak related to the graphite plates was observed in the XRD patterns of the samples. This peak in XRD patterns of all samples obtained at 800 °C was sharper and narrower than that of the samples obtained at the other temperatures. Also, this peak was more similar to the corresponding peak of commercial graphite than that of the samples obtained at the other temperatures. The result of TGA showed that the samples obtained at 800 °C had less weight loss and more thermal stability than the other samples.

Keywords: Tire waste, poplar wood, straw, pyrolysis, graphite.