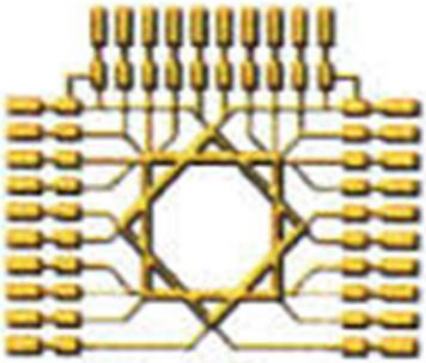
الجمهورية العربية السورية

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا

ماجستير علوم وهندسة المواد

قسم الفيزياء



دراسة تأثير درجة الحرارة ومعدل التسخين على المنتج السائل لعملية التحلل الحراري للإطارات المستعملة

تقديم

أيهم وهبة

إشراف

د . رضوان الخطيب

كلمة شكر

أتوجه بالشكر لإدارة المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا على مساعدتها في إنجاز هذا العمل، وأشكر رئيس قسم الفيزياء الدكتور خالد المصري على دعمه المستمر، كما أشكر أعضاء قسم البيئة الذين كانوا بمثابة عائلة لي.

شكر خاص

كلمة الشكر الأعظم لمن احتضن مشروعي وقدم لي الدعم العلمي والمعنوي طيلة فترة المشروع، إلى من لم يبخل بعلمه ليزداد علمي، إلى من امتزجت معه لحظات الصداقة بلحظات العمل، تبقى الكلمات قليلة أمام تعبك وتوجيهك المستمر، فلا تستطيع الكلمات وصف ما في القلوب.

الدكتور رضوان الخطيب

إلى الصديق الغالي . . . إلى من يجلي بضحكته أكثر الهموم . . .

رامي حسن

إهداء

إلى ملاكي في الحياة. . . . إلى التي دفعت سنين عمرها كي ترى نجاح سنيني. . . . إلى من كان دعائها سر نجاحي. . . .

أميّ الغالية

إلى من كلّله الله بالهيبة والوقار. . . . إلى من أحمل اسمه بكل فخر. . . .

والدي العزيز

إلى من أدركت بقربهم جميع معاني السعادة. . . معكم أكون أنا. . . . وبدونكم أكون لا شيء . . . . . محالٌ أن تفرقنا قسوة الحياة وعثرات الزمن. . .

أختي وأخواتي

إلى أسرتي الثانية. . .إلى من كانوا بجانبي منذ الطفولة. . .إلى من تكتمل الفرحة بوجودهم. . . .

جدتي وخالاتي هناء ومها

إلى من حازوا مقاعد المحبة الأبدية في قلبي. . . . إلى من عرفت كيف أجدهم وعلّموني ألا أضيعهم. . . .

أصدقائي رفاق الدّرب

إهداء خاص

إلى مَن تُختَصر أحرُف الأبجديةِ في وصفهِ. . . بالأخ . . .السَّند . . . الأمَان . . .

أخي العزيز محمَّد

إهداء خاص

إلى من أشرقت شمسُ حياتي مِن عينيها . . . .

فنسيتُ شكلَ القمر . . . . . .

إلى من سكنَت قلبي بروحها . . . . .

فعرفتُ معنى الأمل . . . . . .

هزار سلطان

فهرس المحتويات.

فهرس الأشكال.

فهرس الجداول.

مقدمة

تعد الإطارات المستعملة واحدة من أخطر النفايات الصلبة الموجودة في البيئة المحيطة ولاسيما أنها في ازدياد دائم بسبب ازدياد النشاط البشري في مجال النقل.

ونتيجة التدهور البيئي الناتج عن تراكم هذه النفايات بسبب آثارها البيئية الكبيرة واحتياجها إلى مساحة واسعة من مكبات النفايات، إضافة إلى احتمال حدوث حرائق تصعب السيطرة عليها بسبب قابليتها العالية للاشتعال، كان لابد من إيجاد طريقة للتعامل مع هذه النفايات.

حيث أصبح من الضروري الاستفادة من التقنيات المناسبة لإعادة تدوير هذه النفايات والاستفادة منها في الحصول على مصادر أخرى للطاقة[1].

إحدى هذه التقنيات التي سيقام بتطبيقها في بحثنا هي إجراء عملية التكسر الحراري للإطارات المستعملة باستخدام مفاعل السرير الثابت وتحويل هذه النفايات إلى منتج سائل يحوي على طيف واسع من المركبات (شبيهة بمركبات النفط) وسيقام في بحثنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على منتجات التكسر الحراري للإطارات المستعملة، وتُحدد مركبات الـ BTX في المنتج السائل.

الجزء الأول

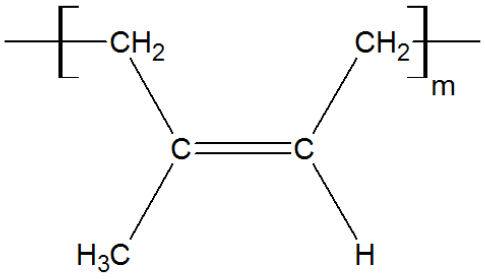
الدراسة النظرية

➢ الفصل الأول: الإطارات

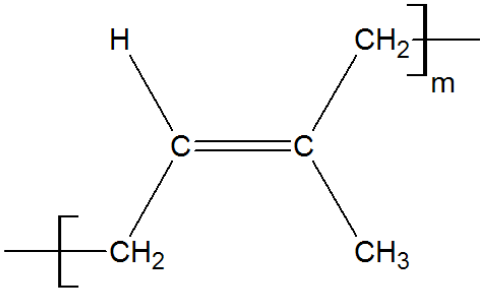
1. المادة المكونة للإطارات.

يتشكل الإطار بشكل أساسي من مزيج من عدة أنواع من البوليميرات ذات الخواص المطاطية ومن أهمها:

- المطاط الطبيعي Natural Rubber (NR).

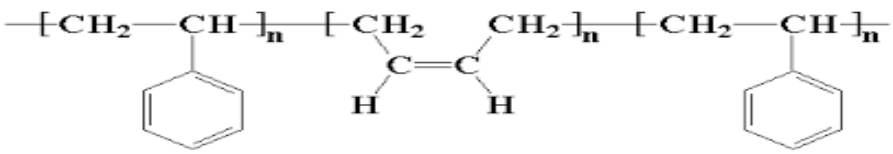


cis-1,4-polyisoprene

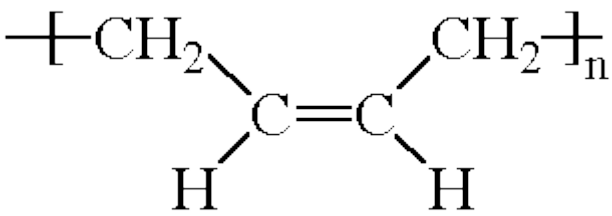


trans-1,4-polyisoprene

- ستايرين بوتاديين Styrene–Butadene Rubber(SBR).



- البوتادين Butadiene Rubber (BR).

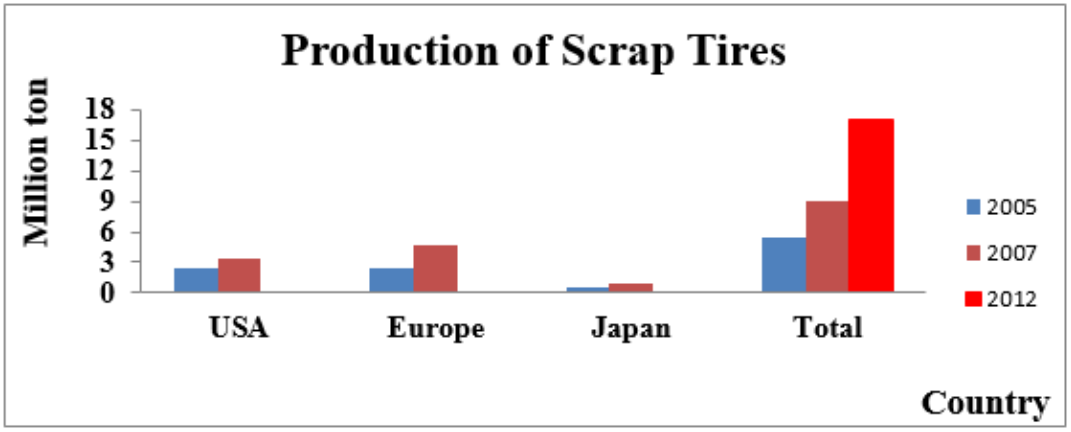


ترتبط هذه البوليميرات فيما بينها عن طريق جسور فرعية من الروابط الكربونية أو الكبريتية لإعطاء صفات فيزيائية وكيميائية تنسجم مع الهدف الذي صنعت من أجله (مقاومة للظروف الجوية القاسية وقدرة على الحمولة...الخ) [2].

2. نسبة استخدام الإطارات في العالم.

تعد الإطارات المستهلكة من النفايات الصلبة الشائعة جداً والأكثر خطورة في جميع أنحاء العالم [1]، والتي يصل معدل تشكلها في الاتحاد الأوروبي إلى 1.43 مليار طن/سنة [3].

ويبين الشكل التالي معدل استهلاك الإطارات حول العالم في الأعوام 2005،2007،2012



الشكل رقم 1– معدل استهلاك الإطارات حول العالم.

والاستخدامات البديلة للإطارات المستعملة تغطي فقط 2% من مجمل نفايات الإطارات [4].

3. استعمالات بديلة للإطارات.

- تطبيقات هندسية كتغطية أراضي الملاعب والحدائق
- مسارات الجري للتخفيف من حدوث الإصابات [5].
- طاقة بديلة: حيث يتم معالجتها حرارياً للحصول على وقود لاحقاً.

4. سلبيات الإطارات.

- الانبعاثات الملوثة للبيئة نتيجة تعرض مكب إطارات لحادثة احتراق.
- أضرار بيئية نتيجة دفنها في التربة.
- صعوبة تأمين مساحات واسعة من مكبات النفايات.
- منبع لظهور الأمراض حيث يعتبر مكب النفايات بيئة خصبة لتكاثر الحشرات والفيروسات.

5. طرائق التخلص من نفايات الإطارات.

مع الازدياد المستمر لاستهلاك الإطارات لابد من التخلص منها بسبب آثارها السلبية السابقة وإيجاد الحلول المناسبة لذلك.

ومن هذه الحلول:

- **الحرق المباشر.**

من الممكن أن تكون هذه الطريقة هي الأسهل لاستعادة الطاقة، لكن انبعاث (الديوكسانات، المركبات العطرية، المركبات العضوية الطيارة...الخ) الناتجة عن الحرق المباشر والتي لا يمكن التحكم بها تشكل خطراً كبيراً على البيئة من جهة وعلى الصحة العامة من جهة أخرى.

علاوة على ذلك فإن الرماد والمنتجات الثانوية المتشكلة نتيجة الحرق غير الكامل للإطارات تخفّض من كفاءة استخدامها كوقود، إضافة إلى تأثيراتها السلبية في الغطاء النباتي [6].

- **الدفن في التربة.**

صمّمت الإطارات لتتمتع بخواص تمكّنها من تحمّل الإجهادات الميكانيكية، الظروف المناخية القاسية، مقاومة الضوء والبكتيريا. ممّا جعلها غير قابلة للتحلل البيئي وبالتالي فإن دفنها في التربة أمر غير مجدٍ حيث يصل عمر الإطار تحت التربة (80–100) عام [7].

- **استرجاع المادة.**

تصنف الإطارات على أنها بوليميرات تصلب حراري وبالتالي لا يمكن إعادة تشكيلها أو فصل مكوناتها الكيميائية بشكل كامل [6].

- **التحويل إلى غاز (gasification).**

هي عملية تكسير كيميائية حرارية للمواد العضوية، يستخدم فيها بعض الغازات بشكل جزئي كعامل للتفاعل و تتم في درجات حرارة مرتفعة نسبياً [8]، تسمح هذه العملية بتحويل المواد الغنية بالفحوم

الهيدروجينية إلى فحم (المنتج صلب)، غاز الهيدروجين و أول أكسيد الكربون (المنتج الغازي والذي يسمى بغاز الاصطناع).

يحدث في هذه العملية عدد من التفاعلات الكيميائية المختلفة و ذلك تبعاً للغاز المستخدم (H_2O, O_2, H_2 or air)[9].($\Delta H°$: KJ/mol)

$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$	$\Delta H° = +172$
$C + H_2O\ (g) \longrightarrow CO + H_2$	$\Delta H° = +130$
$C + 2H_2O\ (g) \longrightarrow CO_2 + 2H_2$	$\Delta H° = +88$
$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$	$\Delta H° = -71$
$CO + H_2O\ (g) \longrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H° = -42$
$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O\ (g)$	$\Delta H° = -205$
$C + ½\ O_2 \longrightarrow CO$	$\Delta H° = -109$
$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	$\Delta H° = -390$

توفّر الطاقة اللازمة للتفاعلات الماصة للحرارة من الطاقة المنتشرة من التفاعلات الناشرة للحرارة، حيث أن المعدل المرتفع للانتقال الحراري أثناء عملية الأكسدة جعل من الممكن اعتبار هذه العمليات ذات تغذية حرارية ذاتية.

- **التحلل الحراري.**

هي عملية تكسير كيميائي حراري تؤدي إلى تكسّر جزء من الروابط الكيميائية وذلك تحت جوّ خامل [6]، تجري هذه العملية دون استعمال لأي من الغازات التفاعلية وتتراوح درجة حرارة المعالجة من 400°C–800°C ونحصل بالنهاية على ثلاث منتجات (سائل، صلب، غاز) [8]. وهي الطريقة التي سوف نتبعها في هذا البحث.

تعد هذه العملية أفضل من العمليات الحرارية الأخرى نظراً لآثارها الطفيفة نسبياً على البيئة بالإضافة إلى إعطائها منتج سائل كمنتج رئيسي والذي يمكن استخدامه في تطبيقات مختلفة [1]، بالإضافة إلى أنه أكثر سهولة في التداول والتخزين والنقل مقارنة مع المنتج الغازي [6].

➢ الفصل الثاني: التحلل الحراري (pyrolysis).

❖ تعريف.

هو عملية تكسير كيميائي حراري بوجود جو خامل حيث يتم تكسير الروابط الكيميائية في البنية البوليميرية للإطار ذو الوزن الجزيئي الكبير بهدف الحصول على منتج سائل يحتوي على عدد كبير من المركبات ذات أوزان جزيئية مختلفة تشتمل على جميع أطياف المركبات الكيميائية من بارافينات، مركبات أليفاتية ومركبات عطرية مختلفة عدد الحلقات العطرية.

إن نسبة كل من المركبات الكيميائية السابقة الذكر تلعب دوراً أساسياً في جودة المنتج السائل وإمكانية استخدامه كوقود أو كمادة أولية في الصناعة.

يعتبر التحلل الحراري واحدة من أفضل الطرائق المتبعة للتخلص من النفايات العضوية حيث يقوم بتحويل النفايات العضوية إلى منتجات مفيدة.

يتضمن التحلل الحراري للإطارات التفكك الحراري لمطاط الإطارات ضمن المجال الحراري (300°C–900°C) تحت جو خامل. وقد زاد الاهتمام بإتباع طريقة التحلل الحراري للتخلص من الإطارات المستعملة منذ تم أمثلة شروط العملية لتحويل الإطارات إلى منتج سائل (ذو محتوى طاقي كبير)، غاز، فحم متبقي، بالإضافة إلى أسلاك معدنية موجودة داخل الإطار.

يتم إعادة تدوير هذه الأسلاك مرة أخرى في مصانع تشكيل الحديد. أما المنتجات الثلاث الأخرى فتستخدم كمصدر للطاقة (وقود)، أو كمصدر لبعض المواد الكيميائية [10].

❖ متغيرات العمل.

1. درجة الحرارة (temperature).

تعد من أكثر المتغيرات المؤثرة في العمل، حيث أنها تؤثر مباشرة في نسبة المنتجات الثلاثة (الصلب، السائل و الغاز)، حيث أن رفع درجة الحرارة يعزز من حدوث عمليات التكسير الثانوية التي تطرأ على السلاسل الكربونية بعد انطلاقها إلى الطور الغازي والتي تؤدي بدورها إلى زيادة المنتج الغازي على حساب المنتج السائل، كما أنه من الممكن للمنتج الصلب أن يزداد بازدياد درجة الحرارة ويظهر هذا السلوك عند استخدام معدلات تسخين مرتفعة، فرفع درجة الحرارة ومعدل التسخين يزيد من معدلات التفكك التي تزيد بدورها من تحرير المركبات المتطايرة [6,11].

2. معدل التسخين (heating rate).

إن معدل التسخين له تأثير كبير في عملية التحلل الحراري، حيث أن زيادة معدل التسخين تؤدي إلى ازدياد معدل التكسر الحراري الذي بدوره يزيد من كمية المركبات المتطايرة والمتراكمة داخل المفاعل، فينخفض زمن مكوثها داخل المفاعل ويجعل التفاعلات الثانوية في حدودها الدنيا (تكسر ثانوي والحصول على مركبات خفيفة). أما معدل التسخين المنخفض يسمح بحدوث تجانس حراري للجملة وانخفاض معدل التكسر الحراري للإطار [6,11].

3. معدل تدفق الغاز الخامل (Gas flow rate).

يسمح هذا المتغير بالتحكم في احتمالية حدوث التفاعلات الثانوية (تكسر حراري ثانوي، تحلّق، تشكيل عطريات) حيث أن تدفق الغاز يلعب دور بجرف المركبات المتحررة و يحدد بذلك زمن بقائها داخل حجرة التسخين. وبالتالي فإن رفع معدل تدفق الغاز يزيد من المردود السائل في حين أن انخفاضه يزيد من المردود الغازي على حساب السائل [6,11]. يستعمل عادة غاز الآزوت.

4. زمن المكوث (residence time).

يقصد به زمن بقاء المركبات المتطايرة داخل المفاعل وهو يؤثر في التفاعلات الثانوية الحاصلة وبالتالي في نسبة النواتج كما ذكرنا في الفقرة السابقة، فازدياد زمن المكوث يؤدي إلى إتاحة أفضل لحدوث التفاعلات الثانوية بشكل أكبر [6,11].

5. حجم قطع المطاط.

يؤثر حجم القطع المأخوذة تأثيراً كبيراً في التجانس الحراري أثناء العمل، فحجم الحبيبات الأصغر يخفّض من التدرج الحراري داخل المادة، وبالتالي فإن استخدام حبيبات كبيرة الحجم نسبياً يؤدي إلى بقاء الأجزاء الداخلية للمادة دون تفاعل والذي ينعكس على انخفاض ملحوظ في المنتج الغازي والسائل أي على المردود بشكل عام [6,11].

بعد أن تم التعرف على متغيرات العمل سنتعرف الآن على المفاعلات المستخدمة في عملية التكسر الحراري.

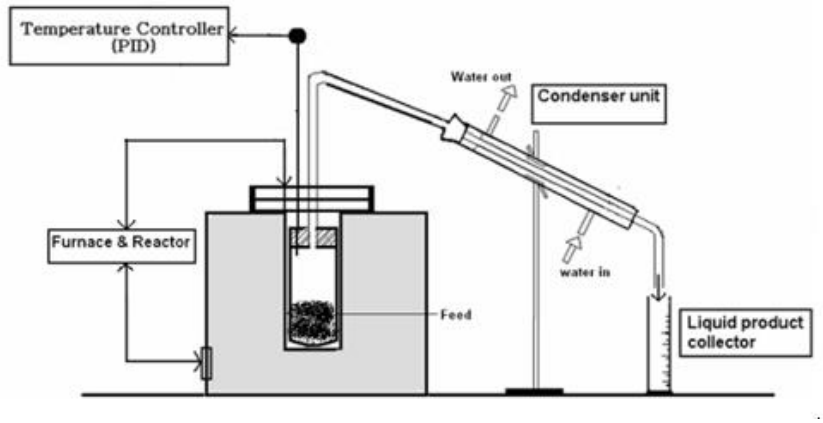
❖ مفاعلات التحلل الحراري.

يوجد عدة تقنيات مختلفة ذكرت في أدبيات التحلل الحراري للإطارات المستعملة.

1. مفاعل السرير الثابت.

هو من المفاعلات الشائعة المستخدمة في عملية التحلل الحراري للإطارات المستعملة حيث يتم زيادة درجة الحرارة تدريجياً وصولاً إلى درجة الحرارة النهائية.

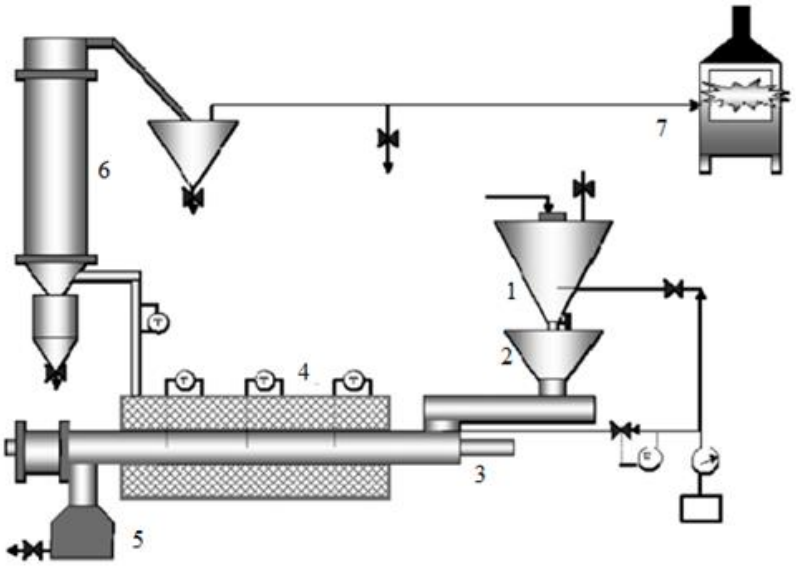
يتم تصنيعه عادةً من الفولاذ المقاوم للصدء ويزوّد بمدخل لغاز الآزوت، يتم التسخين فيه بواسطة وشائع كهربائية خارجية، تخرج المركبات المتطايرة من المفاعل لتمر عبر مكثف يتم فيه الحصول على المنتج السائل، أما المنتج الغازي (غير القابل للتكثف) يتابع طريقه إلى خارج الجملة، أما المنتج الصلب لا يمكن إخراجه قبل انتهاء العمل وتبريد الجملة[12].



الشكل رقم 2- مفاعل السرير الثابت

2. مفاعل السرير المتحرك.

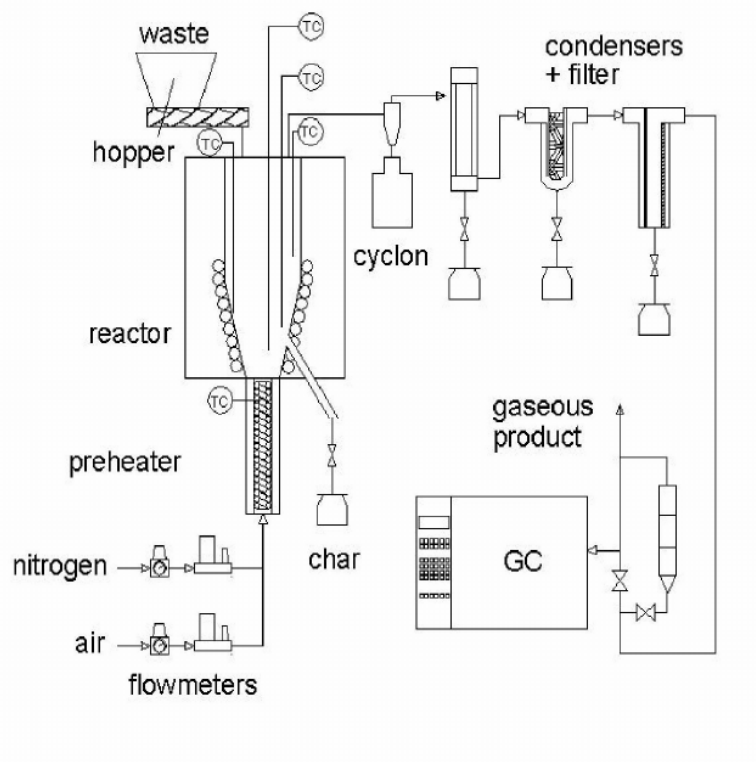
يصنع أيضاً من الفولاذ المقاوم للصدء ويتكون من نظام تغذية مؤلف من حاويتين (2-1) للمواد الأولية موصولين مع صمام (3)، تنقل هذه المواد إلى حجرة التسخين(4) عن طريق لولب يسمح بالتحكم بمعدل تدفقها، يتم تزويد المفاعل بالحرارة عن طريق وشائع كهربائية ويخرج المنتج الصلب من أسفل المفاعل(5) إلى المجمع بينما تتجه المركبات المتطايرة إلى الأعلى وتدخل ضمن المكثف(6) ليتم تجميع المنتج السائل بمستقبل موضوع أسفل المكثف ليتابع المنتج الغازي طريقه إلى خارج المفاعل (7)[12].



الشكل رقم 3- مفاعل السرير المتحرك

3. مفاعل السرير المخروطي.

استخدم في عملية التحلل الحراري للإطارات المستعملة كما استخدم أيضاً في التحلل الحراري لبعض النفايات الأخرى مثل البلاستيك والكتلة الحيوية [10].



الشكل رقم 4– مفاعل السرير المخروطي.

❖ منتجات التحلل الحراري.

1. المنتج السائل (liquid product).

يحتوي المنتج السائل على مجموعة واسعة من المركبات الكيميائية ذات الأوزان الجزيئية المختلفة (مزيج من البارافينات والأوليفينات والعطريات)، والتي لها محتوى حراري كبير يتراوح بين (41–44 MJ/Kg) مما يعزز من استخدامه كوقود بديل أو مزجه مع الوقود الأحفوري، بالإضافة إلى احتوائه على المركبات العطرية منخفضة الوزن الجزيئي (بنزن، تولوين، الكزيلين BTX) الذي يمكّن من استعماله كمصدر لهذه المركبات [10].

2. المنتج الغازي (gas product).

يحتوي المنتج الغازي بشكل أساسي على الهيدروجين والميتان وعدداً من الفحوم الهيدروجينية الأخرى (المشبعة وغير المشبعة) C_1–C_4. إن المحتوى الحراري المرتفع له $37\ MJ/m^3$ مقارنة

مع الغاز الطبيعي $35\ MJ/m^3$ يجعل من الممكن استعماله كوقود لإنتاج الطاقة الكهربائية أو لتقديم الطاقة اللازمة لعملية التحلل الحراري. الذي يخفّض من التكلفة ويرفع من الجدوى الاقتصادية للعمل [10].

3. المنتج الصلب (solid product).

يستخدم المنتج الصلب والذي يتكون غالباً من الفحم الأسود (Carbon Black) كوقود صلب أو كمادة مالئة للإسفلت المستخدم في تعبيد الطرقات العامة، بالإضافة إلى إمكانية استخدامه كفحم فعّال لتنقية الهواء والمياه. يتم تحليل العناصر المكونة لهذا المنتج للتأكد من اكتمال عملية التحلل الحراري، فوجود كمية كبيرة نسبياً من الهيدروجين تدل على أن العمل بحاجة إلى وقت أطول أو درجة حرارة أعلى لإتمام التفاعل [10].

➢ الفصل الثالث: (BTX).

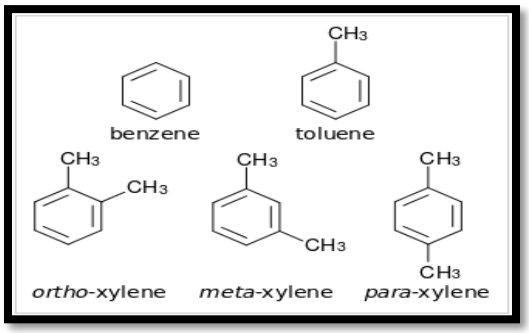
- تعريف Benzene, Toluene and Xylene (BTX)

يشير الرمز BTX إلى خليط من الهيدروكربونات العطرية (البنزن، التلوين والكزيلين بأشكاله الأيزومترية الثلاثة) وتتميز تسمية أيزوميرات الكزيلين بـ أورثو (o–)، ميتا (m–) وبارا (p–) كما في الشكل(5).

البنزين(Benzene):مركب كيميائي حلقي سداسي الشكل له الصيغة C_6H_6.

التولوين(Toluene):مركب كيميائي حلقي سداسي الشكل له الصيغة C_7H_8.

الكزيلين(Xylene):مركب كيميائي حلقي سداسي الشكل له الصيغة C_8H_{10}.



الشكل رقم 5– مركبات الـ BTX

ويظهر الجدول رقم (1) بعض خصائص الـ BTX، وكلها سوائل في شروط الغرفة [13].

	Benzene	Toluene	O–xylene	m–xylene	P–xylene
الصيغة الجزيئية	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}
الكتلة الجزيئية $g.mol^{-1}$	78.12	92.15	106.17	106.17	106.17
درجة الغليان $^{\circ}C$	80.1	110.6	144.4	139.1	138.4
درجة الانصهار $^{\circ}C$	5.5	95.0−	25.2−	47.9−	13.3
الانحلالية g/l **في الدرجة** $30^{\circ}C$	في الماء 1.7984 وانحلالية جيدة في المحلّات العضوية	في الماء 0.52 وانحلالية جيدة في المحلّات العضوية	Practically insoluble in water Soluble in organic solvents	Practically insoluble in water Soluble in organic solvents	Practically insoluble in water Soluble in organic solvents

الجدول رقم1 – بعض خصائص الـBTX

- أهمية الـ BTX واستخدامه.

تعد مركبات الـ BTX من المواد البتروكيماوية الهامة جداً. حيث يقدر الاستهلاك العالمي للبنزن عام 2010 بـ 40 مليون طن وهذا نمو غير مسبوق بأكثر من 30 مليون طن عن المستوى الذي كان عليه عام 2009. وبالمثل، أظهر استهلاك الكزيلين نمواً غير مسبوق في عام 2010، بمعدل نمو 2,8 طن، وهو نمو بمقدار 10% عن عام 2009 [14].

1. **البنزن.**

يستخدم كمذيب بالإضافة إلى استخدامه في العديد من التفاعلات والصناعات الكيميائية، وهو سائل سام. عادة ما يحصل عليه من عمليات إعادة التشكيل للبترول، يستخدم البنزن كمادة تضاف للوقود كما يعتبر من المواد الوسيطة لإنتاج كيماويات أخرى. الفينول من مشتقات البنزن ويستخدم في تصنيع الراتنجات والمواد اللاصقة. وتستخدم كميات قليلة من البنزن لإنتاج المطاط، الأصبغة، المنظفات، الأدوية، المفرقعات ومبيد الحشرات.

2. **التولوين.**

هو من الفحوم الهيدروجينية العطرية عديمة اللون وذات رائحة خاصة. يستخدم كيميائياً كبديل عن البنزن السام بالإضافة إلى استخدامه كمذيب، وفي العديد من الصناعات. يضاف إلى الوقود لتحسين بعض خواصه، ويستعمل كمادة متوسطة في عدد كبير من التفاعلات بما فيها إنتاج العقاقير والصباغات والمنظفات والعطور والمتفجرات.

3. **الكزيلين.**

وهو سائل سام عادة ما يستحصل عليه من البترول، يستخدم كمذيب بالإضافة إلى استخدامه في العديد من التفاعلات، الصناعات الكيميائية وكمادة أولية في صناعة الأصباغ والمواد المتفجرة.

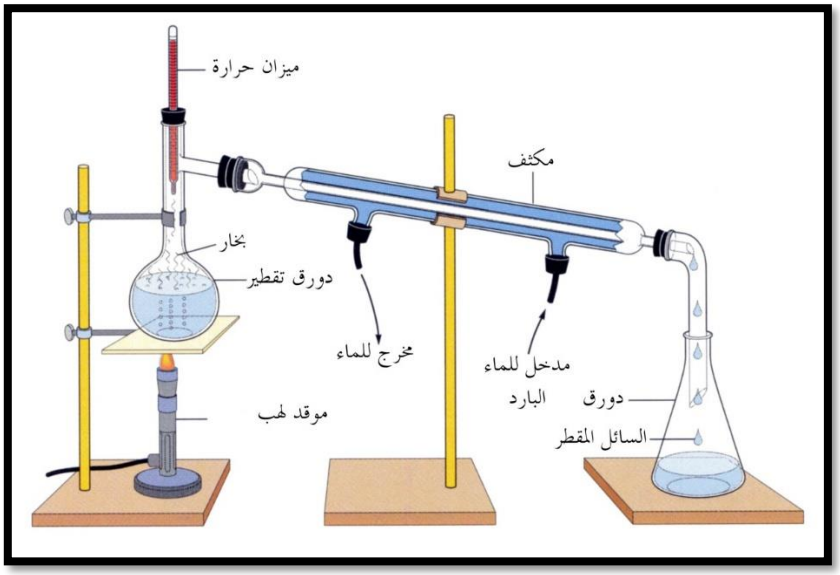
وبناءً عليه ونظراً لأهمية الـ BTX سنلجأ إلى استخلاصها وتحديدها.

- **طرائق استخلاص الـ BTX.**

1) التقطير التجزيئي (Fractional Distillation) .

عملية تُفْصَل بها مادة أو مزيج مواد من محلول بالتبخير.

يعتمد التقطير عادة على تسخين المزيج، فعند وصول درجة الحرارة إلى درجة غليان المادة الموجودة في المزيج تتبخر هذه المادة وتنفصل عن باقي المواد. وتبقى درجة الحرارة ثابتة لأن الحرارة المكتسبة من (السخان) تستهلك في زيادة اهتزاز الجزيئات ومن ثم تحولها للحالة الغازية، فيتشكل بخار المادة الذي يتكاثف في المكثف ليعود إلى حالته السائلة بشكل نقي ومن ثم يجمّع في وعاء الاستقبال. ويُطلق على السائل الذي تم تقطيره (السائل المقطَّر). كما في الشكل (6)[15].



الشكل رقم 6 - جهاز التقطير التجزيئي.

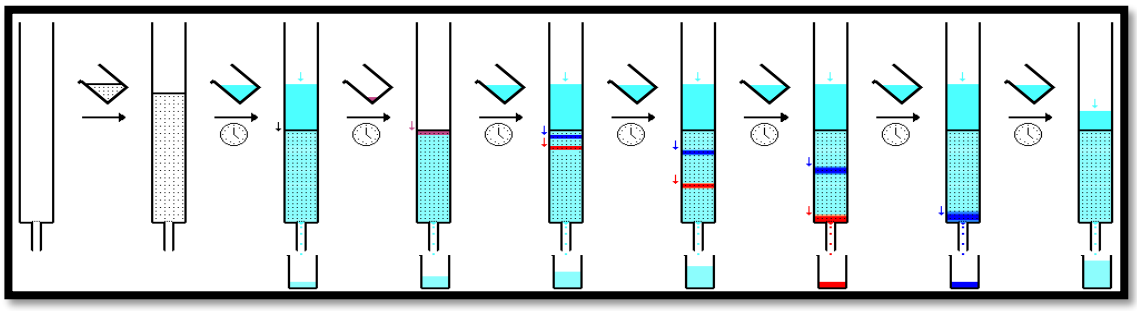
2) طريقة الفصل بالعمود الكروماتوغرافي.

الكروماتوغرافيا السائلة: هي طريقة لفصل مكونات مزيج استناداً إلى الدرجات المتفاوتة لارتباطها مع طورين منفصلين: الطور الثابت والطور المتحرك. يعتمد على مبدأ تفاوت الجرف بين المكونات. يمكن تصنيف طرائق الكروماتوغرافيا المختلفة على أساس مكونات النظام الثنائي، فمثلاً كروماتوغرافيا الصلب–سائل: تستخدم مكوناً صلباً كالسيليكا ومكوناً سائلاً متحركاً كالمذيبات العضوية. الشكل (7) يمثل آلية إضافة الطور السائل للعمود [16].

الطور الساكن: هو عبارة عن مادة قطبية أو لاقطبية أو شاردية ذات خواص امتزازية جيدة وتعتبر الألومينيا والسيليكاجل من أكثر المواد استخداماً على الرغم من أن هناك العديد من المواد التي يمكن استخدامها كطور ساكن مثل الفحم، كربونات الكالسيوم، النشاء ومسحوق السليلوز.

الطور المتحرك: طور يتحرك عبر الطور الثابت حاملاً معه المزيج المراد فصله. ويشترط في المذيب لكي يستخدم كطور متحرك:

1. ألا يخرج المكونات من العمود بسرعة لأن ذلك يؤدي إلى عدم فصلها.
2. ألا تكون سرعة الجرف بطيئة لأن ذلك يؤدي إلى الحصول على أزمنة استبقاء طويلة [16].



الشكل رقم 7 – آلية إضافة الطور السائل للعمود.

- **طرائق تعيين الـ BTX.**

1. تقنية الـ HPLC.

استخدم الباحثون كما في المرجع [17] طريقة الـ HPLC. لتحديد الـ BTX تم ضبط شروط الطريقة كالتالي:

حجم العينة المحقونة 10µL، ومعدل تدفق $1.2\ mL\ min^{-1}$، درجة حرارة العمود 50^0C وتم استخدام الميثانول والإيثانول والأسيتونتريل كمذيبات وتم تحضير العينات عبر مزج العينات العيارية من الـ BTX مع الميثانول. استخدم DAD (Diode array detectors) كمكشاف، تم ضبط طول موجة الكشف عند 201 nm وهو الطول الموجي الذي أظهرت عنده مركبات

الـ BTX قمة امتصاصها خلال إجراء مسح طول موجي على جهاز الـ UV.

2. تقنية الـ GC-FID.

استخدم الباحث كما في المرجع [18] طريقة الـ GC-FID لتحديد الـ BTX، حيث قام باستخدام عمود

fused silica column used was 30 m length0.25 mm diameter with 1.2mm HP-5 (5% phenyl, dimethyl silicone) coating.

معدل التدفق الغاز الخامل 2.0 mL/min، درجة حرارة الحاقن 250^0C، درجة حرارة الكاشف 300^0C.

تم برمجة حرارة الفرن كالتالي

35^0C for 5 min, 10^0C/min to 135^0C, 25^0C/min to 260^0C and held for 5 min (25 min run).

وقام الباحث في المرجع [19] أيضاً باستخدام جهاز الـ GC-FID لتحديد الـ BTX حيث قام باستخدام عمود

The Rtx-1 capillary column (30m×0.32mm i.d, 5µm film thickness, Restek).

معدل تدفق الغاز الخامل $1.35mLmin^{-1}$، درجة حرارة الحاقن 250^0C، درجة حرارة الكاشف 250^0C.

تم برمجة حرارة الفرن كالتالي:

An initial oven temperature of 60°C was ramped at 20°C min^{-1} to 150°C and held for 4.5 min.

أهداف وأهمية البحث

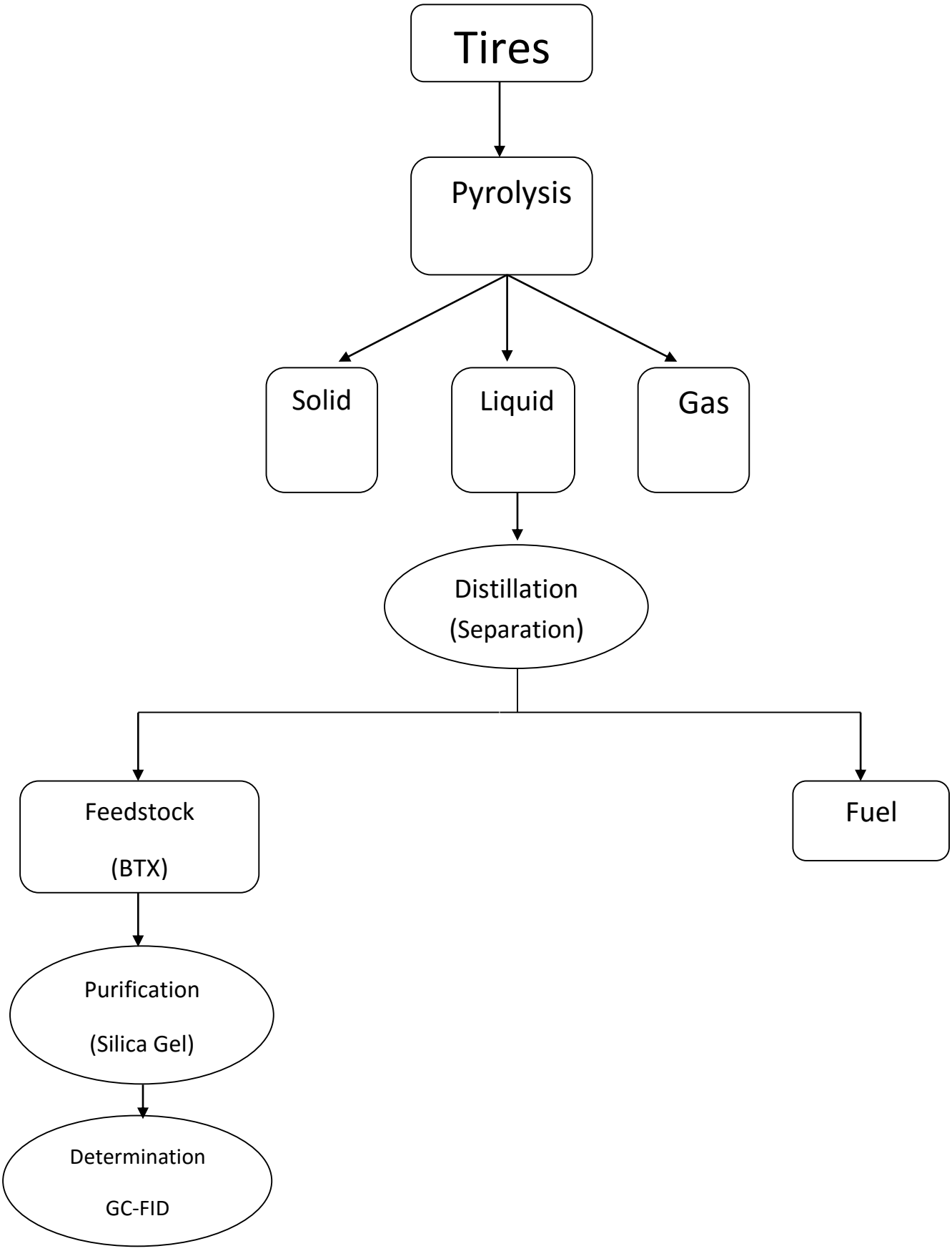
إن الهدف الأساسي من عملية التحلل الحراري هو تحويل الإطارات التالفة إلى منتج سائل يحاكي النفط من حيث محتواه الكيميائي من المركبات. ويتم تقطير هذا المنتج بسبب احتوائه على نسبة عالية من القطران الذي يسبب مشاكل أثناء احتراق الوقود داخل المحرك.

وتكمن أهمية البحث في الاستفادة من القطفة الخفيفة الناتجة عن تقطير المنتج السائل الحاوية على مركبات غالية الثمن ولها تطبيقات صناعية ودوائية واسعة، من أهم هذه المركبات هي الـ BTX.

لذا سنقوم في بحثنا هذا بدراسة تأثير درجة الحرارة ومعدل التسخين على زيادة معدل تشكل مركبات الـ BTX وخفض نسبة القطران في المنتج السائل من أجل تحسين مواصفاته كوقود.

➢ الفصل الرابع: منهجية العمل.

تتلخص خطوات العمل وفق المخطط البياني التالي:

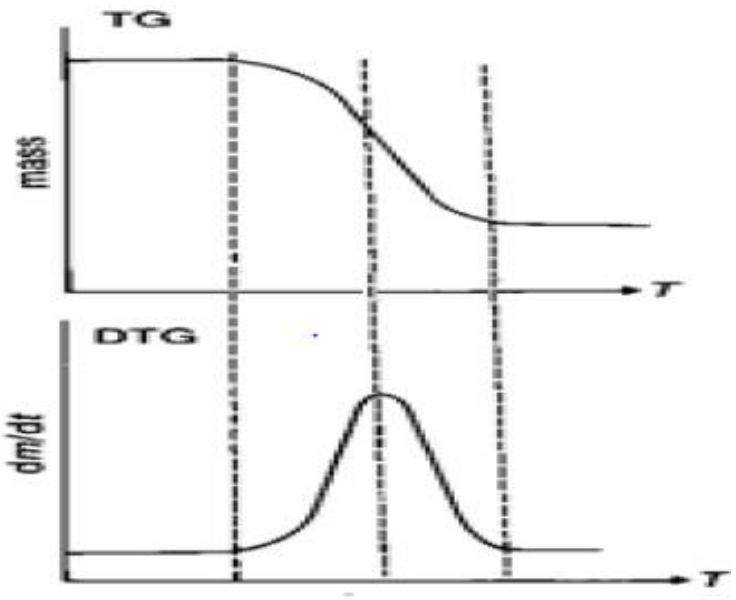


➢ الفصل الخامس: الأجهزة والمواد المستخدمة.

1. التحليل الوزني الحراري(TGA) Thermogravimetric Analysis.

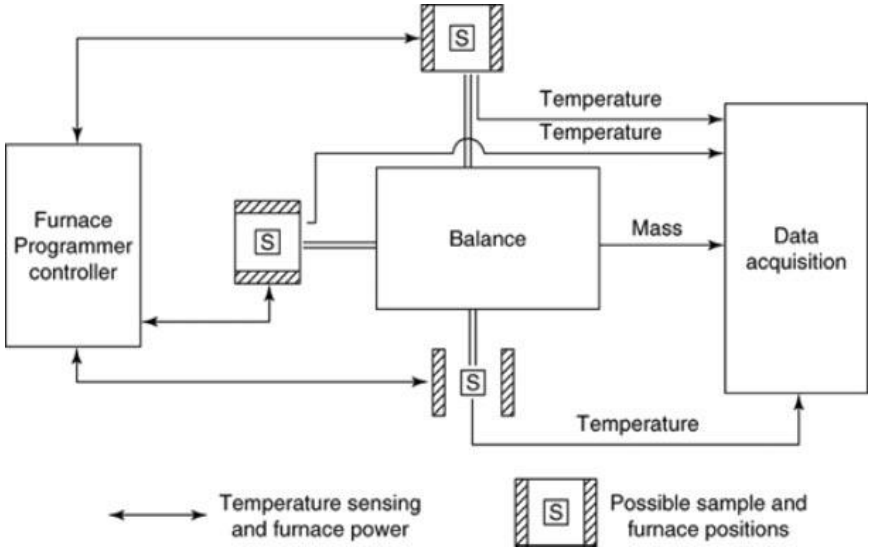
صنع شركة SETARAM موديل LABSYSOP-1A. وتعتمد هذه الطريقة على قياس مقدار النقص أو الزيادة في وزن المادة نتيجة التسخين ويستخدم لذلك جهاز يسمى الميزان الحراري (Thermo balance) ويسجل التغير في كتلة العينة بدلالة درجة الحرارة أو الزمن. والمنحنى الناتج يسمى المنحنى الحراري (Thermo Gravimetric) ويمكن أيضاً من خلال مشتق التغير الوزني بالنسبة للزمن(dm/dt) أن نحصل على منحني يدعى

(Derived Thermo-Gravimetric)(DTG)، وهو يعبر عن معدل تغير الوزن بدلالة درجة الحرارة بحيث تتطابق درجات الحرارة لذروة معدل تغير الوزن لمنحني DTG مع درجات حرارة انعطاف منحنيTG كما في الشكل (8).



الشكل رقم 8 – تطابق منحني الـ DTG مع منحني الـ TG

وفي هذا الجهاز يمكن أن يتم تسخين العينة لدرجة 1200 درجة مئوية وطبعاً يستخدم لذلك بوتقة مصنوعة من مادة لا تتأثر بهذه الدرجة الكبيرة ويمكن أن يتم التسخين في جو من الأوكسجين أو في جو خامل [20]. ويوضح الشكل رقم (9) الترتيب النموذجي لجهاز الـ(TGA).



الشكل رقم 9–الترتيب النموذجي لجهاز ال TGA.

2. جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC.

جهاز الكروماتوغرافيا الغازية (GC) GC –2014 من إنتاج شركة Shimadzu اليابانية.

مكونات الجهاز:

- الحاقن. يتم من خلاله حقن العينة بحجم ثابت إلى داخل العمود الكروماتوغرافي باستخدام حاقن يدوي أو آلي.
- عمود الفصل. وهو عبارة عن عمود شعري طويل وضيق يقوم بفصل المواد العضوية بعضها عن بعض، حيث يتم تمييز هذه المواد اعتماداً على زمن الاستبقاء.
- الكاشف. الأكثر شيوعاً كاشف التأين باللهب (FID) .
- مظهر البيانات.

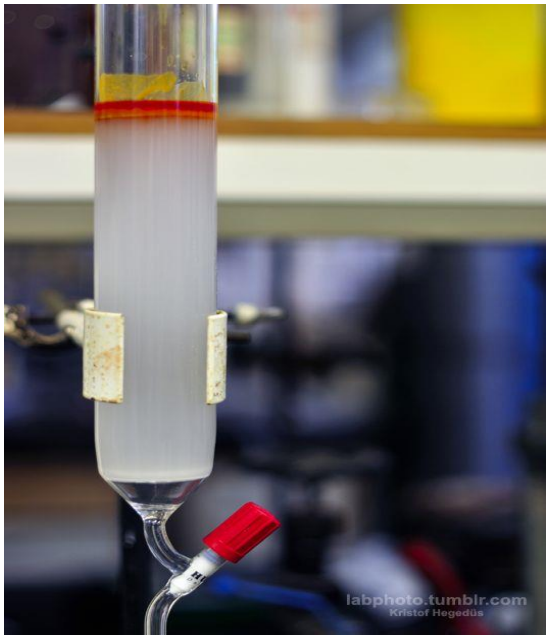
تستخدم أجهزة الكروماتوغرافيا الغازية اليوم أجهزة كمبيوتر للتحكم بشروط التحليل مثل معدل التدفق وحجم العينة المحقونة وضغط العمود.

كما يقوم بعرض وطباعة نتائج التحليل والكروماتوغرامات باستخدام برامج سهلة الاستخدام.

الشكل رقم 10- جهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

3. عمود الفصل الكروماتوغرافي التحضيري.

يستخدم لفصل مزيج من المركبات عن بعضها البعض لزيادة كفاءة تحديدها. وهو عبارة عن سحاحة يوجد في أسفلها فلتر أو صوف زجاجي مملوءة بسيليكاجيل وفق متطلبات العمل.



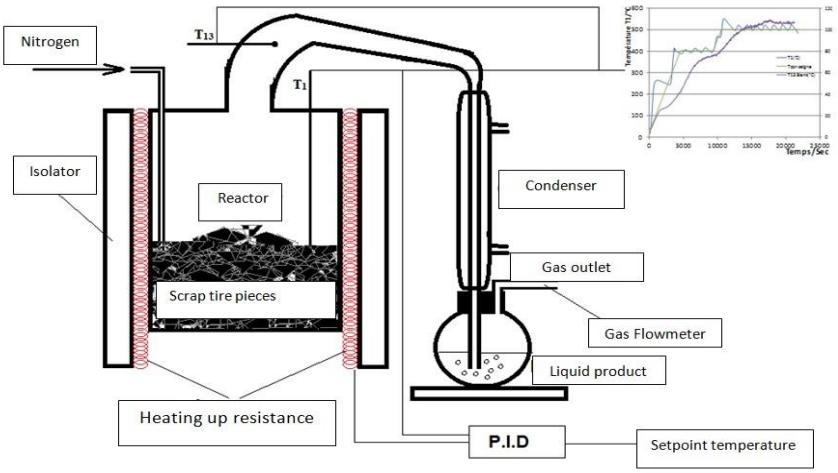
الشكل رقم 11 – عمود كروماتوغرافيا تحضيري.

4. مفاعل السرير الثابت.

الشكل رقم 12 – مفاعل سرير ثابت.

استخدم مفاعل أسطواني الشكل من معدن الستانلس ستيل، يحتوي ثلاث فتحات على سطحه، الفتحة الأولى لضخ الغاز الخامل (النتروجين)، والفتحة الثانية لوضع ميزان الحرارة من أجل قياس درجة حرارة الجو الداخلي للمفاعل، أما الفتحة الثالثة لوصل المفاعل مع المكثّف الذي ستمر عبره أبخرة المواد الناتجة عن تكسّر روابط المواد المكونة للإطار حيث تتكاثف على جدران المكثّف وتتحول للطور السائل ليتم استقبالها ضمن حوجلة زجاجية مفتوحة في نهاية المكثّف.

يبين الشكل (13) آلية عمل مفاعل السرير الثابت.



الشكل رقم 13- آلية عمل مفاعل السرير الثابت

5. مرمدة.

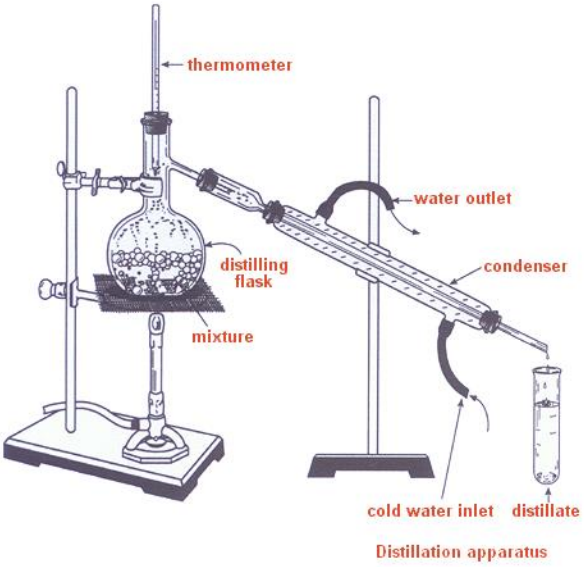
الشكل رقم 14 - مرمدة

6. المبخر الدوار.

جهاز يستخدم في معامل الكيمياء والمخابر لإزالة المذيبات من العينات بكفاءة ولطف بواسطة التبخير.

الشكل رقم 15 - المبخر الدوار

7. جهاز التقطير التجزيئي.



الشكل رقم 16- جهاز التقطير التجزيئي.

8. جهاز سوكسيلية.

تم استخدامه في عملية غسل السيليكاجيل.

الشكل رقم 17- جهاز سوكسيلية.

9. ميزان الكتروني.

ميزان دقيق Scaltec 0.1 mg.

10. مولد آزوت.

موديل Mini-N2 إنتاج شركة In House البريطانية.

❖ المواد المستخدمة.

	المادة	الشركة المصنّعة
1	إطارات	
2	سيليكا جل Silica Gel 60 (70-230) Mesh ASTM	Merck, For Column Chromatography
3	Standard Toluene	Merck, For Analysis≥ 99%
4	Standard Xylene	Merck, For Analysis≥ 99%
5	ثنائي كلور الميتان Dichloromethane (DCM) CH_2Cl_2	Merck, For HPLC
6	نظامي الهكسان n-Hexane $CH_3(CH_2)_4CH_3$	Merck, For HPLC
7	أسيتونAcetone CH_3COCH_3	SCP, Chemically Pure
8	ماء منزوع الشوارد	
9	كبريتات الصوديوم اللامائية Anhydrous Sodium sulfate Na_2SO_4	Merck, For Analysis≥ 99%

الجدول رقم 2- المواد المستخدمة.

المراجع.

[1]. M. Rofiqul Islam, M. Parveen, H. Haniu and M. R. Islam Sarker, Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tires: a solution of Energy and Environment, International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 1, No. 1, pp 89-96, April 2010.

[2]. Augustine Quek, Rajasekhar Balasubramanian, Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, article in press, 2012.

[3]. World Business Councilfor Sustainable Development ,Managing End –of –Life Tires. Availableat/http://www.bir.org/assets/Documents/industry/Mana ging End Of Life Tyres. pdfS [accessed: 15.10.2011].

[4]. E. Aylon, A. Fernandez- Colino, R.Murillo, M.V. Navarro, T. Garcia, A.M. Mastral, valorisation of waste tire by pyrolysis in a moving bed reactor, waste management, vomume 30, 2010, pp 1220-1224.

[5]. SelcukPoyraz, Zhen Liu, Yang Liu and Xinyu Zhang Department of Polymer and Fiber Engineering, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA Devulcanization of Scrap Ground Tire Rubber and Successive Carbon Nanotube Growth by Microwave Irradiation Current Organic Chemistry, 2013, 17, 2243-2248.

[6]. Juan Daniel Martı´nez, NeusPuy , Ramo´n Murillo , Toma´ s Garcı´a , Marı´a Victoria Navarro, Ana Maria MastralInstituto de Carboquimical CB-CSIC, Miguel LuesmaCasta´n, 4,50018 Zaragoza,Spain , Renewable and Sustainable Energy Reviews 23 (2013) 179–213

[7]. Leung DYC, Wang CL. Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1998;45:153–69.

[8]. Edison Muzenda ,A Comparative Review of Waste Tyre Pyrolysis, Gasification and Liquefaction (PGL) Process Int'l Conf. on Chemical Engineering & Advanced Computational Technologies (ICCEACT'2014) Nov. 24-25, 2014 Pretoria (South Africa).

[9].Alan C. Lloyd, Ph.D. Secretary, California Environmental Protection Agency , University of California Riverside, Secretary, California Environmental Protection Agency, Technology Evaluation and Economic Analysis of Waste Tire Pyrolysis, Gasification, and Liquefaction.

[10]. Radwan ALKHATIB, development of alternative fuel from waste of used tire by pyrolysis, 2014.

[11] .أنطوان إسحاق ، معالجة النفايات المطاطية وتحويلها الى مشتق نفطي، المعهد العالي للعلوم التطبيقي والتكنولوجية ، 2015.

[12]. E. Aylo´n, A. Ferna´ndez-Colino, M. V. Navarro, R. Murillo,* T. Garcı´a, and A. M. MastralInstituto de Carboquı´mica, CSIC, M LuesmaCastan 4, 50018-Zaragoza, Spain , Waste Tire Pyrolysis: Comparison between Fixed Bed Reactor and Moving Bed Reactor Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 4029–4033.

[13]. Robert C. Weast (Editor) (1975). Handbook of Chemistry and Physics (56th ed.). CRC Press.ISBN 0-87819-455-X.

[14]. The future of Benzene and Para-Xelene after Unprecedented Growth In 2010 , From a ChemSystems report in 2011.

[15]. Kister، Henry Z.. Distillation Design . McGraw-Hill Education. (1992) ISBN 0-07-034909-6.

[16] . د.جمال حمدو ، التحليل الآلي (1) ، منشورات جامعة دمشق ، كلية العلوم / قسم الكيمياء ، 2009.

[17]. Giin-Yu Amy Tan,ab Chia-Lung Chen,b Lei Zhao,ab Yu Mo,ab Victor W.-C. Changa and Jing-Yuan Wang*ab , An HPLC-DAD method for rapid and high resolution analysis of concentrated BTEX and styrene aqueous samples, The Royal Society of Chemistry 2012, 10.1039/c2ay25947h.

[18]. John M. Kokosa*, Andrzej Przyjazny, Headspace microdrop analysis—an alternative test method for gasoline diluent and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in used engine oils, Journal of Chromatography A, 983 (2003) 205–214.

[19]. M. Michulec∗, W. Wardencki, Development of headspace solid-phase microextraction–gas chromatography method for the determination of solvent residues in edible oils and pharmaceuticals, Journal of Chromatography A, 1071 (2005) 119–124.

[20]. Tiverios C. Vaimakis, Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA), *Chemistry Department, University of Ioannina, P. O. Box 1186, Ioannina 45110, Greece*

الجزء العملي

1. تحديد شروط الـGC.

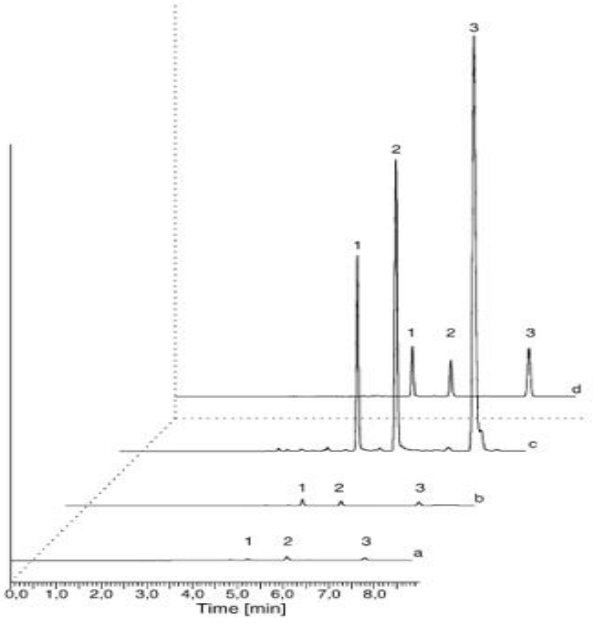
يتضمن هذا العمل تحديد الشروط الواجب تطبيقها على جهاز الـ GC لتحديد الـ BTX، وهذه الشروط هي:

- نوع العمود.
- البرنامج الحراري.
- درجة حرارة الحاقن.
- البرنامج الحراري للعمود.
- ضغط الغاز الخامل.
- نوع ودرجة حرارة كاشف.

المكشاف المتوفر في المخبر هو الـ FID وبالتالي تم استخدامه في تحديد جميع الشروط المدروسة وإنما تم فقط دراسة تغيير درجة حرارته.

1.1- نوع العمود.

من خلال الدراسة المرجعية تبين أنه تم استخدام أعمدة مختلفة لتحديد الـ BTX، فعلى سبيل المثال استخدم في المرجع [1] عدد من الأعمدة للكشف عن مركبات الـBTX مختلفة القطبية وسماكة الطبقة الرقيقة وتم تطبيق نفس البرنامج الحراري على هذه الأعمدة وكانت النتائج كالتالي:



الاسم	القطبية	ثخانة الطبقة الرقيقة(µm)	درجة الحرارة العظمى(°C)
A	قطبي	85	320
B	غير قطبي	100	280
C	شبه قطبي	75	320
D	شبه قطبي	65	270

الشكل رقم 18- بعض أنواع الأعمدة مختلفة القطبية

وجد أن العمود (شبه قطبي) أظهر حساسية واضحة في الكشف عن مركبات الـ BTX وتم الاستعانة بهذه النتائج في البحث عن العمود الأمثل ضمن الأعمدة المتوافرة في المخبر للكشف عن مركبات الـBTX.حيث أن الأعمدة المتوفرة في المخبر وهي:

- (META WAX 60m×0.25mm×0.25µm, Teknokroma, Spain)
- (Fused-silica 30m x 0.32mm x 0.35µm, Macherey-Nagel)
- (Fused-silica 60m x 0.25mm x 0.25µm,Teknokroma, Spain)

وباستخدام هذه الأعمدة وفق البرامج الحرارية اللاحقة الذكر. تبين بأن العمود الأول فقط يمكن استخدامه لتحديد مركبات الـ BTX. وبهذا نكون قد انتهينا من الخطوة الأولى وهي تحديد نوع العمود المستخدم.

2.1- تحديد البرنامج الحراري على جهاز الـGC.

❖ الطريقة الأولى: استخدم الباحثين John M.Kokosa,Andrzej Przyjazny البارمترات التالية لتحديد الـBTX.[2]

<table>
<tr><td rowspan="3">الحاقن</td><td>درجة حرارة الحاقن</td><td colspan="3">280°C</td></tr>
<tr><td>النموذج</td><td colspan="3">Split</td></tr>
<tr><td>الغاز الخامل</td><td colspan="3">هيليوم</td></tr>
<tr><td>الكاشف</td><td>FID
(Flame Ionization Detector)</td><td colspan="3">300°C</td></tr>
<tr><td rowspan="5">العمود</td><td rowspan="4">البرنامج الحراري للعمود</td><td>Rate</td><td>Temperature</td><td>Hold Time(min)</td></tr>
<tr><td>-</td><td>35</td><td>5</td></tr>
<tr><td>10</td><td>135</td><td>0</td></tr>
<tr><td>25</td><td>260</td><td>5</td></tr>
<tr><td>نوع العمود</td><td colspan="3">Fused silica column
30m×0.25mm×1.2µm</td></tr>
</table>

الجدول رقم 3 - البرنامج الحراري للطريقة الأولى

❖ الطريقة الثانية:

استخدم الباحثين R.Ivanova, A. Pavlova البارمترات التالية لتحديد الـBenzene.[3]

الحاقن	**درجة حرارة الحاقن**	**200°C**
	النموذج	Split 1/100
	الغاز الخامل	هيدروجين
الكاشف	FID (Flame Ionization Detector)	**250°C**
العمود	البرنامج الحراري للعمود	Rate / Temperature / Hold Time(min): 2 / 200 / 10
	نوع العمود	PONA column 50m×0.2mm coated with crosslinked Polydimethylsiloxane gum.

الجدول رقم 4-البرنامج الحراري للطريقة الثانية

❖ الطريقة الثالثة[4]:

الحاقن	**العينة على شكل أبخرة**	
	النموذج	–
	الغاز الخامل	هيليوم أو نتروجين
الكاشف	FID (Flame Ionization Detector)	**325°C**
العمود	البرنامج الحراري للعمود	Rate / Temperature / Hold Time(min)

–	60	**0**		
5	130	0		
Capilary column with non polar or slightly crosslinked or bonded stationary phase 15m×0.32µm×3µm			نوع العمود	

الجدول رقم 5 - البرنامج الحراري للطريقة الثالثة

❖ الطريقة الرابعة:

استخدم الباحثون M.A.Mottaleb, M.Z.Abedin, M.S.Islam البارمترات التالية لتحديد الـــBTX.[5]

الحاقن	حجم الحقنة	1µl		
	درجة حرارة الحاقن	**180°c**		
	النموذج	Splitless		
	الضغط	–		
	الغاز الخامل	هيليوم		
الكاشف	FID (Flame Ionization Detector)	**180°c**		
العمود	البرنامج الحراري للعمود	Hold Time	Temperature	Rate
		5	35	–
		0	70	5
		10	180	15
	نوع العمود	DB-1 fused silica column 15m x 0.53mm x 1.5 µm thickness		

الجدول رقم 6 – البرنامج الحراري للطريقة الرابعة

تم تطبيق هذه الطرق على جهاز الـ GC ولم نحصل على أي نتيجة لعدد من الأسباب منها يتعلق بطبيعة العمود (قطبية، درجة حرارة، طول...الخ) ومنها بدرجة حرارة كل من الحاقن، الفرن والكاشف. وبالتالي وانطلاقاً من معرفتنا بخواص الـ TX حيث أن درجة حرارة غليانها هي 112 و142 للتولوين والكزيلين على الترتيب. فيجب أن تكون درجات حرارة كل من الكاشف والعمود والحاقن أعلى من 142 حكماً. إضافة إلى ذلك فإن عامل القطبية يلعب دور في زمن خروج المركب من العمود وبالتالي لابد من زيادة أو خفض تدفق (ضغط) الغاز الخامل. لذلك قمنا بدراسة تغير هذه الشروط على التتابع. وبناءً عليه تم التوصل إلى أفضل شروط كما هي موضحة في الطريقة رقم 5.

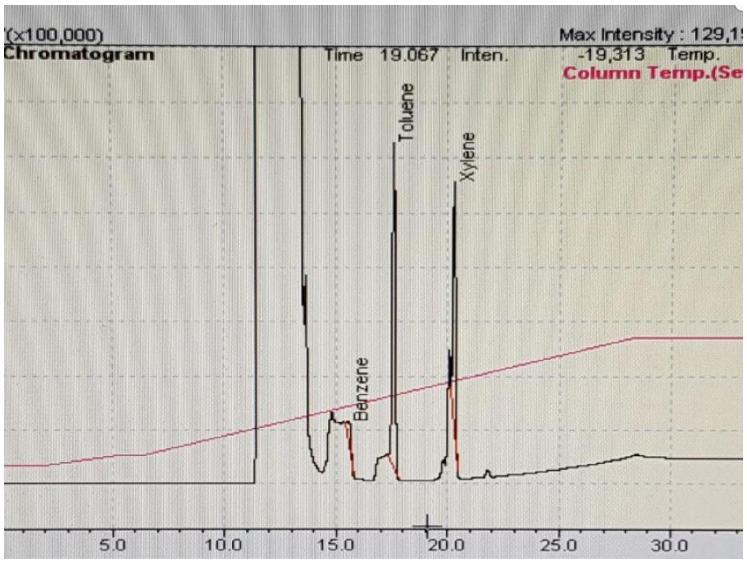
❖ الطريقة الخامسة:

بالاستفادة من الطرق السابقة تم خفض ضغط الغاز الخامل من 160 KPa إلى 60 KPa لأن الضغط المرتفع أدى إلى خروج المركبات مع المذيب دون حدوث فصل واضح. وتم رفع درجة حرارة الكاشف بحيث تكون كافية لتحديد المركبات بعد خروجها من العمود. وبناءً عليه تم التوصل إلى البارمترات التالية التي أعطت نتيجة إيجابية في تحديد الـ BTX.

<table>
<tr><td rowspan="5">الحاقن</td><td>حجم الحقنة</td><td colspan="3">$8\mu l$</td></tr>
<tr><td>درجة حرارة الحاقن</td><td colspan="3">$280^{\circ}C$</td></tr>
<tr><td>النموذج</td><td colspan="3">Splitless</td></tr>
<tr><td>الضغط</td><td colspan="3">$60KPa$</td></tr>
<tr><td>الغاز الخامل</td><td colspan="3">هيليوم</td></tr>
<tr><td>الكاشف</td><td>FID</td><td colspan="3">$280^{\circ}C$</td></tr>
<tr><td rowspan="5">العمود</td><td rowspan="4">البرنامج الحراري للعمود</td><td>Rate</td><td>Temperature</td><td>Hold Time</td></tr>
<tr><td>–</td><td>60</td><td>2</td></tr>
<tr><td>3</td><td>70</td><td>1</td></tr>
<tr><td>5</td><td>220</td><td>7</td></tr>
<tr><td>نوع العمود</td><td colspan="3">Meta.WAX, 60m x 0.25mm x 0.25µm
Teknokroma, Spain</td></tr>
</table>

الجدول رقم 7 - البرنامج الحراري لجهاز ال GC المطبق في مشروعنا.

يوضح الشكل رقم (19) جودة فصل مركبات الـ BTX العيارية على جهاز الـGC.



الشكل رقم 19- جودة فصل مركبات الـ BTX العيارية.

ويلاحظ أن كل من التولوين والكزيلين يحدد بشكل ممتاز وإنما يحدث مشكلة في تحديد البنزين. ونظراً لضيق الوقت تم الاستغناء عن دراسته. وبناءً عليه وبعد تحديد البرنامج الأفضل للكشف عن TX. ننتقل إلى الخطوة التالية وهي معرفة مجال الخطية لكل من المركبين من خلال بناء المنحني العياري.

3.1- بناء منحني عياري على الـ GC.

❖ رسم المنحني العياري.

لرسم المنحني العياري نتبع مايلي:

نأخذ سلسلة من التراكيز (يفضل ألا تقل عن 6 نقاط)، حيث يتم تحضيرها بنفس الأدوات التحليلية وتحت نفس الظروف (كذلك العينات المجهولة التي يراد حسابها يجب أن تقاس تحت نفس الظروف).

قمنا باختيار مجال واسع من التراكيز لرسم المنحني العياري وبعد أن تم تمرير العينات على جهاز الـ GC ورسم المنحني العياري تبين وجود مجال خطيّة واضح من ppm (50–200) كما هو مبين في الخطوات التالية.

❖ خطوات التحضير.

تحضير محلول عياري وسطي (Stock) حجمه 100 مل، تركيزه 1000 ppm انطلاقاً من المحلول العياري ذو الكثافة 0.876 Kg/L لكل من الـ التولين والكزيلين.

ومنه الكثافة = 876000 mg/L

أي أن تركيز المحلول العياري هو 876000 ppm

لحساب الحجم المطلوب أخذه من المحلول العياري نستخدم العلاقة:

(التركيز × الحجم) قبل التمديد = (التركيز × الحجم) بعد التمديد

$$876000 * V=1000 * 100$$

$$V=0.114 \text{ ml}$$

انطلاقاً من المحلول العياري الوسطي سنحضر سلسلة التراكيز التالية بحجم 10 مل اعتماداً على العلاقة التالية:

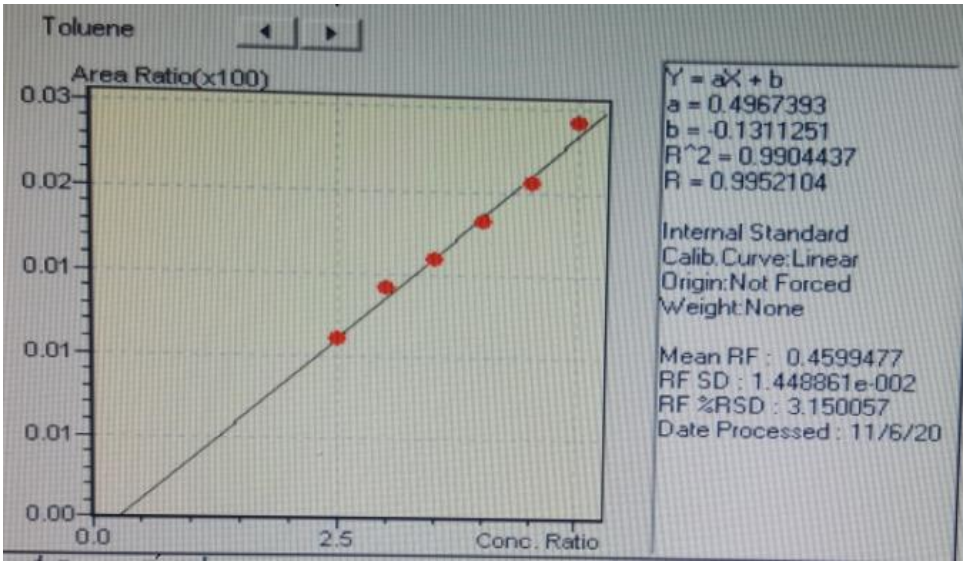
(التركيز × الحجم) قبل التمديد = (التركيز × الحجم) بعد التمديد

$$1000 * V=X *10$$

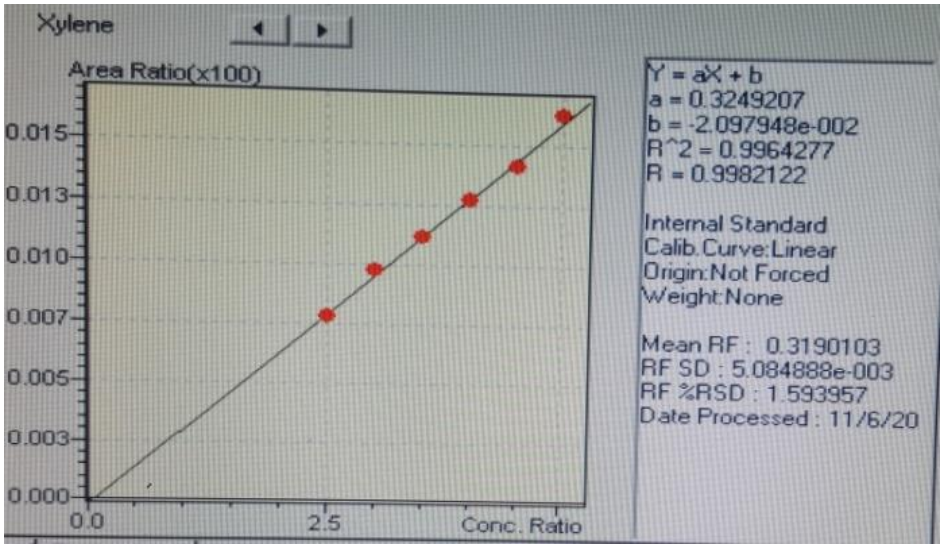
X(ppm)	50	75	100	125	150	175	200
V(ml)	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2

تم أخذها جميع الحجوم السابقة بواسطة ماصة ميكروية.

بعد حقن التراكيز المحضرة على الـ GC وبرسم قيم الاستجابة (مساحة القمة) بدلالة التركيز نحصل على المنحنيات البيانية الشكل (20) للتولوين، الشكل (21) للإكزيلين.



الشكل رقم 20- المنحني العياري للتولوين.



الشكل رقم 21- المنحني العياري للاكزيلين.

إشارة إلى أنه تم بناء المنحني العياري من النموذج (Internal Standard) باستخدام النفتالين كعياري داخلي.

بناءً عليه نلاحظ أن هنالك خطية جيدة وبالتالي يمكننا الانتقال إلى الخطوة اللاحقة وهي تحديد شروط الفصل على عمود السيليكاجيل التحضيري اعتماداً على نتائج التحليل على الـ GC.

تم استخدام الهكسان كمذيب في تحضير جميع المحاليل.

2. عمود السيليكا جيل.

❖ تحضير عمود السيليكا جل (عمود الفصل الكروماتوغرافي).

1. نركب العمود الحاوي على 10مل من نظامي الهكسان على حامل ونثبته بارتفاع معين.
2. نضيف نظامي الهكسان إلى 30 غرام من السيليكاجل (تم غسلها لمدة يومين باستخدام جهاز سوكسيليه بـ DCM كمذيب للغسل ثم اجري عليها معالجة حرارية لمدة 16 ساعة على درجة حرارة 130 درجة مئوية) في بيشر فنحصل على معلق تحاط فيه جزيئات السيليكاجل بنظامي الهكسان كي نحافظ على السيليكا جل بشكل معلق.
3. نضيف المعلق السابق إلى العمود على شكل دفعات مع الطرق على جدران العمود للتأكد من عدم بقاء أي فقاعات هواء ضمن معلق السيليكا جل. وللحصول على سطحٍ مستوٍ.
4. نضيف طبقة من كبريتات الصوديوم (المحمصة لمدة 4 ساعات عند الدرجة 400ºC) بسماكة بين cm (2–1) لامتصاص الرطوبة من العينة قبل مرورها عبر السيليكا جل إضافة إلى حماية السيليكاجل من التعرض لاضطرابات على سطحها المستوي عند إضافة العينات والمذيبات.
5. نقوم بفتح صمام الأنبوب حتى يعبر نظامي الهكسان الفائض عبر السيليكا جل مع مراعاة عدم جفاف سطح الكبريتات من نظامي الهكسان.
6. نغسل السيليكا جل (الطور الساكن) بـ50 مل من DCM (علماً أن حجم المذيب الذي تشغله السيليكا جيل 40 ml) حيث نضيف 1 مل ثلاث مرات باستخدام ممص باستور ثم نضيف بقية الكمية مباشرة من البيشر من أعلى الأنبوب مع مراعاة ألا نحدث أي اضطراب بسطح الطور الساكن، ثم نستقبل الكمية المضافة من أسفل الأنبوب.
7. نستبدل الـ DCM ب 50 مل من نظامي الهكسان (نضيف نظامي الهكسان بنفس الطريقة التي أضفنا بها الـ DCM). فيصبح العمود جاهزاً لاستقبال العينات.

❖ اختيار المحل المناسب لعملية فصل الـ TX.

تم حقن 50µl من TX عياريppm 876000 داخل عمود السيليكا جيل المحضر، وبعد قياس حجم المذيب اللازم لاستبدال المذيب الموجود ضمن السيليكا جيل (40 ml).

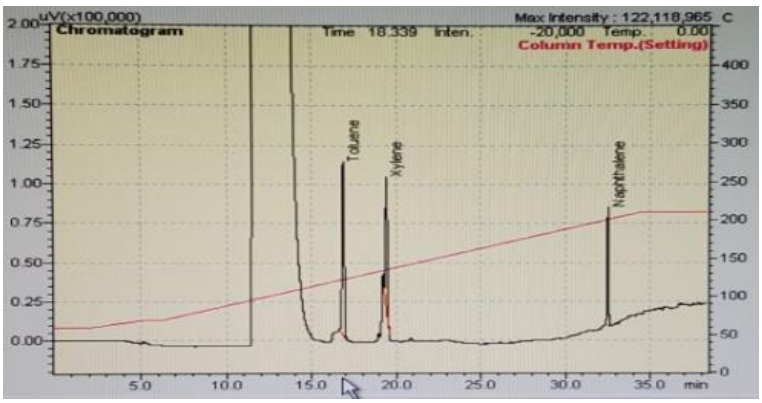
تم إضافة المذيبات بالتتالي كما يلي:

- Hexane 30 ml
- (H/DCM) 10 ml (DCM 5%)
- (H/DCM) 10 ml (DCM 10%)
- (H/DCM) 50 ml (DCM 15%)
- DCM 50 ml
- Hexane 50 ml

تم استقبال المذيبات في قطفات كما يلي:

- 40 ml استبدال المذيب الموجود ضمن السيليكا جيل
- F1: 50 ml فعلياً هي 10ml 10% DCM + 10 ml 5% DCM + 30 ml Hexane
- F2: 10 ml فعلياً هي 15% DCM
- F3: 25 ml فعلياً هي 15% DCM
- F4: 25 ml فعلياً هي 10 ml DCM + 15 ml 15% DCM
- F5: 25 ml فعلياً هي DCM
- F6: 25 ml فعلياً هي 10 ml Hexane + 15 ml DCM
- F7: 25 ml فعلياً هي Hexane

تم تمرير القطفات السابقة على جهاز الـ GC، وجد أن الـ TX موجود في القطفة الثانية والثالثة فقط، أما باقي القطفات سنستفيد منها لاحقاً من أجل التخلص من المواد المرافقة للـ TX.



الشكل رقم 22- الـ TX في القطفة الثانية والثالثة.

وكانت نسبة الاسترجاعية 98%، وبالتالي أصبحت جميع الشروط التحليلية جاهزة للانطلاق في عملية التحلل الحراري (Pyrolysis) للإطارات.

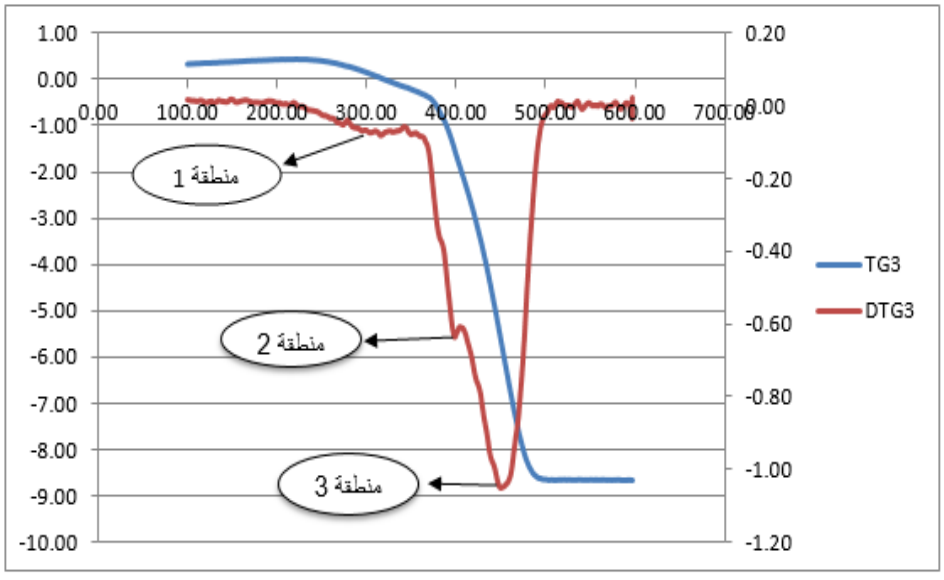
إن أول خطوة في عملية التكسّر الحراري هي إجراء التحلل الحراري الوزني TGA لمعرفة المجال الحراري الواجب العمل ضمنه بالإضافة إلى مردود النواتج المتطايرة (سائل + غاز) لمعرفة فيما إذا كانت المادة المستخدمة من الإطارات ذات ريعية جيدة. ومنه ننتقل إلى فقرة التحلل الحراري الوزني.

3. التحليل الحراري الوزني للإطار.

تم إجراء التحليل الحراري الوزني (TGA/DTG) على عينات مأخوذة من عدة أماكن من الإطار وفق الشروط التالية:

- نوع البوتقة ألومينا.
- البرنامج الحراري: من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة 600 بمعدل تسخين 10 درجة/الدقيقة. وذلك باستخدام الآزوت كغاز خامل.

فكانت النتائج كما هي موضحة في الشكل (23) وذلك بعد إعادة العمل أكثر من ثلاث مرات:



الشكل رقم 23- التحليل الحراري الوزني (TGA/DTG) للإطار.

نلاحظ من منحني الـ TGA أن عملية التكسّر الحراري تبدأ عند الدرجة (280°C) وتنتهي عند الدرجة (492°C) وبالتالي نكون قد حددنا المجال الحراري لعملية التكسّر، وأن مردود المواد المتطايرة ≈ 60% وهذه القيمة مشجعة لاستخدام المادة المدروسة في عملية التحلل الحراري.

بالانتقال إلى منحني الـ DTG نلاحظ وجود ثلاث مناطق للتكسر مما يدل على وجود ثلاث مركبات أو أكثر تخضع لعملية التحلل وهذه المناطق هي:

- المنطقة الأولى: تقع ضمن المجال[280°–350°C]. وهي تشير إلى وجود إضافات (ملدنات، مركبات عضوية تم إضافتها خلال عملية تصنيع الإطار.. الخ)
- المنطقة الثانية: وتقع ضمن المجال الحراري [370°–400°C] وتمثّل المطاط الطبيعي ويكون التكسر الأعظمي لها عند الدرجة 380°C وينتهي عند 400°C.
- المنطقة الثالثة: تقع ضمن المجال الحراري[400°–495°C] وهي وتمثّل مطاط الستايرين ونلاحظ أن معدل التكسر الأعظمي يحدث عند الدرجة 436°C.

إن تحديد هذه المناطق وتوصيفها يتوافق مع العديد من المراجع [6–8] .

وبناءً عليه سوف يتم الانتقال إلى العمل المخبري على المفاعل الحقيقي المذكور في فقرة الأدوات.

4. التحلل الحراري.

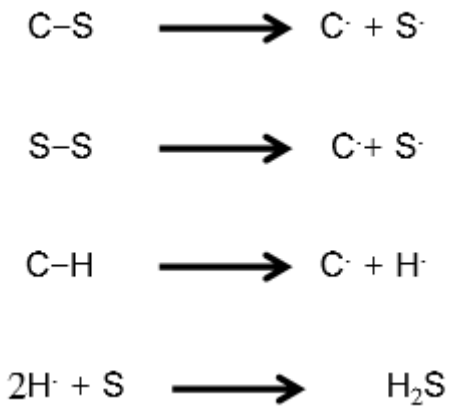
قبل البدء في عملية التحلل الحراري، يجب تحديد شروط العمل سواء الواجب تثبيتها أو المتغير منها وهي:

- **درجة الحرارة.**

اعتماداً على منحني الـ DTG واستكمالاً لعمل انطوان اسحاق [7]. سوف نقوم باتباع عدة برامج حرارية يتم في معظمها التسخين حتى درجة الحرارة 300°C ومن ثم التثبيت عند هذه القيمة لمدة 1 ساعة وذلك بهدف التخلص من الكبريت الموجود في الإطارات وعدم انتقاله إلى الطور السائل.

حيث يتم تكسّر الروابط الضعيفة ومنها روابط الكبريت وتشكيل جذور حرة كبريتية $S^{\cdot}$، تتفاعل

هذه الجذور الحرة مع الجذور الحرة الهيدروجينية $H^{\cdot}$ القادمة من تكسير ضعيف للروابط C–H مشكلة مركب كبريت الهيدروجين H_2S كما هو موضح في المعادلات التالية [7]:



- **معدل تدفق الغاز الخامل.**

تمت عملية ضخ الغاز الخامل إلى داخل حجرة المفاعل لمدة 15 دقيقة قبل بدء عملية التحلل الحراري لضمان حدوث التجربة في جو خامل وجرف ما داخل الحجرة من هواء إلى خارجها.

تم إيقاف الضخ بعد ذلك لمنعه من جرف المواد المتطايرة الناتجة عن عملية التكسر الحراري إلى خارج حجرة المفاعل وبالتالي زيادة زمن بقاء المواد الناتجة عن التكسر الحراري داخل الحجرة مما يسمح زيادة احتمال حدوث تكسّر ثانوي لهذه المواد والحصول على مركبات خفيفة.

- **وزن العينة.**

إن الحد الأعلى الذي يمكن للعينة أن تشغله داخل حجرة المفاعل هو (100 g).عندما يكون وزن العينة المستخدم قليل (25 g)، فإن مردود المواد المتطايرة (سائل+ غاز) يكون قليل، وذلك لأن كمية الغازات المتشكلة داخل حجرة المفاعل غير كافية لدفع المركبات المتشكلة إلى خارج المفاعل وبالتالي فإن بقاء هذه المركبات داخل حجرة المفاعل سيعرّضها إلى بعض تفاعلات الكربنة الثانوية الحاصلة بين المنتج المتطاير والبقايا الصلبة أو تكاثف العطريات التي قد تؤدي إلى ترسب جزء من الكربون الصلب أو بعض المركبات الكربونية الثقيلة (قطران) في مسامات المنتج الصلب[8]. إضافة إلى أن الكمية المنتجة من المواد المتطايرة تكون غير كافية لتحديد خواص المنتج السائل ولا سيما عملية التقطير وتحديد القطران والـ BTX في المنتج السائل النهائي.

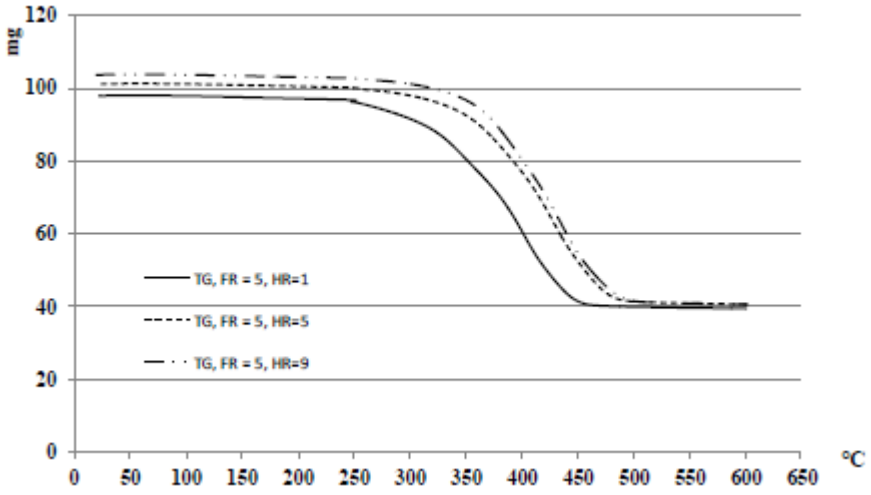
أما في حال اختيار وزن العينة (100 g) فإن أبخرة المواد التي ستتشكل من عملية التكسّر الحراري ستخرج مباشرة من حجرة المفاعل دون احتمالية تعرضها لتكسر ثانوي. بالإضافة لخطورة العمل في حال حدوث أي انسداد في أنبوب خروج المواد المتطايرة.

لذلك تم اختيار وزن العينة (60–70 g) في جميع التجارب التي سنقوم بها حيث تشغل العينة ثلثي حجم حجرة المفاعل، مما يتيح حيز من الفراغ داخل الحجرة تشغله أبخرة المواد الناتجة عن عملية التكسّر الحراري، بالإضافة لحدوث ازدياد واضح في المنتج السائل الكلي على حساب المنتجين الغازي والصلب [7].

- **دراسة معدّل التسخين.**

استخدم معدل تسخين ثابت (3°C/min) في جميع البرامج الحرارية المطبقة وذلك لأن زيادة معدل التسخين تؤدي إلى ازدياد معدل التفكك الذي بدوره يزيد كمية المركبات المتطايرة داخل المفاعل، فينخفض زمن مكوثها داخل المفاعل نتيجة دفعها لبعضها البعض نحو الخارج ويجعل التفاعلات الثانوية في حدودها الدنيا (تكسير ثانوي والحصول على مركبات خفيفة).

كما أن زيادة معدل التسخين ليس له تأثير على نسبة المردود السائل لكنه يؤثر في طبيعة المواد التي سنحصل عليها كما هو موضّح في الشكل (24) [8].



الشكل رقم 24 - تأثير معدل التسخين على طبيعة المواد الناتجة.

معدل التسخين المرتفع سيخفض من زمن عملية التحلل الحراري بسبب ازدياد معدل التكسر وازدياد معدل الجذور الحرّة المتشكّلة داخل المفاعل وعشوائية تصادمها الأمر الذي سينعكس سلباً على جودة المردود السائل من حيث ازدياد نسبة القطران.

أما عند تطبيق معدل تسخين منخفض تكون كمية المواد المتفككة والمتراكمة داخل المفاعل غير كافية لتندفع مباشرة خارج المفاعل فتتعرض نتيجة لذلك إلى تكسر ثانوي والحصول على مركبات خفيفة.

لدراسة تأثير معدل التسخين بشكل واضح يجب أن تتم الدراسة على عدة قيم ذات فروقات محسوسة ($\{5, 25, 50, 100\}$ °C/min) ولم تتم دراسة تأثير معدّل التسخين عند هذه القيم بسبب خطورة التعامل مع مثل هذه المعدّلات المرتفعة التي قد تؤدي إلى حدوث تسريب في المفاعل نتيجة ارتفاع معدّل التكسّر مما يشكل ضغط كبير ضمن المفاعل.

- **دراسة تأثير درجة الحرارة (الهدف الأساسي من العمل).**

انطلاقاً من الشروط الموضحة سابقاً بالإضافة لنتائج التحلل الحراري الوزني، سوف يتم دراسة التحلل الحراري عند عدة درجات حرارة مختلفة وبالتالي قيم مختلفة من كمية ومعدل الطاقة المقدمة خلال العمل وذلك وفق برامج حرارية مختلفة وهي:

Rate	Temperature(°C)	Hold Time(h)	
–	25	0	P_1
3	500	1	
Rate	Temperature(°C)	Hold Time(h)	
–	25	0	P_2
3	300	1	
3	500	1	
Rate	Temperature(°C)	Hold Time(h)	
–	25	0	P_3
3	300	1	
3	410	8	
Rate	Temperature(°C)	Hold Time(h)	
–	25	0	P_4
3	300	1	
3	410	1	
3	450	1	

الجدول رقم 8- البرامج الحرارية المطبقة في المشروع

- **البرنامج الأول P_1.**

تم اختياره بناءً على منحني الـ TGA الذي حصلنا عليه عند تحليل العينة والذي يظهر المجال الحراري لكامل عملية التحلل الحراري.

- **البرنامج الثاني P_2.**

تم اختياره بناءً على عمل أنطوان إسحاق[7] الذي قام بالتثبيت عند الدرجة 300°C لمدة ساعة لتخفيض نسبة الكبريت المنتقل للمردود السائل وزيادة نسبة الكبريت المنتقل للطور الغازي والصلب. ومن ثم متابعة التسخين حتى الدرجة 500 درجة مئوية.

- **البرنامج الثالث P_3.**

تم اختياره بالاستفادة من البرنامج الثاني وبناءً على منحني الـ DTG الذي حصلنا عليه عند تحليل العينة والذي يظهر القمة العظمى لتفكك مطاط الإيزوبرين عند 390°C.

تم تثبيت درجة الحرارة لمدة 8 ساعات عند القيمة 410°C لتكسير مطاط الإيزوبرين بشكل كامل وإجراء تكسير لطيف لمطاط الستايرين الذي يبدأ تكسره بالحدود الدنيا عند الدرجة 410°C لدراسة أثر ذلك على محتوى المنتج السائل من الـ TX.

- **البرنامج الرابع P_4.**

تم تطبيق نفس شروط خفض نسبة الكبريت كما في البرنامج الثاني ثم تم تثبيت درجة الحرارة لمدة ساعة عند الدرجة 410°C وتجميع المنتج السائل المتشكل عند هذه الدرجة لإجراء عمليات تنقية لاحقة وتحديد الـ TX المتشكل عند هذه المرحلة.

بعد تجميع المنتج السائل الناتج عن المرحلة السابقة تم رفع درجة الحرارة بنفس معدل التسخين إلى الدرجة 450°C التي توافق درجة حرارة التكسر الأعظمي لمطاط الستايرين كما هو موضّح في منحني الـ DTG وتثبيت درجة الحرارة عند هذه القيمة لمدة ساعة وتجميع المنتج السائل المتشكل عند هذه الدرجة لإجراء عمليات تنقية لاحقة وتحديد الـTX المتشكّل عند هذه المرحلة.

إن الغاية الأساسية من هذا البرنامج معرفة مصدر الـ TX إن كان عائد لتكسر مطاط الإيزوبرين او عائد لتكسر مطاط البولي ستايرين.

بعد تطبيق البرامج المشار اليها سابقاً، تم اجراء عمليات التنقية للمنتج السائل بالتقطير والفصل باستخدام السيليكاجل كما يلي:

5. تنقية المنتج السائل.

- تنقية بالتقطير.

بعد أن تم تجميع المنتج السائل العائد لكل برنامج حراري من البرامج السابقة تمّ إجراء عملية تنقية للمنتج السائل قبل تحديد الـ TX على جهاز الـGC للتخلص من القطران ومن المركبات العضوية ذات درجات الغليان المرتفعة لما لهم من آثار سلبية على عمود السيليكاجل التحضيري حيث ستبقى محتجزة فيه مؤدية لتلوث العينات الأخرى، إضافة لآثار ضارّة على جهاز الـ GC، لذلك تم تقطير المنتج السائل وفصله إلى قطفتين والتخلص من القطران المتبقي بعد عملية التقطير.

- القطفة الأولى: 25°C ⟶ 160°C

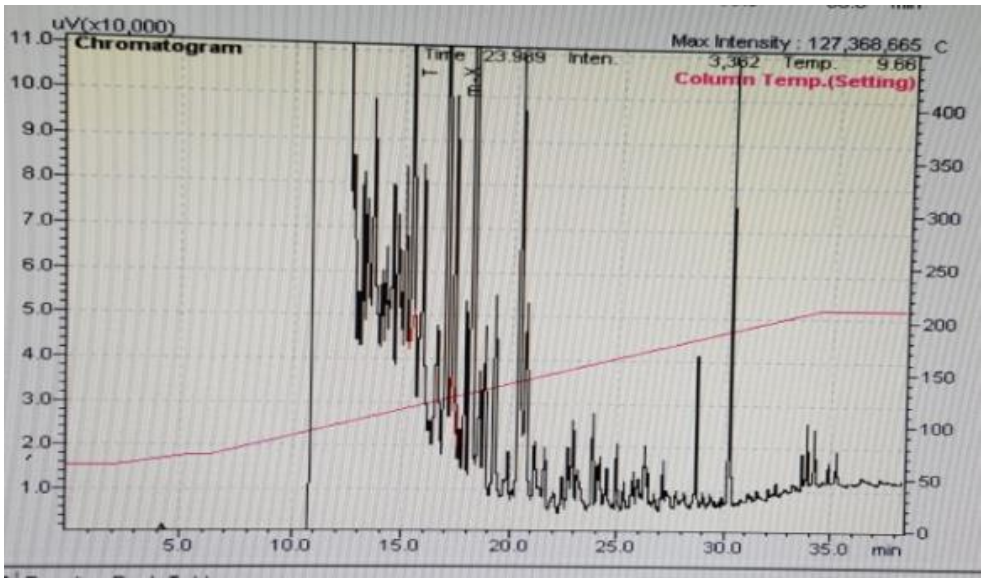
وهي تمثّل القطفة الخفيفة الحاوية على مركبات الـ TX (Toluene, Xylene)، وهي المواد المراد تحديدها ضمن هذا البحث.

- القطفة الثانية: 160°C ⟶ 390°C

وهي تمثّل القطفة التي يمكن استخدامها كوقود.

- فصل بالسيليكا جيل.

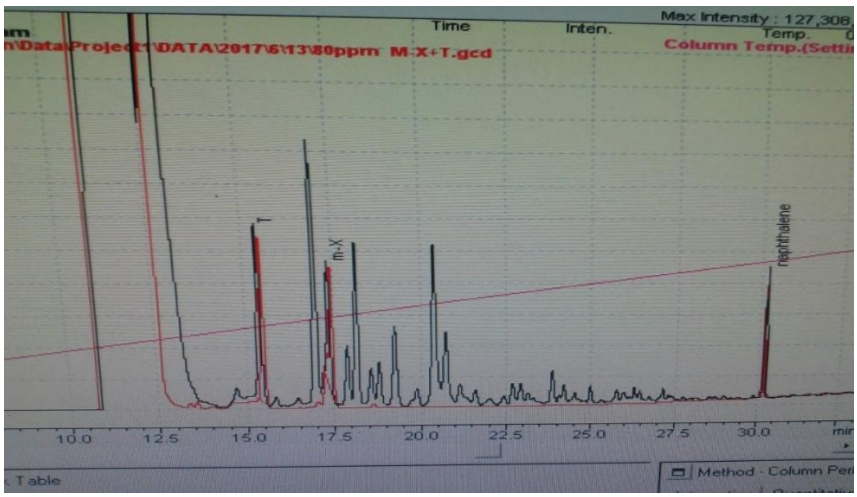
بعد أن تم تقطير المنتج السائل وفصله إلى قطفتين والتخلص من القطران المتبقّي، مررت عينة القطفة الأولى على جهاز الـ GC وكانت النتيجة كما يلي:



الشكل رقم 25 - عينة القطفة الأولى قبل التنقية باستخدام السيليكاجيل.

نلاحظ من الشكل أعلاه صعوبة تمييز قمم الـ TX نتيجة وجود عدد كبير من المركبات ضمن هذه القطفة، لذلك سنلجأ لتنقية هذه القطفة عبر استخدام عمود السيليكا جيل المحضّر مسبقاً.

حيث تم حقن 50µl من القطفة الأولى في عمود السيليكا جيل المحضّر مسبقاً وإضافة المذيبات المذكورة سابقاً، فكانت النتيجة كما يلي:



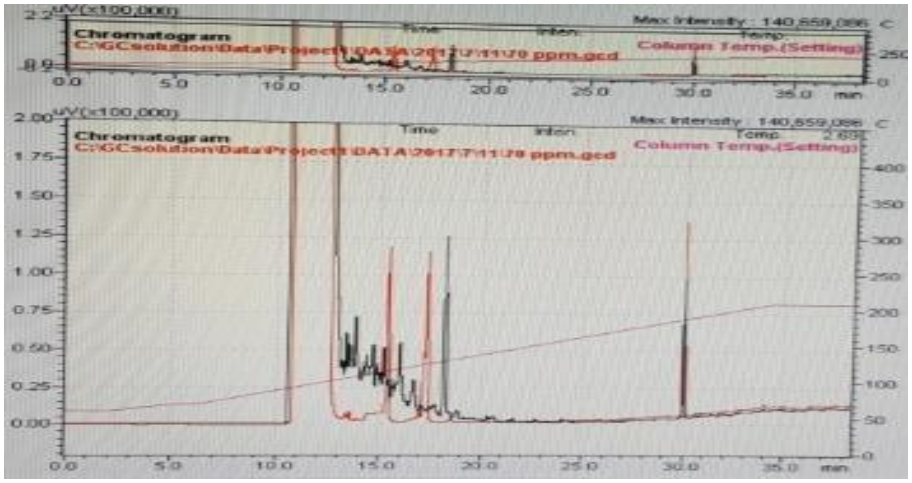
الشكل رقم 26 - عينة القطفة الأولى بعد الفصل باستخدام السيليكاجل.

نلاحظ من الشكل أعلاه حدوث فصل واضح لمركبات الـ TX في القطفة الأولى وهذا ما يؤكّده تطابق القمم في العينة مع القمم المرجعية لمركبات الـTX وتم استخدام النفتالين كعياري داخلي (Internal stander) لضمان عدم حدوث أخطاء في تحديد الـ TX بالإضافة إلى إعادة كل قياس بما لا يقل عن خمس مرات. وقد تم اختيار النفتالين بعد ضمان عدم وجوده في هذه القطفة لأن درجة غليان النفتالين هي 218°C وهذه القطفة تشمل فقط المركبات التي درجة غليانها أقل من الدرجة 160°C.

6. تحديد الـ TX باستخدام الـ GC.

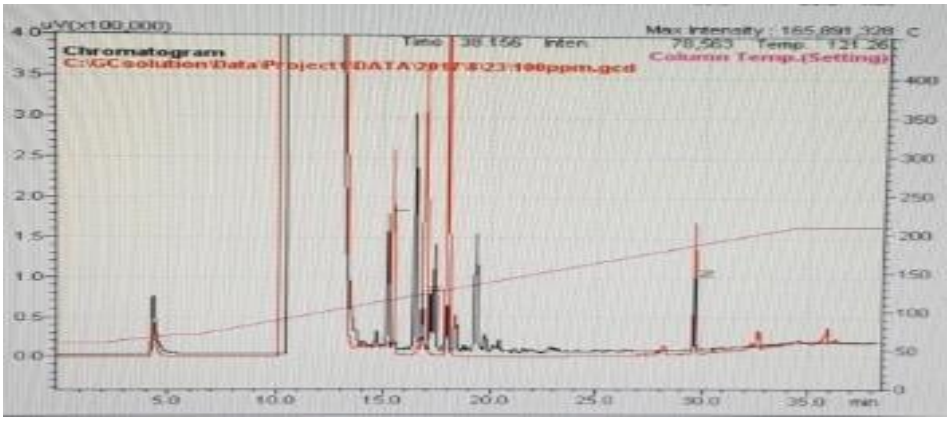
بعد أن تم تقطير المنتج السائل لكل من البرامج السابقة وتنقية القطفة الأولى باستخدام عمود السيليكا جيل التحضيري مررت العينات على جهاز الـ GC فكانت النتائج كما يلي:

القطفة الأولى:



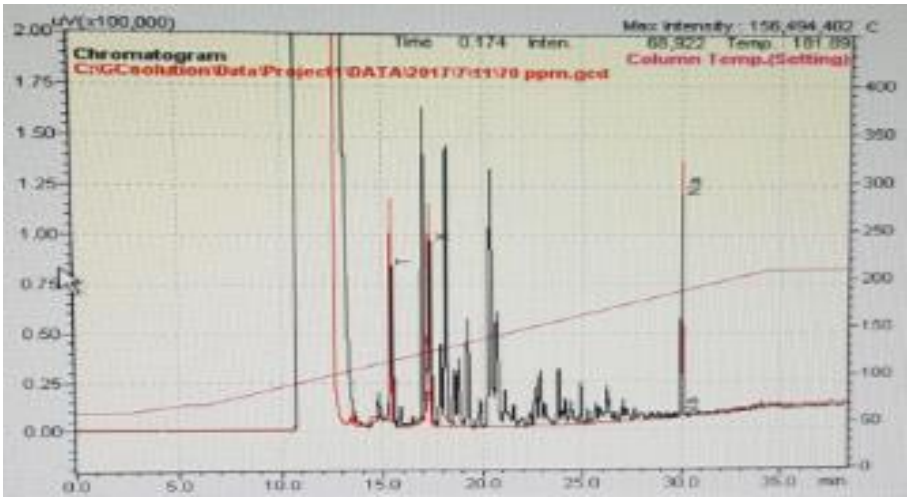
الشكل رقم 27- عينة القطفة الأولى

القطفة الثانية:



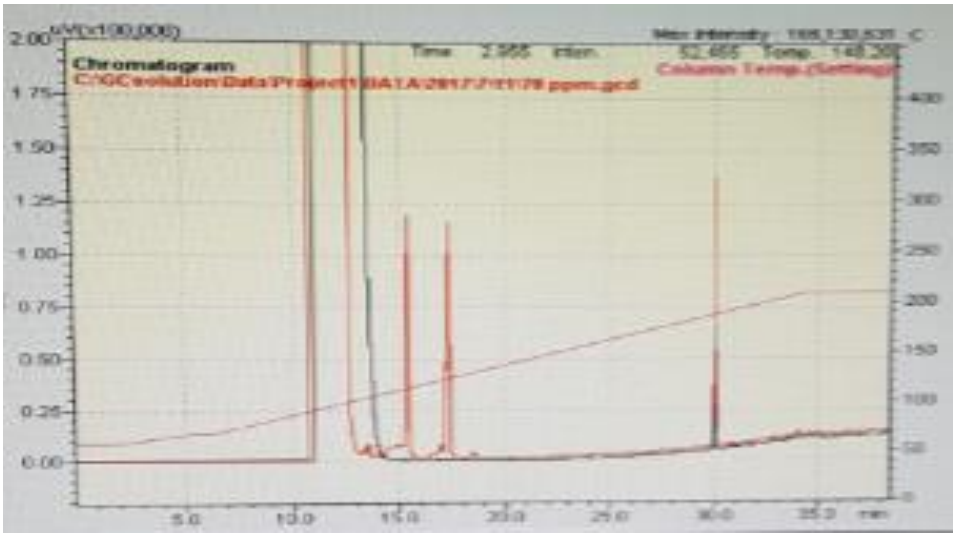
الشكل رقم 28 - عينة القطفة الثانية

القطفة الثالثة:



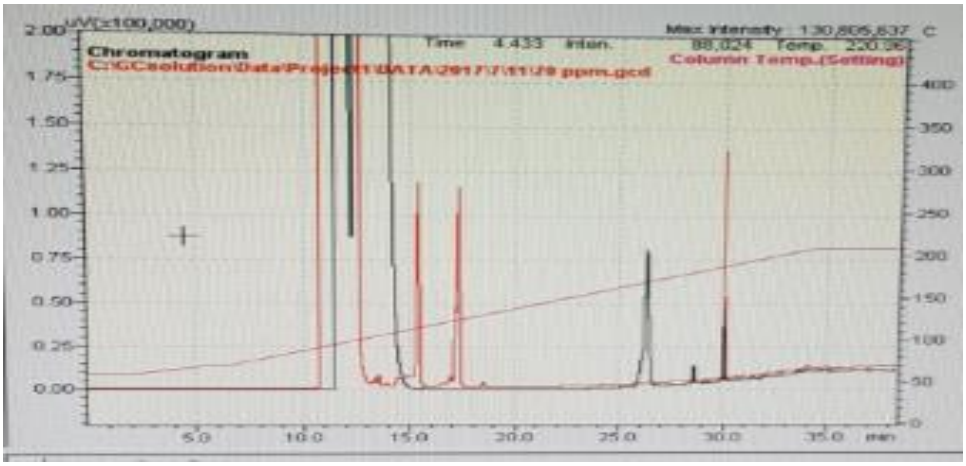
الشكل رقم 29 - عينة القطفة الثالثة

القطفة الرابعة:



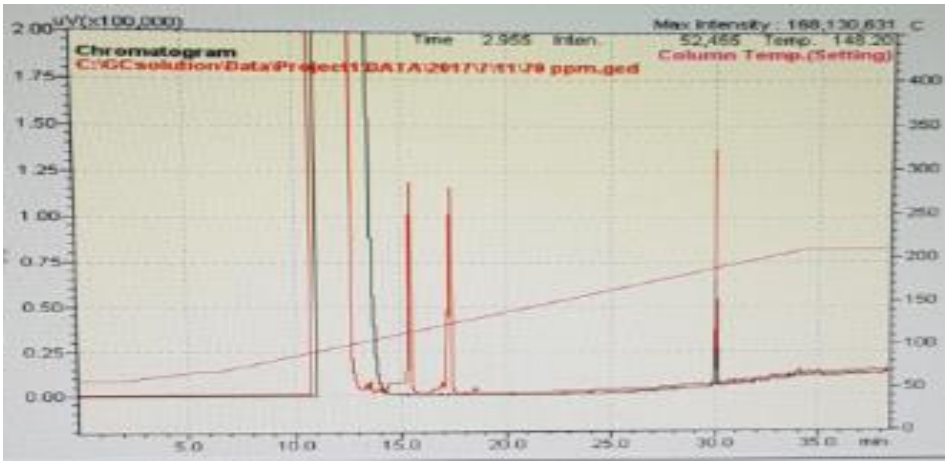
الشكل رقم 30- عينة القطفة الرابعة

القطفة الخامسة:



الشكل رقم 31- عينة القطفة الخامسة

القطفة السادسة:

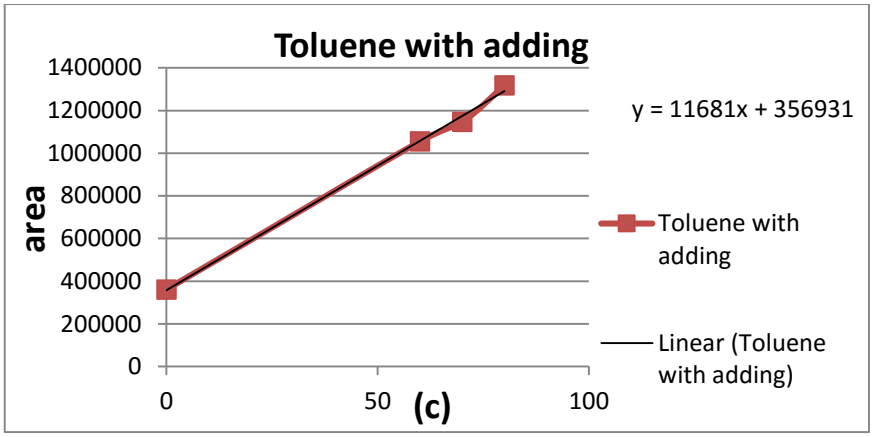


الشكل رقم 32- عينة القطفة السادسة

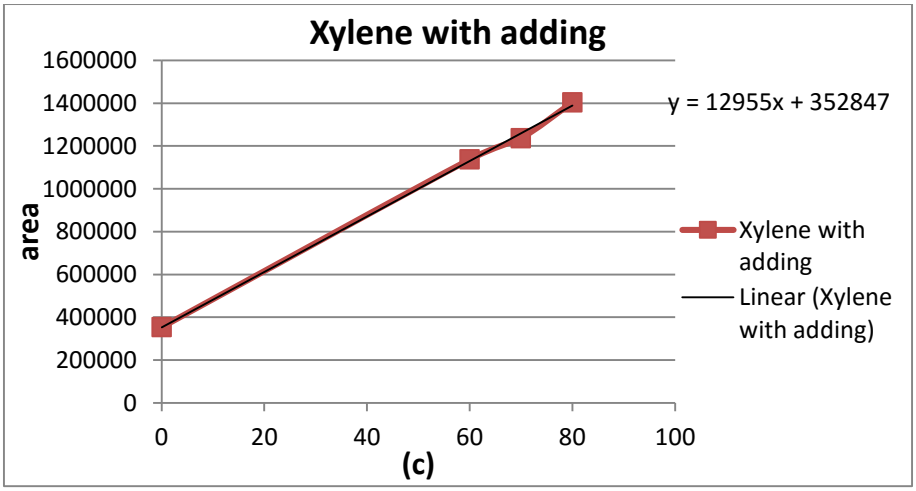
ونلاحظ أن الـ BTX موجود في القطفة الثانية والثالثة فقط.

بعد الحصول على نتائج التحليل على جهاز الـ GC وجب علينا التأكد من عدم حدوث تداخل لقمم الـ TX مع قمم لمركبات أخرى.

لذلك قمنا باتباع طريقة الإضافة المعلومة حيث تم إضافة تراكيز عيارية من الـ TXppm(60,70,80) على الترتيب كلٌ على حدا لعينة مأخوذة من نفس القطفة التي تم تحديد الـTXفيها (T=32 , X=29 ppm) وإعادة تمرير هذه العينات الثلاث على جهاز الـ GC تم رسم مساحة القمة بدلالة التركيز كما في الشكل (33) للتولوين والشكل (34) للكزيلين:



الشكل رقم 33 - منحني الإضافة المعلومة للتولوين.



الشكل رقم 34 - منحني الإضافة المعلومة للاكزيلين

إن نقطة تقاطع المستقيم مع المحور (x) (التركيز) تمثل تركيز الـ TX في العينة الأساسية والمركبات الأخرى المتداخلة معها. ومن معادلة المستقيم في الشكل (33) ، نعوض y=0 ومنه فإن X=|30.6|، أي أن الخطأ في قياس تركيز التولوين هي 1.4 ppm (≈ 5%) وهي من رتبة أخطاء التجربة (خطأ قياس أو خطأ تحضير).

من معادلة المستقيم في الشكل (34)، نعوض y=0 ومنه فإن X=|27.2|، أي أن الخطأ في قياس تركيز الكزيلين هي 1.8 ppm (≈ 5%) وهي من رتبة أخطاء التجربة(خطأ قياس أو خطأ تحضير).

نلاحظ أن الانحراف المعياري (RSD≤5) في تحديد تركيز كل من التولوين والكزيلين منخفض وبالتالي شروط الفصل على السيليكاجيل جيدة.

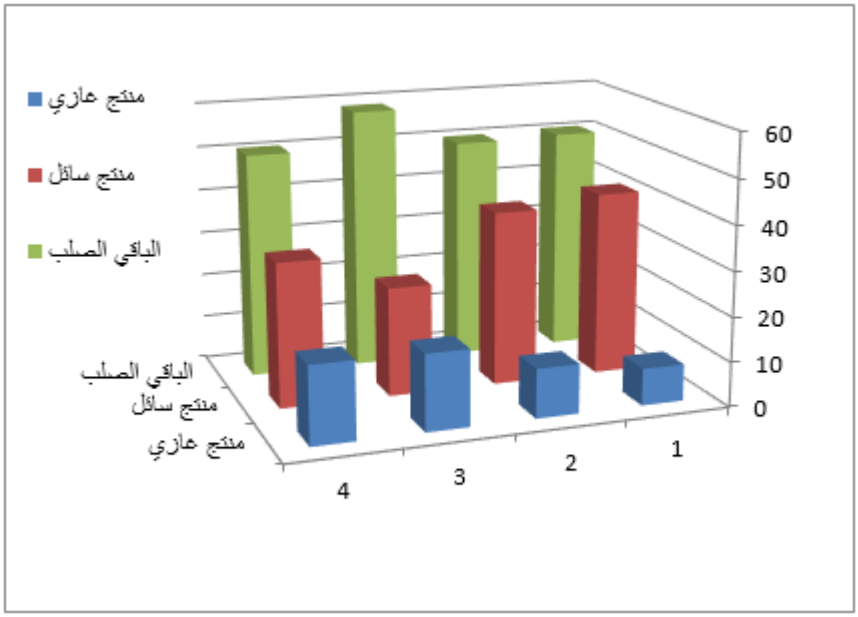
النتائج والمناقشة

1.منتجات التحلل الحراري.

بعد تطبيق البرامج الحرارية المذكورة سابقاً حصلنا على النتائج التالية كما في الشكل (35) والجدول (9):

البرنامج	المنتج السائل(الخام) W.t%	الباقي الصلب W.t%	المنتج الغازي W.t%
P_1	41.23	50.53	8.24
P_2	39	50	11
P_3	24.31	58.66	17
P_4	32.19	50.5	17.31

الجدول رقم 9 - قيم المنتج السائل والغازي والصلب للبرامج الحرارية المطبقة.

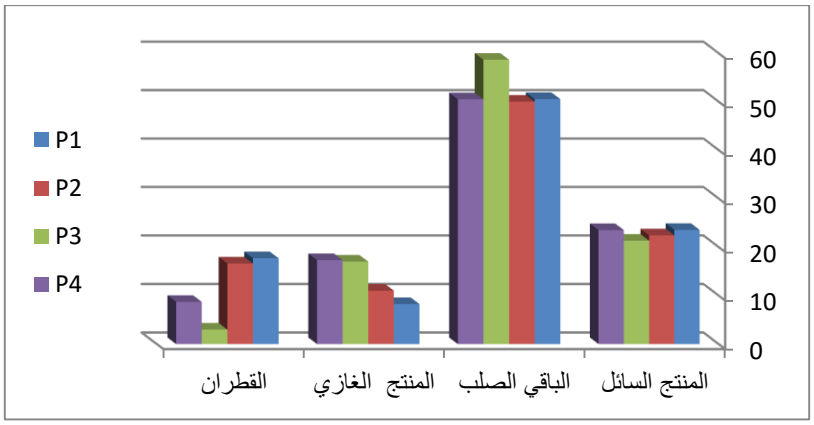


الشكل رقم 35 - المنتج الغازي والسائل والصلب للبرامج الحرارية المستخدمة.

إلا أن هذا المردود السائل لا يعبر عن القيمة الحقيقية للمنتج السائل نتيجة لاحتوائه على كمية من القطران. حيث أن كمية القطران يجب ألا تتجاوز 5%وذلك وفق المواصفة القياسية السورية (3447) والمواصفة الأوروبية رقم EN950. وبالتالي ننتقل إلى مرحلة التقطير.

البرنامج		المنتج السائل W.t%		الباقي الصلب W.t%	المنتج الغازي W.t%	القطران W.t%	
P_1		23.53		50.53	8.24	17.7	
P_2		22.4		50	11	16.6	
P_3		21.31		58.66	17	3	
P_4	**(410)**	23.49	11.63	50.5	17.31	8.7	3.2
	(450)		11.86				5.5

الجدول رقم 10 -قيم المنتج السائل والغازي والصلب والقطران للبرامج الحرارية المطبقة.



الشكل رقم 36- المنتج الغازي والصلب والسائل والقطران للبرامج الحرارية المستخدمة.

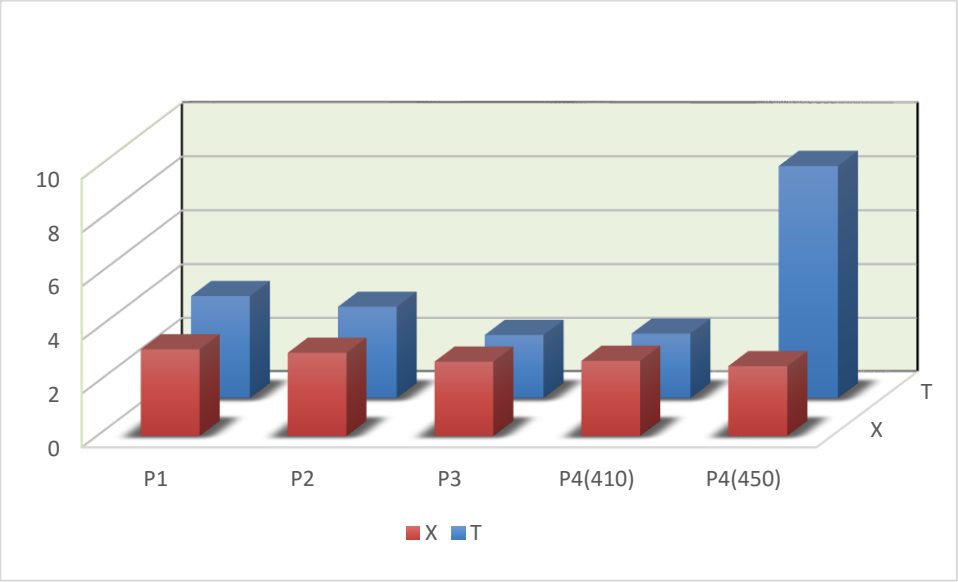
نلاحظ أن كمية المردود السائل الحقيقي كما في الشكل (36) والجدول (10) لا تتغير بتغير البرنامج الحراري وإنما يتغير الناتج النهائي للقطران على حساب كل من الغاز والصلب. وبما أن عملية التقطير عملية مكلفة فإن تطبيق البرنامجين P_3 و P_4 هما الأفضلان للحصول على أقل كمية من القطران.

2. تحديد الـ TX.

بعد حقن عينات الفصل باستخدام عمود السيليكا جيل على جهاز الـGC تم الحصول على النتائج التالية كما في الشكل (37) والجدول (11).

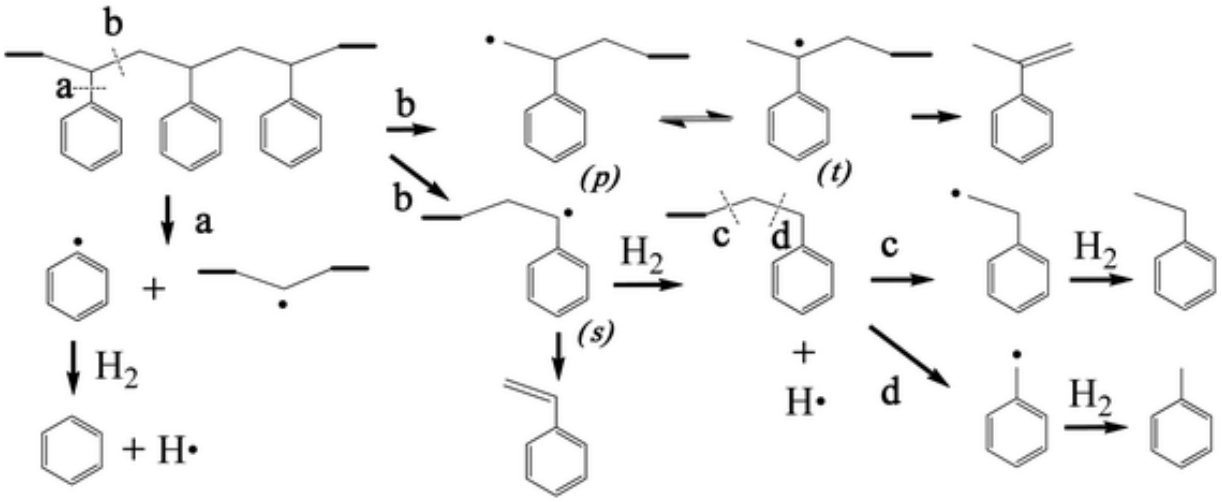
Total		Xylene W.L%		Toluene W.L%		البرنامج
7.03		3.23		3.8		P_1
6.5		3.1		3.4		P_2
5.12		2.77		2.35		P_3
16.43	5.2		2.8	11.03	2.4	P_4(410)
	11.23	5.4	2.6		8.63	P_4(450)

الجدول رقم 11 - تراكيز التولوين والاكزيلين للبرامج الحرارية المطبقة.



الشكل رقم37- تركيز التولوين والاكزيلين للبرامج الحرارية المستخدمة

نلاحظ عند تطبيق البرنامج P_4 نحصل على أكبر كمية من الـ TX والنسبة العظمى لتشكل الـ TX في المنتج السائل هي عند تثبيت درجة الحرارة عند الدرجة 450°C وهذا دليل على أن الـ TX يتشكل بشكل أساسي نتيجة حدوث تكسر لطيف للبولي ستايرين حيث أن تثبيت درجة الحرارة عند الـ 410°C أدّت لتكسير مطاط البولي ايزوبرين بشكل كامل وهيئت مطاط البولي ستايرين للتكسر، نلاحظ حدوث تكسر لسلاسل البولي ستايرين على طول السلسة بجانب الحلقة العطرية على الموقع a والموقع b من الطرفين كما في الشكل (38).



الشكل رقم 38- تكسر البولي ستايرين

لتفسير النتائج السابقة تم حساب الطاقة التي استهلكتها الجملة حيث تم تركيب عداد طاقة على المرمدة وحساب الطاقة المقدمة للجملة عن طريق اجراء عملية التحلل الحراري وفقاً للبرامج المستخدمة ولكن دون وجود عينة داخل المفاعل. ثم إعادة نفس التجربة مع وجود عينة داخل المفاعل وحساب الطاقة المقدمة لكلا التجربتين، وبطرح قيمة الطاقة المقدمة لعملية التحلل الحراري بوجود عينة من قيمة الطاقة المقدمة لعملية التحلل الحراري بدون عينة نكون قد حصلنا على قيمة الطاقة التي استهلكتها العينة فقط أثناء عملية التحلل الحراري.

ويظهر الجدول التالي قيم الطاقة التي استهلكتها العينة.

Program		Liquid (W.T%)		Tar (W.T%)		Total (TX) (W.L%)		Energy consumption (W/h)	
P_1		23.5		17.7		7		25-300	23
								300-500	21
P_2		22.4		16.6		6.5		25-300	23
								At 300	26
								300-500	-244
P_3		21.3		3		5.1		25-300	22
								At 300	29
								300-410	132
								At 410	-45
P_4	$P_4(410)$	23.5	11.6	8.7	3.2	16.4	5.2	25-300	23
								At 300	30
								300-410	130
								At 410	-72
	$P_4(450)$		11.8		5.5		11.23	410-450	2
								At 450	21

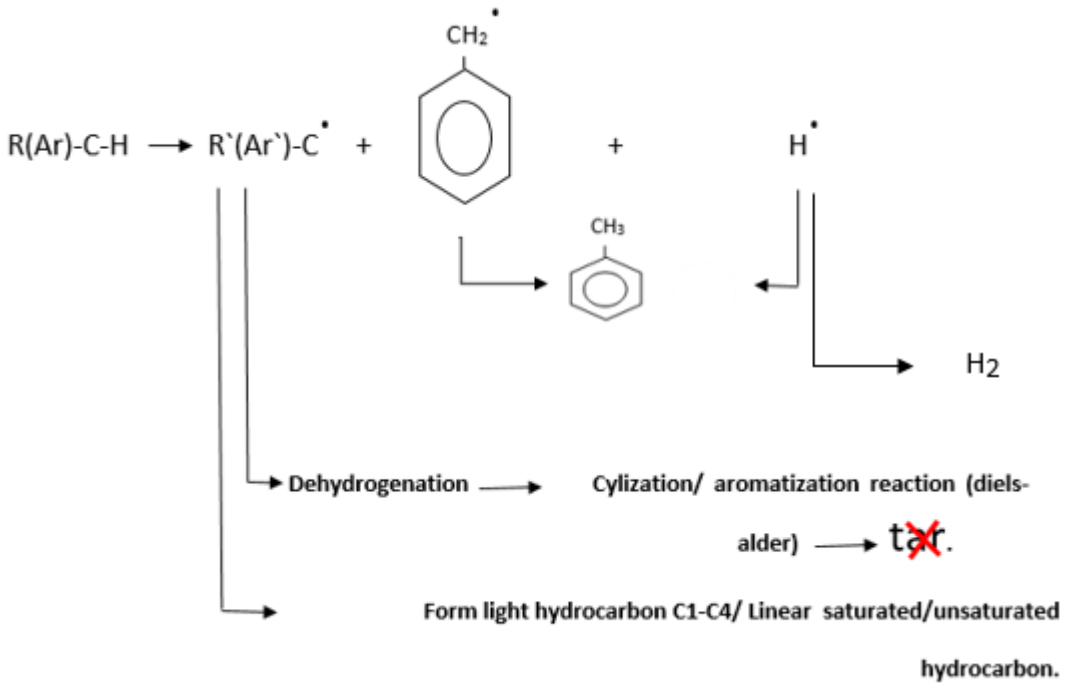
الجدول رقم 12 - الطاقة التي استهلكتها العينة أثناء عملية التحلل الحراري

انطلاقاً من أن عملية التحلل الحراري هي عدد كبير من التفاعلات المختلفة طاقيّاً (ناشرة وماصة للحرارة) وأغلبها هي تفاعلات ماصة للحرارة [9]، فإن التفاعلات الحاصلة أثناء العمل هي التي تحدد كمية الطاقة المستهلكة.

حيث أن هناك العديد من الاقتراحات حول التفاعلات الحاصلة في عملية التحلل الحراري، نذكر منها الاقتراحات التالية:

- اقتراح(Groves): افترض Groves أن التفاعل بين المونوميرات تتم وفق آلية Diels– Alder والذي يساهم بتشكيل الديميرات بشكل خاص من خلال عملية نزع الهيدروجين والتحلق [10].
- اقتراح (Pakdel): افترض Pakdel أن البولي إيزوبرين الموجود في الإطارات يتفكك حرارياً ليعطي جذور الإيزوبرين كمركبات وسيطية والتي تتفاعل مع بعضها في الطور الغازي لتشكل الديبرين أو ما يعرف بال (limonene) [11].
- اقتراح (Kwon and Castaldi): اقترحا أن التكسر الحراري للإطارات يتم بتكسير جميع روابط المونوميرات ومن ثم حدوث تفاعلات هدرجة و إعادة تشكيل ضمن الطور الغازي [12]

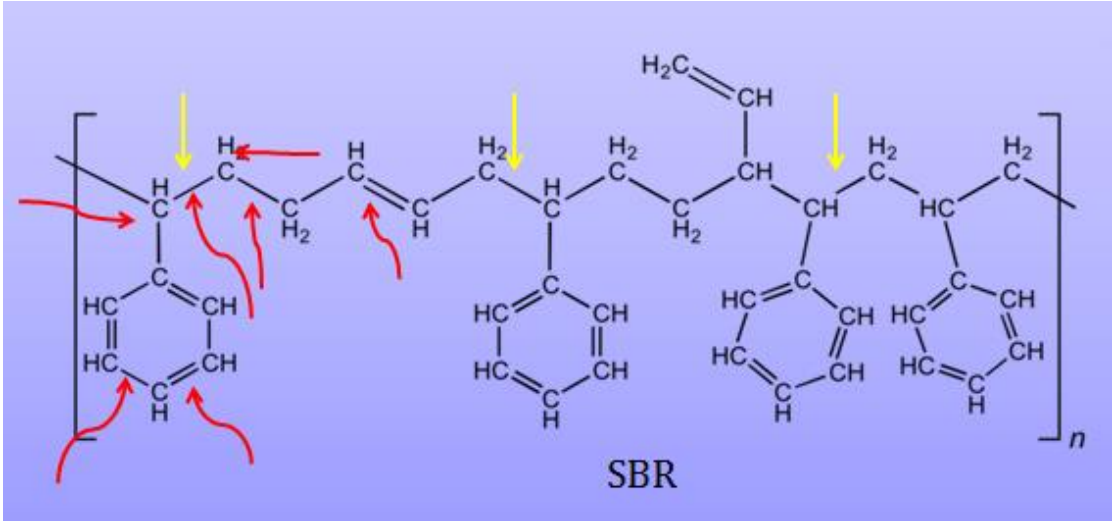
ويبين الشكل التالي التفاعلات المحتمل حدوثها أثناء عملية التكسّر الحراري ومن ضمنها تشكل التولوين.



3. تفسير نتائج البرامج الحرارية المطبقة.

- **تفسير نتائج البرنامج الأول والثاني.**

عند رفع درجة الحرارة من الدرجة 25°C حتى الدرجة 500°C بشكل متواصل تتعرض الجملة لطاقة عالية حيث يحدث التكسر على جميع روابط السلاسل البوليميرية (تكسّر عنيف) مشكلة جذور حرة وانطلاق غاز الهيدروجين. كما في الشكل (39) حيث تدل الأسهم الحمراء على التكسر العنيف والأسهم الصفراء على التكسر اللطيف.



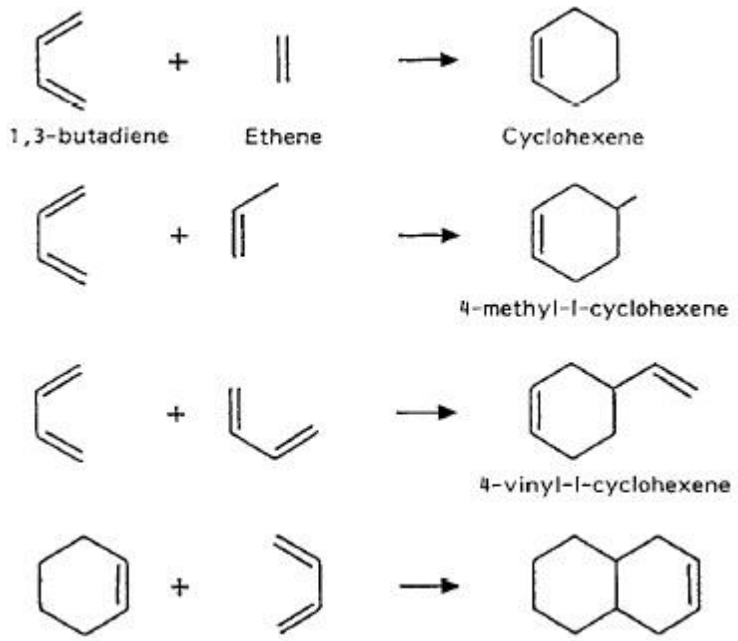
الشكل رقم 39 - تكسّر روابط السلاسل البوليميرية

علماً أن تشكل الهيدروجين عائد لتكسر الرابطة C–H معطية جذر هيدروجين وجذر كربون.

بناءً على طاقة الروابط:

Bond	Bond dissociation energy (KJ/mol)
S–S	**54**
C–S	**65**
H–H	**440**
C–H	**410**
C–C	**347–356**
C=C	**611–632**

نلاحظ أن الرابطة H–H والرابطة C=C أكثر استقراراً من باقي الروابط وبالتالي فإن احتمالية تشكّل غاز الهيدروجين أكبر. أما جذر الكربون يسعى للاستقرار إما عن طريق الاتحاد مع ذرات من نفس المركب (intramolecular reaction) أو مع ذرات من مركب آخر (intermolecular reaction) ثم حدوث تفاعلات تحلّق/ تشكيل عطريات، وفق آلية ديلز–آلدر التي ستقود لتشكيل PAHs أو القطران [8].



الشكل رقم 40 - آلية تفاعل ديلز- آلدر

وهذا يتوافق مع قيم الطاقة المذكورة في الجدول رقم (12)، حيث تشير هذه القيمة إلى أن الجملة امتصت طاقة لتكسير جميع الروابط وتشكيل مركبات ذات أوزان جزيئية مختلفة (من ضمنها مركبات الـ BTX) وامتصاص طاقة لتبخير القطران ذو درجة الغليان المرتفعة.

أما البرنامج الثاني.

عند الوصول إلى الدرجة 300°C والتثبيت لمدة ساعة يبدأ الإطار بالتحول إلى الحالة اللدنة مما يسمح للطاقة الحرارية المقدّمة بالوصول إلى جميع الطبقات الداخلية للإطار وبالتالي امتصاص هذه الطاقة من قبل جميع الطبقات المطاطية بسهولة وبسرعة وتكسر الروابط الضعيفة (C–S , S–S) أما باقي الروابط فقد امتصت الطاقة المقدمة للجملة لكنها غير كافية لحدوث التكسر

الحراري، وعند رفع درجة الحرارة إلى الدرجة 500°C في هذه الحالة يزداد معدل التكسّر الحراري وتشكل جذور حرّة بنسبة كبيرة وحدوث تفاعلات جانبية وانطلاق المركبات المتطايرة بسرعة خارج المفاعل متجنبة حدوث تكسّر ثانوي عليها. إن خروج المركبات الخفيفة بسرعة يؤدي إلى جرف بعض الجزيئات الضخمة وبالتالي زيادة نسبة القطران على حساب المركبات الأخف وزناً [9,13] .

بالإضافة إلى أن التكسّر الحراري الشديد سوف يحرّض تفاعلات نزع الهدروجين/ التحلّق/ تشكيل عطريات وفق آلية ديلز– آلدر منتجةً جزيئات ثقيلة [14].

وبالنظر إلى قيم الطاقة المذكورة في الجدول (12) نلاحظ أن الجملة امتصت طاقة في مرحلة التثبيت عند الدرجة 300°C وهذا يتوافق مع ما سبق. أما عند رفع درجة الحرارة حتى الدرجة 500°C نلاحظ أن الجملة ناشرة للحرارة ويعود ذلك لهيمنة تفاعلات التشكيل (ناشرة للحرارة) في هذه المرحلة حيث أن الطاقة العالية حرضت تفاعلات نزع الهدروجين وتشكل الرابطة H–H وانطلاق غاز الهدروجين ذو الطاقة العالية وهذا ما يؤكّده زيادة المنتج الغازي كما أن احتمالية تشكل الرابطة C=C ذي الطاقة العالية زاد نتيجة حدوث تفاعلات نزع الهيدروجين التي قادت لحدوث تحلق وتشكيل العطريات وPAHs وهذا ما يفسر قيمة الطاقة عند هذه المرحلة. إضافة إلى أنه لم يلاحظ فرق كبير في نسبة الـ TX بين البرنامج الأول والثاني.

- **تفسير نتائج البرنامج الثالث والرابع.**

التثبيت عند الدرجة 300°C يُفسّر ما يحدث كما شرح سابقاً في البرنامج الثاني، أما عند رفع درجة الحرارة من 300°C حتى 410°C فتكون الجملة قد امتصت الطاقة الكافية لتكسّر كامل الإيزوبرين مع حدوث تكسّر جزئي بسيط لمطاط البولي ستايرين كما هو موضح من منحني الـ DTG، حيث يحدث تكسير لطيف على السلاسل البوليميرية.

بما أن طاقة الرابطة C–C أقل من طاقة الرابطة C–H سيكون احتمالية تكسر الرابطة C–C أكبر من احتمالية الهجوم على الرابطة C–H ونسبة تشكل جذور حرّة أقل ومنه احتمالية أقل لحدوث التحلّق (ديلز– آلدر).

وبما أن التكسير لطيف سيكون معدّل التكسر منخفض مما يسمح للمركبات بالبقاء ضمن جو المفاعل فترة أطول والتعرّض لتكسّر ثانوي وهذا ما يفسر زيادة نسبة الطور الغازي كما أننا نلاحظ انخفاض نسبة تشكل القطران بشكل كبير لعدة أسباب منها:

- الطاقة المقدمة للجملة غير كافية لتكسير الروابط C=C بشكل كامل فاحتمالية التحلّق (دييلز–آلدر) أقل.
- حدوث تكسّر ثانوي لبعض المركبات الثقيلة.
- بسبب الطاقة القليلة المقدمة وبالتالي عدم القدرة على تبخير الجزيئات ذات درجات الغليان المرتفعة (القطران).

أما زيادة نسبة المردود الصلب تعود لعدم تكسّر البولي ستايرين بشكل كامل.

نلاحظ من قيم الطاقة المذكورة في الجدول (12)، امتصاص العينة للطاقة عند رفع درجة الحرارة من 300°C إلى الدرجة 410°C لتكسير كامل مطاط الإيزوبرين، أما عند تثبيت درجة الحرارة عند الـ 410°C يحدث امتصاص جزئي للطاقة من قبل مطاط البولي ستايرين إضافة لحدوث تفاعلات تشكيل (ناشرة للحرارة) ناتجة عن تفكك مطاط الإيزوبرين. نلاحظ من قيمة الطاقة أن تفاعلات التشكيل هي المهيمنة عند هذه المرحلة.

إن انخفاض نسبة الـ TX بشكل بسيط ناتج عن عدم تكسر البولي ستايرين (الحاوي على حلقات عطرية في بنيته) بشكل كامل.

كما نلاحظ ازدياد المردود الغازي بشكل كبير نتيجة حدوث تكسّر لطيف (معدل تكسر منخفض) وبالتالي ازدياد زمن مكوث المواد المتطايرة داخل المفاعل وتعرضها لتكسر ثانوي. وتتألف القطفة الغازية من بارافينات وأوليفينات (C_1–C_5) [8,9] .

ويتألف إجمالي الغاز الناتج عن عملية التحلل الحراري من هيدروجين (H_2)، أحادي أوكسيد الكربون(CO)، ثنائي أكسيد الكربون(CO_2)، الميتان(CH_4)، الإيتيلين(C_2H_4)، بروبان(C_3H_8)، بروبلين(C_3H_6)، بوتان(C_4H1_0)، بوتلين(C_4H_8)، بوتاديين(C_4H_6)، وتراكيز منخفضة من (H_2S, SO_2).

أما البرنامج الرابع.

تثبيت درجة الحرارة عند الـ410°C لمدة ساعة كان كافياً لتكسير الإيزوبرين فقط مع امتصاص جزء من الطاقة من قبل سلاسل البولي ستايرين لتصبح متهيئة للتكسر.

عند رفع درجة الحرارة من 410°C إلى 450°C يحدث تكسّر على سلاسل البولي ستايرين التي كانت متهيئة للتكسّر مما يسبب زيادة في معدل التكسر الحراري وبالتالي زيادة عدد الجذور الحرّة ونسبة التحلق وتشكيل العطريات وفق آلية ديلز–آلدر التي ستقود لزيادة نسبة القطران.

ونلاحظ من قيم الطاقة المذكورة في الجدول (12) أن محصلة طاقة التفاعلات الماصة والناشرة للحرارة شبه متساوية.

نلاحظ امتصاص طاقة عند تثبيت درجة الحرارة عند الـ 450°C لتبخير القطران المتشكل ذو درجة الغليان المرتفعة.

ويفسر زيادة نسبة الـ TX بأن البولي ستايرين يحوي حلقة عطرية في بنيته الأساسية وكمية الطاقة المقدمة غير كافية ليحدث التكسير على هذه الحلقة فقط اقتصر التكسير على مستوى السلسة كما في الشكل(38).

بالنهاية إن استهلاك الطاقة النهائي لكل برنامج هو: 44، –195، 138، 134 واط ساعي على الترتيب وبالتالي نلاحظ بأن البرنامج الثاني أفضل من الناحية الطاقية إلا أنه سيئ من ناحية كمية القطران وقلة الـ TX. أما بالنسبة للبرنامج الثالث والرابع نلاحظ أنهما متساويين طاقياً إلا أن البرنامج الرابع ينتج كمية أكبر من الـ TX ونسبة قطران منخفضة.

الخاتمة والآفاق المستقبلية

❖الخاتمة.

إن الهدف الأساسي من عملية التحلل الحراري للإطار التي قمنا بها هو تحويل هذه النفاية إلى منتج سائل يحوي أخفض نسبة من القطران لأن عملية التقطير اللازمة لفصل القطران عن المنتج السائل مكلفة (استهلاك طاقة) وتحتاج لزمن أكبر، هذه النتيجة نحصل عليها عند تطبيق البرنامج الثالث والرابع.

للاستفادة من القطفة الخفيفة الحاوية على مركبات ذات قيمة اقتصادية عالية (BTX) يتم تطبيق البرنامج الرابع الذي يعطي نسبة أعلى من هذه المركبات إضافة للحصول على نفس نسبة المردود السائل الناتج عن عملية التكسّر الحراري وبنسبة قطران منخفضة.

وبالتالي فإن دراسة تأثير درجة الحرارة ذات تأثير فعال جداً على منتجات التحلل الحراري حيث أن نسب الـTX زادت بمقدار ثلاث أضعاف تقريباً و انخفضت نسبة القطران بشكل كبير.

❖ الآفاق المستقبلية.

1. دراسة نسبة تشكل ايتيل البنزن التي تساعد في تحديد طبيعة التكسر الحراري الحاصل (لم يتسنى لنا دراسة هذا العامل لعدم توفر عينة عيارية من ايتيل البنزن)
2. دراسة مفصلة لطبيعة المتبقي الصلب عن عملية التحلل الحراري
3. دراسة اجراء تكسر ثانوي للمنتج السائل داخل مفاعل ثانوي مغلق للحصول على نسب أعلى من مركبات الـBTX
4. دراسة التركيب الكيميائي للمنتج الغازي الناتج عن عملية التحلل الحراري

المراجع.

[1]. M. Michulec∗, W. Wardencki, Development of headspace solid-phase microextraction–gas chromatography method for the determination of solvent residues in edible oils and pharmaceuticals, Journal of Chromatography A, 1071 (2005) 119–124.

[2]. John M. Kokosa, Andrzej Przyjazny, H eadspace microdrop analysis an alternative test method for gasoline diluent and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in used engine oils, Journal of Chromatography A, 983 (2003) 205–214.

[3]. A.Pavlova and R.Ivanova, GC METHODS FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF BENZENE IN GASOLINE, Refining and Petrochemistry Institute, Analytical Department, Lukoil-Neftochim-Bourgas JSC, 8104 Bourgas, Bulgaria.

[4]. Standard Method for Analysis of Benzene and Toluene Content in Hydrocarbon Waxes by Headspace Gas Chromatography(EWF METHOD 002/03).

[5]. M. A. Mottaleb, M. Z. Abedin, M. S. Islam, Determination of volatile organic compounds in river water by solid phase extraction and gas chromatography, Journal of Environmental Science Vol . 16 , No . 3 , pp . 497-501,2004

[6]. Tiverios C. Vaimakis Thermogravimetric Analysis (TGA) Chemistry Department, University of Ioannina, P. O. Box 1186, Ioannina 45110, Greece.

[7]. أنطوان إسحاق ، معالجة النفايات المطاطية وتحويلها الى مشتق نفطي، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجية ، 2015.

[8]. thesis of PHD degree of RadwanAlKhatib Development of an alternative fuel from waste of used tires by pyrolysis , university of Nantes Angers le Mans ,thesis NO 2014 EMNA 0179 .

[9]. Juan Daniel Martı´nez, NeusPuy , Ramo´n Murillo , Toma´ s Garcı´a , Marı´a Victoria Navarro, Ana Maria MastralInstituto de Carboquimical CB-CSIC, Miguel LuesmaCasta´n, 4,50018 Zaragoza,Spain , Renewable and Sustainable Energy Reviews 23 (2013) 179–213.

[10]. Groves SA, Lehrle RS, Blazso´ M, Sze´ kelyT.Natural rubber pyrolysis: Study of temperature-and thickness-dependence indicates dimer formation mechanism. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1991;19:301–9.

[11]. Pakdel H, Pantea DM, Roy C. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of usedtires.JournalofAnalyticalandAppliedPyrolysis2001;57:91–107.

[12]. Kwon E, Castaldi MJ. Fundamentalunder standing of the thermal degradation mechanisms of waste tires and the irairpollutant generational N2 atmosphere. Environmental Science & Technology 2009;43:5996–6002.

[13]. Augustine Quek. Rajasekhar Balasubramanian. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—A review. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 101 (2013) 1–16.

[14]. Paul T. Williams and David T. Taylor. Aromatization of tyre pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons. Fuel 1993 (72) 1469-74.