

مطالعه تجربی پیرولیز سریع تایرهای مستعمل

منوچهر نیک‌آذر (استادیار)*

مرتضی سهرابی (استاد)*

محمدرضا جاجعلیگل (محقق ارشد)**

بهرام دبیر (دانشیار)*

* دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

** کارخانه فیلیپ موریس امریکا

چکیده:

در این مطالعه، نمونه‌های ۱۰ میلی‌گرمی تهیه شده از لاستیک مستعمل آسیاب شده خودرو با اندازه ذرات ۵۳-۶۳ میکرون، در یک راکتور از نوع Captive Sample Hot Screen با سرعت گرمادهی (heating rate) 500 C/s در محیط هلیوم به فشار یک اتمسفر و در گستره دماهای پیشینه (peak temperatures) $372-842\text{ C}$ پیرولیز شده است. میزان زغال char (مواد جامد باقیمانده)، قطران tar (مواد قابل میعان) و گازهای حاصل در هر آزمایش اندازه‌گیری شده‌اند. به علاوه جرم ملکولی متوسط قطران در هر آزمایش به کمک تجزیه GPC تعیین شده است.

Experimental Studies on the Flash Pyrolysis of Used Tires

M. Nikazar*

M. Sohrabi*

Assist. Prof.

Professor

M. R. Hajaligol**

B. Dabir*

Senior Research Fellow

Associate Prof.

* Chemical. Eng. Dept Amirkabir Univ. of Tech.

** Philip Morris Co.

ABSTRACT:

In the present study, some 10 mg samples of milled used tires consisting of particles with average size of 53-63 microns were pyrolyzed in helium atmosphere using a Captive Sample Hot Screen Reactor with a heating rate of 500 C/s . Helium pressure was 100 kPa and the peak temperatures were in the range of $372-842\text{ C}$. The degree of formation of char (solid residue), tar (condensable materials) and gases were determined in each run. Also, the average molecular weight of tar was measured by GPC analysis technique.

عایق‌بندی کابلها و لوله‌ها و محصولات لاستیکی و... موارد

۱- مقدمه

استفاده شایانی دارند. [۱]

همچنین امروزه به علت گسترش استفاده از لاستیک در بخشهای مختلف صنعت و بخصوص چرخهای اتومبیلها ضایعات و میزان لاستیکهای فرسوده رو به فزونی گذاشته

رفتار انواع پلیمرها مثل پلی اتیلن یا پلی استایرین در پیرولیز و احتراق اهمیت بسیار ویژه‌ای دارد. این پلیمرها از انواع پلیمرهای تجارتي بسیار متداول بوده و در ساخت (Packaging Films) و صفحات (Sheets) و (Containers) و

است.

اقدام ضایعاتی لاستیکها و پلاستیکها به شدت محیط زیست را آلوده می‌سازند، به همین دلیل یافتن راه حلی جهت استفاده بهینه از این ضایعات و یا بازیافت آنها، به طوریکه مغایرتی با قوانین حفظ محیط زیست نداشته باشد از نیازهای مبرم بشری است.

یکی از فرآیندهای مهم حرارتی جهت رفع مشکل فوق می‌تواند عمل پیرولیز باشد. پیرولیز در عمل به تخریب حرارتی (Thermal Degradation) مواد در غیاب اکسیژن اطلاق می‌شود. در حین این عمل مواد در اثر اعمال حرارت تخریب گشته و در نهایت مقداری مواد جامد (Char) و مقداری مواد فرار قابل کندانس شدن (Condensable Products) و مقداری نیز گازهای سبک حاصل می‌شود. نوع و میزان مواد حاصله تابع نوع مواد اولیه و نیز شرایط عمل می‌باشند. پارامترهای موثر در عمل پیرولیز را می‌توان به طور کلی به صورت زیر خلاصه نمود: [۲]

۱- نوع مواد پیرولیز شونده

۲- دمای پیک

۳- شدت حرارت دهی

۴- زمان اقامت نمونه در دمای پیک

۵- فشار

۶- اندازه ذرات

۷- محیط و آتمسفر راکتور پیرولیز

در این تحقیق لاستیک مستعمل اتومبیل به عنوان ماده اولیه انتخاب شده و اثر دمای پیک در شدت حرارت دهی 500°C/s روی میزان محصولات حاصله و جرم ملکولی قطرانهای حاصله مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- شرح آزمایشات

نمونه مورد آزمایش ذرات ۶۳-۵۳ میکرونی لاستیک مستعمل اتومبیل می‌باشد. دستگاه مورد استفاده در این تحقیق راکتوری از نوع Captive Sample Hot Screen

(راکتوری سربسته با توری داغ) می‌باشد که اولین بار توسط [Anthony ۲] در سال ۱۹۷۴ ساخته شده است سپس با انجام اصلاحاتی توسط محققین بسیاری در پیرولیز سلولز [۴] و لیگنین و چوب [۲ و ۵] و زغال سنگ [۶] و پلیمرها [۱] استفاده شده است. شمای کلی راکتور مورد استفاده در این تحقیق که دارای اصلاحاتی خاص [۲] می‌باشد در شکل (۱) نشان داده شده است. راکتور یک استوانه شیشه‌ای ضخیم از جنس Corning Pyrex با قطر داخلی $7/7\text{ Cm}$ و ارتفاع $15/3$ سانتی متر است که توسط دو واشر تفلونی و دو درپوش فولادی از بالا و پائین محکم بسته می‌شود.

در وسط یک توری فولادی (۴۰۰ مش) از قبل توزین شده به ابعاد 8×6 سانتی متر نمونه مورد آزمایش یا وزن کمتر از 10 mg به صورت یک لایه تقریباً تک ذره‌ای قرار گرفته، یک طرف توری روی نمونه تا خورده و قبل از تا کردن طرف دیگر یک ترموکوپل بسیار ظریف از نوع K (کرومل-آلومل) با ریسپانس سریع (Fast Response) در بین آن قرار داده می‌شود (شکل ۲).

توری حاوی نمونه و ترموکوپل بین دو الکتروود برنجی که از درپوش بالای راکتور آویزان است قرار گرفته و توسط پیچهایی محکم می‌شود. اطلاعات حاصله از ترموکوپل از طریق یک (Temperature Logger) به کامپیوتر منتقل گشته و دما به طور هم‌زمان در طول آزمایش روی صفحه کامپیوتر نمایش داده می‌شود. دماهای اندازه‌گیری شده با سرعت 500°C/s در کامپیوتر ضبط می‌گردد (Time-Temp. History).

در کف راکتور یک فویل آلومینیومی گذارده و تنها مجرای خروجی آن توسط یک عدد کاغذ صافی که در وسط یک مهره روی مجرا محکم می‌شود مسدود می‌گردد. این سیستم با استفاده از ۲ عدد باتری اتومبیل قادر است با عبور جریان از میان توری آن را با شدت 15000°C/s - 100 گرم نماید.

قبل از انجام آزمایش گازهای داخل راکتور چندین بار تخلیه و با گاز هلیوم پر می‌شود. با انتخاب شدت حرارت

دهی دلخواه و از زمان حرارت دهی یا زدن کلید دستگاه، با عبور شعله‌ها لجریان معلوم از توری، توری داغ شده و پس از رسیدن به بالای آبک فیلتر جریان به طور اتماتیک قطع شده و توری لگوم شده، توسط مکانیزم (Natural Cooling) از طریق مکانیزمهای اتماتیک و جابجایی طبیعی سرد می شود، یک نمونه از محتویات در زمان با شدت حرارت دهی 550°C و دمای پیک 560°C در شکل (۳) نشان داده شده است. پس از اتمام حرارت دهی، ملامت این دستگاه زمان داده می شود، تا محصولاتی که حاصله کندانس شده سپس گازهای داخل راکتور با گاز هلیوم بیرون زانده می شود. گازها از کاغذ صافی که از راکتور عبور کرده و از کندانسور یخ و الکل (در 5°C) عبور می نمایند. قطرات سبک کندانس نشده در این کندانسور حاوی ذرات شیشه ای ریز (Glass Beads) کندانس شده و گازهای غیر قابل کندانس شدن به اتمسفر تخلیه می شود. این گازها را می توان به عنوان گازهای باقیمانده از فرآیند تولید و انجماد جلع آلودی محصولات به شرح زیر است: زغال: زغال در بین توری باقیمانده، با توزین دقیق (با دقت 0.001 میلی گرام) توری قبل و بعد از آزمایش میزان آن تعیین می شود. با استفاده از روش استاندارد برای تعیین درصد ریزه قطران (Tar) در قسمت عمده قطران روی فویل آلومینیومی که کف راکتور کندانس می شود، اتمسفری روغی کینه لسطوح داخلی راکتور و الکترودهای یونجی و مابقی نیز روی کاغذ صافی مجرای خروجی راکتور می ماند. قطران موجود روی دیواره های داخلی توسط دستمال کاغذی توری شده آغشته به حلال متانول استن (۷۷:۲) شستشو داده می شود، مجموع اضافه وزان فویل آلومینیومی و دستمال کاغذی پس از تجزیه حلال و کاغذ صافی میزان قطران را مشخص می نماید. در جدول ۴ نتایج حاصل از تجزیه روغنهای (Light Tar یا Light oils): این روغنهای از شستشوی محتویات کندانسور با حلال فوق الذکر و تجزیه حلال بدست می آید. مجموع وزان قطران و روغنهای آبک به تمام محصولات قابل میعان (Condensable Pro.) نامیده

می شود.

میزان گازها نیز از اختلاف وزن نمونه اولیه و محصولات محصولات فارق حاصل می شود. جهت تعیین جرم ملکولی قطران حاصله نیز فویل آلومینیومی حاوی قطران در میوزان مشخص حلال THF قرار داده شده و پس از حل شدن قطران آن، محلول حاصله به دستگاه GPC تزریق می شود. GPC مورد استفاده از نوع (Perkin Elmer 10 LC) یا دکتور LC95, uv/ Visible Spectrophotometer با طول موج ۲۵۴ نانومتر با سه بیستون حاوی پلی استایرن $5\mu\text{m}$ با منافذ 100 \AA و $10\mu\text{m}$ و $10\mu\text{m}$ - آنگستروم به طور سری بوده است. دبی حلال 1 ml/min انتخاب شده است. یک نمونه از کروماتوگرامهای حاصله از آنالیز قطران در شکل (۴) نشان داده شده است.

۳- نتایج

نتایج حاصله از میزان محصولات بدست آمده (زغال و قطران - گازها) بر حسب دماهای پیک مختلف در شکل (۵) آورده شده است. این شکل نشان می دهد که تجزیه حرارتی لاستیک از دمای 350°C شروع شده و در دمای 420°C تسریع گشته و در دمای حدود 620°C کامل می گردد، و در دمای بالاتر از 700°C با میزان 39% زغال تقریباً بی تغییر می ماند. میزان مواد قابل میعان (Condensable Pro.) با افزایش دمای پیک تا 650°C افزایش می یابد، ولی این افزایش در دماهای کمتر از 530°C میزان محصولات قابل میعان با شدت کمتری افزایش یافته و در حله ده دمای 530°C تا 650°C میزان افزایش قطران زیاد می شود. در دماهای بیش از 650°C میزان قطران تقریباً به میزان 26.27% ثابت می ماند. بررسی اوزان ملکولی متوسط محصولات قابل میعان در شکل (۶) نشان داده شده است. این منحنی نشان می دهد که اجزاء سبک موجود در این محصولات (MN) با افزایش دمای پیک تقریباً ثابت می ماند، ولی M_w و M_v یعنی اجزاء سنگین تر موجود در این محصولات در دماهای پیک بالاتر از

1990.

[2] Nikazar, M. "Pyrolysis of Wood," Ph.D. Thesis, Amirkabir Univ. IRAN, 1993.

[3] Anthony, D.B. "Rapid Devolatilization and Hydrogasification of Pulverized Coal," Ph.D. Thesis MIT, USA, 1974.

[4] Hajaligol, M.R. "Rapid Pyrolysis of Cellulose," Ph.D. Thesis, MIT, USA, 1980.

[5] Nunn, T.R. "Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Wood and Milled Wood Lignin," MS. Thesis, MIT, USA, 1981.

[6] Oh, M.S. "Softening Coal Pyrolysis," Sc.D. Thesis, MIT, USA, 1985.

۶۵۰°C کاهش نشان می دهند و این به علت کراکینگ و واکنشهای ثانویه (Secondary Reaction) این اجزاء در دماهای بالاتر است.

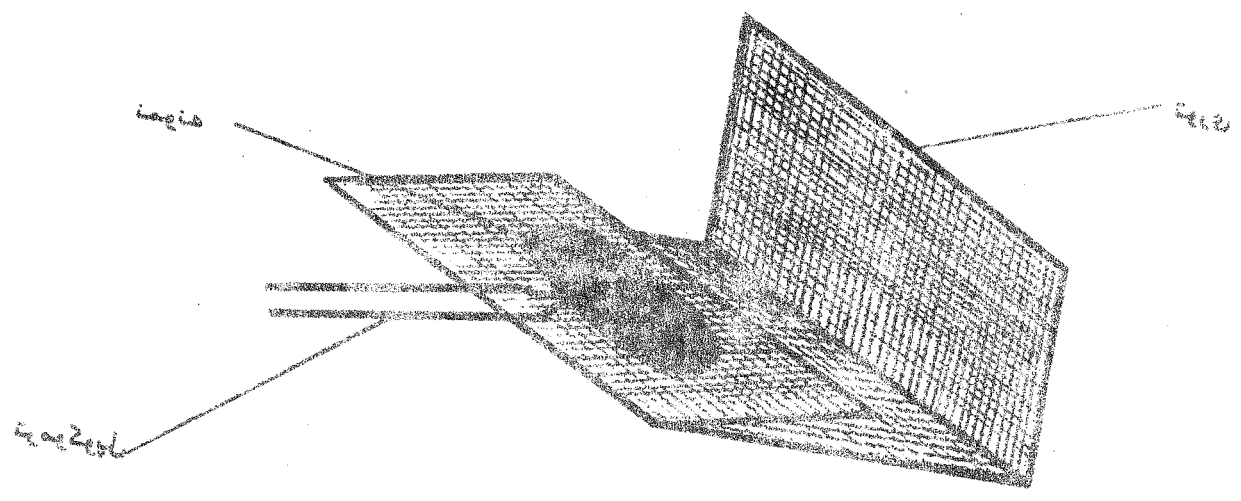
میزان گازها نیز مطابق شکل (۵) با افزایش دمای پیک افزایش یافته و در دماهای پیک بالاتر از ۵۸۰°C تقریباً ثابت می ماند.

تحقیقات جهت یافتن کراکینگ واکنشهای انجام شده و همچنین آنالیز گازها و مواد قابل میعان حاصله در دست انجام است که در مقالات آینده نتایج آن ارائه خواهد شد.

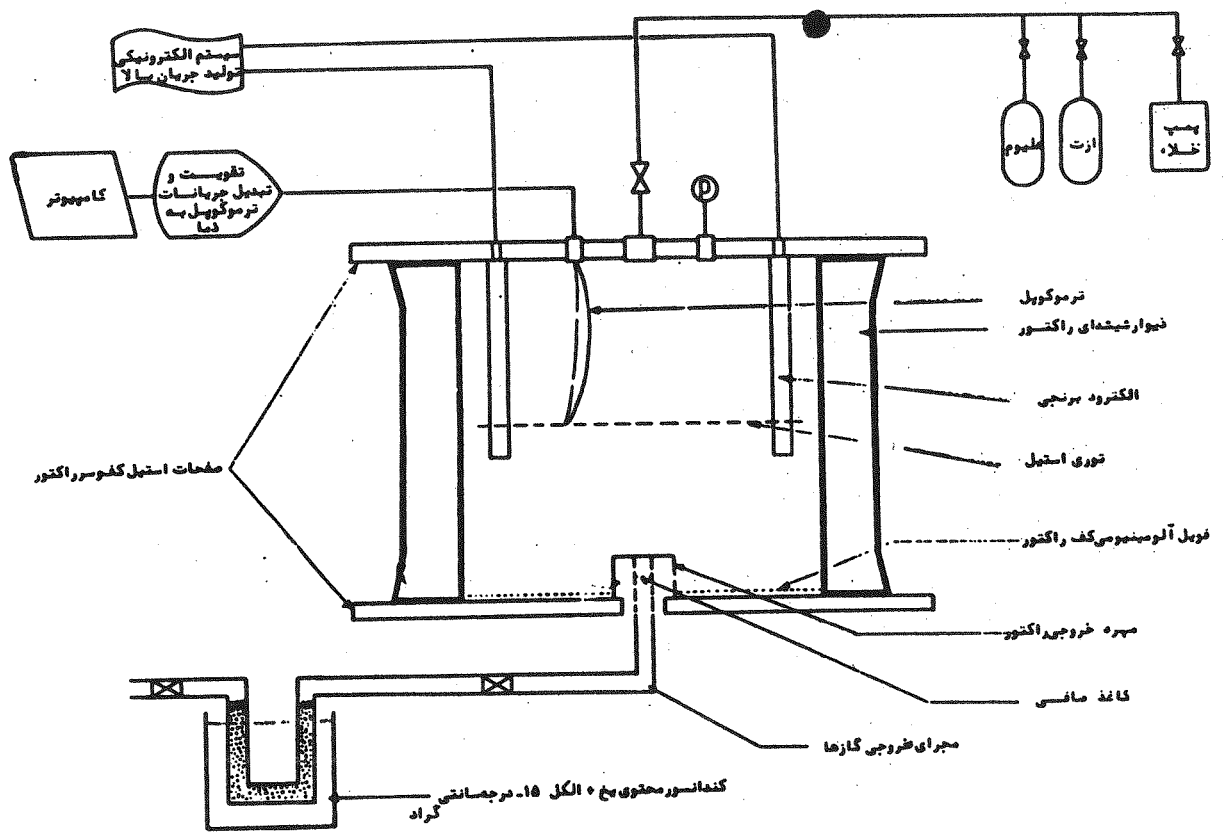
منابع

[1] Darivakis, G.S.; Howard, J.B.; Peters, W.A. "Release Rates of Condensables and Total Volatiles from Rapid Devolatilization of Polyethylene and Polystyrene," Comb. Sci. & Tech. vol. 74, p 267-281,

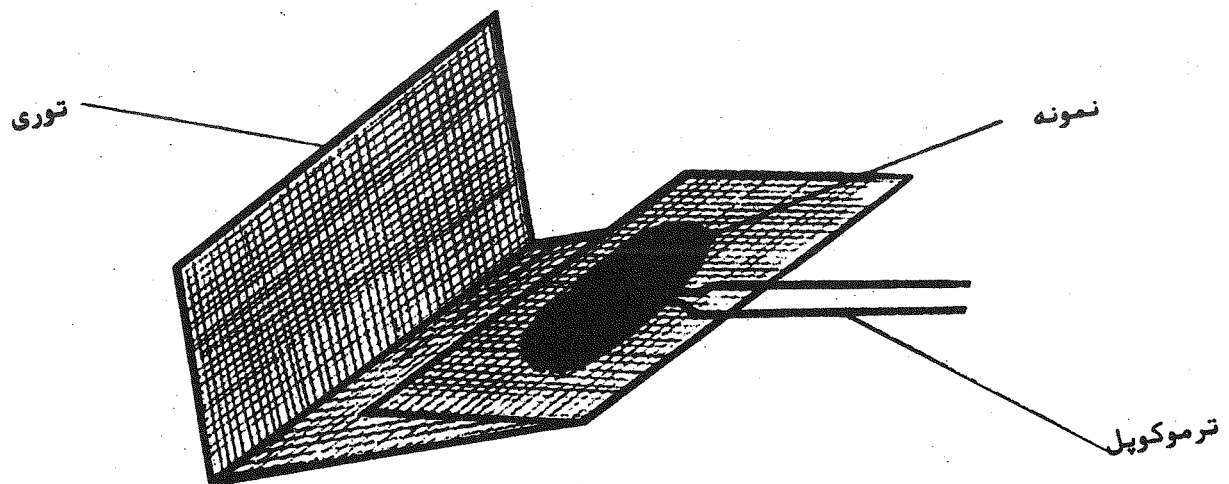
نمای تقصید و پخشانی پلازما (۱) ریلست



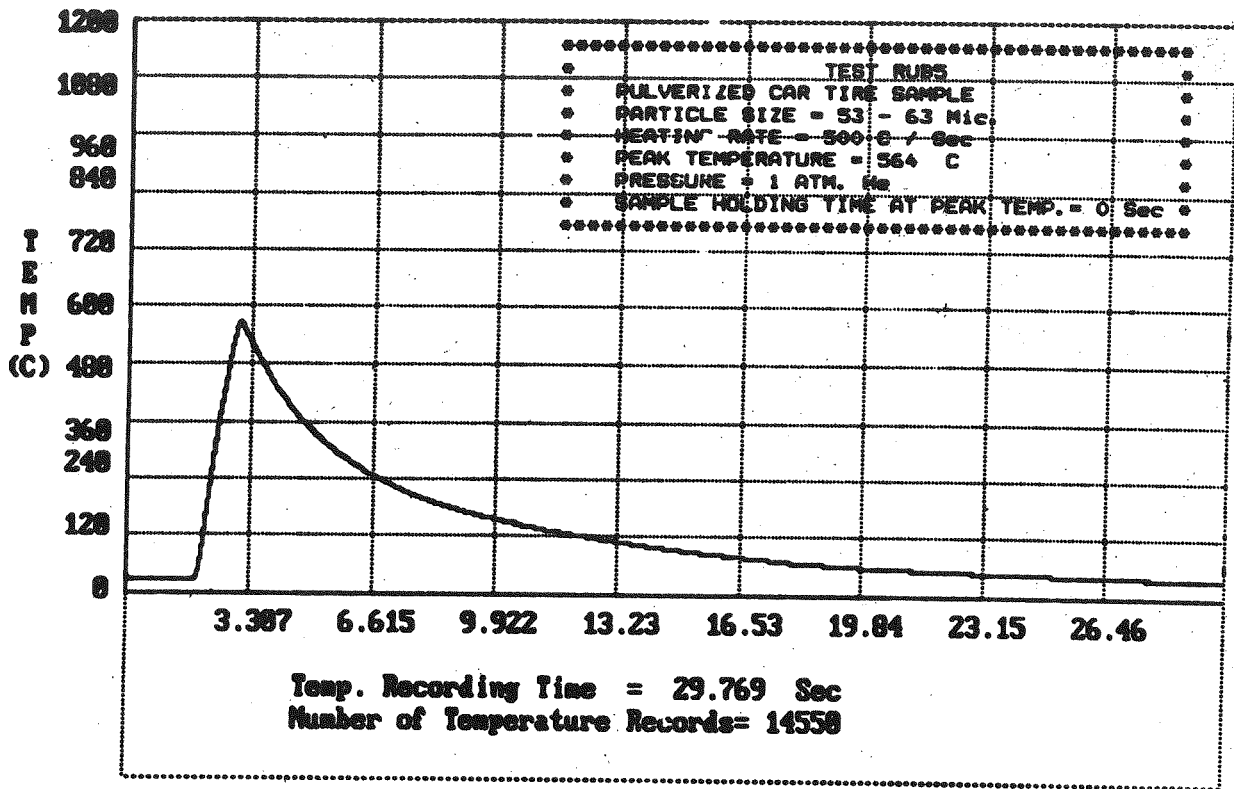
رنگ لایه ریلست در پلازما، طرز پخشانی پلازما (۲) ریلست



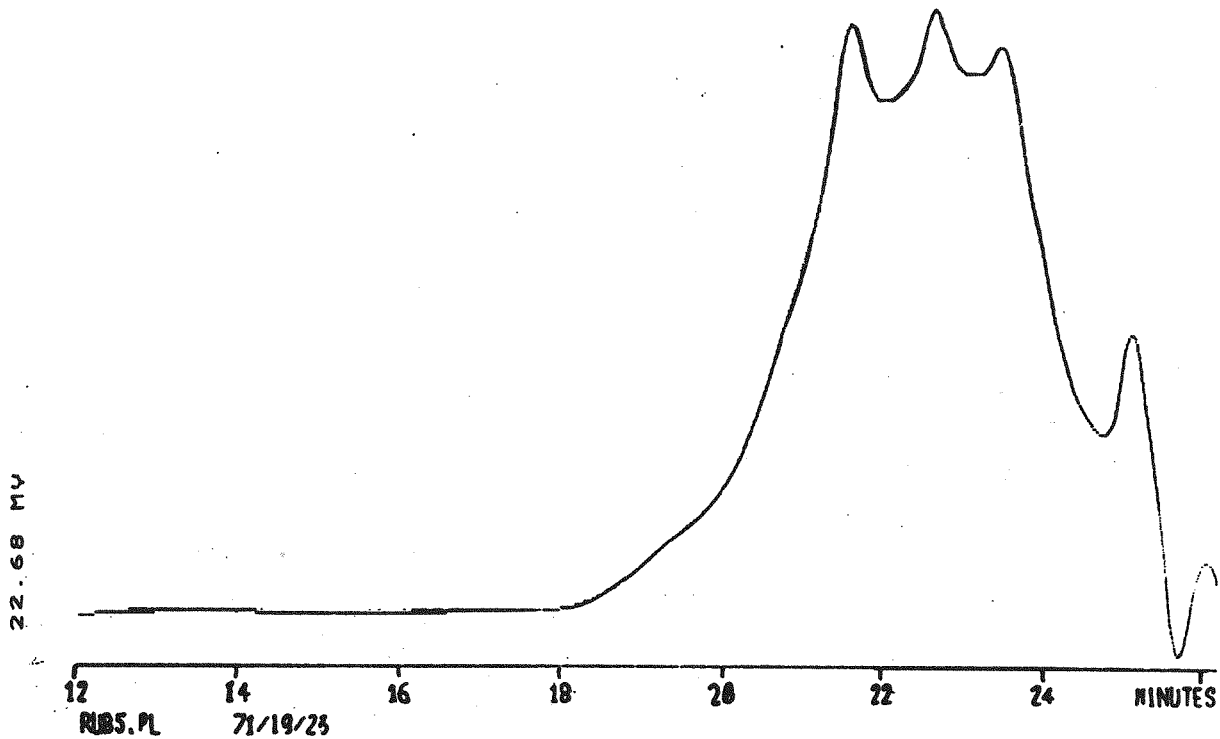
شکل (۱) شمای کلی راکتور و ملحقات آن



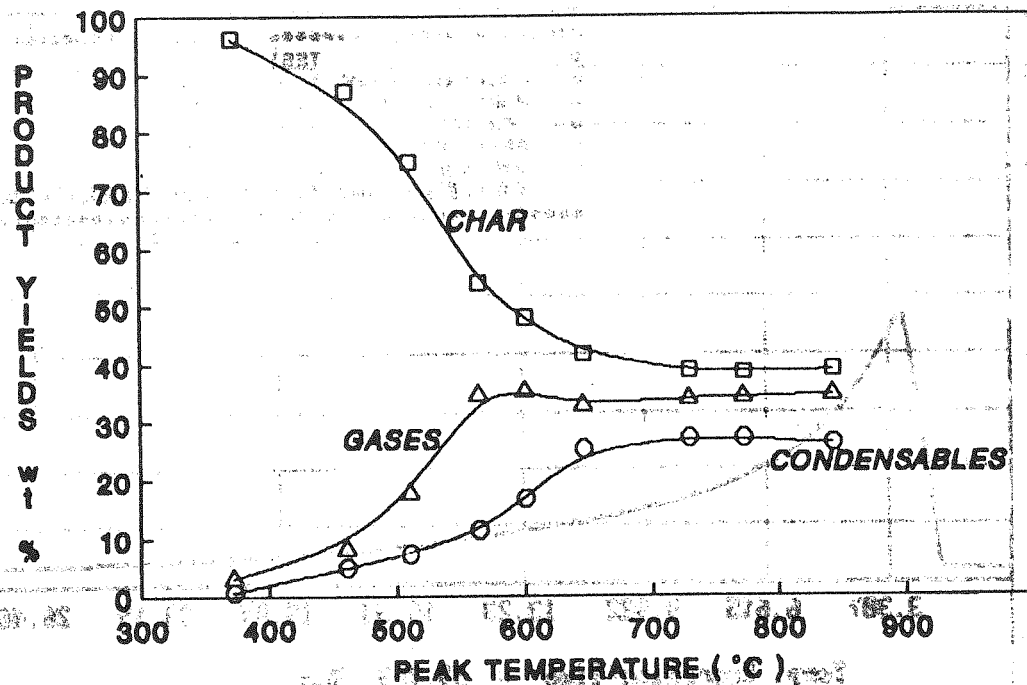
شکل (۲) نحوه قرار دادن نمونه و ترموکوپل در توری فولادی



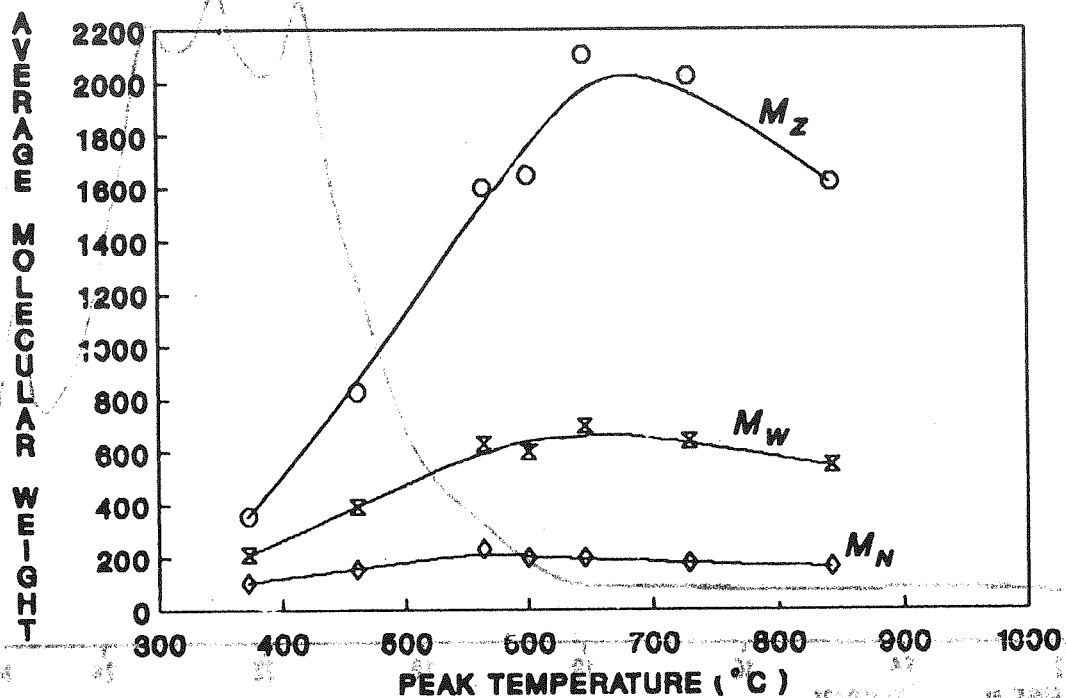
• شکل (۳) منحنی دما-زمان برای دمای پیک ۵۶۴ درجه سانتی‌گراد



شکل (۴) یک نمونه کروماتوگرام GPC



شکل (۵) میزان محصولات به دست آمده بر حسب دمای پیک



شکل (۶) جرم مولکولی های متوسط قطران بر حسب دمای پیک