



Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2024.2035131.1967



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

Effect of Synthesis Parameters on Tire Waste-Derived Carbon Adsorbents for Arsenic Removal from Aqueous Solution

Hussein Mahamodi¹, Mohammad Javad Vaezi², Reza Khoshbouy^{2*}

¹ Master Student, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

² Assistant Professor, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Received: 8 Jun 2024 Accepted: 5 Aug 2024

Abstract

In this study, carbon adsorbents were synthesized from tire waste using a dry carbonization process to remove inorganic arsenic ions from aqueous environments. The influence of various carbonization process parameters such as holding time (0.5 to 4 hours), process temperature (400 to 850°C), reactor pressure (-0.6 to 10 bar), and particle size on the mass yield and adsorption capacity of the adsorbents was investigated. Subsequently, the porosity and functional groups of the adsorbents were characterized using FTIR, BET-BJH, and XRD techniques. The results indicated that all variables positively impacted the achievement of optimal conditions. The highest adsorption capacity for arsenic ion removal was obtained under the optimal conditions of a 2-hour holding time, a temperature of 700°C, a pressure of -0.3 bar, and a particle size of 3 mm. The findings showed that the char derived from tire waste could serve as a relatively cost-effective adsorbent for the remediation of arsenic-contaminated water.

Keyword: Char, Carbon Nanostructured Materials, Arsenic Removal, Dry Carbonization, Tire Waste.

* r.khoshbouy@sut.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Mahamodi, H., Vaezi, M.J., Khoshbouy, R., "Effect of Synthesis Parameters on Tire Waste-Derived Carbon Adsorbents for Arsenic Removal from Aqueous Solution", Journal of Farayandno – Vol. 19 – No. 86, pp. 39-52, In Persian, (2024).



DOI: 10.22034/farayandno.2024.2035131.1967



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

تأثیر شرایط مختلف بر سنتز جاذب کربنی از ضایعات تایر جهت حذف یون آرسنیک از محیط آبی

حسین محمدی¹، محمد جواد واعظی²، رضا خوشبوی^{2*}

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

² استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

³ استادیار، مرکز تحقیقات کربن سبز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

دریافت: 1403/03/19 پذیرش: 1403/05/15

چکیده

در این پژوهش، جاذب‌های کربنی از ضایعات تایر خودرو توسط فرایند کربن‌سازی خشک جهت حذف آلاینده غیرآلی یون آرسنیک از محیط آبی سنتز گردید. تأثیر متغیرهای مختلف در فرایند کربن‌سازی همچون زمان ماند (0/5، 1، 2 و 4 ساعت)، دمای فرایند (400، 550، 700 و 800 °C) فشار داخل راکتور فرایند (-0/3، -0/6، 1، 5 و 10 بار) و اندازه ذرات، در بازده جرمی فرایند و ظرفیت جذب جاذب‌ها بررسی شد. سپس برای تعیین سطح تخلخل و گروه‌های عاملی مشخصه‌یابی جاذب‌ها توسط FTIR، BET-BJH و XRD انجام گرفت. نتایج نشان‌دهنده تأثیر مثبت همه متغیرها به جز زمان ماند، در کسب نتیجه مطلوب می‌باشد. بهترین ظرفیت جذب (3/3 mg/g) برای حذف یون آرسنیک برای جاذب تهیه شده در شرایط مطلوب در زمان ماند 2h، دمای 700°C، فشار -0/3 بار و اندازه ذرات 3 mm حاصل شد. تأثیر غلظت اولیه آلاینده نشان می‌دهد که فرایند جذب از مدل فرندلیچ ($R^2 > 0.994$) پیروی می‌کند. نتایج نشان داد چار حاصل از ضایعات تایر می‌تواند جاذب کربنی نسبتاً موثر برای پاکسازی آب آلوده به آرسنیک محسوب شود.

کلمات کلیدی: چار، مواد نانوساختار کربنی، حذف آرسنیک، کربن‌سازی خشک، ضایعات لاستیک.

* r.khoshbouy@sut.ac.ir

1- مقدمه

افزایش جمعیت جهان و کشاورزی و نیز کاربردهای صنعتی آرسنیک در چرم‌سازی، نساجی و صنایع غذایی [1]، منجر به انحلال آرسنیک در سفره‌های آب زیرزمینی شده است [2]. فرآیندهای طبیعی از جمله فرسایش خاک، شستشوی مواد معدنی و هوازدگی باعث ورود آرسنیک به آب‌های سطحی و فعالیت‌های صنعتی مانند استخراج و ذوب سنگ‌های فلزی، احتراق سوخت‌های فسیلی، استفاده از آفت‌کش‌های آرسنیک و پساب‌های تولیدی، منجر به آلودگی هوا، خاک و آب‌های سطحی توسط ترکیبات آرسنیک شده است [3]. تاکنون رویکردهای متعددی مانند روش‌های الکتروشیمیایی، رسوب شیمیایی، انعقاد شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، زیست پالایی و جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین همچون آرسنیک، سرب، مس و روی به کار گرفته شده است. با این حال، بیشتر این تکنیک‌های تصفیه، دارای راندمان کم، محدودیت در عملیات و هزینه بالا برخوردار هستند که همگی کاربرد آنها را محدود می‌کند [4]. از بین روش‌های ذکر شده، جذب به دلیل سادگی عملیات، مقرون به صرفه بودن و ماهیت احیاشونده جاذب‌ها، مؤثرترین روش فیزیکی شیمیایی برای حذف فلزات سنگین در نظر گرفته می‌شود [5]. البته بایستی توجه شود با مقایسه انواع جاذب‌ها از نظر هزینه‌های عملیاتی تمام جاذب‌ها مناسب این روش نمی‌باشند. از راه‌های توسعه جاذب‌های با صرفه اقتصادی استفاده از ضایعات کشاورزی یا صنعتی می‌باشد [6]. بخاطر توسعه وسایل نقلیه در سراسر جهان سالانه 4 میلیارد تن ضایعات لاستیک تولید می‌گردد [7]. این مواد به عنوان دارنده بزرگترین سهم در بین پلیمرهای ضایعاتی جهان به دلیل ساختار شبکه‌ای و وجود تثبیت کننده‌ها و سایر مواد افزودنی به راحتی تجزیه نمی‌شوند از این رو یا دفن می‌گردند یا سوزانده می‌شوند [8]. این در صورتی است که ضایعات لاستیک به دلیل دارا بودن درصد بالایی از کربن در ساختار خود گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان جاذب می‌باشند [9]. داده‌های مربوط به ضایعات لاستیک کربن سازی خشک شده جهت ایجاد مواد نانو ساختار کربنی عامل دار شده نشان می‌دهد که تغییرات جزئی در پارامترهای موثر بر فرآیند کربن سازی خشک، می‌تواند منجر به تفاوت‌های قابل توجهی بر ویژگی‌های چار¹ شود [10-15]. دما، اندازه ذرات، نرخ گرمایش و زمان ماند روی ویژگی‌های چار حاصل از پرولیز اثر قابل توجهی دارد.

پارامتر دما، متغیر اصلی مؤثر بر فرآیند کربن سازی خشک لاستیک تایر است. این پارامتر مقدار انرژی ورودی را تعیین می‌کند و بر میزان شکستگی پیوندهای مولکولی تأثیر می‌گذارد [16]. اغلب در مطالعات قبلی اندازه ذرات ضایعات لاستیک نادیده گرفته شده است. این در حالی است که اندازه ذرات لاستیک‌ها بر نرخ انتقال حرارت و جذب گرما و در نتیجه بر میزان کربن سازی خشک لاستیک تأثیر می‌گذارد. این پارامتر به شدت به فناوری و راکتور مورد استفاده در فرآیند کربن سازی خشک بستگی دارد. اندازه ذرات یک عامل تأثیرگذار مهم در بازده محصولات کربن سازی خشک ضایعات لاستیک و ویژگی‌های آن‌ها است [17]. برای اطمینان از کربن سازی خشک کامل ضایعات لاستیک و حذف کامل مواد فرار، زمان ماند تایر در راکتور کربن سازی باید تا آنجا که ممکن است افزایش یابد. اما با زمان ماند طولانی، بازده چار تایر به دست آمده کمتر از زمان ماند کوتاه خواهد بود و اگر زمان ماند خیلی کوتاه باشد، مهم نیست که چقدر دمای کربن سازی خشک بالا باشد، ضایعات لاستیک نمی‌تواند به طور کامل تجزیه شود و منجر به

¹ Char

بازده بالا و کیفیت پایین چار تایر می‌شود. اگر زمان ماند طولانی و دما خیلی پایین باشد، تایر ضایعاتی نیز نمی‌تواند به طور کامل تجزیه شود و این منجر به درصد بازده بالا و کیفیت پایین چار تایر می‌شود. هر چه مدت زمان ماند مواد اولیه بیشتر باشد، محتوای کربن در چار تایر کاهش می‌یابد و غلظت خاکستر و گوگرد چار تایر بیشتر می‌شود [16]. فشار درگیر در فرآیند کربن سازی خشک در درصد بازده و کیفیت محصولات کربن سازی نقش دارد و بر رفتار حرکتی مواد فرار تأثیر می‌گذارد [16]. به عبارتی تغییر فشار نه تنها بر بازده چار تأثیر می‌گذارد، بلکه بر سطح ویژه و توزیع قطر حفرات چار لاستیک تأثیر می‌گذارد [18]. افزایش فشار از حذف مواد فرار از مواد خام جلوگیری می‌کند و زمان ماند مواد فرار را در راکتور افزایش می‌دهد. مواد فرار حاصل از کربن سازی خشک می‌توانند تحت شرایط فشار بالا، به ترکیبات آلی کوچکتر تبدیل شوند [16]. در یک بررسی مشخص شد افزایش فشار در کربن سازی خشک مواد خوراک پلاستیکی، منجر به تولید محصولات مایع چسبناک‌تر با تمایل به کک شدن بیشتر و همچنین واکنش‌های ثانویه و هیدروژن زدایی می‌شود. از سوی دیگر، کاهش فشار، با کاهش زمان ماند مواد فرار، واکنش‌های ثانویه را در فاز گاز کاهش می‌دهد [19]، کاهش واکنش‌های ثانویه می‌تواند رسوب مواد فرار را بر روی سطح چار جامد کاهش دهد، که می‌تواند چار را به عنوان یک جاذب نانو ساختار متخلخل کربنی، با افزایش واکنش پذیری و سطح ویژه بالاتر، ارزشمندتر کند [18]. گزارش شده است که با کاهش فشار، زمان ماند مواد فرار کربن سازی خشک بر روی سطح و درون منافذ فاز جامد کوتاه شده و منجر به بازده بالای سوخت و گاز فرایند کربن سازی اما بازده کم چار تایر می‌شود [18]. کاهش فشار فرآیند ممکن است دمای فرآیند را نیز کاهش دهد (طبق قانون گاز ایده‌آل). کاهش دمای فرآیند، تقاضای انرژی را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، فشار خلاء به کاهش دبی جریان جرمی گاز بی‌اثر کمک می‌کند و قابلیت دوام فرآیند را بهبود می‌بخشد.

هدف از این پژوهش بررسی متغیرهای اصلی فرآیند کربن سازی خشک با استفاده از ضایعات لاستیک، شامل زمان ماند، دما، فشار و اندازه ذرات لاستیک بر حذف یون آرسنیک است. شایان ذکر است بررسی‌های بسیار محدودی در باره اثر فشار در فرآیند کربن سازی خشک انجام شده است. جاذب سنتز شده جهت بررسی حذف یون آرسنیک مورد مطالعه واقع شده و در نهایت جهت مطالعه جاذب سنتز شده آنالیزهای مربوط به سنجش تخلخل و گروه‌های عاملی آن مورد مطالعه قرار گرفت.

2- مواد و روش

مواد استفاده شده در این بررسی شامل ضایعات لاستیک، رودامین B ($C_{10}H_{12}N_2O_2$) با خلوص % 99 برند مرک آلمان، هیدروکلریک اسید (HCl) برند دکتر مجللی، سدیم هیدروکسید (NaOH) برند دکتر مجللی، یدات پتاسیم (KIO_3) با خلوص % 99 برند مرک آلمان، آرسنیک تری‌اکسید (As_2O_3) برند مرک آلمان و گاز نیتروژن (N_2) می‌باشد.

2-1- کربن سازی خشک

در این مطالعه جهت دستیابی به چار حاصل از ضایعات لاستیک، از دستگاه کوره تیوبی استفاده شد. از پارامترهای موثر بر فرایند کربن سازی خشک، چهار پارامتر شامل زمان ماند، دمای فرایند، فشار و اندازه‌ی ذرات که بیشترین تاثیر بر روی خواص ساختاری و جذبی چار حاصله را دارند، مورد بررسی قرار گرفتند. جهت انجام فرآیند کربن سازی، از نمونه‌های خرد شده با ابعاد متوسط 3 میلی‌متری از ناحیه‌ی جانبی لاستیک ضایعاتی خودرو استفاده شد. چار تهیه

شده در هر مرحله در تماس با محلول با حجم و غلظت مشخص یون آرسنیک به صورت ناپیوسته قرار گرفت. نمونه‌ها جهت تماس مناسب جاذب و جذب شونده بر روی شیکر با دور 120 دور بر دقیقه قرار گرفتند. پس از طی شدن زمان مناسب جهت تعیین غلظت آرسنیک باقی مانده در محلول، با استفاده معرف رودامین B در طول موج 550 نانومتر با استفاده از روش فتومتری غلظت آرسنیک اندازه‌گیری شد. جهت حصول اطمینان از آزمایش‌های انجام شده هر آزمایش دوبار دیگر تکرار شد.

2-1-1- زمان ماند کربن سازی خشک

10 گرم از ضایعات لاستیک خرد شده با اندازه‌ی متوسط 3 میلی‌متر در داخل کوره تیوبی کربن سازی خشک قرارداده شد. سپس تنظیمات کنترلی زمانی و دمایی و فشاری دستگاه برای زمان‌های 0/5، 1، 2، 4 ساعت با شرایط دمایی یکسان 550 درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار اتمسفریک و سایر پارامترهای عملیاتی یکسان انجام شد و فرایند کربن‌سازی با تزریق همزمان گاز نیتروژن به صورت پیوسته با دبی جریان $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ صورت پذیرفت. پس از اتمام فرایند طی شرایط ذکر شده، چار حاصله جهت ارزیابی بازده جرمی، بر روی ترازو قرار گرفته شد. فرایند جذب ناپیوسته با غلظت اولیه‌ی آلاینده‌ی آرسنیک 10 ppm با مقدار جاذب 3 mg/l و حجم 50 ml در دمای محیط به مدت 24 ساعت انجام گردید.

2-1-2- تاثیر دمای کربن سازی خشک

10 گرم از ضایعات لاستیک خرد شده در کوره تیوبی کربن سازی خشک قرار داده شد. سپس تنظیمات کنترلی زمانی، دمایی و فشاری دستگاه با توجه به نتیجه به دست آمده از بررسی زمان ماند کربن سازی خشک از مرحله قبل با نتیجه مطلوب 2 ساعت، به صورت زیر انجام شد. تنظیمات شامل زمان ماند 2 ساعت برای دماهای 400، 550، 700 و 850 درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفریک بود و سایر پارامترهای عملیاتی یکسان نگهداشته شدند. فرایند کربن سازی با تزریق همزمان گاز نیتروژن به صورت پیوسته با دبی جریان $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ انجام شد. مشابه مرحله قبل با استفاده از جاذب‌های تهیه شده در این مرحله جذب در غلظت 10 ppm و مقدار جاذب 3 mg/l و حجم 50 ml به مدت 24 ساعت صورت گرفت.

2-1-3- تاثیر فشار داخل راکتور کربن سازی خشک

10 گرم از ضایعات لاستیک خرد شده در داخل کوره تیوبی کربن سازی خشک قرار داده شد. سپس تنظیمات کنترلی زمانی و دمایی و فشاری دستگاه با توجه به نتایج مطلوب بدست آمده برای هر یک از پارامترهای مربوطه (با نتیجه‌ی زمان مطلوب بدست آمده‌ی 2 ساعت، دمای مطلوب بدست آمده 700 درجه سانتی‌گراد) به صورت زیر انجام شد. تنظیمات انجام شده شامل زمان ماند 2 ساعت در دمای 700 درجه سانتی‌گراد برای فشارهای 0/6 bar، 0/3 bar، 1 bar، 5 bar و 10 bar و سایر پارامترهای عملیاتی یکسان قرار گرفت و فرایند کربن سازی در شرایط خلا و تحت فشارهای مذکور انجام شد. جاذب‌های بدست آمده در فشارهای تعریف شده برای بررسی بهترین شرایط حذف یون آرسنیک در تماس با محلول 50 ml و غلظت 10 ppm یون آرسنیک با نسبت جاذب 3 mg/l به مدت 24 ساعت قرار گرفتند.

2-1-4- تاثیر اندازه ذرات بر کربن سازی خشک

10 گرم از ضایعات لاستیک خرد شده برای هر دو اندازه ذره‌ی متفاوت به اندازه‌ی ابعادی متوسط 3 میلی‌متر و 10 میلی‌متر وزن شدند و نمونه‌ها در داخل کوره کربن سازی خشک قرار داده شدند. سپس تنظیمات کنترلی زمانی و دمایی و فشاری دستگاه با توجه به نتایج مطلوب بدست آمده برای هر یک از پارامترهای بدست آمده شامل زمان ماند 2 ساعت در دمای 700 درجه سانتی‌گراد برای فشار 0/3- بار و سایر پارامترهای عملیاتی یکسان قرار گرفت و فرایند کربن سازی در شرایط خلا انجام شد.

2-2- مطالعه حذف یون آرسنیک از محیط آبی

برای مطالعه حذف یون آرسنیک از محیط آبی آزمایش‌های مربوط به ایزوترم و سینتیک جذب صورت گرفت. ایزوترم جذب، توصیف کننده رابطه‌ی تعادلی میان جاذب و ماده جذب شونده است که معمولاً میان مقدار ماده جذب شونده و مقدار باقی ماده در محلول در دمای ثابت و در نقطه‌ی تعادل بیان می‌شود. مدل‌های ایزوترمی مختلفی وجود دارند که برای طراحی بهینه‌ی سیستم، داده‌های مربوط به ایزوترم جذب باید با مدل‌های مختلف ایزوترم‌ها مورد آزمایش قرار گیرند. در واقع ایزوترم جذب چگونگی انجام برهمکنش بین جاذب و گونه‌ی جذب شونده را بیان می‌کند، به همین دلیل یکی از پارامترهای اساسی در جهت تعیین میزان ظرفیت جاذب و بهینه کردن میزان مصرف جاذب در یک سیستم جذبی است. از طریق مدل سازی سینتیک جذب نیز می‌توان تخمینی از مقدار یون‌های جذب شده و نوع جذب را در طول زمان فرآیند داشت که در راستای طراحی سیستم‌های وسیع‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

2-3- بررسی ساختارشناسی و ویژگی‌های چار حاصل از ضایعات لاستیک

در این مطالعه، ساختارشناسی و ویژگی‌های چار حاصل از ضایعات لاستیک با استفاده از روش‌های مختلف آنالیز مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، از آنالیز BET برای تعیین سطح ویژه و اندازه منافذ، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در سطح چار و از پراش پرتو ایکس (XRD) برای بررسی ساختار کریستالی چار استفاده شد.

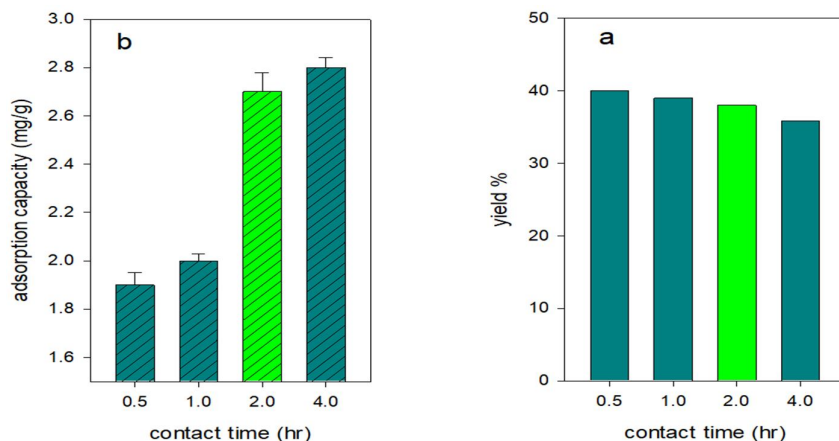
3- نتایج و بحث

در این بخش به بررسی پارامترهای موثر بر کربن سازی خشک و نتایج تاثیر این متغیرها در جاذب و ظرفیت جذب آن پرداخته می‌شود.

3-1- اثر پارامتر زمان ماند

شکل 1 اثر زمان ماند فرایند کربن سازی خشک ضایعات لاستیک بر میزان درصد بازده جرمی و ظرفیت جذب یون آرسنیک از محلول‌های آبی را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل 1 مشهود است، زمان ماندهای 2 و 4 ساعت با اختلاف کم، دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به سایر زمان ماندهای مورد بررسی هستند. از سویی درصد بازده جرمی شکل 1 نشان می‌دهد زمان ماند بالاتر منجر به درصد بازده جرمی کمتری نسبت به زمان ماند پایین‌تر می‌شود. درصد بازده جرمی بالا حاکی از آن است که نسبت بیشتری از واکنش دهنده‌ها به محصول مورد نظر تبدیل می‌شود به عبارتی واکنش کارآمدتر و مقرون به صرفه‌تر است، زیرا مواد واکنش‌دهنده کمتری هدر می‌رود و بیشتر از مواد اولیه به طور موثر استفاده می‌شود. همچنین درصد بازده جرمی بالا می‌تواند به کاهش اثرات زیست محیطی کمک

کند. مطابق شکل 1، زمان ماند 2 ساعت به عنوان زمان مطلوب و مقرون به صرفه، برای فرایند کربن سازی خشک ضایعات لاستیک جهت جذب آرسنیک از محلول های آبی انتخاب گردید.

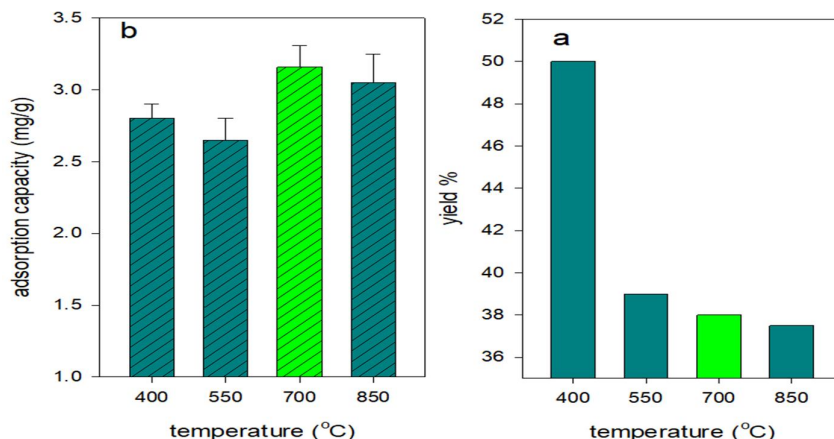


شکل 1- اثر زمان ماند فرایند کربن سازی خشک ضایعات لاستیک بر میزان (الف) بازده جرمی و (ب) ظرفیت جذب یون آرسنیک

3-2- تاثیر دما

همانطور که از شکل 2 مشهود است، با افزایش دما و تجزیه ی مواد افزودنی و ترکیبات ضایعات لاستیک، بازده جرمی چاره های حاصله کاهش می یابد، در دمای پایین 400°C ، مواد فرار و سایر ترکیبات لاستیک، هنوز به صورت کامل تجزیه نشدند و بازدهی بالایی نسبت به سایر دماها نشان داده است ولی بعد از دمای 500 درجه سانتی گراد، به دلیل اینکه فرایند کربن سازی به صورت کامل انجام شده است، افزایش دما تاثیر بخصوصی در کاهش بازده چار نداشته است. ظرفیت جذب پایین به دست آمده در دمای 400 درجه سانتی گراد را می توان به موجب تجزیه نشدن کامل عناصر استایرن در لاستیک استایرن بوتادین و همچنین عدم انرژی کافی برای تامین شکستن پیوندهای لاستیک دانست [20]. با افزایش دما و با آزاد شدن مداوم مواد فرار و فروریختن دیواره های منافذ به دلیل دمای کربن سوختگی (600 درجه سانتی گراد)، حفرات بیشتری باز و گشاد می شوند که میکرو حفرات را به مزو حفرات بزرگ تبدیل می کند که موجب کاهش مساحت سطح ویژه و حجم کل حفرات می شود. علاوه بر این افزایش دمای کربن سازی خشک باعث بهبود واکنش پذیری چار تولید شده در دمای $600-700$ درجه سانتی گراد می شود و با افزایش بیشتر از یک حد دما، واکنش پذیری به تدریج کاهش می یابد [21]. کاهش واکنش پذیری چار در دماهای بالا ممکن است با بازپخت حرارتی مرتبط باشد. در واقع در دمای حدود 800 درجه سانتی گراد کربن سازی خشک، ساختار چار به تدریج منظم تر و در نتیجه مقاوم تر و واکنش پذیری کمتر می شود.

در نتیجه ی بررسی انجام شده و با توجه به نمودارهای مربوط به شکل 2 با مقایسه ی ظرفیت جذب و درصد بازده جرمی به دست آمده برای هریک از دماهای مقرر، دمای 700 درجه سانتی گراد با ظرفیت جذب $3/2 \text{ mg/g}$ به عنوان دمای مطلوب، برای فرایند کربن سازی خشک ضایعات لاستیک انتخاب گردید.

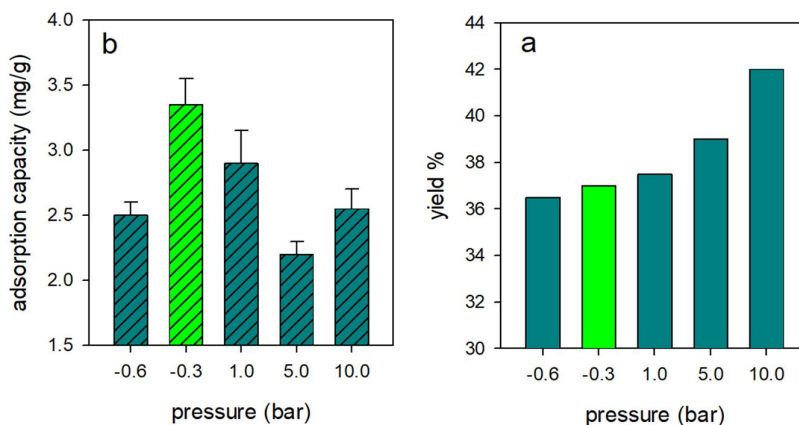


شکل 2- اثر دمای فرآیند کربن سازی خشک الف) بر میزان بازده جرمی ب) ظرفیت جذب یون آرسنیک

3-3- تاثیر پارامتر فشار

پارامتر فشار از جمله پارامترهای تاثیرگذاری است که نه تنها بر بازده چار، بلکه بر سطح ویژه و توزیع قطر حفرات چار لاستیک نیز تاثیرگذار است. شکل 3 اثر فشار فرآیند کربن سازی خشک ضایعات لاستیک بر میزان بازده جرمی و ظرفیت جذب یون آرسنیک از محلول‌های آبی را نشان می‌دهد، همانطور که مشهود است، فشار کربن سازی بالاتر منجر به درصد بازده جرمی بیشتری نسبت به فشارهای پایین‌تر می‌شود و در فشار 10 bar، میزان درصد بازده جرمی به بالاترین مقدار رسیده است. به نظر می‌رسد افزایش فشار از حذف مواد فرار از مواد خام جلوگیری می‌کند و این مواد تحت شرایط فشار بالا به ترکیبات آلی کوچکتر تبدیل می‌شوند که به موجب آن میزان بازده جرمی بالاتر و کیفیت چار نامرغوبی را نشان می‌دهد. از طرفی پارامتر فشار تاثیر بسزایی در ظرفیت جذب یون آرسنیک ایفا کرده است به طوری که مطابق شکل 3، مشاهده می‌شود میزان ظرفیت جذب آرسنیک در چار کربن سازی شده در فشار 0/3 bar نسبت به سایر فشارهای مقرر، بیشتر است.

کاهش فشار، واکنش‌های ثانویه را در فاز گاز کاهش می‌دهد. کاهش واکنش‌های ثانویه می‌تواند رسوب مواد فرار را بر روی سطح چار جامد را کاهش دهد، که می‌تواند چار را به عنوان یک جاذب نانوساختار متخلخل کربنی، با افزایش واکنش‌پذیری و سطح ویژه بالاتر، مطلوب‌تر کند [18]. مطابق با بررسی تاثیر تغییرات فشارهای مختلف و نتایج بدست آمده از فرآیند کربن سازی خشک ضایعات لاستیک بر فرآیند جذب فلز سنگین آرسنیک از محلول‌های آبی، فشار 0/3 bar با اندازه‌ی ذرات 3 میلی‌متر و سایر پارامترهای عملیاتی مطلوب بدست آمده از پارامترهای قبل، بیشترین ظرفیت جذب را نسبت به سایر فشارها داشته و به عنوان فشار بهینه انتخاب گردید.

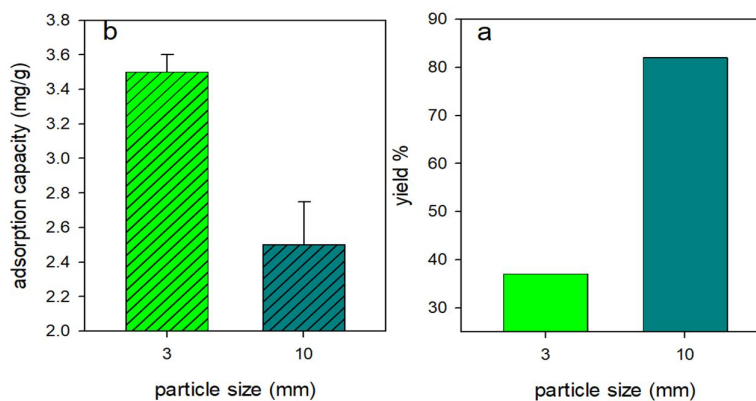


شکل 3- اثر فشار فرایند کربن سازی خشک ضایعات لاستیک بر میزان الف) بازده جرمی و ب) ظرفیت جذب یون آرسنیک

3-4- تاثیر پارامتر اندازه ذره

شکل 4 اثر اندازه ذرات در فرایند کربن سازی خشک ضایعات لاستیک بر میزان بازده جرمی و ظرفیت جذب یون آرسنیک از محلول‌های آبی را نشان می‌دهد، همانطور که از شکل 4 مشاهده می‌شود، اندازه‌ی ذرات با ابعاد کوچک‌تر، میزان ظرفیت جذب بالاتر و میزان درصد بازده جرمی پایین‌تری دارند.

هرچه اندازه ذرات بزرگتر باشد، نرخ گرمایش موثر ذرات تاثیر کمتر است. بر این اساس، واکنش کربن سازی خشک در دمای پایین‌تری انجام می‌شود و سرعت واکنش کاهش می‌یابد. از این رو گرما می‌تواند تنها تا عمق معینی در ذرات درشت‌تر در زمان کربن سازی موجود در مقایسه با تخریب تقریباً کامل ذرات کوچک جریان یابد. در نتیجه، هسته لاستیکی قطعات بزرگ‌تر بدون تغییر باقی می‌ماند که بر واکنش‌پذیری چار و درجه تبدیل کربن سازی خشک تأثیر می‌گذارد. در این شرایط بازده کمتری از مایع و گاز حاصل می‌شود [22]. اندازه ذرات ضایعات لاستیک با ابعاد متوسط 3 میلی‌متر با سایر پارامترهای عملیاتی بهینه‌ی بدست آمده از پارامترهای قبل با ظرفیت جذب 3/3 mg/g بیشترین ظرفیت جذب را نسبت به ابعاد متوسط 10 میلی‌متر داشته و اندازه ابعادی مطلوب منتخب گردید. شکل 5 تصاویر مربوط به ضایعات لاستیک استفاده شده و نیز چار حاصل گردیده را نشان می‌دهد.



شکل 4- اثر اندازه‌ی ذرات در فرایند کربن سازی خشک ضایعات لاستیک بر میزان الف) بازده جرمی و ب) ظرفیت جذب یون آرسنیک

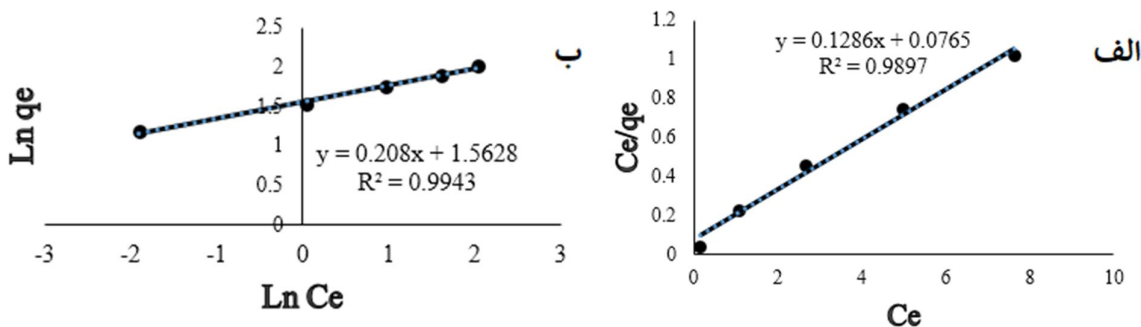


شکل 5- الف) تصویر مربوط به ضایعات لاستیک در اندازه‌های مختلف (ب) تصویر چار حاصل شده

3-5- مطالعه حذف یون آرسنیک از آب

شکل 6 نتایج حاصل از بررسی ایزوترم جذب برای چار بدست آمده جهت حذف یون آرسنیک را نشان می‌دهد. ضریب تعیین R^2 معیاری برای تطابق داده‌های تجربی و تحلیلی با ایزوترم‌های مورد نظر است. شکل 6-الف مدل خطی لانگمیر و شکل 6-ب مدل خطی فرنللیچ را برای چار سنتز شده نشان می‌دهد. مطابق مدل لانگمیر حداکثر ظرفیت جذب برای چار برابر 77/7 میلی‌گرم بر گرم بوده و پارامتر $\frac{1}{n_f}$ ، برای مدل فرنللیچ مقدار 0/208 نشان داد که ثابت می‌کند فرآیند جذب، مطلوب است. داده‌های مربوط به مقایسه R^2 های مدل نشان‌دهنده این است که چار بدست آمده از مدل فرنللیچ پیروی بهتری می‌کند که نشان دهنده این است که فرآیند جذب چند لایه است.

جدول 1 نشان‌دهنده نتایج حاصل از مطالعه سینتیکی جذب یون آرسنیک از آب، با استفاده از مدل‌های خطی شبه‌مرتبه اول و دوم است. مشاهده شد برای چار سنتز شده، ضریب تعیین R^2 مدل شبه‌مرتبه دوم، بیشتر است و داده‌ها تطابق بهتری با این مدل دارند. لذا می‌توان گفت جذب از نوع جذب شیمیایی بوده و مرحله محدودکننده سرعت فرآیند، شامل جذب شیمیایی یا واکنش شیمیایی بین سطح جاذب و ماده جذب‌شونده است.



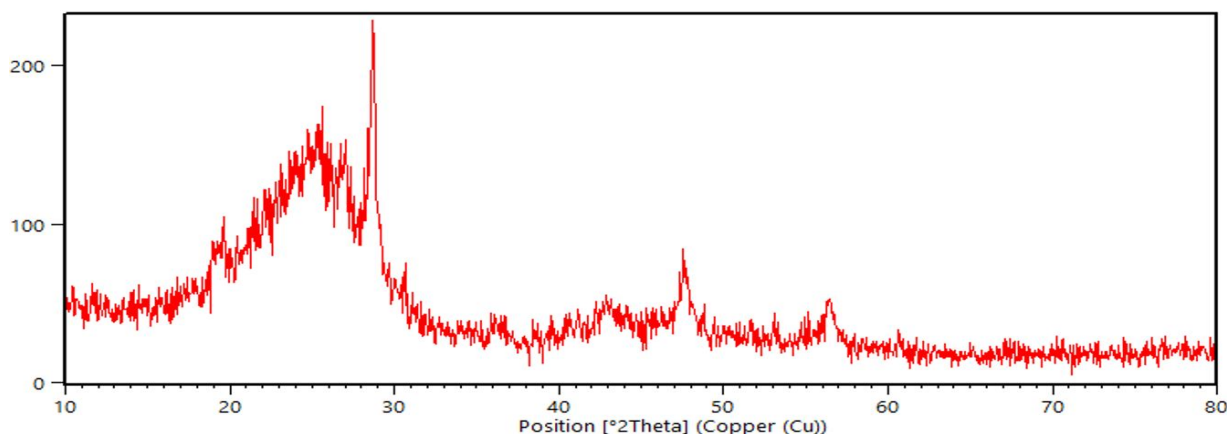
شکل 6- نتایج حاصل از ایزوترم جذب: الف) مدل لانگمیر (ب) مدل فرنللیچ

جدول 1- داده‌های حاصل از بررسی مدل شبه مرتبه اول و دوم

	R^2	$K\left(\frac{L}{mg}\right)$	$q_e\left(\frac{mg}{g}\right)$
مدل شبه مرتبه اول	0/9895	0/3785	1/472
مدل شبه مرتبه دوم	0/9999	0/684	3/349

3-6- نتایج حاصل از آنالیز XRD

نتایج آنالیزهای XRD برای چار در شکل 6 آورده شده است. بر اساس الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، ساختار کربن آمورف با ریز کریستال‌های گرافیت مانند مشاهده می‌شود. طیف XRD، دو پراش باند را در حدود 26° و 47° نشان می‌دهد که مربوط به بازتاب صفحات گرافیتی است. نمایه پراش چار حاصل از ضایعات لاستیک شکل 6 حضور نوار نامتقارن (002) را در حدود $26/45^\circ$ نشان می‌دهد، جایی که این پیک می‌تواند با افزایش محتوای کربن عنصری به مقدار 2θ بالاتر منتقل شود [23]. این امر وجود کربن در نمونه‌های سنتز شده و جذب فلز آرسنیک از محلول‌های آبی توسط کربن موجود در نمونه‌ها را تایید می‌کند. ماهیت آمورف نمونه با انعکاس‌های مهم همچون 002، 10، 004 مشخصه یابی شد. گزارش شده است در دمای بالاتر از 550°C کربن سازی خشک، ZnO به عنوان یک فاز کریستالی در چار ظاهر می‌شود. در نمونه‌ها، فاز کریستالی ZnS در حدود $28/53^\circ$ ظاهر شده است که وجود این فاز کریستالی برای چارهای دیگر حاصل از ضایعات لاستیک ثبت شده است. فاز کریستالی ZnS از تجزیه ZnO در حضور گوگرد حین فرایند کربن سازی خشک حاصل شده است. از سوی دیگر، فاز Fe_2O_3 نیز در $30/51^\circ$ نمونه‌های کربنی وجود دارد. همانطور که پیروی و همکاران در تحلیل نتایج بدست آمده خود به موارد مشابه رسیدند، نتایج بدست آمده مطابق مراجع است [23].

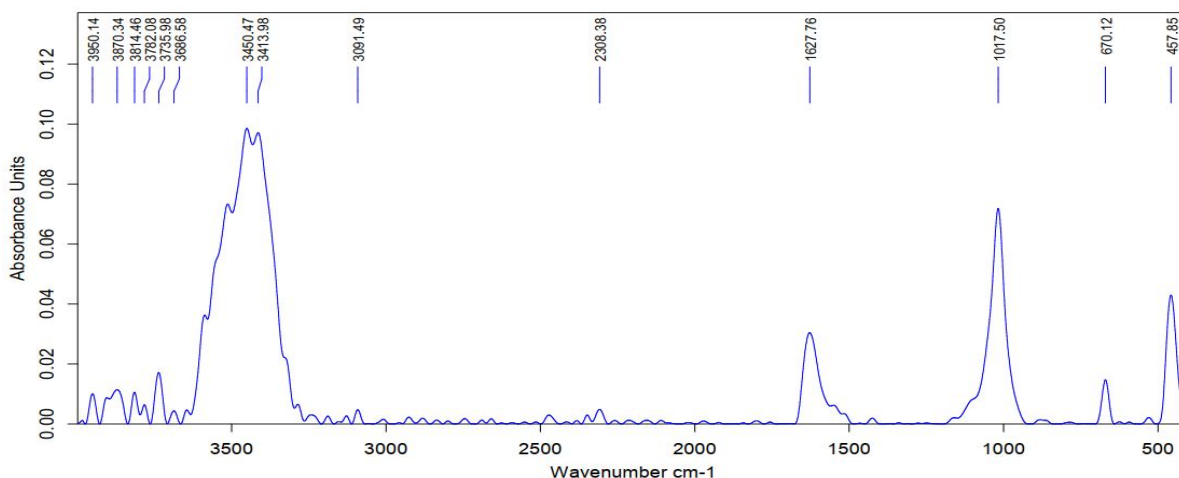


شکل 6- نتایج XRD برای چار سنتز شده

3-7- نتایج حاصل از آنالیز FTIR

پیک O-H در $3450/47\text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده حضور مشتقات تولید شده از لاستیک طبیعی از ضایعات لاستیک است. پیک کوچکی سمت راست ظاهر شده است که متعلق به کشش O-H در Fe-OH-Fe با محتوای کم آهن موجود در مواد پیش ساز ضایعات لاستیک است. پیک حدود 3700 cm^{-1} به ارتعاش کششی N-H نسبت داده می‌شود. ارتعاش

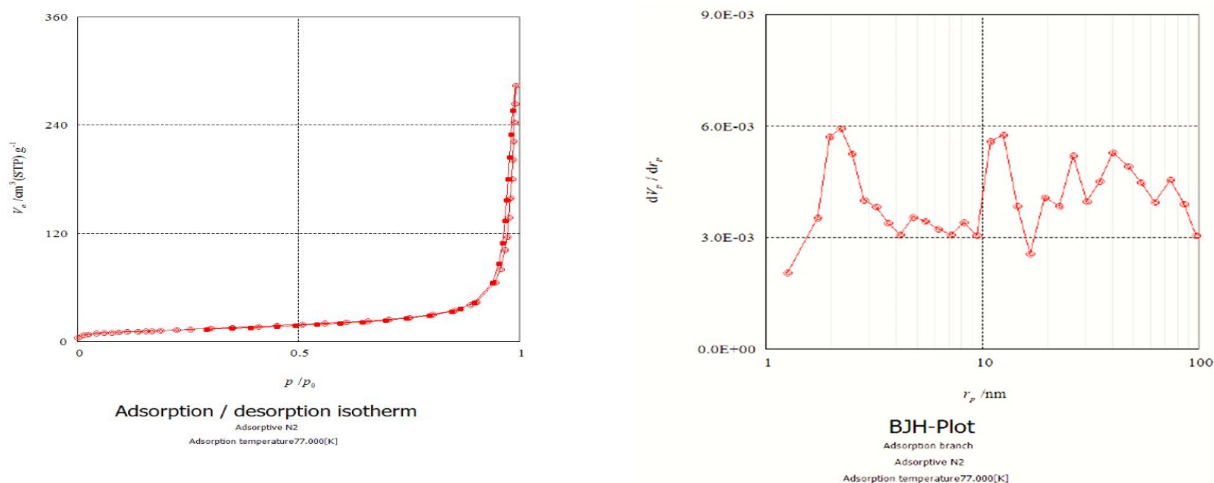
کششی C-H در گروه CH_3 در 3091 cm^{-1} در چار حاصل از ضایعات لاستیک است. پیک 2360-2426 مربوط به کشش Si-H به سبب واکنش اسید با پرکننده سیلیکا موجود در ضایعات لاستیک در نمونه مشاهده می شود پیک ارتعاشی واقع در حدود 1630 cm^{-1} را می توان به پیک امید I (کشش C=O) نسبت داد [24]. نوار در ناحیه $890 - 1320\text{ cm}^{-1}$ به کشش C-O در گروه های هیدروکسیل یا اتر نسبت داده می شود که دلالت بر وجود یک گروه هیدروکسیل فنلی است [23]. علاوه بر این، کاهش وزن با تکامل پیک های ضعیف در ناحیه $450 - 750\text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاشات تغییر شکل خارج از صفحه ای گروه های C-H در ساختارهای آروماتیک (حلقه های آروماتیک) است و این نتیجه تخریب مواد لاستیکی (پلیمرها) به سبب قرارگیری در دماهای بالاتر از 600 درجه سانتی گراد و احتمالاً انتشار گازهای متعاقب آن است [23].



شکل 7- نتایج آنالیز FTIR چار حاصل از ضایعات لاستیک

3-8- نتایج حاصل از آنالیز BET- BJH

آنالیز BET جاذب کربنی چار مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج مربوط به جذب و دفع نیتروژن بر نمونه ترسیم شده است. همانطور که از نمودارهای هیستریزیس رسم شده در شکل 7 مشهود است، نوع گراف نمونه از گروه IV طبق طبقه بندی 2IUPAC است. مطابق نتایج بدست آمده، مشاهده گردید که چار با مساحت سطح ویژه $45/607 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ است. همچنین با توجه به نمودارهای BJH نتیجه می شود، میانگین قطر حفرات برای چار برابر با 37/37 نانومتر است. همچنین حجم کل حفرات برای چار $0/4261 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ است.



شکل 8- نتایج جذب و واجذب نیتروژن چار حاصل از ضایعات لاستیک

4- نتیجه گیری

در این بررسی شرایط ایده آل سنتز جاذب حاصل از ضایعات تایر خودرو شامل بررسی دما، زمان ماند، اندازه ذره و فشار در دو شرایط تحت فشار و تحت خلاء بررسی گردید. برای دستیابی به مقدار مناسب هر کدام از پارامترها در هر مرحله برای متغیر هدف مقادیری در نظر گرفته شد و بقیه متغیرها ثابت در نظر گرفته شد. جهت ارزیابی عملکرد مناسب هر کدام از چارها در تماس با محلول آبی مقدار مناسب جذب در شرایط مد نظر و درصد بازده جرمی بررسی شد و مناسب ترین چار در دمای 700°C ، زمان ماند 2 ساعت، اندازه ذره 3 mm و فشار 0/3 bar- انتخاب شد. چار حاصل از این بررسی دارای مساحت سطح ویژه $45/607 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ بود. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد جاذب دارای ساختار کربنی آمورف و ریز کریستال گرافیتی می باشد. در آنالیز FTIR پیک های مشاهده شده در طیف به ارتعاشات کششی گروه های عاملی مختلف مانند O-H، N-H، C-H، Si-H، C=O و C-O نسبت داده می شوند. نتایج نشان می دهند چار تایر به دلیل محتوای خاکستر و گوگرد موجود در تایر می تواند کاربرد نهایی آنرا محدودتر کند لذا جهت بهبود خواص آن می توان به صورت فیزیکی یا شیمیایی اقدام به اصلاح آن کرد.

5- منابع

- [1] S. Rajendran, V. Rathinam, A. Sharma, S. Vallinayagam, and M. Muthusamy, "Arsenic and environment: a systematic review on arsenic sources, uptake mechanism in plants, health hazards and remediation strategies," *Topics in Catalysis*, vol. 67, no. 1, pp. 325- 341, 2024.
- [2] S. Sarkar, J. E. Greenleaf, A. Gupta, D. Uy, and A. K. SenGupta, "Sustainable engineered processes to mitigate the global arsenic crisis in drinking water: challenges and progress," *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 3, pp. 497-517, 2012.
- [3] A. Pawar *et al.*, "Toxicity, environmental monitoring and removal strategies of arsenic," *International Journal of Environmental Research*, vol. 16, no. 5, pp. 66, 2022.
- [4] M. S. Rahaman *et al.*, "Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management," *Environmental Pollution*, vol. 289, pp. 117940, 2021.
- [5] P. Zito and H. J. Shipley, "Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review," *RSC advances*, vol. 5, no. 38, pp. 29885-29907, 2015.

- [6] I. Ali, M. Asim, and T. A. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater," *Journal of environmental management*, vol. 113, pp. 170-183, 2012.
- [7] C. Sathiskumar and S. Karthikeyan, "Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products—a review," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 22, pp. e00125, 2019.
- [8] A. A. Merchant and M. A. Petrich, "Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon," *AIChE Journal*, vol. 39, no. 8, pp. 1370-1376, 1993.
- [9] U. F. M. Ali *et al.*, "Advancement in recycling waste tire activated carbon to potential adsorbents," *Environmental Engineering Research*, vol. 27, no. 6, 2022.
- [10] E. Manchón-Vizuete, A. Macías-García, A. N. Gisbert, C. Fernández-González, and V. Gómez-Serrano, "Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes," *Journal of hazardous materials*, vol. 119, no. 1-3, pp. 231-238, 2005.
- [11] P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S. Mukai, and H. Tamon, "Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires," *Carbon*, vol. 41, no. 1, pp. 157-164, 2003.
- [12] R. Acosta, C. Tavera, P. Gauthier-Maradei, and D. Nabarlatz, "Production of oil and char by intermediate pyrolysis of scrap tyres: influence on yield and product characteristics," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 13, no. 2, pp. 189-200, 2015.
- [13] A. Nieto-Márquez, E. Atanes, J. Morena, F. Fernández-Martínez, and J. L. Valverde, "Upgrading waste tires by chemical activation for the capture of SO₂," *Fuel processing technology*, vol. 144, pp. 274-281, 2016.
- [14] R. Gómez-Hernández, Y. Panecatí-Bernal, and M. Á. Méndez-Rojas, "High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires," *Heliyon*, vol. 5, no. 7, 2019.
- [15] R. Murillo *et al.*, "Kinetic model comparison for waste tire char reaction with CO₂," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 43, no. 24, pp. 7768-7773, 2004.
- [16] S. Ucar, S. Karagoz, A. R. Ozkan, and J. Yanik, "Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis," *Fuel*, vol. 84, no. 14-15, pp. 1884-1892, 2005.
- [17] D. A. Taleb, H. Abd Hamid, R. R. R. Deris, M. Zulkifli, N. A. Khalil, and A. N. A. Yahaya, "Insights into pyrolysis of waste tire in fixed bed reactor: Thermal behavior," *Materials Today: Proceedings*, vol. 31, pp. 178-186, 2020.
- [18] F. Wang, N. Gao, and C. Quan, "Effect of hot char and steam on products in waste tire pressurized pyrolysis process," *Energy Conversion and Management*, vol. 237, pp. 114105, 2021.
- [19] S.-Q. Li, Q. Yao, Y. Chi, J.-H. Yan, and K.-F. Cen, "Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 43, no. 17, pp. 5133-5145, 2004.
- [20] M. Laresgoiti, B. Caballero, I. de Marco, A. Torres, M. Cabrero, and M. Chomón, "Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis," *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 917-934, 2004.
- [21] E. L. Mui, W. Cheung, and G. McKay, "Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, no. 1-3, pp. 151-158, 2010.
- [22] A. Oyedun, K.-L. Lam, M. Fittkau, and C.-W. Hui, "Optimisation of particle size in waste tyre pyrolysis," *Fuel*, vol. 95, pp. 417-424, 2012.
- [23] K. I. Hadjiivanov *et al.*, "Power of infrared and raman spectroscopies to characterize metal-organic frameworks and investigate their interaction with guest molecules," *Chemical Reviews*, vol. 121, no. 3, pp. 1286-1424, 2020.
- [24] Y. Guo, C. Tan, J. Sun, W. Li, J. Zhang, and C. Zhao, "Porous activated carbons derived from waste sugarcane bagasse for CO₂ adsorption," *Chemical engineering journal*, vol. 381, pp. 122736, 2020.