

key words

Pyrolysis of Tire

Pyrolysis of Mazut

Copyrolysis

Size of Tire Parts

Properties of Pyrolysis
Products

Effect of Size of Tire Parts and Mazut Addition on Simultaneous Pyrolysis of Used Tire and Mazut

Saman Alimohammadi¹, Ramin Karimzadeh^{2*}

1-M.Sc. Student of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,
P. O. Box 14115-114, Tehran, Iran

2-Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares
University, P. O. Box 14115-114, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: The use of scrap tires to recover energy and their compounds is an effective way to protect the environment and recover energy and materials.

Research approach: The aim of this research is to investigate the process of tire pyrolysis as well as the simultaneous pyrolysis (copyrolysis) process of tire and mazut. Here, the effect of different operating conditions such as temperature, volumetric nitrogen gas, heating rate and size of tire parts on the physical quantities and physical properties of the products manufactured by these processes have been investigated.

Main results: The optimal operating conditions for these experiments are 420 °C, the volumetric gas flow rate is 100 ml / min and the heating rate is 3 °C / min. The volume of the reactor is 500 ml and the amount of mazut in the copyrolysis process is 30 wt %. The highest amount of liquid produced in the process of pyrolysis was achieved using tire parts with the particle size of 0.5×2×4 cm³, which is %43.3 by weight. In contrast, the largest liquid product produced in the simultaneous pyrolysis process of the tire and mazut was obtained using tire parts with a size of 0.5×4×4 cm³, which is %52.3 by weight. In this study, the physical properties of liquid products produced by two processes of pyrolysis of tire and copyrolysis of tire and mazut, such as kinematic viscosity, density and refractive index, have been investigated.

*To whom correspondence should be addressed:

ramin@modares.ac.ir

اثر اندازه قطعات تایر و اضافه نمودن مازوت در پیرولیز همزمان تایر مستعمل و مازوت

سامان علی محمدی^۱، رامین کریم زاده^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، تهران،
ایران، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵
۲- هیئت علمی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی
۱۴۱۱۵-۱۱۴

چکیده

استفاده از تایرهای فرسوده برای بازیافت انرژی و ترکیبات آنها یک راه حل کاربردی برای حفاظت از محیط زیست و بازیافت مواد و انرژی است. در این تحقیق، هدف بررسی فرایند پیرولیز تایر و همچنین فرایند پیرولیز همزمان تایر و مازوت است. در اینجا، تاثیر شرایط عملیاتی مختلف مانند دما، دبی حجمی گاز نیتروژن، نرخ حرارت دهی و اندازه قطعات تایر بر میزان خواص فیزیکی محصولات تولیدی این فرایندها مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط عملیاتی بهینه برای انجام این آزمایش‌ها به ترتیب شامل دمای 420°C ، دبی حجمی گاز نیتروژن برابر 100 ml/min و نرخ حرارت دهی 3°C/min بدست آمده است. بیشترین میزان محصول مایع تولیدی در فرایند پیرولیز تایر مستعمل با استفاده از خوراک با اندازه قطعات $4 \times 2 \times 0.5\text{ cm}^3$ حاصل شد که برابر $43/3$ درصد وزنی است. در مقابل، بیشترین محصول مایع تولیدی در فرایند پیرولیز همزمان تایر و مازوت نیز با استفاده از قطعات تایر با اندازه قطعات $4 \times 4 \times 0.5\text{ cm}^3$ بدست آمده که برابر $52/3$ درصد وزنی است. در این پژوهش خواص فیزیکی محصولات مایع تولیدی دو فرایند پیرولیز تایر و کوپیرولیز تایر و مازوت نظیر گرانیروی حرکتی، چگالی و ضریب شکست و جرم مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی

پیرولیز تایر
پیرولیز مازوت
پیرولیز همزمان
اندازه قطعات تایر
خواص محصولات پیرولیز

*عهده دار مکاتبات:

ramin@modares.ac.ir

مقدمه:

تایرهای فرسوده به عنوان یک مشکل جدی در آلودگی محیط زیست مطرح هستند؛ به عبارت دیگر افزایش قابل توجه تعداد وسایل نقلیه و همچنین نبود سازوکار اقتصادی و تکنیکی مناسب، باعث شده است که تایرهای فرسوده به عنوان مشکل جدی آلودگی محیط زیست به شمار آیند. در سطح جهان، تخمین زده می شود که سالانه ۱/۵ میلیارد حلقه لاستیک تولید می شود و از این تعداد، حدود ۰/۴ میلیارد حلقه لاستیک به جریان زباله های جامد ختم می شود که این یک خطر جدی برای محیط زیست است [۱]. بیش از ۹۰ درصد تایرهای فروشی از نوع (PCT) یا تایر ماشین های سواری است و ۱۰ درصد باقی مانده نیز از نوع (TT) یا تایرهای تریلرها و غیره است. در سال ۲۰۱۰ شرکت EU27 چهار نیم میلیون تن تایر تولید نمود که بیست و شش و نیم درصد از تولید کل تاریخ جهان را شامل می شود. ارزیابی می شود که از این مقدار بیش از سه و نیم میلیون تن به صورت سالیانه دور ریخته می شود [۲]. به طور میانگین وزن هر تایر به ۱۱ کیلوگرم می رسد که در هنگام فرسودگی و پایان عمر لاستیک این وزن به ۹ کیلوگرم کاهش می یابد [۳]. تایر شامل ۶۰ تا ۶۵ درصد پلاستیک، ۲۵ تا ۳۵ درصد وزنی کربن سیاه (CB) و مابقی نیز مواد استحکام دهنده است [۴]. مواد لاستیکی موجود به فرم C_xH_y همراه با الیاف است که در دسته پلاستیک های سختی ناپذیر قرار دارند [۵]. تایرها معمولاً مخلوطی از لاستیک های طبیعی (NR) و مصنوعی (SR) مانند لاستیک بوتیل (BR) پلیمر استایرن بوتادین (SBR) هستند. با توجه به گزارش های محققان، میزان خاکستر موجود در تایر در محدوده ۲/۴ تا ۲۰/۱۲ درصد وزنی متغیر است. مواد فرار بین ۵/۵ تا ۷۳/۷۴ درصد وزنی متغیر هستند و محدوده کربن ثابت نیز بین ۱۹/۴۵ تا ۳۲/۲۸ درصد وزنی است [۶]. لاستیک تایر ماشین دارای مقادیر قابل توجهی انرژی گرمایی است. یکی از مناسب ترین روش ها برای بازیافت و استفاده از این مزیت تایرهای فرسوده استفاده از فرایند پیرولیز تایر است. فرایند پیرولیز که تقطیر گرمایی یا گرماکافت نیز نامیده می شود در واقع یک رفتار گرمایشی است که در آن پیوندهای شیمیایی ماده شکسته می شود. این فرایند به وسیله تجزیه گرمایی مواد در غیاب اکسیژن صورت می گیرد که می تواند در حضور گازهای بی اثر یا در خلأ انجام شود [۷]. بر اساس گزارش محققان، فرایند پیرولیز تایر فرسوده به دلیل اثرات زیست محیطی کمتر و همچنین بازیافت مواد جامد و مایع، نسبت به سایر فرایندهای گرمایشی دارای جذابیت بیشتری است. در برخی مطالعات مشاهده شده است که در فرایند پیرولیز تایر تا حدود ۶۰ درصد وزنی محصول مایع

تولید می شود [۸]. استفاده از این محصول مایع در صنعت باعث شده که محققان به دنبال فرایندی برای افزایش میزان تولید و یا بهبود خواص محصول نفتی حاصل از فرایند پیرولیز تایر باشند. یکی از این روش ها برای بهبود کیفیت و خواص و افزایش میزان محصولات فرایند پیرولیز تایر، اضافه نمودن باقیمانده های نفتی به تایر در فرایند پیرولیز تایر است [۹]. طبق گزارش مالکو [۱۰] فرایند پیرولیز باعث کاهش انتشار مواد مضر همچون دی اکسیدها و دی بنزوفوران و همچنین کاهش تشکیل حرارتی NOX به دلیل دمای پایین تر واکنش می شود. شرایط عملیاتی مانند دما، اندازه ذرات، نرخ حرارت، نرخ جریان گاز حمل کننده، زمان واکنش پیرولیز، بازده و میزان تولید گاز و جامد و مایع و همچنین خواص فیزیکی و شیمیایی محولات تولیدی فرایند پیرولیز و کوپیرولیز تایر را تحت تاثیر قرار می دهد. از نظر درصد تبدیل، طبق گزارش ها دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد و فشار اتمسفری شرایط مطلوب برای فرایند پیرولیز است.

کونیسو و همکارانش [۱۱] افزایش محصول جامد را با استفاده از راکتور BFBR از ۲۰/۴ درصد وزنی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به ۳۲/۵ درصد وزنی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، گزارش نمودند. لوپز و همکارانش با انجام آزمایش در راکتورهای تانکی مخروطی (CSBR) گزارش نمودند که با افزایش دما، میزان رسوب هیدروکربن های سنگین بر روی سطح جامد و به تبع آن جرم ماده بدست آمده، افزایش می یابد. در این آزمایش میزان کسر جامد از ۳۳/۹ در دمای ۴۲۵ درجه سانتی گراد به ۳۵/۸ درصد وزنی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد رسید [۱۲]. کامینسکی و همکارانش [۱۳] گزارش دادند که محصول مایع به دست آمده در ۶۰۰ درجه سانتی گراد در راکتورهای BFBR عمدتاً شامل گونه های آلیفاتیک است در حالی که در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد بیشتر شامل ترکیبات آروماتیک می باشد. دای و همکارانش [۱۴] با استفاده از راکتور CFBR در دمای ۵۰۰ سانتی گراد گزارش دادند که زمانی که اندازه ذرات تایر از ۰/۸ به ۰/۳۲ میلی متر کاهش یابد میزان درصد تبدیل افزایش می یابد و همچنین میزان تولید کربن سیاه از ۴۵ به ۳۰ درصد وزنی کاهش می یابد.

چونگ و همکارانش [۱۵] گزارش دادند که در نرخ های حرارتی پایین تر به میزان انرژی کمتری برای اتمام و تکمیل فرایند پیرولیز نیاز داریم در حالیکه زمان انجام فرایند پیرولیز افزایش می یابد. مایع پیرولیز با توجه به ترکیبات تایر و شرایط فرایند می تواند به محتوای انرژی ۴۴ مگاژول بر کیلوگرم نیز برسد. در آزمایشی دیگر برای فرایند کوپیرولیز، واکنش مخلوط تایر (مواد پلیمری) و پلاستیک های ضایعاتی (پلی-

محصول مایع تولیدی در حدود ۵۱ درصد وزنی گزارش شده است [۱۷]. در آزمایشی دیگر برای کوپیرولیز، از نسبت‌های مختلف تایر با دانه درخت کاج در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شده است. میزان مایع به دست آمده ۴۵/۳ درصد وزنی است [۱۸].

۲ مواد و روش آزمایشگاهی

برای انجام این آزمایش‌ها از تایرهای سواری نمانام بارز استفاده شده است. درصد وزنی ترکیبات تشکیل‌دهنده تایر سواری در جدول ۱ نشان داده شده است. برای این آزمایش‌ها از قطعات تایر با اندازه‌های مختلف استفاده شده که مشخصات آنها در جدول ۲ آورده شده است. مازوت مورد استفاده نیز از نوع مازوت M۱۰۰ بوده و

اتیلن، پلی پروپیلن و پلی استایرن) مورد بررسی قرار گرفته است. مخلوط شامل ۳۰ درصد تایر، ۲۰ درصد پلی اتیلن، ۳۰ درصد پلی پروپیلن و ۲۰ درصد پلی استایرن است. بیش از ۷۰ درصد حجمی از مایع تولیدی پیرولیز مخلوط تایر و پلاستیک، در تقطیر پایین‌تر از ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد بدست می‌آید. در این آزمایش‌ها غلظت مواد آروماتیک بین ۶۰ تا ۷۰ درصد حجمی، آلکان‌ها ۱۵ تا ۳۰ درصد و آلکن‌ها ۸ تا ۱۸ درصد حجمی گزارش شده است [۱۶].

در آزمایشی دیگر به بررسی پیرولیز تایر در دو مخلوط نفت ته‌نشین‌شده در کشتی (Bilge Water Oil) و نفت لجن آلود (Oil Sludge) باقیمانده در کشتی پرداخته شده است. پیرولیز در دمای ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و در عدم حضور کاتالیست انجام شده است. میزان

جدول ۱. درصد وزنی ترکیبات تشکیل‌دهنده تایر [۱۹]
Table 1. Weight percentages of tire constituents [19]

COMPOUND	PASSENGER CAR TIRE (wt. %)
Natural rubber	14
Synthetic rubber	27
Carbon black	28
Steel	14-15
Fabric, fillers, accelerators, antiozonants, etc.	16-17

جدول ۲. مشخصات قطعات تایر با اندازه‌های مختلف
Table 2. Tire components specifications of different sizes

Size of parts (cm ³)	Side area of each tire (cm ²)	Weight of each piece of tire (g)
4×4×0.5	40	10.3
4×2×0.5	22	5.8
2×2×0.5	12	3.5
4×2×1	28	8.7
Tire powder	-	-

جدول ۲. مشخصات قطعات تایر با اندازه‌های مختلف
Table 2. Tire components specifications of different sizes

Specifications	Results	Method
Relative viscosity at 80 °C (cSt)	13.5	ASTM D45
Kinematic viscosity at 80 °C (cSt)	101	ASTM D445
Relative viscosity at 100 °C (cSt)	6.2	ASTM D445
Ash content (wt. %)	0.06	ASTM D482
Density at 20°C (kg/m ³)	939.1	GOST 3900

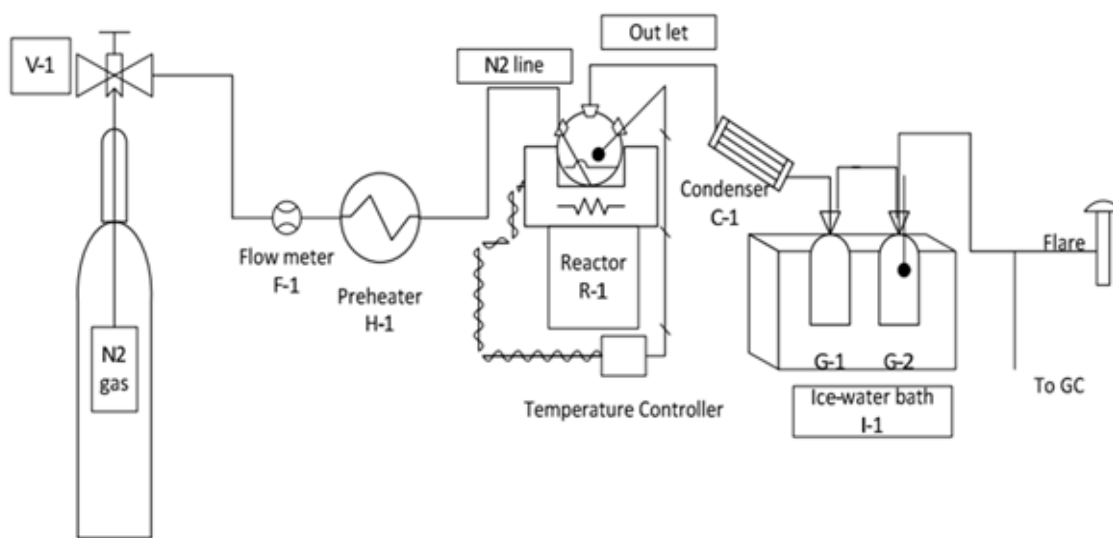
ANALIS با اندازه ۷۵ محصول کشور فرانسه استفاده شده است.

۳ نتایج و بحث ها

برای این آزمایش ها در ابتدا به منظور بهینه سازی پارامترهای دما، دبی حجمی گاز نیتروژن و نرخ حرارت-دهی و همچنین بررسی تاثیر این پارامترها بر میزان و خواص فیزیکی محصولات تولیدی فرایند پیرولیز، آزمایش‌هایی در محدوده دمایی $360-450^{\circ}\text{C}$ برای بررسی اثر درجه حرارت، آزمایش‌هایی در محدوده

خواص و ویژگی های آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

برای انجام آزمایش های پیرولیز از 100°C گرم تایر و برای انجام آزمایش های کوپیرولیز از 70°C گرم تایر و 30°C گرم مازوت استفاده شده است. برای انجام این آزمایش ها از یک بالن سه شاخه پیرکس با حجم 500 ml به عنوان راکتور R-1 استفاده شده و برای افزایش دما در بازه $360-450^{\circ}\text{C}$ از منتل استفاده شده است. گاز نیتروژن نیز به عنوان گاز حامل و خنثی مورد استفاده قرار گرفته است. مایعات پس از چگالش در چگالنده



شکل ۱. طرح نمادین سامانه پیرولیز و کوپیرولیز

Figure 1. Scheme of the pyrolysis and copyrolysis systems

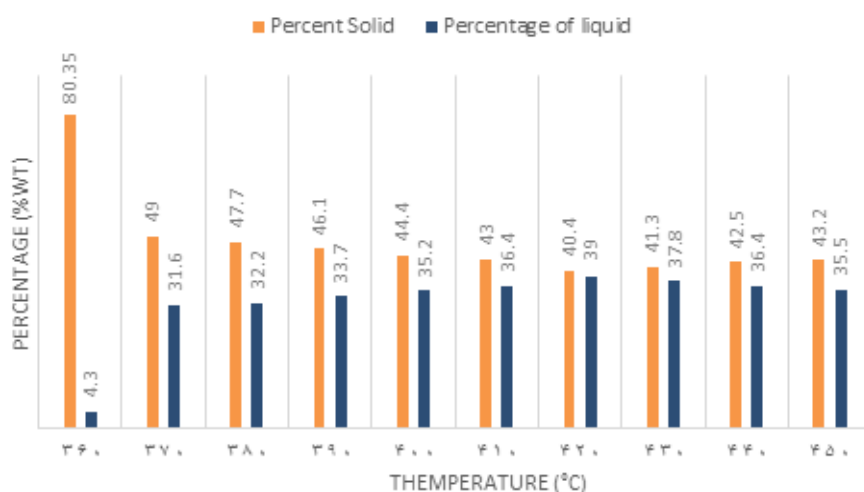
$50-100\text{ ml/min}$ برای اثر دبی حجمی گاز نیتروژن و همچنین نرخ های حرارت دهی 3°C/min و 5°C/min انجام شده است. در ابتدا در این پژوهش دمای فرایند پیرولیز تایر در بازه $360-450^{\circ}\text{C}$ درجه سانتی گراد و دبی گاز نیتروژن برابر 100 میلی لیتر بر دقیقه انتخاب شده است و قطعات تایر با اندازه $4 \times 4 \times 0.5\text{ cm}^3$ مورد استفاده قرار گرفته است. همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می شود با افزایش دما تا 420°C درجه سانتی گراد میزان محصول مایع افزایش و میزان محصول جامد کاهش می یابد. با افزایش دما تا 420°C ، ترکیبات سنگین موجود در تایر که در دماهای پایین تر واکنش ندادند و دست نخورده باقی مانده اند، وارد واکنش شده و از میزان جامد کاسته می شود. با افزایش بیشتر دما از 420 تا 450°C درجه سانتی گراد از میزان محصول مایع کاسته و بر میزان محصول جامد افزوده می شود، دلیل این موضوع می تواند مربوط به انجام و افزایش فرایند ککینگ باشد که در آن ترکیبات سنگین به دلیل دمای بالا به کک تبدیل شده و بر میزان محصول جامد افزوده می شود. در سازوکار کراکینگ در دمای زیر

C-1 و حمام آب یخ G-1 در ظرف جمع آوری شده و گازها نیز در سوزانه سوزانده می شوند. طرح نمادین کلی فرایند پیرولیز در شکل ۱ نشان داده شده است. برای انجام این آزمایش ها و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، دما را در بازه 360 تا 450°C درجه سانتی گراد، دبی حجمی گاز نیتروژن را در بازه 50 تا 100 میلی لیتر بر دقیقه، دمای پیش گرم گاز نیتروژن را 150°C درجه سانتی گراد، نرخ حرارت دهی 3 و 5°C/min درجه بر دقیقه و اندازه قطعات تایر مطابق جدول ۲ در نظر گرفته شده است.

برای اندازه گیری چگالی محصولات مایع از یک چگالی سنج 10 میلی لیتری Glassco ساخت کشور انگلیس استفاده شده است. ضریب شکست نیز با استفاده از دستگاه شکست سنج ATAGO مدل NAR1 T LIQUID بدست آمده است. برای تنظیم دمای نمونه محصول مایع نیز از دستگاه گرم کن چرخشی LAUDA مدل RE-104 استفاده شده است. برای بدست آوردن گرانیوی حرکتی محصولات مایع نیز از گرانیوی سنج شیشه ای کانون- فنسکی ساخت شرکت NORMALAB

بر دقیقه برای بررسی تأثیر دبی حجمی گاز نیتروژن و تعیین مقدار مناسب آن انتخاب شده‌اند. بیشترین میزان محصول مایع تولیدی در دبی حجمی ۱۰۰ میلی

در ۴۲۰ °C سهم واکنش ثانویه ککینگ کم است ولی در دماهای بالاتر سهم این واکنش افزایش می یابد. رامیرز و همکارانش [۲۱] نیز با انجام فرایند پیرولیز بر روی

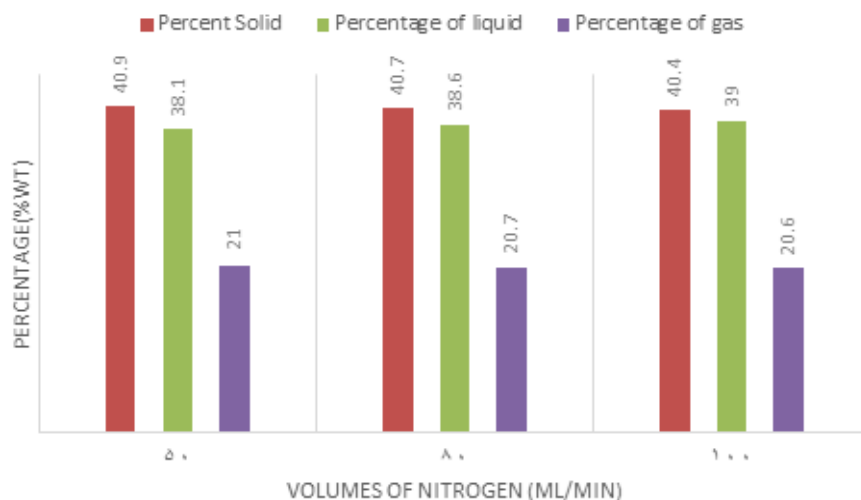


شکل ۲. درصد وزنی محصولات جامد و مایع پیرولیز تایر در دماهای مختلف
Figure 2. Weight percentage of solid and liquid tire pyrolysis products at different temperatures

لیتر بر دقیقه حاصل شده که مقدار آن برابر با ۳۹ درصد وزنی است. در طرف مقابل، کمترین میزان تولید محصول مایع نیز به مقدار ۳۸/۱ درصد وزنی مربوط به دبی حجمی ۵۰ میلی لیتر بر دقیقه است. در شکل ۳ میزان محصولات پیرولیز تایر در دبی های حجمی مختلف گاز نیتروژن را در دمای ۴۲۰ °C نشان داده شده است.

در واقع با کاهش دبی گاز نیتروژن و به تبع آن افزایش زمان اقامت مواد فرار داخل راکتور، گازهای تولیدی

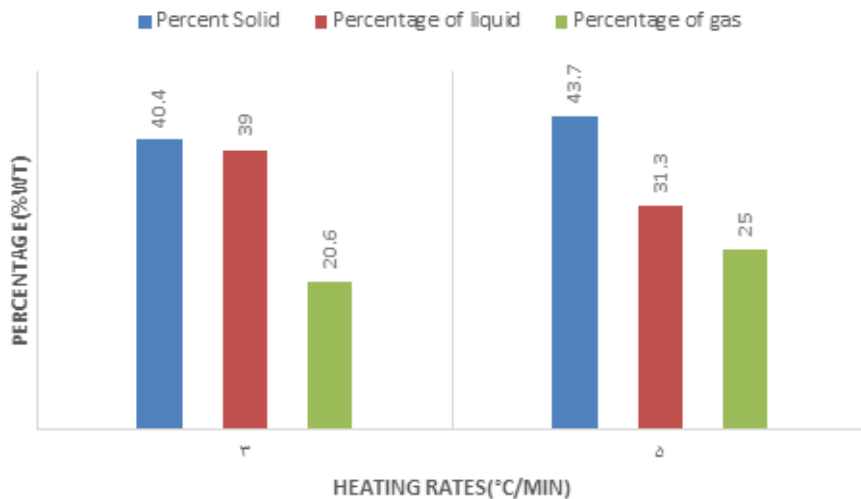
تایرهای فرسوده، نتایج مشابهی را گزارش نمودند. بیشترین میزان محصول مایع و کمترین میزان محصول جامد مربوط به دمای ۴۲۰ °C و به ترتیب برابر با ۳۹ و ۴۰/۴ درصد وزنی است. پس در این مرحله دمای ۴۲۰ به عنوان دمای بهینه برای تولید محصول مایع و ادامه آزمایش ها انتخاب شده است. در مرحله بعد به بررسی اثر دبی حجمی گاز نیتروژن در دمای ۴۲۰ °C بر میزان محصولات حاصل از فرایند پیرولیز تایر پرداخته شده است. در اینجا دبی های ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی لیتر



شکل ۳. درصد وزنی محصولات پیرولیز تایر در دبی های حجمی مختلف گاز نیتروژن
Figure 3. Weight percentage of tire pyrolysis products in different volumes of nitrogen gas

کراکینگ گازهای سبک و ککینگ هستند باعث افزایش تولید محصولات گازی و جامد می‌شوند. همچنین، از آنجایی که ظرفیت دریافت حرارت توسط خوراک، محدود و ثابت است با افزایش نرخ حرارت دهی دما در سطح تماس راکتور و خوراک افزایش می‌یابد و در نتیجه در این قسمت از خوراک واکنش ککینگ به شدت افزایش پیدا می‌کند و میزان تولید جامد افزایش می‌یابد. در نتیجه در این بخش از آزمایش‌ها مقدار مناسب نرخ حرارت دهی برای فرایند پیرولیز در این پژوهش برابر ۳ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انتخاب شده است. در مرحله پایانی و در شرایط عملیاتی بهینه که در مراحل قبل بدست آمد، آزمایش‌های پیرولیز و کوپیرولیز برای تایرها با اندازه‌های مختلف انجام شد و نتایج حاصل از این آزمایش‌ها و همچنین میزان

فرایند پیرولیز (تراکم پذیر و غیرقابل تراکم) فرصت تبادل حرارت بیشتری با محیط داخل راکتور خواهند داشت و در نتیجه میزان حرارت دریافتی آنها افزایش می‌یابد که باعث افزایش واکنش‌های کراکینگ حرارتی و ککینگ می‌شود که به ترتیب هر کدام از این فرایندها سبب افزایش میزان محصولات گازی (غیرقابل تراکم) و محصولات جامد تولیدی فرایند پیرولیز تایر فرسوده می‌شوند. در این مرحله دبی حجمی ۱۰۰ ml/min به عنوان دبی بهینه و مناسب برای گاز نیتروژن ورودی به راکتور در نظر گرفته می‌شود. در مرحله بعد به بررسی اثر نرخ‌های حرارتی مختلف در دمای ۴۲۰°C و دبی ۱۰۰ ml/min پرداخته شده است. همانطور که در نمودار ۴ مشاهده می‌شود میزان محصول مایع تولیدی با کاهش نرخ حرارت دهی افزایش می‌یابد ولی میزان



شکل ۴. درصد وزنی محصولات پیرولیز تایر در نرخ‌های حرارت دهی مختلف در دمای ۴۲۰ °C
Figure 4. Weight percentage of tire pyrolysis products at different heating rates at 420 °C

افزایش تولید محصول مایع بدون اثر مازوت در جدول ۴ نشان داده شده است.

همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود اضافه نمودن مازوت به قطعات تایر در فرایند کوپیرولیز باعث افزایش تولید محصول مایع فرایند می‌شود، که این موضوع می‌تواند به دلیل ایجاد یک محیط سیال داخل راکتور به دلیل اضافه نمودن مازوت و به تبع آن تغییر در شرایط انتقال حرارت و در نتیجه تغییر در مقدار حرارت دریافتی قطعات تایر باشد.

۳-۱-۳ خواص فیزیکی محصولات مایع پیرولیز تایر

در این قسمت به ارائه خواص فیزیکی مایعات حاصل از فرایندهای پیرولیز تایر و کوپیرولیز تایر و مازوت پرداخته شده است. در شکل ۵ خواص فیزیکی مختلف (a) گرانی حرکتی، (b) چگالی و (c) جرم مولکولی) محصول مایع پیرولیز تایر در دماهای مختلف نشان داده شده است.

محصولات جامد و گاز دچار افت و کاهش می‌شود. در نرخ حرارت دهی ۳ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه میزان محصول مایع ۳۹ درصد وزنی است در حالی که این میزان برای نرخ حرارت دهی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، ۳۱/۳ درصد وزنی است که با کاهش شدیدی مواجه شده است. با کاهش نرخ حرارت دهی از آنجا که نرخ افزایش دما کاهش می‌یابد و دمای راکتور به آرامی بالا می‌رود فرصت تبادل حرارت با خوراک داخل راکتور در دماهای مختلف افزایش می‌یابد و در نتیجه حرارت فرصت کافی برای نفوذ به عمق خوراک داخل راکتور را دارا است و تعادل گرمایی فرایند افزایش می‌یابد. از این رو با کاهش نرخ حرارت دهی میزان تولید محصول مایع افزایش می‌یابد.

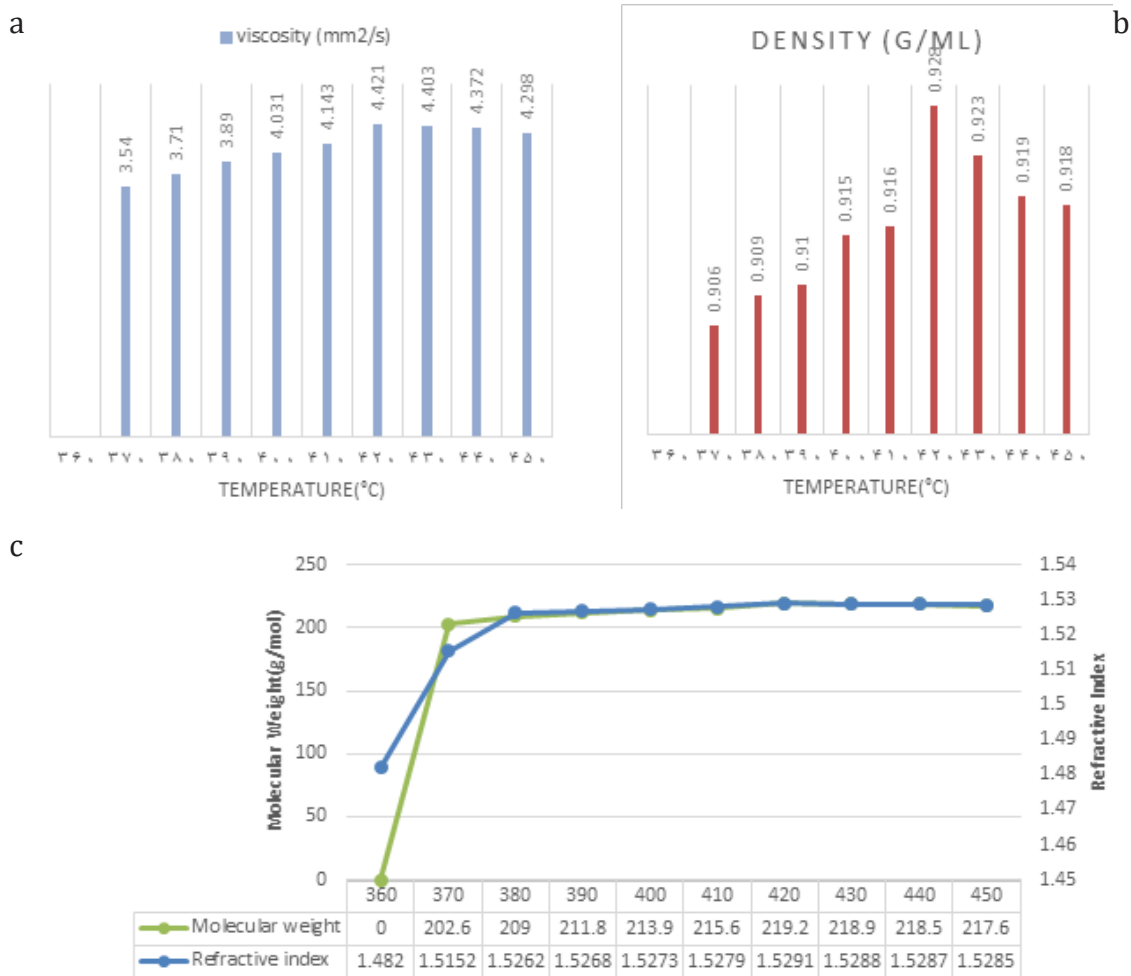
افزایش نرخ حرارت دهی می‌تواند باعث افزایش واکنش‌های ثانویه و همچنین افزایش کسر گاز تولیدی شود. واکنش‌های ثانویه که عمدتاً شامل واکنش‌های

جدول ۴. افزایش تولید مایع فرایند کوپیرولیز بدون در نظر گرفتن اثر مازوت
Increase in the liquid production of the copyrolysis process regardless of the effect of the mazut .4 Table

Size of tire parts (cm ³)	Liquid weight percent in pyrolysis	Liquid percentage in copyrolysis	Percentage of liquid added without Mazut effect
4×4×0.5	39	52.3	5.4
4×2×0.5	43.3	50.6	0.7
2×2×0.5	35.1	50.2	6.1
4×2×1	30.2	48.9	8
Tire powder and mazut	30.3	42.8	2
Mazut	65.3	-	-

سانتی گراد، مقدار گرانشی محصولات مایع با کاهش نسبی روبرو می شود. این می تواند به دلیل افزایش واکنش ناخواسته ککینگ در فرایند به دلیل افزایش بیش از حد دما باشد که در نتیجه آن مقداری از ترکیبات سنگین موجود در خوراک به جای ورود به محصول مایع تبدیل به کک شده و باعث افزایش کسر جامد تولیدی می شوند که در نتیجه، این فرایندها باعث کاهش گرانشی محصول مایع در بازه دمایی

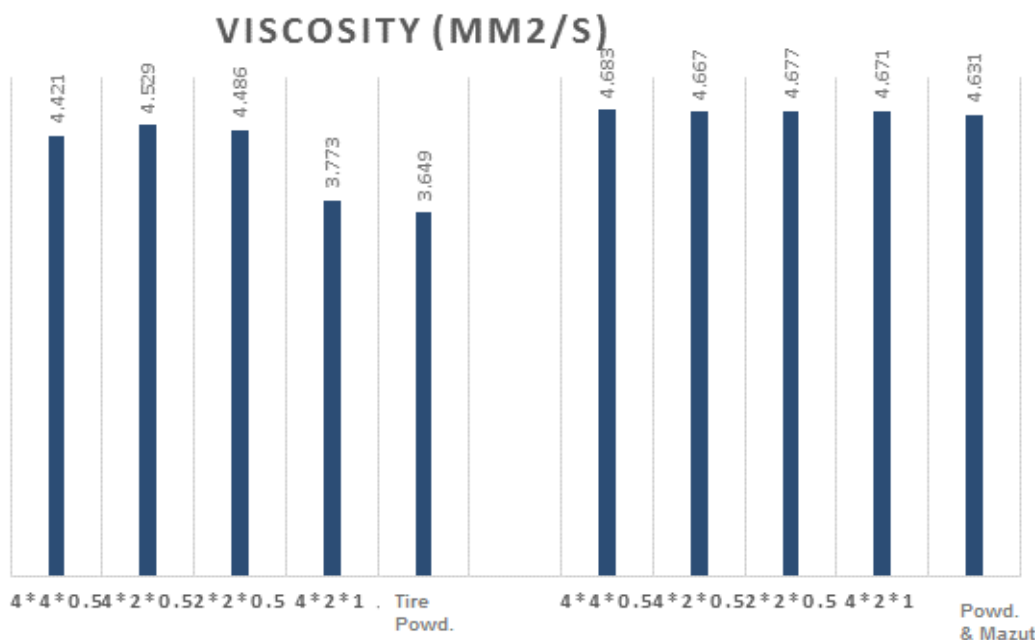
مطابق نمودارهای بالا با افزایش دما تا ۴۲۰ درجه سانتی گراد میزان گرانشی حرکتی محصولات مایع افزایش می یابد ولی با افزایش بیشتر دما تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد گرانشی دچار کاهش نسبی می شود. این موضوع می تواند به این دلیل باشد که با افزایش دما در بازه ی ۳۶۰ تا ۴۲۰ میزان بیشتری از خوراک فرایند پیرولیز وارد واکنش شده و بر کسر تولیدی افزوده می شود. با افزایش دما از ۴۲۰ تا ۴۵۰ درجه



شکل ۵. خواص فیزیکی محصولات مایع پیرولیز تایر در دماهای مختلف
Figure 5. Physical properties of pyrolysis tire liquid products at different temperatures

بدون در نظر گرفتن اثر مایع حاصل از پیرولیز مازوت بوده است. در نمودار ۷ مقایسه بین چگالی محصولات

ذکر شده می‌شوند. دلایل بالا برای تغییر در میزان گرانی را می‌توان برای تغییرات در سایر خواص نیز



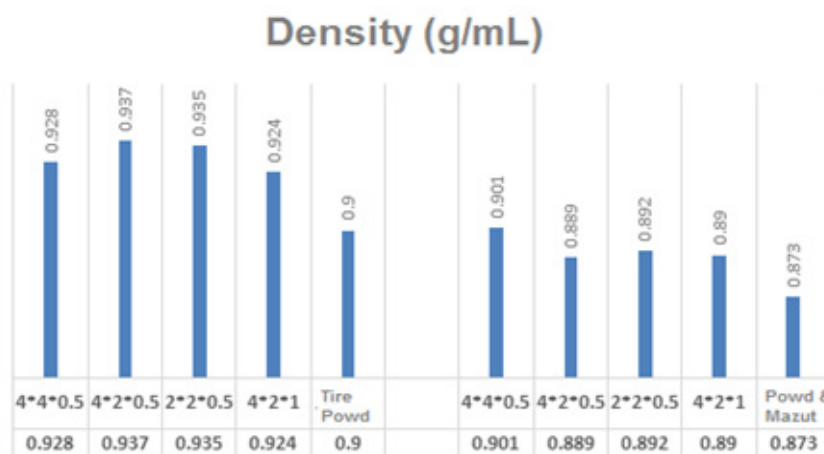
شکل ۶. مقایسه گرانی محصولات مایع پیرولیز (سمت چپ) و کوپیرولیز تایر و مازوت (سمت راست) در اندازه‌های مختلف قطعات تایر در دمای ۴۲۰°C
Figure 6. Comparison of the viscosity of pyrolysis liquid products (left) and tire and mazut copyrolysis (right) at different tire size sizes at 420 °C

مایع فرایندهای پیرولیز تایر و کوپیرولیز تایر و مازوت در اندازه قطعات مختلف نشان داده شده است. نمودار ۷ به وضوح نشان می‌دهد که با استفاده از مازوت به عنوان پسماند نفتی استفاده شده در فرایند کوپیرولیز، مقادیر چگالی محصولات مایع کوپیرولیز با کاهش چشمگیری روبرو می‌شوند. این موضوع می‌تواند به دلیل ورود محصول مایع پیرولیز شده مازوت به داخل محصول پیرولیز تایر باشد. با افزودن مازوت به تایر و پیرولیز آن‌ها در دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد علاوه بر محصول مایع تولیدی توسط تایر، محصول مایع حاصل از پیرولیز گرمایی مازوت نیز به مایع تولیدی کوپیرولیز افزوده می‌شود که این محصول دارای چگالی پایینی است و در نتیجه مقادیر چگالی محصولات را کاهش می‌دهد. در نمودار ۸ نیز میزان جرم مولکولی برای محصولات مایع فرایندهای پیرولیز و کوپیرولیز نشان داده شده است. تغییرات در مقادیر جرم مولکولی مایعات حاصله را می‌توان با دلایل ذکر شده در قسمت قبل برای چگالی توجیه نمود.

۴ نتیجه گیری

پیرولیز تایر یکی از بهترین روش‌ها برای بازیافت انرژی و مواد تیره‌های فرسوده است. با اضافه نمودن مازوت به قطعات تایر می‌توان میزان تولید محصول مایع را افزایش داد. هدف از این پژوهش بررسی اثر

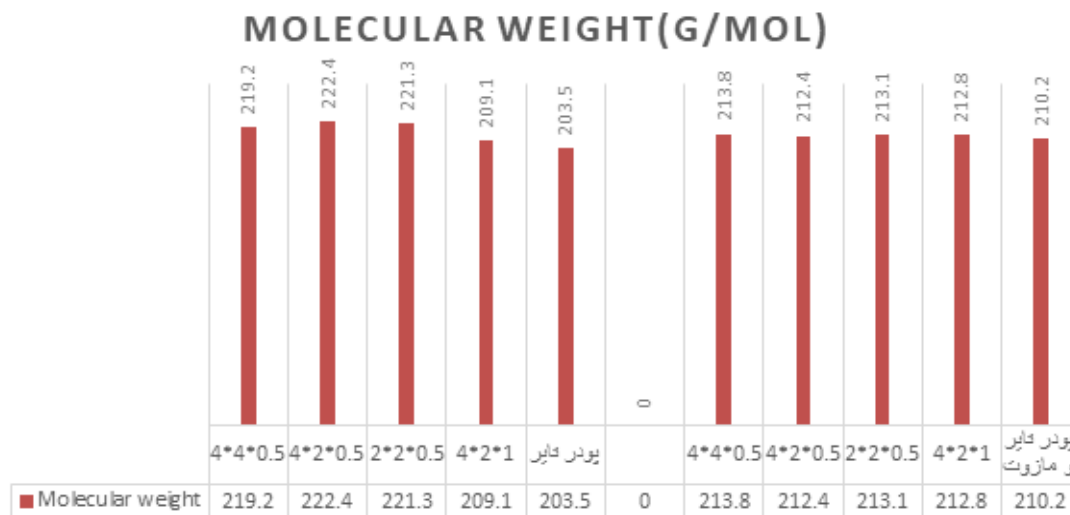
تعمیم داد. در شکل ۶ میزان و تغییرات گرانی، محصولات مایع فرایندهای پیرولیز تایر و کوپیرولیز تایر و مازوت ارائه شده و مورد مقایسه قرار گرفته است. همانطور که مشاهده می‌شود با تغییر در اندازه‌های قطعات تایر بدون تغییر در ضخامت آن‌ها ما شاهد تغییرات کمی در گرانی محصول مایع تولیدی هستیم اما با افزایش ضخامت قطعات تایرها، گرانی با کاهش زیادی روبرو می‌شود. این کاهش می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش ضخامت تایرها، مواد و ترکیبات دست‌نخورده در هسته قطعات باقی می‌ماند. زمانی که از مازوت در ترکیب با تایر به عنوان خوراک فرایند کوپیرولیز استفاده شود مطابق نمودار ۶ مقدار گرانی در همه قطعات با افزایش نسبی نسبت به فرایند پیرولیز تایر روبرو می‌شود. این موضوع می‌تواند به دلیل اضافه شدن مایع حاصل از پیرولیز مازوت به محصول مایع و همچنین به دلیل افزایش گرمای دریافتی قطعات تایر باشد که در نتیجه آن و مطابق با جدول ۴، مقدار بیشتری از مواد و ترکیبات تایر (که در فرایند پیرولیز تایر در داخل خوراک باقی می‌مانند) واکنش داده و وارد فاز مایع فرایند پیرولیز می‌شوند. مطابق با جدول ۴، افزودن مازوت به تایر در فرایند کوپیرولیز باعث افزایش میزان مایع تولیدی در تمامی ابعاد تایر های مورد استفاده، شده است. این افزایش



شکل ۷. مقایسه چگالی محصولات مایع پیرولیز (سمت چپ) و کوپیرولیز تایر و مازوت (سمت راست) در اندازه‌های مختلف قطعات تایر در دمای ۴۲۰ °C
Figure 7 Comparison of the density of pyrolysis liquid products (left) and copyrolysis of tire and fuel oil (right) at different tire size sizes at 420 °C

و همچنین افزایش کسر گاز تولیدی شود. برای رسیدن به درصد تبدیل بالاتر و به حداقل رساندن انرژی مورد نیاز و افزایش محصولات اصلی پیرولیز، خوراک با اندازه ذرات کوچکتر ترجیح داده می‌شود. با این حال، بسته به میزان حرارت و زمان اقامت مواد فرار، اندازه ذرات کوچک‌تر می‌تواند باعث افزایش سرعت انحلال و همچنین افزایش میزان حرارت جذب شده توسط خوراک و در نتیجه ایجاد واکنش‌های ثانویه شود. با

اضافه نمودن مازوت به تایر بر میزان تولید و همچنین خواص محصول مایع تولیدی با استفاده از تایر با ابعاد مختلف است. در این آزمایش‌ها دمای بهینه برای انجام فرایندهای پیرولیز و کوپیرولیز تایر فرسوده برابر با ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد است. دبی حجمی بهینه گاز نیتروژن برابر با ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه بدست آمده است. نرخ حرارت دهی مناسب نیز برابر ۳ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه است. مطابق با نتایج بدست



شکل ۸. مقایسه جرم مولکولی محصولات مایع پیرولیز (سمت چپ) و کوپیرولیز تایر و مازوت (سمت راست)، در اندازه‌های مختلف قطعات تایر در دمای ۴۲۰ °C
Figure 8. Comparison of molecular masses of pyrolysis liquid products (left) and copyrolysis of tire and fuel oil (right) at different tire size sizes at 420 °C

تغییر اندازه قطعات تایر باعث تغییر در مقدار حرارت جذب شده توسط خوراک فرایند پیرولیز یا همان قطعات تایر مستعمل می‌شویم. کاهش اندازه قطعات تایر مصرفی و به تبع آن افزایش جذب و نفوذ گرما توسط قطعات تایر نیز دارای مقدار و حد بهینه‌ای است

آمده، با کاهش دبی حجمی گاز نیتروژن میزان تولید محصول مایع کاهش و میزان تولید محصولات جامد و گاز افزایش می‌یابد. با کاهش نرخ حرارت دهی میزان تولید محصول مایع افزایش می‌یابد. افزایش نرخ حرارت-دهی می‌تواند باعث افزایش واکنش‌های ثانویه

و در صورتی که قطعات از آن مقدار کوچکتر شوند باعث افزایش واکنش های ثانویه و در نتیجه کاهش میزان مایع تولیدی فرایند پیرولیز تایر مستعمل می شود. با افزودن مازوت به تایرها به عنوان خوراک فرایند کوپیرولیز که منجر به ایجاد محیطی سیال داخل راکتور و ایجاد انتقال حرارت همرفتی در سامانه می شود، فرایند انتقال حرارت در سامانه بهبود می یابد. بیشترین میزان محصول مایع تولیدی در فرایند پیرولیز تایر مستعمل با استفاده از خوراک با اندازه قطعات $4 \times 2 \times 0.5$ سانتیمتر مکعب حاصل شد که برابر $43/3$ درصد وزنی است. بیشترین محصول مایع تولیدی در فرایند پیرولیز همزمان تایر و مازوت نیز با استفاده از قطعات تایر با اندازه قطعات $4 \times 4 \times 0.5$ سانتیمتر مکعب بدست آمده که برابر $52/3$ درصد وزنی است.

مراجع

- [1] Zakaria Loloie, Mehrdad Mozaffarian, Carbonization and CO₂ activation of scrap tires: Optimization of specific surface area by the Taguchi method, Korean Journal of Chemical Engineering, February 2017, Volume 34, Issue 2, pp 375-366.
- [2] European Tyre & Rubber Manufacturers' Association, End-of-life tyres management report 2011.
- [3] V.L. Shulman, Tyre recycling, Rapra review reports, vol 15, number 7, UK;2004.
- [4] Rubber Manufacturers Association, Scrap tire markets in the United States, 9th Biennial Report; 2009. Available at / https://www.rma.org/publications/scrap_tires/index.cfm?PublicationID=11502S [accessed: -10.10.2011].
- [5] Mastral AM, Calle'n MS, Murillo R, García T. Combustion of high calorific value waste material: organic atmospheric pollution. Environmental Science & Technology 8-33:4155;1999.
- [6] Leung DY, Wang CL. Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis -45:153;1998 69.
- [7] Mastral AM, Murillo R, Calle'n MS, Garcia T, Snape CE. Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydrolysis in a swept fixed bed reactor. Energy Fuel 44-14:739;2000.
- [8] C. Clark, K. Meardon, D. Russell. Scrap tire technology and markets. US Environmental Protection Agency Pacific Environmental Services; 1993.
- [9] Buekens AG. Some observations on the recycling of plastics and rubber, Conserv. Recycling 71-247:(4-3)1;1977.
- [10] Malkow T. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. Waste Management 79-24:53;2004.
- [11] Conesa JA, Font R, Marcilla A. Gas from the pyrolysis of scrap tires in a fluidized bed reactor. Energy Fuel 40-10:134;1996.
- [12] Lo'pez G, Olazar M, Aguado R, Bilbao J. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. Fuel 52-89:1946;2010.
- [13] Kaminsky W, Mennerich C, Zhang Z. Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 7-85:334;2009.
- [14] Dai X, Yin X, Wu C, Zhang W, Chen Y. Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized bed reactor. Energy 99-26:385;2001.
- [15] Cheung KY, Lee KL, Lam KL, Chan TY, Lee CW, Hui CW. Operation strategy for multi-stage pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 82-91:165;2011.
- [16] Miguel Miranda, I. Cabrita., Mixtures of rubber tyre and plastic wastes pyrolysis: A kinetic study., 038]1649 .2013 Lisboa, Portugal.
- [17] Sermin Öncel, a, Mihai Brebu b., Copyrolysis of scrap tires with oily wastes. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. p. 189-184.
- [18] Suat Uçar, Selhan Karagöz., Co-pyrolysis of pine nut shells with scrap tires. Fuel, 2014, p85.
- [19] Rubber Manufacturers Association, Scrap tire characteristics, Available at / http://www.rma.org/scrap_tires/scrap_tire_markets/scrap_tire_characteristics/#anchor530383S -accessed: 2010/11/15.
- [20] Catrim company, 2019, available from: <http://www.catrim.com>, - 14 May, 2019.
- [12] Anyela Ramirez-Canon, et al, Decomposition of Used Tyre Rubber by Pyrolysis: Enhancement of the Physical Properties of the Liquid Fraction Using a Hydrogen Stream, Environments, 72 ,5 ,2018; doi:10.3390/environments5060072.