

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

ARŪNAS JONUŠAS

NAUDOTŲ PADANGŲ GUMOS
PERDIRBIMAS Į SKYSTĄJĮ KURĄ

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2016, Kaunas

UDK 628.4.043+665.75](043.3)

Disertacija rengta 2011–2016 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Organinės chemijos katedroje.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Linas Miknius (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Lietuvių kalbos redaktorė:

Ilona Petrovė

Leidykla „Technologija“

© A. Jonušas, 2016

ISBN 978-609-02-1239-4

TURINYS

ĮVADAS.....	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	9
1.1. Energetiškai vertingų atliekų susidarymas	9
1.1.1. Plastiko atliekų susidarymas	11
1.1.2. Naudotos alyvos susidarymas	12
1.1.3. Naudotų padangų atliekų susidarymas	13
1.2. Pagrindiniai naudotų padangų ir alyvos perdirbimo būdai	15
1.3. Naudotų padangų ir alyvos perdirbimas termolize	20
1.4. Termolizės tipai.....	20
1.4.1. Lėtoji termolizė.....	21
1.4.2. Greitoji termolizė.....	21
1.4.3. Katalizinė termolizė.....	22
1.4.4. Atmosferinė termolizė	23
1.4.4.1. Atmosferinės padangų termolizės mechanizmai.....	24
1.4.5. Vakuuminė termolizė	25
1.5. Sieros junginių šalinimas iš skystojo termolizės produkto	26
1.5.1. Hidrogenizacinis sieros junginių šalinimas ir jam naudojami katalizatoriai.....	28
2. TYRIMO OBJEKTAS IR METODAI.....	30
2.1. Tyrimo objektas.....	30
2.2. Tyrimų metodika	32
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	39
3.1. Termolizės parametrų įtaka produktų išeigai	39
3.1.1. Padangų smulkinimo laipsnio ir slėgio įtaka produktų išeigai.....	39
3.1.2. P/A mišinio sudėties ir proceso sąlygų įtaka produktų išeigai	40
3.2. Padangų termolizės kinetiniai ir termodinaminiai parametrai	42
3.3. Skystojo termolizės produkto sudėtis ir savybės	48
3.3.1. Individuali pirminio skystojo padangų termolizės produkto sudėtis	48
3.3.2. Individuali pirminio skystojo padangų ir alyvos mišinio termolizės produkto sudėtis	52
3.3.3. Frakcinės skystojo produkto sudėties tyrimas	56
3.3.4. Individualios kuro frakcijų sudėties tyrimas.....	60

3.3.5. Fizikinių ir cheminių skystojo produkto ir iš jo išskirtų kuro frakcijų savybių tyrimas.....	65
3.3.5.1. Skystojo padangų termolizės produkto ir iš jo išskirtų kuro frakcijų savybių tyrimas.....	65
3.3.5.2. Skystojo P/A mišinių termolizės produkto ir iš jo išskirtų kuro frakcijų savybių tyrimas.....	68
3.3.6. Elementinės metalų sudėties tyrimas	70
3.4. Hidrogenizacinis skystojo termolizės produkto valymas.....	71
3.4.1. Skystojo termolizės produkto grupinės cheminės sudėties, fizikinių ir cheminių savybių tyrimas po hidrogenizacijos	73
3.5. Dujinio produkto analizė	76
3.6. Kietojo produkto analizė.....	80
3.7. Technologinės padangų ir P/A mišinių termolizės bei gautų skystųjų produktų hidrogenizacijos rekomendacijos	82
IŠVADOS	87
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	88
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	96

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

amv – atominės masės vienetai

BG – polibutadieno guma

DC/MS – dujų chromatografija / masių spektrometrija

ES-28 – tai 28 Europos Sąjungai priklausančios šalys

ETRMA – Europos padangų ir gumos gamintojų asociacija (angl. *European Tire & Rubber Manufacturers Association*)

IP – indukcinis periodas

LJD – liepsnos jonizacijos detektorius

m/z – masės ir krūvio santykis

P/A – padangos ir alyvos mišinys

PAA – policikliniai aromatiniai angliavandeniliai

SBG – stireno butadieno guma

SJC – suminė jonų chromatograma

TGA – termogravimetrinė analizė

TKD – termokonduktyvinis detektorius

VPT – virimo pradžios temperatūra

IVADAS

Temos aktualumas

Kasmet pramonei ir visuomenei reikia vis daugiau degalų, o tai skatina intensyvesnes alternatyvių energijos šaltinių paieškas, tyrimus ir jų taikymą. Viena iš galimų neatsinaujinančių energijos šaltinių alternatyvų yra energetinio polimerinių atliekų potencialo įsisavinimas.

Kasmet pasaulyje susikaupia daugiau kaip 20,2 mln. tonų naudotų padangų, kurios papildo vis didėjantį biologiškai neskalių atliekų kiekį. Dalis jų restauruojama ir grąžinama į rinką. Kai tokių padangų nebeįmanoma pakartotinai panaudoti, dažniausiai jos kaupiamos sąvartynuose arba utilizuojamos atliekų deginimo įrenginiuose. Pažangiau ir daugiau pridėtinės vertės būtų tokias atliekas perdirbti į skystąjį kurą. Kadangi energetinė padangų vertė, kurią lemia jų elementinė ir cheminė sudėtis, yra labai didelė (37–38 MJ/kg), iš jų gauti produktai (įvairios agregatinės būsenos) taip pat pasižymi dideliu šilumingumu, t. y. per 40 MJ/kg dujinis, 41,5–42,6 MJ/kg skystasis ir apie 31 MJ/kg kietasis produktai.

Vienas iš pažangiausių būdų, leidžiančių perdirbti naudotas padangas į skystąjį kurą, yra termolizė. Atsižvelgiant į gauto skystojo produkto frakcinę ir cheminę sudėtį, jis gali būti naudojamas kaip įvairios paskirties degalai arba sudėtinė jų gamybos dalis. Tačiau prieš tai iš šio produkto turi būti pašalinti sieros junginiai, kurių jame aptinkama nuo 0,5 iki 1,5 %.

Kietasis produktas, gautas terminės padangų destrukcijos metu, sudarytas iš anglies (apie 87 %), metalo ir mineralinių priemaišų. Atskyrus metalą ši anglis gali būti panaudojama keliose srityse. Pirmiausia – naujoms padangoms gaminti arba deginti kaip kietąjį kurą. Taip pat ši anglis, atitinkamai apdorojus, gali būti naudojama kaip adsorbentas įvairiems teršalams [fenoliams, merkaptanams, pesticidams ir chromui (VI)] valyti arba kaip metalo katalizatorių pagrindas.

Tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti nebetinkamų naudoti lengvųjų automobilių padangų termolizę bei nustatyti jo parametrų įtaką produktų išeigai, sudėčiai, cheminėms ir fizikinėms savybėms.

Darbo tikslui įgyvendinti suformuluoti šie *uždaviniai*:

1. ištirti slėgio, padangų smulkumo ir variklinės alyvos kiekio įtaką dujinių, skystųjų ir kietųjų produktų išeigai;
2. naudojantis termogravimetrinės analizės rezultatais apskaičiuoti padangų gumos ir jos mišinių su varikline alyva termolizės cheminės kinetikos konstantas ir termodinamikos būsenos funkcijas;
3. ištirti proceso parametrų ir žaliavos rūšies įtaką komponentinei skystųjų produktų sudėčiai;
4. ištirti fizikines ir chemines dujinių, kietųjų ir skystųjų termolizės produktų savybes;
5. nustatyti optimalias padangų bei *padangos ir alyvos* mišinių termolizės sąlygas, leidžiančias pasiekti didžiausią benzino ir dyzelino išeigą;

6. įvertinti hidrogenizacijos efektyvumą šalinti sieros junginius iš skystojo termolizės produkto.

Mokslinis darbo naujumas

Ištirta viršslėgio [40 ir 80 bar (manometriniu)] ir padangų smulkumo bei variklinės alyvos kiekio *padangos ir alyvos* mišinyje įtaka termolizės metu susidarantių produktų išeigai ir savybėms bei frakcinei ir komponentinei skystųjų produktų sudėčiai.

Praktinė darbo vertė

Tiriamąjį darbą metu nustatytos optimalios padangų gumos bei *padangos ir alyvos* mišinių termolizės sąlygos, leidžiančios gauti didžiausią skystojo produkto išeigą. Ištirta, kad naudojant *padangos ir alyvos* mišinius yra gaunamas didesnis nei iš padangų benzino ir dyzelino kiekis, bei pasiūlyta principinė *padangos ir alyvos* mišinių termolizės, hidrogenizacinio benzino ir dyzelino valymo technologinė schema.

Rezultatų publikavimas

Darbo rezultatai pristatyti vienoje respublikinėje (JONUŠAS, A. and MIKNIUS, L. Analysis of Liquid Product of Tyre Thermolysis // *Organinė chemija: mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga = Organic chemistry: proceedings of scientific conference / Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija. ISSN 2029-6401. 2012, p. 74–75*) ir dviejose tarptautinėse mokslinėse konferencijose (JONUŠAS, A. and MIKNIUS, L. Reprocessing of waste tires into liquid fuel // *Проблемы недропользования: International Forum – Competition of Young Researchers, National Mineral Resources University, 24th – 26th of April 2013/ St. Petersburg, 2013. ISSN 978-5-94211-646-0. p. 150–153 (Verbal presentation); JONUŠAS, A. and MIKNIUS, L. Influence of process conditions of tire thermolysis on composition of liquid product // 19th International scientific conference, university of Latvia, 2014 October 8-10./Riga, Latvia, 2014. ISSN 1691-4112. p. 31–32).*

Disertacinio darbo tema paskelbtos dvi publikacijos mokslo leidinyje „Energy and Fuels“, kuris yra įtrauktas į „Thomson Reuters“ duomenų bazę „Web of Science“: (JONUSAS, A.; MIKNIUS, L. Effect of Pressure and Feedstock State on the Yield and Properties of Waste Tires Thermolysis Products // *Energy and Fuels. 2014, 28, 2465–2471; JONUSAS, A.; MIKNIUS, L. Influence of the Process Conditions on Yield, Composition and Properties of the Products Derived from the Thermolysis of Scrap Tire and Used Engine Oil Blends // Energy and Fuels. 2015, vol. 29 (11), 6978–6987).*

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 127 literatūros šaltinių sąrašas, 2 publikacijų disertacijos tema ir 3 mokslinių pranešimų konferencijų medžiagoje sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 98 puslapiuose, įskaitant 33 lenteles ir 24 paveikslus.

Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai:

Mokslinio darbo rezultatai leidžia ginti šiuos teiginius:

1. Iš *padangos ir alyvos* mišinių termolizės gaunama daugiau benzino ir dyzelino nei iš padangų be alyvos, o jų smulkinimo laipsnis ir variklinės alyvos kiekis mišinyje turi daugiau įtakos skystųjų produktų išėigai nei slėgis, be to, variklinė alyva sumažina termolizės aktyvacijos energiją.
2. Po hidrogenizacinio valymo kokybiniai skystojo produkto parametrai atitinka prekiniams automobiliniam degalams keliamus reikalavimus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Viena iš pasaulinės ekologinės sistemos degradacijos priežasčių – tarša, kurią lėmė išteklių naudojimo tendencijos. Dėl to labai išaugo tarša, pablogėjo aplinkos būklė ir išieškota daug gamtos išteklių. Europos efektyvaus išteklių naudojimo planas [COM(2011) 0571] turėtų padėti pakeisti šią tendenciją, nes jame nurodyta, kaip iki 2050 m. Europos Sąjungos (ES) ekonomiką būtų galima pertvarkyti į tvarią.

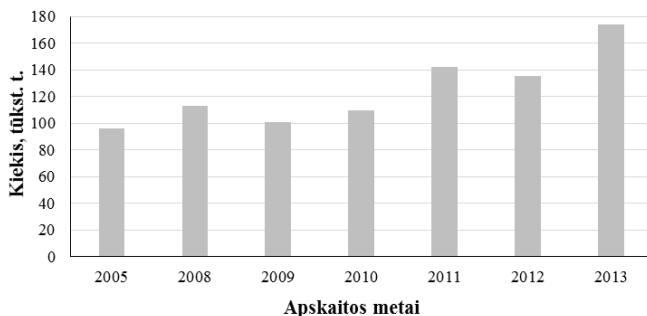
ES atliekų politika plėtojama jau seniai, ją įgyvendinant daugiausia dėmesio skiriama ekologiškai tvaresniam atliekų tvarkymui ir utilizavimui (Europos Parlamentas, 2015), (Vaičienė, 2009). ES išleido griežtas direktyvas (2008/98/EB) dėl naftos ir jos produktų atliekų, naudotų padangų, pakuočių (Direktyva 94/62/EB) ir kitų atliekų utilizavimo būdų. Pagal ES reikalavimus Lietuva buvo įsipareigojusi iki 2005 metų sukurti administracinius padalinius, kurie rūpintųsi šių atliekų utilizavimu, o iki 2010 metų turėjo įgyvendinti daugumą ES gamtosaugos reikalavimų (Limba, 2001 m. balandžio 19–20 d.). Be to, ES valstybės narės buvo įpareigosotos iki 2013 m. parengti nacionalines atliekų prevencijos programas ir nustatyti atliekų hierarchiją (Europos Parlamentas, 2015).

1.1. Energetiškai vertingų atliekų susidarymas

Augant žmonių skaičiui didėja ir vartojimas, dėl kurio daugėja įvairaus tipo atliekų (maisto likučių, pakavimo medžiagų, tekstilės, gumos ir kt.). Dauguma jų yra biologiškai neskaldios, kasmet papildo ir taip didelius neirių atliekų kiekius. Dėl to labai susirūpinusios pasaulio aplinkos apsaugos institucijos.

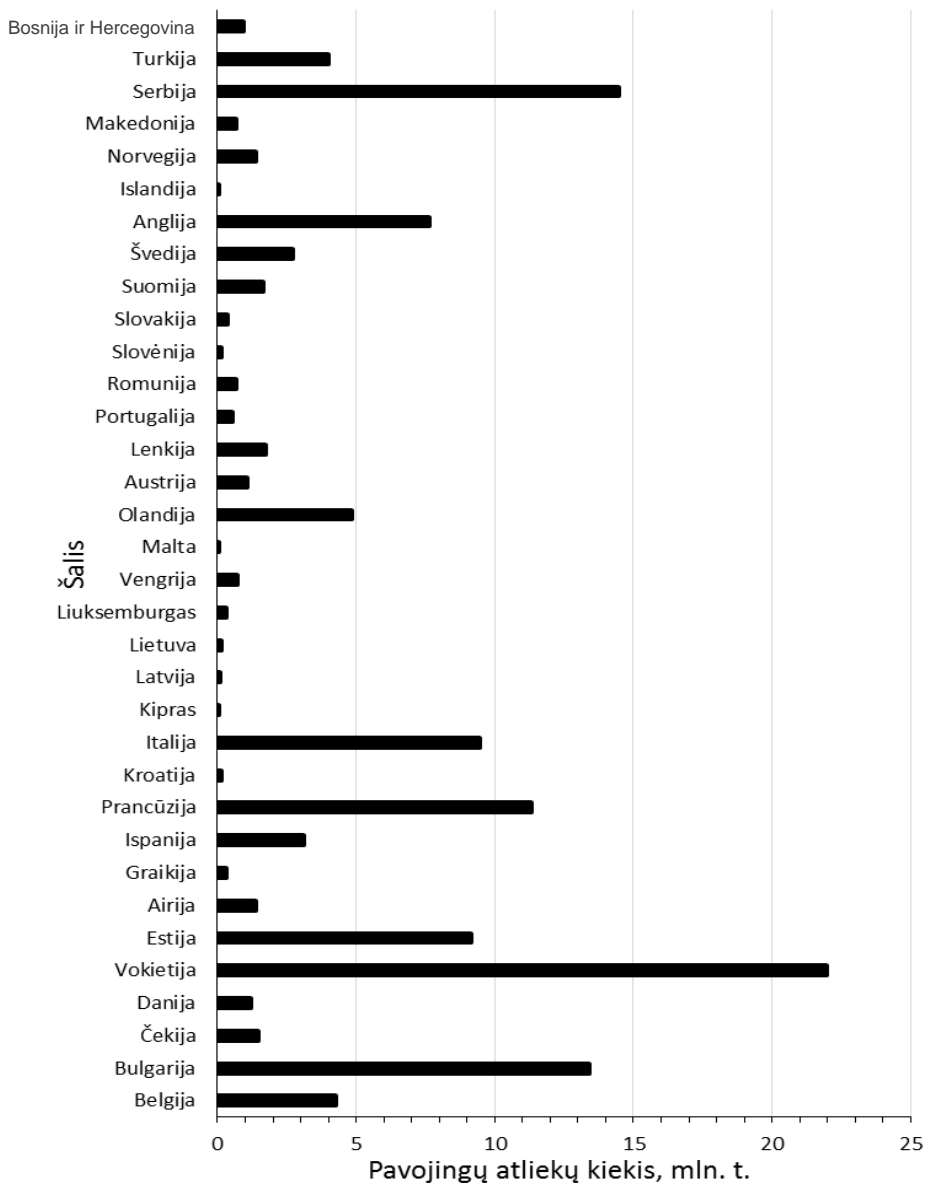
ES atliekų apskaitos duomenimis, 2012 m. 28-iose Europos Sąjungai (ES-28) priklausančiose šalyse susidarė 2,514 mlrd. tonų atliekų, iš kurių apie 99,85 mln. t. – pavojingos (1.2 pav.) (European Commission, 2015). Didžiausios pavojingų atliekų „gamintojos“ yra labiau išsivysčiusios Europos šalys: Vokietija, Prancūzija, Italija ir kitos.

Atliekų apskaitos duomenimis, Lietuvoje 2012–2013 m. pavojingų atliekų buvo surinkta 174,324 tūkst. tonų. Palyginti su ankstesniais metais, jų kiekis išaugo maždaug 30 tūkst. t (1.1 pav.) (Aplinkos apsaugos agentūra, Surinkta pavojingųjų



1.1 pav. Surinktų pavojingų atliekų kiekio kaita 2005–2013 m. Lietuvoje (Duomenų šaltinis: Aplinkos apsaugos agentūra)

atliekų pagal atskiras jų rūšis, 2015)



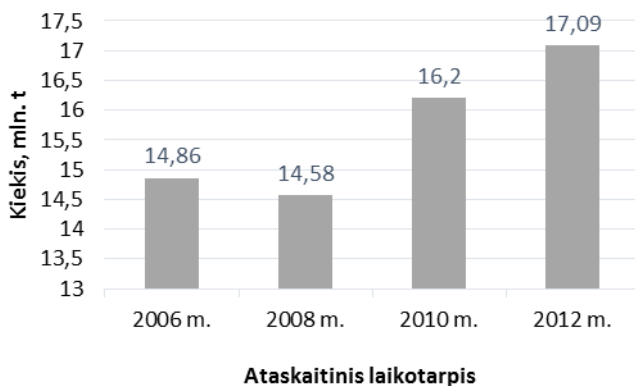
1.2 pav. Surinktas pavojingų atliekų kiekis, ES šalyse 2012 m.

(Duomenų šaltinis: EUROSTAT)

Galima išskirti tris pavojingų atliekų rūšis, kurios pasižymi itin dideliu energetiniu potencialu, t. y. plastikai (polietilenas, polipropilenas ir kt.), guma (padangos ir kt. gumos gaminiai) ir alyvos.

1.1.1. Plastiko atliekų susidarymas

Visuomenė ir pramonė palieka daugiausia plastiko (plastikinių pakuočių) atliekų. Paskutiniaisiais duomenimis (2012 m.), ES-28 jų buvo surinkta apie 17,09 mln. t (1.3 pav.). Statistiniai duomenys rodo, kad kasmet jų padaugėja apie 1 mln. t.



1.3 pav. Plastiko atliekų kiekis ES šalyse 2006–2012 m.
(Duomenų šaltinis: EUROSTAT)

Todėl Europos Parlamentas ir Taryba priėmė direktyvą dėl pakuočių ir pakuočių atliekų 2004/12/EB, kurioje nustatytas jų tvarkymas Europos Sąjungoje. Ji reglamentuoja naudotų pakuočių ženklinimo, identifikavimo, gražinimo, surinkimo ir naudojimo (perdirbimo ir deginimo energijai gauti) sistemų sukūrimą, kad būtų sumažintas nepageidaujamas jų poveikis aplinkai – ne daugiau kaip 45 % pakuočių atliekų sudeginti energijai gauti, o 55–85 % masės perdirbti [(Alwaeli, 2010); (Lopez, Marco, Caballero, Laresgoiti, & Adrados, 2011), (Lopez, et al., 2011); (Donaj, Kaminsky, Buzeto, & Yang, 2012); (Adrados, Marco, Lopez-Uriónabarrenechea, Caballero, & Laresgoiti, 2013).

Lietuvos teritorijoje surenkamų plastiko pakuočių duomenys pateikti 1.1 lentelėje. Jie rodo, kad mūsų šalis dar nepajėgi perdirbti viso susikaupiančių

1.1 lentelė. Plastikinių pakuočių kiekis Lietuvoje 2008–2013 m.

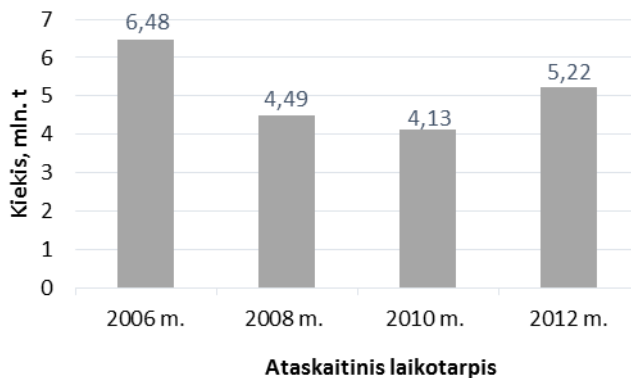
Pakuotės medžiaga	Ataskaitiniai metai	Pateikta vidaus rinkai (pakuotės, užpildytos gaminiais), t	Bendras naudotų ir eksportuotų pakuočių atliekų kiekis (atliekų tvarkytojų statistinių ataskaitų duomenys)	
			T	%
Plastikas (iš jo PET)	2008	63806 (16077)	21088 (–)	32,6 (–)
	2009	53606 (13723)	19458 (–)	36,3 (–)
	2010	56522 (13955)	21689 (–)	38,4 (–)
	2011	60356 (14301)	23477 (–)	38,9 (–)
	2012	59698 (14073)	23213 (–)	38,9 (–)
	2013	63207 (15591)	27105 (–)	42,9 (–)

plastikinių pakuočių kiekio, tačiau kiekvienais metais vis daugiau jų perdirba arba eksportuoja į kitas šalis (Aplinkos apsaugos agentūra, Pakuočių atliekos, 2015).

1.1.2. Naudotos alyvos susidarymas

Didelį susirūpinimą kelia ir tai, jog pasaulyje daugėja motorinių transporto priemonių, kurios kiekvienais metais palieka daugybę įvairių atliekų. Kai kurios yra biologiškai neskaldomos ir daro neigiamą poveikį tiek žmonių sveikatai, tiek aplinkai. Dėl to ypač svarbu šias atliekas tvarkyti ir utilizuoti, jei norime išlaikyti švarią ir sveiką aplinką, kurioje gyvename (Lam, Russell, & Chase, 2010); (Arpa, Yumrutas, & Kaska, 2013); (Ucar, Karagoz, Yanik, Saglam, & Yuksel, 2005).

Statistiniai duomenys rodo, kad JAV yra viena iš didžiausių naudotos alyvos „gamintojų“, t. y. kasmet šioje teritorijoje gaunama daugiau nei 6,3 mln. t naftinės alyvos atliekų (U.S. Energy Information Administration, 2015). ES teritorijoje jų gauta mažiau nei JAV – šiek tiek daugiau nei 5,2 mln. t. (1.4 pav.) (European Commission-Eurostat, 2015).



1.4 pav. Naftinės alyvos atliekų kiekis ES šalyse 2006–2012 m.

(Duomenų šaltinis: EUROSTAT)

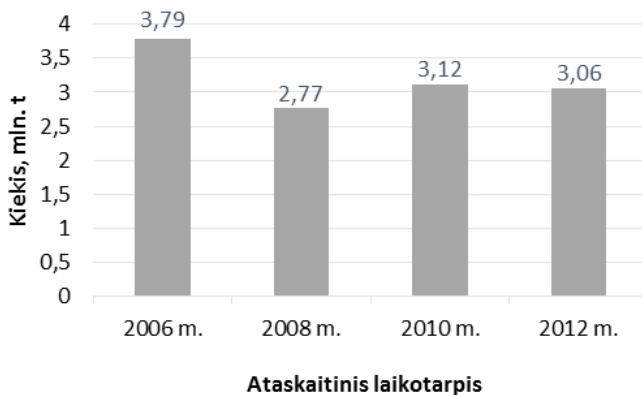
Aplinkos apsaugos agentūros duomenimis (1.2 lent.), Lietuvoje naudotos alyvos surenkama labai mažai, t. y. per metus 15–27 % nuo vidaus rinkai pateikto alyvos kiekio. Siekdama didinti jos surinkimo mastą, 2014–2020 m. valstybiniame atliekų tvarkymo plane Lietuva numatė alyvos atliekų surinkimo ir tinkamo tvarkymo sistemos efektyvumą, t. y. 2015 metais turėjo būti surinkta 24 procentai naudotos alyvos nuo pateiktos vidaus rinkai, 2016 m. – 27 proc., 2017 m. – 30 proc., 2018 m. – 33 proc., 2019 m. – 36 proc., 2020 m. – 40 proc. (Aplinkos apsaugos agentūra, 2015).

1.2 lentelė. Alyvos tiekimas Lietuvos Respublikos vidaus rinkai, naudotos alyvos atliekų tvarkymas

Metai	Pateikta vidaus rinkai alyvos, t	Surinkta naudotos alyvos atliekų, t	Perdirbta ir eksportuota naudotos alyvos atliekų, t	Panaudojimas (perdirbimas) %
2007	24621	6622	6503	26,4
2008	22020	5742	5620	25,5
2009	16854	4607	3988	23,7
2010	15266	3971	3822	25,0
2011	19521	4001	4010	20,5
2012	18186	3328	3623	19,9
2013	21390	3379	3374	15,8
2014	22955	4406	3866	16,8

1.1.3. Naudotų padangų atliekų susidarymas

Dar viena itin aukšto energetinio potencialo atliekų rūšis yra naudotos padangos (gumos atliekos). 2013 m. Amerikos gumos gamintojų asociacijos duomenimis, pagal per metus sukaupiamą naudotų padangų kiekį JAV ir toliau pirmauja pasaulyje – apie 3,824 mln. t (Rubber Manufacturers Association, 2015). Europoje – apie 3,4 mln. t. (European Tyre and Rubber Manufacturers Association, 2014).



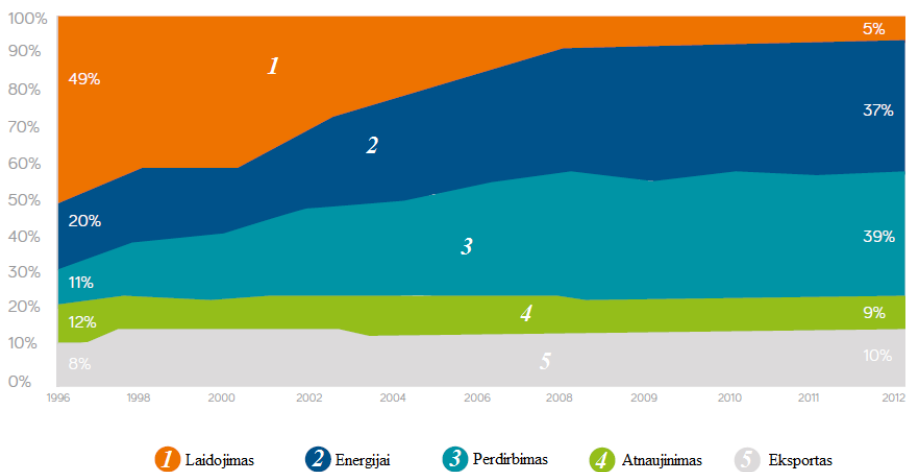
1.5 pav. Padangų atliekų kiekiai ES 2006–2012 m.

(Duomenų šaltinis: EUROSTAT)

2012 m. 28-iose Europos Sąjungos šalyse surinkta apie 3,06 mln. t. naudotų padangų (1.5 pav.). Palyginti su 2010 m., per metus šis kiekis sumažėjo apie 2 %. Kaip ir anksčiau, 2012 m. daugiausia (260–800 tūkst. tonų per metus) naudotų padangų susidarė didžiosiose Europos šalyse: Italijoje, Ispanijoje, Prancūzijoje,

Vokietijoje ir Jungtinėje Karalystėje. Likusiose jų buvo mažiau nei 100 tūkst. t, o 7-iose šalyse – mažiau nei 12,5 tūkst. t (European Commission-Eurostat, 2015). Nepaisant skirtingo šalių išsivystymo, 2012 m. ES-28 utilizuota vidutiniškai 78 % padangų atliekų.

Padangų, tapusių atliekomis, tvarkymas (kaupimas, laikymas, utilizavimas) kelia daug problemų visame pasaulyje. Iki šiol jas populiariausia buvo kaupti sąvartyne (Washington State Department of Ecology, 2010). Nuo 1996 m. šių atliekų kiekis sąvartnyuose nuolat mažinamas, dėl to 2012 m. jų sumažėjo iki 5 %. Likę 95 % naudotų padangų restauruotos, eksportuotos, panaudotos energijai gauti arba perdirbtos į kitas medžiagas. 2012 m. daugiausia (39 %) naudotų padangų paverstos granulėmis arba susmulkintos iki gumos miltų, apie 37 % sunaudota energijai gauti (1.6 pav.) (European Tyre and Rubber Manufacturers Association, 2014).



1.6 pav. Skirtingi naudotų padangų utilizacijos būdai 1996–2012 m. (Duomenų šaltinis: ETRMA)

Aplinkos apsaugos agentūros duomenimis (1.3 lent.), Lietuvoje surenkamų nebetinkamų naudoti padangų kiekis truputį viršija bendrąjį ES-28 vidurkį, kuris siekia 78 %. Kasmet mūsų šalyje surenkama maždaug 81–94 % nuo vidaus rinkai pateikto padangų kiekio. Pasak statistikos, Lietuvoje maždaug pusė surenkamų padangų panaudojama kurui ir energijai gauti (Aplinkos apsaugos agentūra, Padangų atliekos, 2015).

Dėl išskirtinių padangų savybių – mažo tankio ir nedidelio biodegradacijos laipsnio – padangų laidojimas sąvartnyuose yra nepageidaujamas, nes gamtinėmis sąlygomis gumos atliekos dūla ilgą laiką, jos yra atsparios daugumai klimatinių ir grunte veikiančių veiksnių. Padangas sunku laidoti, nes jos būna įvairių matmenų, todėl sudėtinga kompaktiškai sukrauti į duobę, be to, ertmėse susidaro palankios sąlygos įvairiems gyvams veistis. Ypač didelę grėsmę aplinkai ir žmonių sveikatai kelia savaiminiai ar tyčiniai didelių padangų sancaupų gaisrai, kuriuos dėl aukšto padangų šilumingumo sunku užgesinti vandeniu. Tokių gaisrų metu išsiskiria

nekontroliuojami pavojingi teršalai, kurių poveikis ir žala juntami tiek vietos, tiek ir regiono mastu (Washington State Department of Ecology, 2010).

1.3 lentelė. Padangų tiekimas Lietuvos Respublikos vidaus rinkai, surinktų padangų atliekų tvarkymas

Metai	Kiekis pateiktas vidaus rinkai, t	Lietuvoje surinktas padangų atliekų kiekis, t	Sutvarkyta Lietuvoje		
			panaudota kurui ar energijai gauti, t	perdirbta, t	eksportuota, t
2009	14389,2	13543,3	6710,15	7634,63	59,46
2010	18326,6	16632,4	7272,64	8789,53	61,12
2011	22231,6	20044,8	8574,44	10117,47	30,54
2012	20671,0	20073,2	8906,3	11139,62	338,54
2013	22617,4	19355,7	9161,62	10028,82	566,19
2014	22219,8	18171,4	Nėra duomenų	10888,38	5849,07

Nuo 2003 metų ES Sąvartynų direktyva draudžia laidoti dar galimas naudoti, o nuo 2006 m. – ir smulkintas netinkamas naudoti padangas. Nuolat auga visuomenės susirūpinimas saugiu atliekų tvarkymu, todėl mažėja padangų sąvartynuose, o pasaulio valstybės priverstos ieškoti, kaip perdirbti naudotas padangas.

1.2. Pagrindiniai naudotų padangų ir alyvos perdirbimo būdai

Senkantys neatsinaujinančios energijos šaltiniai bei didėjantys atliekų kiekiai skatina ieškoti naujų galimybių pasinaudoti energetiniu atliekų potencialu. Vienas iš šiuolaikinio mokslo tikslų yra kurti naujas technologijas, kurios leistų gauti energiją, efektyviai perdirbant atliekas, taip mažinant įvairių žaliavų ir gamtinių išteklių eikvojimą bei pramonės veiklos poveikį aplinkai. Ekologiškai švarus padangų ir alyvų utilizavimas – gana sunkiai sprendžiama technologinė problema, nes šios atliekos nėra vientisos, o sudarytos iš įvairių medžiagų.

Automobilio padangos – sudėtingas gumos gaminy, dažniausiai pagamintos iš įvairių rūšių gumos (sintetinės ir natūralios), anglies, plieninio kordo, poliesterių, nailono, alyvų ekstraktų ir pigmentų. Pasibaigus naudojimo laikui, dėl jų sudėtyje esančių biologiniams veiksniams atsparių komponentų jos tampa ypač pavojingos aplinkai, kurioje gali išlikti ilgus metus, skleisdamos įvairias kenksmingas medžiagas, dažniausiai savybes gerinančius priedus, įdėtus gaminant padangas, arba jų senėjimo metu susidarancius junginius (1.4 lent.) (Gomez-Rico, Martín-Gullon, Fullana, Conesa, & Font, 2003); (Sullivan, 2006).

Naftinės bei sintetinės alyvos, kaip ir naudotos padangos, pavojingos aplinkai ir žmogui. Jas sudėtinga atnaujinti ir tvarkyti, kadangi sudėtyje yra daug nepageidautinų priedų, t. y. pelenų, policiklinių aromatinių angliavandenilių (PAA), chlorintų parafinų, polichlorintų bifenilų ir metalo jonų turinčių junginių (Nerin, et al., 2000);

1.4 lentelė. Tipinė naudotų padangų sudėtis

Komponentas	Lengvojo automobilio padangos sudėtis, %
Anglis	76–77
Geležis	10–12
Cinko oksidas	1
Siera	1–2
Vandenilis	6–7
Inertiniai filtrai	3–4

Šaltinis: *Energco SPA, Milan, Italy*

(Ramasamy & T-Raissi, 2007); (Fuentes, Font, Gomez-Rico, & Martin-Gullon, 2007); (Bhaskara, et al., 2004); (Domeno & Nerin, 2013). Dėl to šios atliekos, patekusios į aplinką, gali užteršti gruntinius vandenius ir dirvožemį arba padidinti oro taršą, jei deginamos kaip žemos kokybės kuras (Lam, Russell, & Chase, 2010); (Yadav & Saravanan, 2014); (Bhattacharya, Biswas, Sana, & Datta, 2014); (Martinez, et al., 2013).

Tradiciniai naudotos alyvos atnaujinimo ir utilizavimo metodai yra šie: filtravimas (alyva, iš kurios išvalytos kietosios dalelės, panaudojama ne itin reikšmingiems mechanizmomams tepti), maišymas su dyzelinu, deginimas arba hidrovalymas. Tačiau šie metodai vis rečiau taikomi, nes teršia aplinką ir perdirbimo metu susidaro papildomų atliekų (Nerin, et al., 2000); (Audibert, 2006); (Manasomboonphan & Junyapoon, 2012).

Mažinant nuolat augantį padangų atliekų srautą ir jų nepageidaujamą poveikį aplinkai, naudojamos įvairios alternatyvos, kurias galima sąlygiškai suskirstyti į dvi grupes, t. y. fizikines ir chemines (Silvestravičiūtė & Šleinotaitė-Budrienė, 2002); (Molino, et al., 2013).

1) Fizikinės alternatyvos:

- **padangų trupinimas (smulkinimas).** Smulkinimas yra tik pirminis padangų paruošimo toliau naudoti etapas. Pasaulyje žinoma įvairių smulkinimo (trupinimo) būdų, kurie pasirenkami, atsižvelgiant į tolesnę žaliavos panaudojimą. Vienas iš jų – padangų smulkinimas smulkintuvais, kuriuose daugeliu atvejų plienas ir tekstilė neatskiriami. Guma elastinga, todėl tokioms atliekoms smulkinti reikia daug elektros energijos, be to, neaišku, kaip atskirti kordą. Padangų smulkinimo įrenginys per 1 valandą vidutiniškai susmulkina apie 100 kg gumos iš izopreninio, butadieninio ir stireninio ar butadieninio ir nitrilinio, chlorpreninio kaučiuko ir sunaudoja maždaug 85 kW elektros energijos. Žinomas būdas – rupiai smulkintas (nubrožus naudotas padangas) gumos atliekas užšaldyti ir sumalti, tačiau tokia įranga yra sudėtinga, reikia didelių investicijų (Kerševičius, 2002).

Padangų, kaip antrinės žaliavos, panaudojimas kitiems gumos gaminiams ar naujoms padangoms gaminti nepopuliarus dėl papildomų kaštų kordui

atskirti, riboto tokių gaminių pardavimo, kai kuriems gaminiams keliamų aukštų kokybės reikalavimų ir nepritaikymo šviesios spalvos produktams gaminti.

- **sandariklių gamyba.** Smulkintos gumos atliekos tinka kietėjantiems ir nesukietėjantiems hermetikams gaminti. Kadangi savitasis jų mišiniuose naudojamų mineralinių užpildų dalelių paviršius turi būti labai didelis ($S_{sav} > 300 \text{ m}^2/\text{kg}$, dalelės skersmuo ne mažesnis kaip 40–60 mikronų), galima panaudoti smulkintas gumos atliekas, kurios pakeičia hermetiko savybes. Ekologiniu požiūriu bandymai iš gumos atliekų gaminti izoliacines mastikas, bitumines stogo dangas, hermetikus geriausiu atveju tėra gumos dirbinio atnaujinimas, jo utilizavimą nukeliantis vėlesniam laikotarpiui (Kerševičius, 2002).
- **dirbtinių rifų statymas.** Subalansuotų ir sugrupuotų padangų naudojimas pakrančių apsaugai, t. y. dirbtiniams rifams statyti, yra patraukli alternatyva dėl savitų šių atliekų ypatumų: nemagnetinių savybių, gebėjimo tapti dumblių dauginimosi ir žuvų veisimosi buveine, vandens cirkuliacijos gerinimo rifo ribose ir ypač lėto irimo gamtoje. Alternatyvos taikymas ribotas dėl didelių transportavimo išlaidų ir mažo dirbtinių rifų poreikio. Būtina įvertinti ir tai, kad moksliskai nepakankamai ištirti ilgalaikiai padangų irimo procesai tiek ore, tiek vandenyje bei jų poveikis aplinkai (Kizinievič, 2006).
- **cemento gamyba.** Gaminant betoną, dalį smėlio galima pakeisti smulkintomis gumos atliekomis. Didesnis gumos priedo kiekis (20–30 % smėlio tūrio) betono mišinyje, naudojant mažiau vandens ir cemento, mažina jo slankumą. Racionalu didinti gumos atliekų kiekį, jei siekiama gauti nedidelio tankio, didesnio deformuojamumo ir atsparumo šalčiui betoną. Smulkintos gumos atliekos gerokai sumažina betono tamprumo modulį ir gerina struktūrą (poringumą). Betonas su gumos atliekomis gali būti naudojamas keliams, tiltams ir smūgiams bei pleišėjimui atspariems, garsą izoliuojantiems elementams gaminti (Skripkiūnas, Grinys, & Černius, 2007); (Kerševičius & Skripkiūnas, 2001).
- **kelių tiesimas.** Vis sparčiau padangų gumos atliekos naudojamos keliams tiesti ar kaip asfalto dangos priedas. Tačiau tyrimai rodo, kad priedams gaminti reikalinga labai smulki padangų gumos frakcija, dėl to būtina pašalinti visas plieno ir, jei yra, kitų medžiagų priemaišas. Asfalto grindinį sudaro du komponentai: agregatinės ir rišamosios medžiagos. Guma gerina rišliosios medžiagos savybes. Tamprioji kelio dangos deformacija žiemą padidėja, o vasarą vėl sumažėja. Guma didina asfalto surišimą, paviršiaus tamprumą ir apsaugo nuo pavojingų įtrūkimų ar skilinėjimų (Kizinievič, 2006).

- **sportinių trasų, golfo aikštelių įrengimas** (1.7 pav.) (Missouri Department of Natural Resources, 2013).



1.7 pav. Kiliminės bei žaidimų aikštelių dangos iš smulkintų padangų gumos

2) Cheminės alternatyvos:

- **šiluma ir energija.** Energija gali būti gaunama deginant smulkintą padangų gumą (28 – 37 MJ/kg) (Murillo, Aranda, Aylon, Callen, & Mastral, 2006), naudojant kaip papildomą kurą anglimi kūrenamuose įrenginiuose arba specialiai tam pritaikytose krosnyse (Department of ecology state of Washington, 2013).

Bendrai gaminant šilumą ir energiją, padangomis kūrenamos jėgainės gali būti labai efektyvios, ekonomiškai naudingos ir aplinkosaugos požiūriu priimtinos. Tokių jėgainių trūkumas – išlaidos, susijusios su padangų surinkimu ir atgabenimu. Ekonomiškomis gali būti laikomos jėgainės, kurios sunaudoja ne mažiau kaip 50 000 tonų padangų per metus.

Šio tipo jėgainėse padangos dega ant degimo kameroje, kurioje pasiekiami apie 1300 °C temperatūra, įtaisytų grotelių, o susidariusi šiluma ir pagaminta elektra gali būti tiekiami šalia esančiai gyvenvietei. Degimo atliekos – šlakas, Zn prisotintos dulkės (Silvestravičiūtė & Šleinotaitė-Budrienė, 2002).

- **dujinis, kietasis ir skystasis kuras.**

a) Dažniausiai padangos dujofikuojamos (susidaro dujinis ir kietasis kuras) aukštesnėje nei 700 °C temperatūroje, esant dalinei oksidacijai. Jos metu oksidatoriui (oras, deguonis ir / arba perkaitintas vandens garas) reaguojant su fiksuotos anglies produktais gaunamas dujinis anglies monoksidas ir vandenilis, be to, šios reakcijos metu susidaro anglies dioksidas ir lengvieji angliavandeniliai (Alexandre, Fernandez, Alfaro, & Gomez, 2011); (Donatelli, Iovane, & Molino, 2010); (Molino A. , et al., 2013). Atsižvelgiant į dujų sudėtį, kurią iš esmės lemia proceso sąlygos, t. y. temperatūra ir dujofikacijos agento koncentracija, jas galima apibrėžti kaip sintezės dujas. Išvalius jas galima transportuoti arba naudoti kaip kurą dujų turbinose arba kuro elementuose. Išvalymo laipsnis priklauso nuo pradinės sintezės dujų sudėties bei galutinio jų pritaikymo srities (Kandasamy & Gokalp, 2015).

Kietų atliekų dujifikacijos privalumai, palyginti su deginimu, yra šie: apribojamas dioksinų, azoto ir sieros oksidų susidarymas; gaunama mažiau antrinių atliekų; galimybė taikyti procesą įvairioms atliekoms dujifikuoti (Donatelli, Iovane, & Molino, 2010).

Vienas iš dujifikacijos trūkumų yra aukšta temperatūra, reikalinga žaliavos dekompozicijai ir riformingo reakcijoms. Be to, šio proceso metu kartu su sintezės dujomis išleikia dervingos medžiagos, sunkieji metalai, halogenai ir kitos priemaišos. Dėl to būtina jas pašalinti, ypač tuomet, kai dujifikacija orientuota į daug vandenilio turinčių dujų gamybą. Siekiant sumažinti proceso temperatūrą bei dervų susidarymą, pradėta padangų dujifikacija vandens garais (Portofino, et al., 2013); (Galvagno, et al., 2009) bei katalizinis susidariusių dujinių produktų riformingas. Šio proceso metu kaip katalizatorius naudojamos natūralios mineralinės medžiagos (olivinas – magnio geležies silikatas ir dolomitas – kalcio magnio karbonatas). Dėl to didėja kietojo ir dujinio produkto išeiga. Daugiausia kietoji fazė padidėja (nuo 41,2 % iki 59,0 %) naudojant oliviną, o dujinių produktų (nuo 60,8 % iki 84,0 %) – dolomitą. Iš komercinių katalizatorių dujifikacijai geriausia pritaikyti nikelio pagrindu sukurtus, nes jie pasižymėjo geru kataliziniu efektu ir palyginti nedidele kaina. Padangų dujifikacijoje su vandens garu (650 °C temperatūroje), naudojant nikelio ir olefino katalizatorių mišinį, vandenilio išeiga padidėjo nuo 51,6 iki 78,0 %_{tūrio} (Portofino, et al., 2011).

- b) Mokslininkai, siekdami padidinti dujifikacijos produktų, ypač vandenilio, išeigas, taikė kombinuotą dviejų pakopų padangų destrukciją, sudarytą iš termolizės ir katalizinės dujifikacijos, kurios metu naudojo Ni–Mg–Al (1:1:1) katalizatorių. Šio tyrimo metu Elbaba ir kt. atskleidė, kad naudojant kombinuotą termolizės ir katalizinės dujifikacijos procesą itin stipriai padidėja vandenilio (nuo 24,65 iki 66,69 %_{tūrio}) ir CO (nuo 3,24 iki 16,01 %_{tūrio}) dujų išeigos bei sumažėja metano ir C₂–C₄ angliavandenilių koncentracijos (Elbaba, Wu, & Williams, 2010).
- c) Skystasis kuras gaunamas termolize.

Parenkant vieną ar kitą eksploatuotų padangų ar alyvos panaudojimo metodą makroekonominio šalies lygiu, būtina įvertinti šiuos aspektus:

1. padangų atliekų ir naudotos alyvos kiekius, jų kitimo dinamiką;
2. šalies geografinę padėtį;
3. vietos ekonomines bei socialines aplinkybes;
4. surinkimo, perdirbimo, panaudojimo kurui ir transportavimo kaštus;
5. perdirbimo metu gautų produktų rinkų pajėgumus šalies viduje ir kaimyninėse valstybėse;
6. naudojimo ar perdirbimo projektų įgyvendinimo pasekmes aplinkai (Silvestravičiūtė & Šleinotaitė-Budrienė, 2002).

1.3. Naudotų padangų ir alyvos perdirbimas termolize

Nuolat mažėja naftos išteklių, o padangos ir alyvos yra energetiškai vertingos atliekos, todėl kyla poreikis jas paversti skystuoju kuru, kuris galėtų pakeisti ar papildyti dalį pramonėje ir automobilių transporte sunaudojamo naftinio kuro.

Iš šiuo metu žinomų terminės destrukcijos metodų padangoms ir alyvos atliekoms perdirbti į skystąjį kurą patraukliausias yra termolizė (Olazar, et al., 2008), kurios metu sudėtingos struktūros molekulės suskaldomos į mažesnės molekulinės masės junginius (Fuentes, Font, Gomez-Rico, & Martin-Gullon, 2007).

Termolizės privalumas yra tas, kad ją galima naudoti sunkiai perdirbamų kietųjų atliekų konversijai į aukšto šilumingumo degalus, chemikalus, manometrus ir kitas vertingas medžiagas. Be to, keičiant pagrindines proceso sąlygas (temperatūros kėlimo greitį, temperatūrą, slėgį, inertinių dujų tipą ir jų srautą, lakiųjų komponentų sulaikymo laiką ir termolizės trukmę) galima išgauti itin daug šio juodojo aukso. Atitinkamai apdorotas skystasis produktas iš padangų ar jų mišinių su alyva gali būti panaudotas kaip alternatyvusis kuras pramoninėse krosnyse arba žaliava ar jos sudedamoji dalis aukštos kokybės automobilių degalų gamyboje (Onenc, Brebu, Vasile, & Yanik, 2012); (Ucar, Karagoz, Yanik, Saglam, & Yuksel, 2005).

Neseniai atlikti tyrimai parodė, kad padangų, alyvų ir jų mišinių termolizė yra vienas iš mažiausiai pavojingų aplinkai ir žmogui procesų, kadangi uždaro atliekų perdirbimo ciklo metu išlakų kiekis į aplinką yra minimalus. Be to, termolizė gali būti ekonomiškai naudinga, jei perdirbimo mastas yra gana didelis (Song, Seo, Pudasainee, & Kim, 2010); (Sinag, Gulbay, Uskan, Ucar, & Ozgurler, 2010); (Conesa, et al., 2009).

1.4. Termolizės tipai

Literatūroje galima rasti gausybę mokslinių tyrimų, susijusių su padangų termolize, kurių metu buvo taikomos labai skirtingos eksperimentinės sistemos: termogravimetrija, fiksuotos įkrovos reaktoriai, pseudoverdančio katalizatoriaus reaktoriai, vakuuminės termolizės įrenginiai ir kt. Taip pat buvo rasta mokslinių darbų, kuriuose termolizės tyrimai buvo atliekami ne laboratoriniuose, o bandomuosiuose įrenginiuose. Dauguma jų orientuoti į skirtingas termolizės sritis: kinetiką, reaktorių dizainą, produktų charakteristikas, ekonomiškumą ir t. t.

Gaunamų termolizės produktų išeigos ir charakteristikos priklauso ne tik nuo žaliavos ir sąlygų, bet ir savitų sistemos duomenų: reaktoriaus dydžio ir tipo, temperatūros perdavimo efektyvumo, produktų išbuvimo laiko ir kt. (Laresgoiti, et al., 2004)

Pagal termolizės sąlygas – kaitinimo greitį, lakiųjų junginių sulaikymo laiką ir temperatūrą – galima išskirti dvi rūšis: lėtąją ir greitąją, kuri kartais dar vadinama staigiąja (angl. „flash“).

Pagal temperatūrą šie procesai skirstomi į žematemperatūrius (< 400 °C), vidutinės temperatūros (400–600 °C) ir aukštatemperatūrius (> 600 °C).

Pagal slėgį į:

- atmosferinius ($p = 1 \text{ atm}$);
- vakuuminius ($p < 1 \text{ atm}$);
- viršslėginius ($p > 1 \text{ atm}$).

Pagal aplinką termolizė skirstoma į:

- oksidacinę;
- hidro- arba termolizę vandens garais;
- katalizinę.

Pagal kaitinimo sistemą – į mikrobangų ir plazmos termolizę (Martinez, et al., 2013).

1.4.1. Lėtoji termolizė

Šis termolizės metodas paprastai nusakomas nedideliu temperatūros kėlimo greičiu, susijusiu su ilgu kietosios ir dujinės fazių laiku reaktoriuje. Be to, šio proceso metu medžiagos suardomos, esant žemai temperatūrai (apie $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Ilgesnis žaliavos ir susidariusių pirminių produktų išbuvimo laikas reaktoriuje sukelia antrines reakcijas, kurių metu susidaro didesnis kokso, dervingų medžiagų ir termiškai stabilių produktų kiekis (Buekens, 2006). Pagrindinis lėtosios termolizės tikslas yra gauti kuo didesnę kietojo likučio (fiksutos anglies) išėigą. Žematemperatūrė termolizė dažniausiai vykdoma periodiniuose, fiksuotos įkrovos reaktoriuose.

1.4.2. Greitoji termolizė

Greitosios termolizės metu žaliava reaktoriuje kaitinama didesniu greičiu. Dėl to destrukcijai naudojama labiau susmulkinta žaliava bei atitinkamos konstrukcijos reaktoriai, leidžiantys greičiau pašalinti dujinius produktus iš reakcijos zonos. Kadangi temperatūra keliama greičiau, o lakieji komponentai išbūna reaktoriuje trumpiau, susidaro didesnė skystųjų produktų išėiga. Termolizės iki $600 \text{ }^\circ\text{C}$ metu paprastai gaunami trijų skirtingų agregatinių būsenų produktai, iš kurių du (skystasis ir dujinis) gali būti tiesiogiai naudojami kaip kuras arba žaliava tradiciniams degalams ir cheminėms medžiagoms gaminti (Lam & Chase, 2012); (Islam, Haniu, & Beg, 2008); (Williams & Brindle, 2003); (Lee, Speight, & Loyalka, 2007). Termolizės metu susidaręs kietas produktas gali būti panaudotas aktyvuotai angliai gaminti (Shah, Jan, Mabood, & Shahid, 2006); (Heras, Morales, Cordero, Gilarranz, & Rodriguez, 2012).

Iš visų termolizės metu gaunamų produktų patraukliausias yra skystasis, kadangi jį patogiu transportuoti, pasižymi dideliu šilumingumu bei jį galima perdirbti į aukštos kokybės automobilinius degalus.

Greitoji termolizė dažniausiai yra vykdoma pseudoverdančio sluoksnio, žaliavos laisvojo kritimo ir liftreaktoriuose, kuriuose reakcijos trukmė yra mažesnė nei 2 s. Jei ji yra ilgesnė, dėl antrinių skilimo reakcijų žymiai sumažėja skystojo produkto išėiga (Williams & Bottrill, 1995).

1.4.3. Katalizinė termolizė

Nemažai padangų termolizės tyrimų atlikta, esant terminei pusiausvyrai (Miguel, Aguado, Serrano, & Escola, 2006), jų metu padangos termiškai skaidytos į lakiuosius junginius fiksuotos įkrovos (Williams & Brindle, 2002); (Shen, Wu, Wang, Guo, & Liang, 2006); (Shen, Wu, Wang, Guo, & Liang, Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts, 2007); (Shen, Wu, Wang, Guo, & Liang, Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products, 2007) arba pseudoverdančio katalizatoriaus sluoksnio reaktoriuose. Tyrimų rezultatai rodo, kad, veikiami katalizatoriaus, pirminiai termolizės produktai skyla, izomerizuojasi, alkilnasi ir aromatizuojasi kitaip nei nekatalizinamuose termolizės procesuose. Dėl to mokslininkai, atlikdami katalizinę padangų termolizę, rėmėsi dviem pagrindiniais uždaviniais: didinti skystojo produkto išeigą ir gerinti jo savybes.

Williams ir kt., nagrinėdamas padangų katalizinę termolizę, nustatė, kad ceolito katalizatoriai (Y-type ir ZSM-5) padidina dujinių produktų išeigą skystųjų sąskaita. Be to, juos naudojant skystajame padangų termolizės produkte susidaro didesnis vienažiedžių aromatinių junginių (benzeno, tolueno ir orto-, meta- bei paraksileno) kiekis (Williams & Brindle, 2002). Vėlesniais metais (Williams & Brindle, 2003) mėgino išsiaiškinti, kaip produktų išeigą veikia katalizatoriaus porų dydis bei paviršiaus rūgštingumas. Williams ir kt. pasirinko trijų skirtingų tipų ceolito katalizatorius, t. y. Y-ceolitą (CBV-400) su didesnėmis poromis (7,8 Å) ir didesniu rūgštingumu, Y-ceolitą (CBV-780) su didesnėmis poromis (7,8 Å) ir mažesniu rūgštingumu, ceolitą ZSM-5 su mažesnėmis poromis (5,6 Å) ir mažesniu rūgštingumu. Eksperimentai parodė, kad mažesnis (ZSM-5) porų dydis mažina aromatinių junginių kiekį. Taip yra dėl to, kad didesnės kaip C₁₀ molekulinės masės junginiai negali patekti į šio katalizatoriaus poras. Vadinasi, didelės molekulės turi termiškai suskilti iki tokio dydžio, kad patektų į katalizatoriaus poras aktyviuosiuose centruose.

Lyginant ceolitinius katalizatorius CBV-400 ir CBV-780, kurių porų dydis buvo vienodas, tačiau skyrėsi Si/Al santykis, pastebėta, kad mažėjant Si/Al santykiui didėja katalizatoriaus paviršiaus rūgštingumas (CBV-400). Tai susiję su padidėjusia Al jonų koncentracija. Padangų termolizės su CBV-400 katalizatoriumi, kurio paviršiuje didesnė rūgštinių protonų koncentracija, metu gautas didesnis aromatinių junginių kiekis (56,7 %) nei tokiais pat sąlygomis su katalizatoriumi CBV-780 (44,7 %) (Williams & Brindle, 2003). Shen ir kt., kitaip nei Williams grupė, pasirinko USY ceolitinį katalizatorių su mažesniu Si/Al santykiu ir didesnėmis poromis nei Y- ar ZSM-5 ceolitų. Shen ir kt. tyrimų rezultatai rodo, kad dėl USY katalizatoriaus yra didesnė benzeno, tolueno ir ksilenų išeiga nei Williams naudoti. Be to, naudojant jį nustatyta, kad greičiau keliant temperatūrą reaktoriuje didėja skystojo produkto išeiga (Shen, Wu, Wang, Guo, & Liang, 2006); (Shen, Wu, Wang, Guo, & Liang, 2007).

Olazar ir kt. taip pat tyrinėjo rūgštinės katalizės ceolitinių katalizatorių (HZSM-5 ir HY) efektą produktų išeigai ir savybėms (Arabiourrutia, et al., 2008). Tyrimų metu pastebėjo, kad vykdant padangų gumos katalizinę termolizę 425 °C temperatūroje ir naudojant HZSM-5 ceolitinį katalizatorių, C₅–C₁₀ frakcijos (nearomatinės) išeiga sumažėja nuo 30,49 % iki 18,65 %, o HY katalizatoriaus atveju – net iki 6,68 %. Padidinus temperatūrą iki 500 °C, sumažėja dar labiau. Tai gali būti

paašškinta tuo, kad HZSM-5 ceolitinis katalizatorius palengvina ilgos grandinės angliavandenilių skilimą iki dujinių produktų, dėl to padidėja jų kiekis. HY katalizatoriaus atveju dėl kondensacijos reakcijų vyko skystųjų angliavandenilių konversija į sunkesnius komponentus (Arabiourrutia, et al., 2008); (Olazar, Arabiourrutia, Lopez, Aguado, & Bilbao, 2008), (Atutxa, Aguado, Gayubo, Olazar, & Bilbao, 2005).

Kar taip pat tyrinėjo katalizinės padangų termolizės įtaką produktų išeigai, sudėčiai ir jų kokybei. Jo tyrimai atskleidė, kad vykdant destrukciją 425 °C temperatūroje ir naudojant smulkiagrūdį perlitą, sumaišytą su padangomis santykiu 1:10, skystojo produkto išeiga padidėja apie 8,48 % (Kar, 2011). Taip pat Zhang ir kt. atskleidė, kad natrio šarmas padeda sumažinti termolizės temperatūrą. Šiuo atveju autoriai pasiekė 49,7 % skystojo produkto išeigą, dujiniame produkte 480 °C temperatūroje žymiai padidėjo vandenilio dujų (Zhang, Wang, Ma, & Chang, 2008). Dung ir kt. pateikė panašių tyrimo rezultatų, kaip ir Zhang, t. y. naudojant Ru/MCM-41 katalizatorių dujinių produktų kiekis padidėjo skystųjų sąskaita. Be to, per šiuos tyrimus autoriai gavo apie keturis kartus daugiau nei nekatalizinės destrukcijos metu (Dung, Klaewkla, Wongkasemjit, & Jitkarnka, 2009).

Qu ir kt., naudodami ZSM-5 ceolitinį katalizatorių, nagrinėjo padangų kotermolizę su bazine tepimo alyva. Jos metu mokslininkai nustatė, kad alyva žymiai pagerina padangų suirimo laipsnį, t. y. skystojo produkto išeiga padidėja nuo 33,6 % iki 48,0 %, o dujinio ir kietojo produktų – sumažėja. Analizuodami skystojo produkto savybes nustatė, kad naudojant alyvą ir ZSM-5 katalizatorių skystajame produkte mažėja sunkiųjų metalų bei didėja lengvųjų komponentų ($n-C \leq 12$) nuo 77,8 % (grynos padangos) iki 83,1 % (padangos ir alyva), o ypač junginių, turinčių C_{10} . Qu ir kt. nustatė, kad, vykdant padangų termolizę šiomis sąlygomis, skystajame padangų produkte ypač padidėja limoneno (nuo 7,54 iki 13,58 %) (Qu, et al., 2006).

1.4.4. Atmosferinė termolizė

Literatūroje randama nemažai technologinių termolizės pasiūlymų: stacionarios įkrovos (Ucar, Karagoz, Yanik, Saglam, & Yuksel, 2005), pseudoverdančio sluoksnio (Murillo, et al., 2005), cirkuliuojančio skystinio sluoksnio (Dai, Yin, Wu, Zhang, & Chen, 2001), sukamosios įkrovos (Diez, Sanchez, Haxaire, Martinez, & Moran, 2005) ir kt., skirtų padangoms ir alyvai perdirbti, kurių dauguma vykdomi atmosferiniame slėgyje (Laresgoiti, et al., 2004). Tai lemia dvi priežastys: pirma, palyginti nesudėtinga ir nebrangi įranga, antra, paprasta valdyti procesą.

Atmosferinės termolizės metu dažniausiai žaliavos sukraunamos į tam tikros konstrukcijos reaktorių ir kaitinamos. Kaitinti galima dviem būdais: elektra arba dujomis. Pasiekus atitinkamą temperatūrą reaktoriuje prasideda žaliavos konversija į dujinius, skystuosius ir kietuosius produktus. Pagal reaktoriuje vykstančius procesus galima išskirti du termolizės etapus. Pirmojo metu iš žaliavos išsiskiria įvairūs dujiniai junginiai (garai arba lakieji angliavandeniliai). Antrojo etapo metu sudėtingos makromolekulės pradeda skilti į mažesnės molekulinės masės junginius. Bendruoju atveju termolizę ir jos produktų sudėtį bei išeigą veikia temperatūra, lakiųjų produktų laikymo reakcijos zonoje trukmė, slėgis, žaliavos smulkumas ir tarpmolekulinė sąveika.

Naudojant įprastus kaitinimo būdus (elektrą ar dujas) reaktoriuje esanti žaliava įkaista nevienodai, dėl to termolizė skirtinguose reaktoriaus taškuose prasideda skirtingu laiku. Siekdami suvienodinti žaliavos įkaitimo trukmę, kai kurie mokslininkai naudojo mikrobangų reaktorius. Šis kaitinimo būdas sutrumpino procesą bei sumažino išlaidas energijai (Undri, Meini, Rosi, Frediani, & Frediani, 2013), (Undri, Rosi, Frediani, & Frediani, 2014). Vykdam padangų terminę destrukciją mikrobangomis pastebėta, kad proceso metu gaunami palyginti didelės molekulinės masės alkenai, taip pat didesnis kiekis vienažiedžių aromatinių junginių, o skystasis produktas pasižymi mažesne klampa. Be to, nustatyta, kad mikrobangų termolizės atveju smulkintos žaliavos gabalėlių forma turi mažiau įtakos procesui bei gaunamų skystųjų produktų išeigai (Lam & Chase, 2012); (Lam, Russell, Lee, & Chase, 2012).

Analizuojant literatūrą rasta mokslinių darbų, kuriuose naudojant tam tikros konstrukcijos termolizės reaktorius bei atitinkamas sąlygas gauta net iki 60 % skystojo produkto. Gonzalez ir kt. (Gonzalez, Encinar, Canito, & Rodriguez, 2001), vykdydami automobilinių padangų atmosferinę termolizę cilindriniam reaktoriuje, gavo 55,6 % skystojo, 37,6 % kietojo ir 6,8 % dujinio produkto. Cunliffe ir Williams, naudodami periodinio veikimo stacionarios įkrovos bandomąjį reaktorių su azoto prapūtimu, gavo didesnę skystojo produkto išeigą (58,1 %) nei Gonzalez. Kietojo produkto susidarė 37,4 %, o dujinio 4,5 % (Cunliffe & Williams, 1998). Vėlesniame darbe prof. Williams vadovaujama mokslininkų grupė atliko termolizės eksperimentus su skirtingų gamintojų padangomis ir atskleidė, kad termolizės metu susidarančių skystųjų, kietųjų ir dujinių produktų išeiga labai priklauso nuo pasirinkto gamintojo, todėl ji gali svyruoti iki 3,5 % skystojo, iki 4,6 % – kietojo ir iki 1,8 % dujinio produktų. Šis tyrimas parodė, kad daugiausia skystojo produkto gaunama naudojant gamintojo „Goodyear“ padangas, t. y. 60,1 % skystojo, 37,1 % kietojo ir 2,5 % dujinio produktų. Tokia aukšta skystojo produkto išeiga gali būti paaiškinta tuo, kad Kyari et al., vykdydami padangų termolizę azoto srautu, greitai pašalindavo visus reakcijos zonoje susidarančius dujinius produktus, taip sumažindami nepageidaujamas terminio skilimo, repolimerizacijos ir rekondensacijos reakcijas (Kyari, Cunliffe, & Williams, 2005); (Barbooti, Mohamed, Hussain, & Abas, 2004).

1.4.4.1. Atmosferinės padangų termolizės mechanizmai

Dažniausiai padangos sudarytos iš skirtingų rūšių gumos, mineralinių alyvų, anglies ir įvairių priedų (Conesa, Gullon, Font, & Jauhiainen, 2004).

Terminė padangą sudarančios gumos destrukcijai nagrinėti panaudotos įvairios metodikos, kad būtų išsiaiškinti terminio skilimo metu susidarantys produktai bei jų mechanizmai. Groves ir kt. atliko skystojo produkto, gauto termolizuojuant natūralią gumą, analizę pirolizės dujų chromatografe 500 °C temperatūroje. Tyrimų rezultatai atskleidė, kad pagrindiniai produktai, kurie susidaro gamtinio kaučiuko skilimo metu, yra izoprenas (monomerai) ir dipentenas (dimeras), be to, buvo rasta ir kitų oligomerų – iki heksamerų. Groves ir kt. pasiūlė, kad izopreno monomerai susiformuoja skylant polimerų grandinėms, o dipenteno dimeras susiformuoja arba vykstant intramolekulinei ciklizacijai, arba dimerų rekombinacijai per Dielso ir Alderio reakcijas (Groves, Lehrle, Blazso, & Szekely, 1991). Tamura ir kt., atlikę natūralios

gumos termolizę, taip pat gavo didelę izopreno ir dipenteno koncentraciją skystajame produkte. Ši mokslininkų grupė teigė, kad šie komponentai susiformuoja depolimerizacijos metu iš polimerų radikalų pagal beta skilimus dvigubuose ryšiuose, kadangi polimerų radikalai yra linkę sudaryti šešianarius žiedus, ypač švelniomis termolizės sąlygomis. Dėl to dipentenas dažniausiai susiformuoja, esant žemai termolizės temperatūrai. Bhowmick ir kt., naudodami TGA, nustatė, kad natūralios gumos dekompozicija prasideda 330 °C, o daugiausia masės prarandama 400 °C temperatūroje. Jie teigė, kad radikalai susidaro skylant polimerų grandinėms, po to jie suformuoja izopreną, dipentoną ir kitus, tik mažesnės molekulinės masės junginius (alkanus ir alkenus, tolueną, ksilenus ir kt.) (Conesa, Gullon, Font, & Jauhiainen, 2004).

TGA tyrimai atskleidė, kad polibutadieno gumos dekompozicija vyksta dviem stadijomis, kurių destrukcijos didžiausias greitis yra 370 ir 470 °C temperatūrose ir jie priklauso nuo kaitinimo greičio bei mėginio dydžio. Medžiagos, kurios pirminio skilimo metu nepereina į dujinius produktus (eteną, etaną, propeną, butaną, butaną ir kt.), dėl ciklizacijos ir sutankinimo reakcijų suformuoja kietąjį termolizės produktą, kuris skyla antroje stadijoje, susidarant papildomam dujinių produktų kiekiui.

Nagrinėjant stireno ir butadieno gumos termolizę pirolizės spektrometre nustatyta, kad šio kopolimero destrukcija prasideda nuo ~240 °C, jos metu suyra butadieno, o didėjant temperatūrai (~450 °C) – stireno elementai (Kaminsky & Mennerich, 2001).

Skystajame gumos termolizės produkte randama ir kitų junginių: benzeno, tolueno, ksileno, limoneno, indano, indeno, policiklinių aromatinių, taip pat naftaleno, fluoreno, fenantreno vinilalkenų ir alkanų. Dujiniai padangų termolizės produktai paprastai sudaryti iš CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ ir C₄H₆ su nedideliu kiekiu kitų angliavandenilinių dujų. Literatūroje autoriai nurodo, kad dauguma šių junginių gali susidaryti termiškai skylant izoprenui ir dipentenui. Tamura ir kt. pasiūlė, kad benzenas gali susiformuoti tiesiogiai, vykstant gumos polimerų termolizei, susidarant konjunguotiems dvigubiems ryšiams polimerų grandinėse. Tai įvyksta užsitęsęs antrinėms termolizės reakcijoms, kurių metu iš alkenų pagal Dielso ir Alderio ciklizacijos reakcijas gaunami aromatiniai ir policikliniai aromatiniai junginiai. Toks arenų susidarymas ypač tikėtinas tais atvejais, kai termolizė vyksta aukštoje temperatūroje arba yra ilgas dujinių produktų buvimo laikas.

Padangų termolizės metu susidaro etenas, propenas ir 1,3-butadienas, kurie reaguodami tarpusavyje sudaro ciklinius alkenus. Vykstant šešianarių ciklinių alkenų dehidrogenizacijai susidaro vieno žiedo aromatiniai junginiai (benzenas), toliau vykstant asociacijos reakcijoms gali susidaryti policikliniai aromatiniai angliavandeniliai: naftalenas, fenantrenas ir jų pakaitalai (Conesa, Gullon, Font, & Jauhiainen, 2004).

1.4.5. Vakuuminė termolizė

Įprastai termiškai padangų guma skaidoma vakuume, reaktoriuje esant 480–520 °C temperatūrai ir mažesniai nei 10 kPa slėgiui. Šio proceso privalumas yra tas, kad jo metu susidaro mažiau, palyginti su atmosferine termolize, junginių. Be to,

termiškai veikiant padangų atliekas vakuume gaunamas didesnis skystojo produkto kiekis, o kietojo ir dujinio produktų susidaro mažiau. Lopez ir kt., Pakdel ir kt. ir Roy ir kt. tyrinėjo vakuomo gylio įtaką padangų termolizės produktų išeigai (Lopez, et al., 2010); (Pakdel, Pantea, & Roy, 2001); (Roy, Chaala, & Darmstadt, The vacuum pyrolysis of used tires End-uses for oil and carbon black products, 1999). Tyrimų metu (esant 50 kPa slėgiui) Lopez komandai pavyko pasiekti didžiausią skystojo produkto išeigą (61,63 %), kietoji ir dujinė fazės sudarė 34,23 % ir 4,14 %. Tačiau šie rezultatai buvo beveik identiški atmosferinės termolizės rezultatams, kuriuos gavo Kyari ir kt. (Kyari, Cunliffe, & Williams, 2005). Sumažinus termolizės slėgį perpus (iki 25 kPa) pastebėta, kad sumažėja skystojo produkto išeiga iki 60,2 % bei gaunama mažiau kietosios frakcijos (33,95 %), o dujinių produktų išeiga padidėja (5,85 %). Pakdel ir Zhang atlikti padangų terminio krekingo tyrimai 12 kPa ir 3,5–4 kPa slėgyje patvirtina, kad kuo mažesniame slėgyje padangos termiškai skaidomos, tuo mažesnė skystojo produkto išeiga (Pakdel, Pantea, & Roy, 2001); (Zhang, Wang, Ma, & Chang, 2008).

Zhang ir kt. atlikti tyrimai rodo, jog skystajame termolizės produkte gaunama daugiau aromatinių angliavandenilių, kurie didina skystojo produkto oktano skaičių (Zhang, Wang, Ma, & Chang, 2008).

Lopez et al. vakuuminės termolizės naudą aiškino tuo, kad proceso metu lakieji organiniai junginiai, difunduodami iš vidinės medžiagos dalies į išorę, padangų gabalėliuose suformuoja porėtą struktūrą. Dėl to vakuuminės destrukcijos metu vykstanti greitesnė lakiųjų junginių difuzija gabalėlių viduje sumažina jų buvimo laiką, todėl yra ribojamos antrinės reakcijos (Lopez, et al., 2010), (Li, Yao, Chi, Yan, & Cen, 2004). Pasak Roy ir kt., pagrindinis šio tipo termolizės privalumas yra tas, kad sumažėja temperatūra (Roy, Darmstadt, Benallal, & Amen-Chen, 1997). Be to, vakuumas padeda sumažinti inertinių dujų srautą, reikalingą lakiesiems produktams šalinti iš reakcijos zonos, bei reikalavimus kondensacijos įrenginiui, kadangi atskiriant skystuosius komponentus nuo lengvųjų sumažėja energijos sąnaudos (Lopez, et al., 2010).

Roy ir kt., nagrinėdami natūralios (poliizoprenas) ir komercinės gumos, susidedančios iš 52,2 % poliizopreno, 31,0 % anglies ir 5,4 % stireno ir butadieno kopolimero, vakuuminę termolizę 500 °C temperatūroje ir palaikydami slėgį tarp 0,8 ir 28,0 kPa, gavo, kad gilesniame vakuume šiek tiek padidėja skystojo produkto išeiga ir sumažėja dujų. Be to, nustatė, kad perdirbant padangų gumą gilesniame vakuume susidaro didesnis D,L–limoneno kiekis skystajame produkte (Roy, Darmstadt, Benallal, & Amen-Chen, 1997), (Zhang, Wang, Ma, & Chang, 2008). Šie autoriai taip pat nustatė, kad kietasis padangų termolizės produktas yra sudarytas beveik tik iš anglies, kuri savo sudėtimi labai panaši į komercinę anglį, naudojamą padangoms gaminti (Martinez, et al., 2013).

1.5. Sieros junginių šalinimas iš skystojo termolizės produkto

Nebetinkamos naudoti padangos yra vertinga žaliava alternatyviajai energijai gauti, kadangi jų ilgos angliavandenilinės grandinės pasižymi itin didele šilumine verte (Jantaraksa, Prasassarakich, Reubroycharoen, & Hinchiranan, 2015). Tačiau, padangų sudėtyje yra palyginti daug sieros (1–2 %), kuri terminės destrukcijos metu

atitinkamai pasiskirsto tarp visų trijų gaunamų produktų (dujų, skystojo ir kietojo). Lanteigne ir kt. teigimu, termolizės metu sieros junginių pasiskirstymas tarp šių fazių priklauso nuo keturių veiksnių:

- 1) termolizės temperatūros;
- 2) šilumos ir masės mainų apribojimų;
- 3) lakiųjų komponentų sudėties termolizės metu;
- 4) cheminės padangų sudėties (neorganinės dalies) (Lanteigne, Laviolette, & Chaouki, 2015).

Murena atlikti tyrimai parodė, kad padangų termolizės žemoje temperatūroje metu sieros junginiai linkę koncentruotis dujiniuose produktuose. O dominuojantis junginys šioje fazėje yra sieros vandenilis (Murena, 2000). Unapumnuk ir kt., vykdydami tokį pat procesą aukštesnėje temperatūroje (896–1396 °C), pastebėjo pasikeitusią sieros junginių lokaciją, t. y. didesnę jų dalis aptikta kietajame likutyje, o ne dujiniuose ar skystuosiuose produktuose (Unapumnuk, Keener, Lu, & Liang, 2008). Sieros junginių kiekis skystojoje fazėje iš padangų taip pat gana didelis (1,0–1,4 %), jį lemia vulkanizacijos priedai, naudojami padangoms gaminti (Williams, 2013); (Banar, Akyıldız, Ozkan, Cokaygil, & Onay, 2012). Skystajame produkte esantys tioliai, sulfidai, tiofenai, benzotiofenai, dibenzotiofenai ir jų dariniai sukelia daug technologinių ir aplinkosauginių problemų, kurios susijusios su šio produkto panaudojimu (Rodriguez, et al., 2001). Dėl to, remiantis Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2009/30/EB (OL 2009 L 140, p. 88), siekiama mažinti neigiamą poveikį aplinkai ir žmonių sveikatai, kuris susidaro deginant naftos produktus arba biodegalus energijai gaminti ir vidaus degimo varikliuose, bei apsaugoti vartotojus nuo nekokybiškų naftos produktų ir skystojo kuro. Dėl to būtina ieškoti efektyvių sieros junginių šalinimo būdų, kurie leistų išvalytą šį energetiškai vertingą produktą panaudoti kaip komercinį kurą.

Jungtinės Amerikos Valstijos, Europa ir Japonija įvedusios griežtus normatyvus sieros junginių kiekiui naftos produktuose. Pagal naujausius aplinkos apsaugos aktų reikalavimus sieros junginių kiekis automobiliniuose degaluose negali viršyti 10 mg/kg (Ito & Veen, 2006).

Tradicškai sieros junginiai, esantys naftos produktuose, šalinami hidrovalymu (hidrosierinimu). Šio metodo trūkumas – reikalinga itin brangi aparatūra, t. y. aukšto slėgio ir temperatūros sieros junginių hidrinimo ir regeneravimo įrenginiai, kaitinimo katilai, vandenilio generatoriai. Be to, sudėtinga pašalinti mažo reakcingumo aromatinius sieros junginius, pvz.: 4,6-dimetildibenzotiofeną (Deshpande, Bassi, & Prakash, 2005). Dėl to buvo bandomi netradiciniai sieros junginių (ypač aromatinių) šalinimo metodai: biologinis (Yu, Xu, Shi, & Ma, 2006); (Yu, et al., 2006); (Calzada, et al., 2009), joninių tirpalų katalizė (Mochizuki & Sugawara, 2008); (Zhu, et al., 2013), katalizinis mikrobangų sierinimas (Wei, Zeng, & Xie, 2009), sierinimas oksidais (Ito & Veen, 2006); (Sundararaman & Song, 2014) ir oksidacinis sierinimas ultragarsu (Wu & Ondruschka, 2010). Tačiau šių tyrimų rezultatai rodo, kad netradiciniai metodai sieros junginiams šalinti efektyvumu neprilygsta hidrogenizacijai. Dėl to ir toliau naudojamas hidrogenizacinis naftos ir alternatyviųjų produktų valymas.

1.5.1. Hidrogenizacinis sieros junginių šalinimas ir jam naudojami katalizatoriai

Vienas efektyviausių metodų, naudojamų sieros junginiams bei kitiems heteroatomams (N, O ir metalams) šalinti iš naftos produktų, yra hidrovalymas. Jo metu vandenilis, reaguodamas su atitinkamais heteroatomais, sudaro nepavojingus ir lengvai pašalinamus iš naftos produkto junginius (H_2S ; NH_3 ; H_2O ir metalų hidridus). Šios hidrogenizacijos reakcijos vykdomos, esant aukštai temperatūrai (300–400 °C), dideliame vandens slėgiui (30–130 atm) ir katalizatoriaus paviršiaus plotui (Jantaraksa, Prasassarakich, Reubroycharoen, & Hinchiranan, 2015).

Hidrinimo katalizatoriaus tipas labai priklauso nuo reakcijos pobūdžio ir proceso reikalavimų. Bendruoju atveju šie katalizatoriai yra sudaryti iš CoMo, NiMo ir NiW sulfidų mišinių, užneštų ant didelį paviršiaus plotą turinčių medžiagų (γ -aliuminio, aliuminio oksido ar įvairių aliumosilikatų).

CoMo sulfidų katalizatoriai dažniausiai naudojami sieros šalinimo reakcijose. O NiMo sulfidų katalizatoriai pasižymi itin dideliu aktyvumu hidrinant azoto junginius. NiW sulfidų katalizatoriai naudojami aromatinių sieros junginių hidrogenizacijai (esant nedidelei H_2S koncentracijai) bei alkilintų dibenzotiofenų konversijai, tačiau dėl aukštos kainos jie vis rečiau naudojami pramonėje.

Jantaraksa, tyrinėdamas $Mo/\gamma-Al_2O_3$, $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ir $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ katalizatorių efektyvumą šalinant sieros junginius iš skystojo padangų produkto, nustatė, kad efektyviausias yra $NiMo/\gamma-Al_2O_3$. Naudojant jį pašalinta apie 87,8 % sieros junginių (Jantaraksa, Prasassarakich, Reubroycharoen, & Hinchiranan, 2015).

Katalizatorių sieros junginiams šalinti aktyvumas stipriai susijęs su aktyviosios fazės pasiskirstymu ir paviršiaus morfologija. Tam dažniausiai naudojamas Al_2O_3 , nes jis stipriai sąveikauja su molibdenu, dėl to tolygiai ir stabiliai aktyvioji fazė pasiskirsto katalizatoriuje. Taip pat buvo atlikti tyrimai su kitomis katalizatoriaus pernašomis – SiO_2 ir TiO_2 . Rezultatai atskleidė, kad silicio okside MoS_2 pasiskirsto prasčiau dėl silpnos sąveikos, kuri susidaro tarp Mo ir silicio oksido, dėl to sierinimo metu katalizatorius mažiau aktyvus. TiO_2 atveju tarp molibdeno ir titano oksido buvo daug stipresnė sąveika nei su Al_2O_3 , dėl to buvo pradėti platesnio masto tyrimai. Jų metu nustatytas ypač didelis Mo/TiO_2 aktyvumas, palyginti su Mo/Al_2O_3 , tai mėginta paaiškinti skirtinga katalizatoriaus paviršiaus morfologija, Mo pasiskirstymu masėje ir sulfidinimo lengvumu. Kitas įdomus aspektas yra tas, kad TiO_2 katalizatoriui sužadinti reikalinga mažesnė nei Al_2O_3 aktyvacijos energija (Coulier, 2001); (Wang, Qian, Ishihara, & Kabe, 2002).

Apibendrinant literatūros duomenų analizę galima teigti, kad padangų ir naudotos variklinės alyvos atliekų susidarymo tendencijos yra labai didelės, dėl to labai svarbu šias aplinkai ir žmogui pavojingas atliekas tinkamai surinkti ir utilizuoti tiek vietiniu, tiek pasauliniu mastu. Viena iš pažangiausių literatūroje minimų šių atliekų panaudojimo alternatyvų yra jų perdirbimas termolize į energetiškai vertingus produktus – įvairios paskirties kurą. Dėl didelio padangų ir variklinės alyvos

šilumingumo terminio skaidymo metu gauti produktai taip pat tuo pasižymėjo. Jie, atitinkamai apdoroti, gali papildyti kietojo ir naftinio kuro atsargas.

Literatūros šaltiniuose dažniausiai aprašomi padangų ir alyvos terminės destrukcijos atmosferiniame (aplinkos) slėgyje ir vakuume metodai. Tačiau pasigendama išsamesnės informacijos apie šio proceso galimybes esant viršslėgiui (101,325 kPa <) bei gaunamų produktų savybes. Todėl, norint įvertinti viršslėginės termolizės taikymo galimybes perdirbti padangas ir variklinę alyvą į skystąjį kurą, reikia ištirti slėgio kitimo, padangų smulkinimo laipsnio, termolizuojamų mišinių sudėties priklausomybes lemiančias gaunamų produktų savybes, sudėtį ir išeigą.

2. TYRIMO OBJEKTAS IR METODAI

2.1. Tyrimo objektas

Tyrimams pasirinktos naudotos žieminės (Ž) ir vasarinės (V) lengvųjų automobilių padangos, pagamintos penkių populiariausių gamintojų: „Continental“ („Premium Contact“ (V) ir „Vanco Winter“ (Ž)), „Michelin“ („Pilot Sport PS2“ (V) ir „Winter“ (Ž)), „Goodyear“ („Efficientgrip performance“ (V) ir „Ultragrip Ice“ (Ž)), „Dunlop“ („SP sport 01“ (V) ir „SP winter“ (Ž)) ir „Pirelli“ („Pzero XL“ (V) ir „W190 snow control“ (Ž)). Kiekvieno prekės ženklo padangos susmulkintos į tris skirtingas frakcijas (2.1 lent.), panaudojant peilinį (žirklinį) ir diskinį smulkintuvus, po to lygiomis dalimis (po 0,5 kg kiekvienos rūšies) atitinkamo dydžio padangų frakcijos buvo supiltos į būgninę maišyklę (bendra vienos įkrovos masė 5 kg) ir maišytos 10 min. Maišyklės sukimosi dažnis – 30 aps./min.

2.1 lentelė. Kietosios žaliavos parametrai

Parametrai	Žaliavos pavadinimas pagal smulkinimo laipsnį		
	1 tipas	2 tipas	3 tipas
Padangų rūšis	Lengvųjų automobilių padangos		
Ilgis, mm	50	50	1
Plotis, mm	50	25	1
Aukštis 1, mm	10±1	10±1	1
Aukštis 2, mm	15±1	15±1	
Ilgis x plotis, mm ²	2500	1250	1
Padangos gabalėlio masė ^a , g	18,4820±1,4786	9,6302±0,7704	0,0033±1·10 ⁻⁴

^a Vidutinė 10 gabalėlių masė

* Priimta, kad 1 ir 2 tipų žaliavos gabalėliai yra stačiosios trapecijos formos

** Priimta, kad 3 tipo žaliavos gabalėliai yra kubo formos

Sumaišius išanalizuota kiekvienos frakcijos elementų sudėtis. Gauti rezultatai pateikti 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Termolizei paruoštų žaliavų sudėtis

Parametras / Savybė	Kietoji žaliava			Naudota variklinė alyva
	1 tipas	2 tipas	3 tipas	
Drėgmė (mg/kg)	230	218	224	153
Lakiosios medžiagos ^a (%)	65,17	66,11	65,85	98,94
Kietasis likutis (%)	34,83	33,89	34,15	1,06
Šilumingumas (MJ/kg)	37,65	37,72	37,64	45,13
C (%)	84,7	85,0	84,3	87,0
H (%)	6,6	6,5	6,5	9,8
N (%)	0,4	0,4	0,4	0,3
O (%)	1,4	1,3	2,0	0,8
S (%)	1,6	1,5	1,5	0,7
Pelenų kiekis (%)	5,3	5,3	5,3	1,4
Metalai (mg/kg)*				
Cd	0,09	0,13	0,10	0,32
Cr	2,4	2,4	2,4	2,5
Cu	81,4	81,5	81,5	18,6
Pb	55,2	55	55	80,1
Zn	11260	11250	11260	480
Ni	7,4	7,5	7,5	39,7
Fe	745	735	742	91,4

^a Pradinės žaliavos ir kietojo likučio masės skirtumas

* Metalų tyrimai atlikti Lietuvos energetikos institute (LEI)

Homogenizuotų padangų frakcijų elementų sudėtis rodo, kad sumaišius gauti beveik vienodos sudėties mišiniai, kurių parametrai artimi kitų autorių naudotiems mišiniams. Pagrindinis šių žaliavų skirtumas yra nevienodas sieros kiekis, kuris svyruoja nuo 1,0 iki 2,0% (Martinez, et al., 2013).

Smulkinta padangų guma termolizės reaktoriuje buvo termiškai skaidoma viena arba atitinkamu santykiu sumaišyta su panaudota varikline alyva (2.3 lent.).

2.3 lentelė. Padangų ir alyvos mišinių sudėtis

Kietosios žaliavos frakcijos pavadinimas	Mišinio sudėtis, kietoji žaliava : alyva, kg/kg			
1 tipas	2:0	2:1*	2:2	0:2
2 tipas	2:0	2:1	2:2	0:2

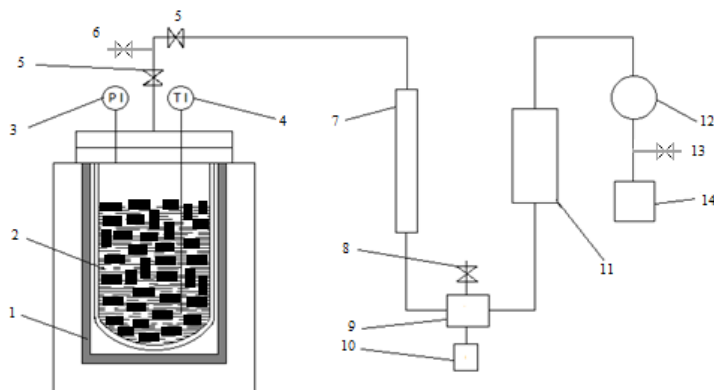
*viena dalis yra lygi 0,5 kg

Mišiniams ruošti naudota padangų 1 ir 2 tipų frakcijos bei aukštos kokybės sintetinė alyva Q8 T 860 SAE 10W40, paimta iš dyzelinio variklio nuvažiavus 23 000 km atstumą. Prieš ruošiant mišinius ši alyva perfiltruota per filtrą, kurio porų dydis yra 100 µm. Drėgmei pašalinti padangų gumos gabalėliai ir alyva buvo džiovinami 24 valandas 110 °C temperatūroje.

2.2. Tyrimų metodika

Termolizė

Smulkintos padangos, alyvos ir P/A mišiniai termiškai skaidyti vertikaliajame 3000 cm³ tūrio pusiau nuolatiniame veikimo reaktoriuje, kuris sujungtas su reakcijos produktų šaldymo ir kondensavimo sistema bei įranga skystiesiems produktams atskirti nuo dujinių (2.1 pav.).



2.1 pav. Termolizės įrenginio schema: 1 – kaitinimo krosnis, 2 – reaktorių, 3 – slėgio daviklis, 4 – termopora, 5 – sklendė, 6 – vakuumavimo atvamzdis, 7 – orinis kondensatorius, 8 – apsauginis vožtuvas, 9 – separatorius, 10 – skystosios frakcijos rinktuvas, 11 – skysčių kondensatorius, 12 – dujų debito matuoklis, 13 – dujų mėginio ėmimo atvamzdis, 14 – fakelas

Prieš termolizę sandariai uždarytas reaktorių su atitinkamu žaliavos kiekiu vakuumuotas 15 min. (slėgis reaktoriuje 0,01 mbar, manometriniu), po to atidaryta sklendė (5) ir per ją pripildyta azoto dujų iki atmosferinio slėgio (0 bar, manometriniu). Pripildžius sklendė (5) uždaroma. Azoto aplinka šiame procese

naudojama antrinių oksidacijos reakcijų tikimybei sumažinti iki minimumo. Atmosferinės termolizės atveju vožtuvas (5) buvo atidaromas tik tada, kai manometro rodyklė pasiekdavo 1 bar reikšmę. Toks režimas pasirinktas dėl to, kad iš reaktoriaus išeinantys skilimo produktai galėtų blokuoti deguonį ir jis nepatektų į vidų. Sandariai uždarytas reaktorius su žaliava buvo kaitinamas elektrinėje krosnyje, keliant temperatūrą nuo 20 iki 550 °C 2,5 °C/min. greičiu. Padangų destrukcija buvo tiriama, esant atmosferiniam (0 bar), 40 ir 80 bar (manometriniams) slėgiams, o *P/A* mišinių bei alyvos atveju – tik atmosferiniam (0 bar) ir 40 bar manometriniams. Visų eksperimentų metu reaktoriui buvo perduodamas pastovus šilumos kiekis iš krosnies kaitinimo elementų (kaitinimo krosnies galia – 3 kW).

Dujiniai ir skystieji padangų, alyvos ir *P/A* mišinių termolizės produktai buvo atskiriami separatoriuje (8). Atskirtas skystasis produktas surenkamas į talpą (9), o nesusikondensavę dujiniai produktai nukreipiami per dujų debito matuoklį į fakelą (14) arba į atvamzdį (13) dujų mėginiui paimti. Proceso metu kietasis likutis lieka reaktoriuje, jis pašalinamas sistemai ataušus iki kambario temperatūros.

Termolizės metu reaktoriuje matuojamas manometrinis slėgis, kuris kartu su temperatūra buvo reguliuojamas sklendė (5). Vykdamas termolizę padidinto slėgio sąlygomis sklendė (5) laikoma uždaryta, kol slėgis reaktoriuje pasiekdavo nustatytą vertę, t. y. 40 arba 80 bar slėgį. Ją atidarius dujinio būvio produktai išleidžiami iš reaktoriaus ir nukreipiami į tolesnius technologinius procesus. Termolizės pabaiga buvo laikoma, kai iš reaktoriaus nebesiskiria dujiniai produktai, o temperatūra jame yra ne mažesnė nei 550 °C. Skirtingos sudėties mišinių termolizės trukmė, tarpiniai ir galutiniai produktai priklauso nuo pasirinkto slėgio, kuris turi įtakos termocheminiams procesams reaktoriuje.

Visi termolizės procesai buvo kartojami mažiausiai du kartus ir apskaičiuojama vidutinė gautų rezultatų reikšmė, esant toms pačioms sąlygoms, t. y. žaliavos kompozicijai, įkrovai, kaitinimo greičiui, temperatūrai ir slėgiui.

Dujinių produktų analizė

Dujiniai termolizės produktai buvo analizuoti trijų kanalų dujų chromatografu „Varian CP 3800“, iš kurių du sujungti su šilumos laidumo detektoriais (TKD), o trečiasis – ksu liepsnos jonizaciniu detektoriumi (LJD). Dujų mėginys buvo analizuojamas visuose kanaluose tuo pačiu metu. Pirmajame kanale, kuriame išdėstytos trys chromatografinės kolonėlės CP81522 (12,5 m × 0,32 mm (1,2 μm); CP-Sil 5 CB; Agilent), CP7568 (50 m × 0,53 mm (10 μm); CP-Al₂O₃/Na₂SO₄; Agilent) ir CP735732 (10 m × 0,32 mm; WCOT Ucoated / deactivated; Agilent) buvo nustatomi lengvieji angliavandeniliai nuo C1 iki C4 (anglies atomų skaičius). Antrajame kanale, sudarytame iš dviejų molekulinųjų sietų CP81069 (1,0 m × 1/8 colio SS Hayesep Q, 80–100 akučių dydis; Agilent) ir CP81025 (1,0 m × 1/8 colio SS Molsieve 5A, 80–100 akučių dydis; Agilent), terminio laidumo detektoriumi buvo nustatomas vandenilis. Trečiajame dujų chromatografo kanale, sudarytame iš trijų molekulinųjų sietų CP81072 (0,5 m × 1/8 colio Ultimetall Hayesep T, 80–100 akučių dydis; Agilent), CP81073 (0,5 m × 1/8 colio Ultimetall Hayesep Q, 80–100 akučių dydis; Agilent) ir CP81071 (1,5 m × 1/8 colio SS Molsieve 13X, 80–100 akučių dydis; Agilent), buvo nustatomi O₂, N₂, CO, CO₂ ir H₂S kiekiai. Dujų analizės metu temperatūros režimas buvo: pirmajame kanale injekuotas dujų mėginys išlaikytas

9 min. 50 °C temperatūroje, po to ji keliama iki 180 °C 8 °C/min. greičiu, antrajame visos analizės metu temperatūra buvo pastovi – 50 °C, trečiajame kanale mėginys 9 min. buvo laikomas 50 °C temperatūroje, po to ji keliama iki 90 °C 8 °C/min. greičiu. Buvo palaikoma vienoda visų detektorių temperatūra – 175 °C, o vandenilis naudojamas kaip dujų pernaša. Kiekybinė dujų analizė atlikta, naudojant žinomos koncentracijos dujų mišinius.

Skystųjų žaliavų ir produktų analizė

Variklinės alyvos (Q8 T 860 SAE 10W40) ir gautų skystųjų termolizės produktų komponentų sudėtis buvo nustatoma naudojant dujų chromatografą „Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra“ su masių spektrometrijos detektoriumi. Vienam komponentui atskirti nuo kito naudota kapiliarinė kolonėlė „Rtx-1 PONA“ (100 m × 0,25 mm i. d., adsorbento (100 % dimetilpolisiloksanas) sluoksnis – 0,5 μm; Resteck Inc.), kuri buvo sujungta su liepsnos jonizaciniu ir selektyvių masių detektoriais; analizės metu kaip dujų pernašos naudotos 6.0 švarumo helio dujos. Junginių analizei parinktas gradientinis kolonėlės temperatūros kėlimo režimas, t. y. injekuotas mėginys 3 min. buvo laikomas 30 °C, po to temperatūra didinama 2 °C/min. greičiu iki 200 °C, vėliau keliama 3 °C/min. greičiu iki 260 °C ir tokia palaikoma 2 min. iki analizės pabaigos.

Kvadrupolinis masių spektrometras nustatytas standartinei 70 eV jonizacijos energijai su masių nustatymo intervalu nuo 10 iki 500 m/z bei skenavimo greičiu 2500 amv/s. Komponentai nustatyti, naudojantis NIST biblioteka, kurioje ieškota pagal atitinkamų masių fragmentų išsidėstymo derinius. Kiekybiškai šie komponentai įvertinti pagal smailių plotus.

Standartiniai naftos produktų tyrimo metodai

Vandens bei vandens ir alyvos emulsija atskirta nuo pirminio termolizės produkto 0,75 l kūginiame separatoriuje, išlaikant produktą 24 val. kambario temperatūroje. Vandens bei vandens ir alyvos emulsijos sluoksnis iš separatoriaus pašalintas pirmiausia, po to nuvandeninta organinė fazė.

Vandens kiekis mėginiuose buvo nustatomas dviem būdais: 1) esant mažam vandens kiekiui (dekantuota organinė fazė; pirminis skystasis *padangos ir alyvos* mišinio produktas) mėginyje (iki 0,03 %) buvo naudojamas Karlo Fišerio metodas (ASTM D6304–07); 2) kitais atvejais (pirminis skystasis padangų produktas, emulsija) vandens kiekis buvo nustatomas Dino ir Starco metodu (ASTM D95).

Frakcinė skystojo produkto sudėtis buvo nustatoma standartiniame kuro distiliacijos charakteristikos nustatymo aparate pagal ASTM D86 standarte pateiktą metodiką. Distiliavimo metu buvo renkamos dvi frakcijos: pirmoji, kurios virimo temperatūros intervalas yra nuo virimo pradžios taško iki 200 °C (benzino frakcija), o antroji – nuo 200 °C iki 360 °C (dyzelino frakcija). Distiliacijos metu aušinimo vonios temperatūra buvo pastovi – 17 °C.

Skystojo termolizės produkto ir jo frakcijų, kurių virimo temperatūra patenka į intervalus (VPT-200 °C) ir (200 °C–360 °C), **kinematinė klampa** buvo nustatoma

40 ± 0,1 °C temperatūroje, naudojant stiklinius kapiliarinius БИЖ-I tipo viskozimetrus, kurių konstantos: C₁ = 0,003004 mm²/s²; C₂ = 0,01034 mm²/s² ir C₃ = 0,1076 mm²/s².

Kinematinė skysčio klampa ν apskaičiuojama pagal (2.1) formulę:

$$\nu = \frac{g}{9,807} t \cdot C; \quad (2.1)$$

čia: g – laisvojo kritimo pagreitis (m/s²); t – skysčio ištekėjimo laikas (s); C – viskozimetro konstanta (mm²/s²). Apskaičiuota kinematinės klamos vertė pateikta keturiais reikšminiais skaitmenimis.

Skystosios frakcijos tankis nustatytas naudojant stiklinį 3 ml Binghamo piknometrą pagal ASTM D4052 standartą 20 ± 0,1 °C temperatūroje.

Tiriamo produkto tankis ρ' apskaičiuojamas pagal (2.2) formulę:

$$\rho' = \frac{m_2 - m_1}{m}; \quad (2.2)$$

čia: m₂ – tiriamo produkto masė (g); m₁ – tuščio piknometro masė (g); m – vandens skaičius (g). Apskaičiuota tankio vertė pateikta keturiais reikšminiais skaitmenimis.

Skystųjų ir kietųjų produktų šilumingumas buvo nustatomas kalorimetru IKA C2000 pagal standartą ASTM D240.

Koksuojamumas (kokso kiekis) ir peleningumas (pelenų kiekis) buvo nustatomas standartinėmis metodikomis ASTM D4530 ir ASTM D482.

Oksidacinis skystųjų termolizės produktų stabilumas buvo nustatomas pagal standartinę metodiką ASTM D625, naudojant sistemą ML OXIPRES, kurioje matuojamas sumažėjęs gryno deguonies slėgis.

Kietojo likučio kiekis nustatytas Konradsono aparate, taikant modifikuotą standarto metodiką ASTM D4530.

Elementinė skystųjų ir kietųjų produktų sudėtis nustatyta elementinės sudėties analizatoriumi CE-440.

Sieros kiekis skystuosiuose produktuose buvo nustatomas pagal standartą ASTM D4294, naudojant prietaisą „Rigaku NEX QC“, kurio veikimas grįstas fluorescenciniu rentgeno energijos išsklaidymu.

Metalai žaliavose, skystuosiuose ir kietuosiuose produktuose buvo nustatomi induktyviai susietos plazmos atominės emisijos spektroskopija (ISP–AES) pagal standartą ASTM D5185.

Visi tyrimai buvo atlikti po tris kartus, o rezultatų lentelėse pateiktos vidutinės reikšmės.

Termogravimetrinė analizė (TGA) atlikta pagal standartą ASTM E1641, naudojant prietaisą „Perkin Elmer TGA 4000“. Tyrimams paimta 10±1 mg padangų žaliavos, o ruošiant P/A mišinį (2:2) – 10±1 mg padangų ir 10±1 mg naudotos alyvos. Atviri keraminiai indai su žaliava buvo kaitinami inertinių dujų aplinkoje, keliant temperatūrą tam tikru greičiu (2,5 K/min., 5 K/min. ir 10 K/min.) nuo 302 (29 °C) iki 1024 K (751 °C). Analizės metu azoto dujų srauto greitis 20 ml/min. TGA eksperimentai kartojami, kol pasiekiami R² reikšmė didesnė nei 0,99.

Padangų paruošimas TGA analizei. Vienodo dydžio padangų svėriniai (po 1 g) sudėti į smulkintuvą „Cutting Mill SM 300“ ir susmulkinti iki 0,25 mm dydžio gabalėlių, naudojant trapecinės formos 0,25 mm akutės dydžio sieta.

Aktyvacijos energijos ir termodinaminių parametru skaičiavimai.

Padangų, alyvos ir P/A mišinių destrukcijos reakcijų kinetika buvo skaičiuojama pagal standartą ASTM E1641 bei Flynno ir Wallo metodiką. Šio tipo reakcijų kinetika įvertinama, naudojant termogravimetrinės analizės duomenis, nes žaliavos konversijos pasikeitimas reakcijos metu yra proporcingas reakcijos greičiui (2.3 formulė):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha); \quad (2.3)$$

čia: $k(T)$ – reakcijos greičio priklausomybė nuo temperatūros, α – konversija, t – laikas (min.), $f(\alpha)$ – konversijos funkcija.

Dažniausiai konversijos laipsnis nustatomas pagal (2.4) formulę.

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f}; \quad (2.4)$$

čia: m_i , m_f ir m_t yra pradinė, galutinė ir skaičiuojamoji mėginio masė (g), esant atitinkamai t reikšmei.

Destrukcijos reakcijų reakcijos greičio konstanta yra apibūdinama Arenijaus lygtimi (2.5).

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right); \quad (2.5)$$

čia: A yra priešeksponentinis faktorius (min.^{-1}), E – aktyvacijos energija (J/mol), T – absoliuti temperatūra (K) ir R – universalioji dujų konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Aktyvacijos energija buvo skaičiuojama pagal ASTM standarte pateiktą (2.6) lygtį:

$$E = -\left(\frac{R}{b}\right) \Delta(\log\beta) / \Delta\left(\frac{1}{T}\right); \quad (2.6)$$

čia: E – aktyvacijos energija (J/mol), A – priešeksponentinis faktorius (min.^{-1}), R – dujų konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), $\Delta(\log\beta) / \Delta(1/T)$ – kreivės nuolydis, β – kaitinimo greitis (K/min.), T – absoliuti temperatūra (K), b – integravimo išvestinė, parenkama iš standarte pateiktos lentelės ($b = 0,457$), a – parenkama iš standarte pateiktos lentelės; α – konversijos laipsnis, T_c – temperatūra, kai yra pastovus konversijos laipsnis (K).

Aktyvacijos energijos apskaičiavimo metodika ASTM E1641 yra pagrįsta Flynno ir Wallo metodika. Pagal standartą ASTM E1641 priimama, kad pirminiuose destrukcijos etapuose aktyvacijos energija nepriklauso nuo reakcijos laipsnio, tačiau vėlesniuose ši sąlyga nebegalioja. Be to, šis standartas gali būti taikomas tik konversijoms iki $\alpha < 0,2$, nes kai mažesnis konversijos laipsnis (pvz.: $\alpha = 0,05$), tyrimų rezultatai labiau veikiami žaliavoje esančių lakiųjų komponentų. Dėl šios priežasties, esant konversijos laipsnių riboms nuo 0,1 iki 0,9, buvo taikoma Flynno ir Wallo metodika. Be to, ji paprastai taikoma nevienodos konsistencijos žaliavų tyrimams (Kim-Yong, Kim-Young, & Kim, 2010).

Aktyvacijos energija išskaičiuojama iš Flynno ir Wallo lygties (2.7):

$$\log \beta = \log \frac{A E_a}{R G(\alpha)} - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT}, \quad (2.7)$$

čia: β – kaitinimo greitis, A – priešeksponentinis faktorius, E_a – aktyvacijos energija, $G(\alpha)$ – mechanizmo funkcija, R – dujų konstanta, T – absoliuti temperatūra (K).

E_a gali būti apskaičiuojama iš kreivės nuolydžio ir $1/T$ duotajai $G(\alpha)$ reikšmei. Šio metodo privalumas yra tas, kad aktyvacijos energija apskaičiuojama tiesiogiai, nenaudojant mechanizmo funkcijos, dėl kurios atsiranda paklaida. Be to, Flynno ir Wallo metodas gali būti taikomas platesniu žaliavos konversijos diapazonu, skaičiavimuose neįvertinant reakcijos greičio aktyvacijos energijos. Priešeksponentinis faktorius ir kiti termodinaminiai parametrai (entalpijos, laisvosios Gibso energijos ir entropijos pokyčiai (ΔH ; ΔG ir ΔS)) apskaičiuoti pagal 2.8–2.11 lygtis (Kim-Yong, Kim-Young, & Kim, 2010):

$$A = \beta E_a \exp\left(\frac{E_a}{RT_m}\right) / (RT_m^2); \quad (2.8)$$

$$\Delta H = E_a - RT; \quad (2.9)$$

$$\Delta G = E_a + RT_m \ln\left(\frac{K_B T_m}{hA}\right); \quad (2.10)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m}. \quad (2.11)$$

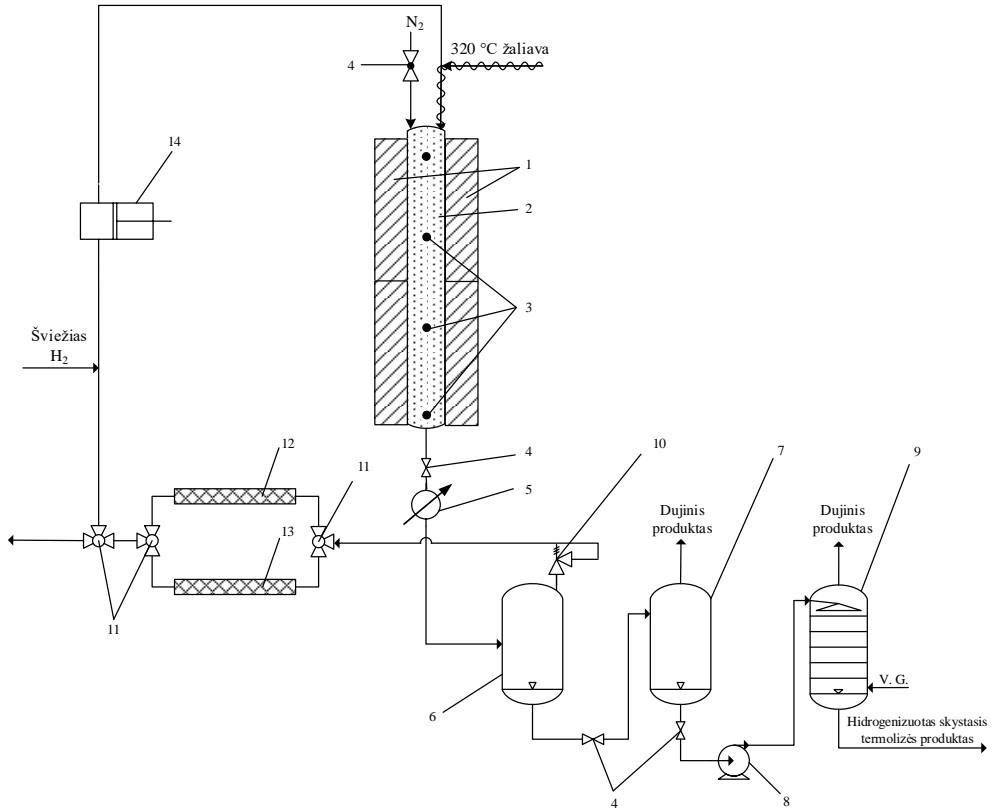
čia: K_B – Boltsmanno konstanta, h – Planko konstanta, T_m – skaičiuojamo taško temperatūra.

Skystojo produkto hidrogenizacija.

Hidrogenizacinis polialkenų bei heteroorganinių junginių valymas iš šiame darbe gauto skystojo padangų, alyvos ir jų mišinių produkto atliktas idealaus išstūmimo reaktoriuje su cirkuliuojančių dujų reciklo sistema (2.2 pav.). Reaktorius užkrautas kobalto molibdeno sulfidų ant aliumosilikatinės pernašos katalizatoriumi ir sujungtas su vandenilio recirkuliacine sistema, žaliavos tiekimo siurbliu, aukšto ir žemo slėgio separatoriais bei dviem adsorbcijos kolonomis dujiniams produktams valyti.

Žaliava į reaktorių (2) tiekama 320 °C temperatūros, 0,4 ml/min. debitu (masinis žaliavos greitis 0,5 t/(m³·h)), po to sumaišoma su recirkuliuojančiomis vandenilio dujomis santykiu 1:300 pagal tūrį (n. s.). Slėgis – 51 bar. Iš reaktoriaus (2) ištekėję konversijos produktai patenka į aukšto slėgio separatorių (6), kuriame atskiriama didžioji vandenilio, sieros vandenilio ir sausųjų angliavandenilinių dujų (metano ir etano) dalis. Skystoji frakcija iš aukšto slėgio separatoriaus (6) droseliuojama į žemo slėgio separatorių (7), kuriame nuo skystojo produkto atskiriamos C₃ ir C₄ angliavandenilinės dujos. Dujiniai produktai iš abiejų separatorių pašalinami pro viršutinę, o skystieji produktai – pro apatinę dalis. Po to skystieji produktai siurbliu (8) nukreipiami į stabilizavimo koloną (9), kurioje iš produkto

galutinai išvalomas sieros vandenilis. Iš stabilizavimo kolonos ištėkęs skystasis produktas atitinka prekiniamis kuro komponentams keliamus reikalavimus.



2.2 pav. Skystojo termolizės produkto katalizinio hidrinimo įrenginio schema: 1 – kaitinimo elementai, 2 – reaktorius, 3 – termoporos, 4 – sklendė, 5 – vandens aušintuvas, 6 – aukšto slėgio separatorius, 7 – žemo slėgio separatorius, 8 – siurblys, 9 – stabilizavimo kolona, 10 – apsauginis vožtuvas, 11 – trijų atšakų kaitinimo vožtuvas, 12, 13 – adsorbcinės kolonos, 14 – vandenilio kompresorius

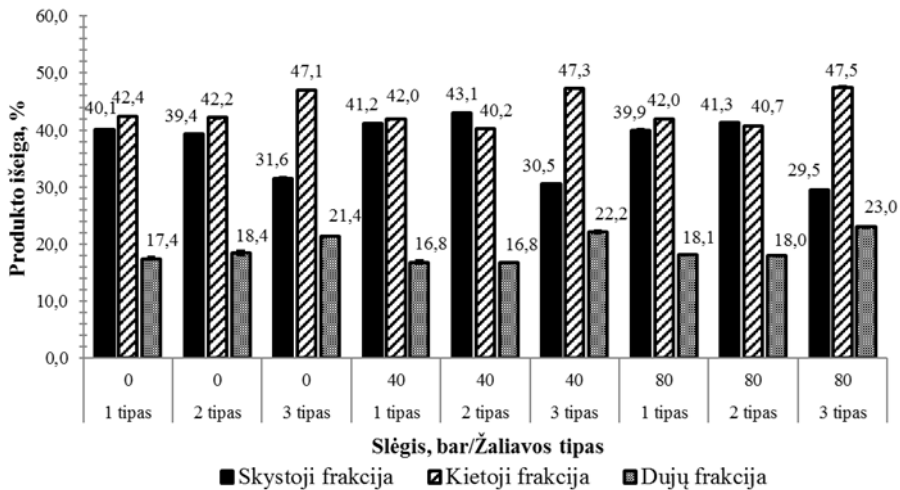
Dujiniai produktai, ištėkę iš aukšto slėgio separatoriaus, patenka į adsorberius (12, 13), kuriuose iš dujų išvalomas sieros vandenilis. Išvalytas dujų mišinys papildomas šviežiu vandeniliu, kad recirkuliuojančiame dujų sraute vandenilio būtų ne mažiau kaip 90 %, ir grąžinamas į viršutinę reaktoriaus dalį. Perteklinė dujų dalis sudeginama fakele.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Termolizės parametų įtaka produktų išeigai

3.1.1. Padangų smulkinimo laipsnio ir slėgio įtaka produktų išeigai

Naudotų padangų termolizės metu susidariusių skystųjų, kietųjų ir dujinių produktų išeigų pasiskirstymas, kai skirtingas slėgis ir žaliavos smulkinimo laipsnis, pateiktas 3.1 paveiksle. Gauti rezultatai rodo, kad atmosferinės termolizės metu daugiausia skystojo produkto (40,1 %) susidaro naudojant *1 tipo* žaliavą (stambiausią). Didinant žaliavos smulkinimo laipsnį, skystojo produkto išeiga



3.1 pav. Termolizės produktų išeiga pagal slėgį ir žaliavos smulkinimo laipsnį

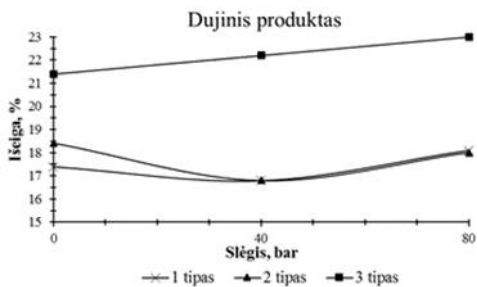
pradeda mažėti, dėl to gaunama daugiau kietojo ir dujinio produkto. Lyginant atmosferinės termolizės metu gautų visų trijų agregatinių būvių produktų išeigas su kitų autorių gautais rezultatais, pastebėta, kad jie yra panašūs (Laresgoiti, et al., 2004); (Shah, Jan, Mabood, & Shahid, 2006); (Berrueco, Esperanza, Mastral, Cemanos, & Garcia-Bacaicoa, 2005); (Islam, Islam, Mustafi, Rahim, & Haniu, 2013).

3.1 pav. pateikti rezultatai rodo, jog slėgio didinimas terminio padangų krekingo zonoje keičia pagrindinio (skystojo), taip pat ir kitų dviejų produktų išeigas. Be to, pastebėta, kad skystojo produkto išeigą stipriai veikia ir įkrovos smulkinimo laipsnis.

Didžiausia skystojo produkto išeiga (43,1 %) gauta antrosios pagal smulkumą žaliavos termolizės 40 bar slėgyje metu, naudojant pusiau nuolatinio veikimo vertikalųjį reaktorių (2.1 pav.). Lyginant šiuos skystojo produkto išeigos rezultatus su atmosferine termolize, kai vienodas žaliavos smulkinimo laipsnis, matyti, kad 40 bar slėgyje skystojo produkto išeiga yra maždaug 4 % didesnė nei atmosferinės termolizės atveju. Naudojant kito smulkinimo padangas (*3 ir 1 tipų*) pastebėta, jog mažėja skystojo produkto išeiga: susidaro atitinkamai 1,9 ir 12,6 % mažiau skystosios fazės nei *2 tipo* atveju. Dujinių ir kietųjų produktų išeigos, esant konversijos slėgiui 40 bar,

atitinkamai lygios 42 ir 16,8 % (1 tipas), 40,2 ir 16,8 % (2 tipas) bei 47,3 ir 22,2 % (3 tipas).

Skirtingo smulkumo (visų 3 frakcijų) padangų termolizės 80 bar slėgyje metu (3.1 pav.) pastebėta, kad skystojo produkto išeišos yra apytiksliai 1–2 % mažesnės nei 40 bar slėgyje, tačiau apie 2 % didesnės už gautas atmosferinės konversijos metu. Smulkintų padangų terminės



3.2 pav. Dujinio produkto išeišos priklausomybė nuo slėgio

destrukcijos medžiagų balansas rodo, kad padidinus slėgį reakcijos zonoje iki 80 bar, didėja dujinių produktų išeiša. Smulkiausios padangų frakcijos (3 tipo) atveju šis padidėjimas tiesiogiai proporcingas slėgiui ir kinta pagal tiesinę priklausomybę (3.2 pav.). Kitais dviem atvejais (naudojant 1 ir 2 tipo padangų frakcijas), šios priklausomybės yra netiesinės.

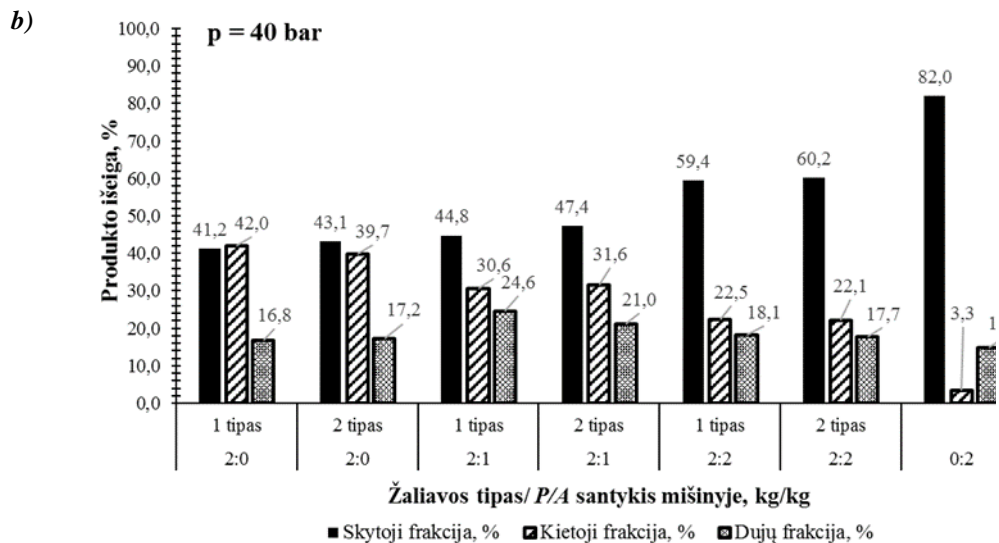
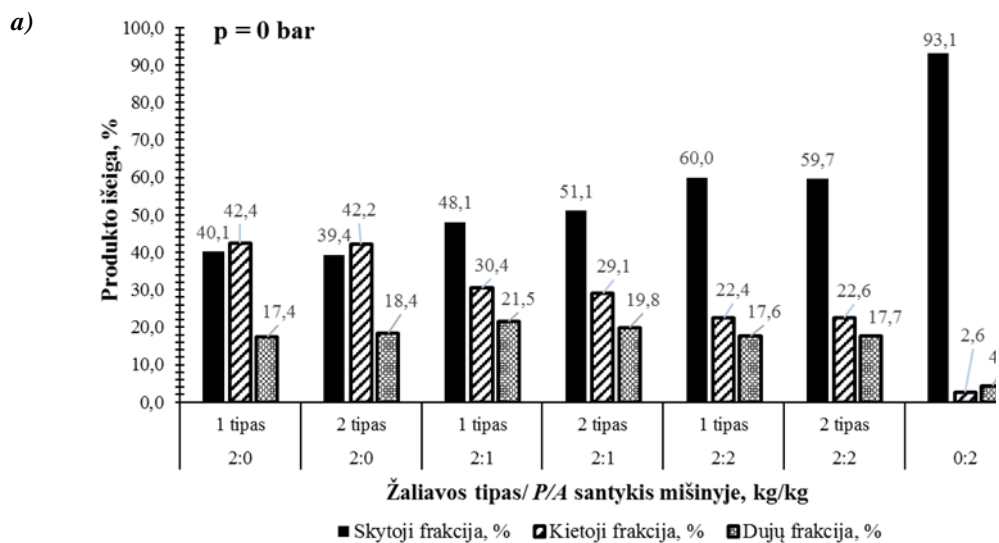
Toks dujinės fazės išeišos didėjimas, esant 80 bar slėgiui, gali būti grindžiamas tuo, kad dėl ilgesnio reakcijos produktų išbuvimo laiko reakcijos zonoje, kurioje vyrauja didelė temperatūra ir slėgis, ilgesnę anglies grandinę turintys angliavandeniliai labiau suskyla. Dėl to skystosios frakcijos sąskaita didėja dujinių produktų išeiša.

Kaip matyti iš 3.1 paveiksle pateiktų rezultatų, didžiausia kietojo produkto išeiša (47,5 %) gauta vykdant terminę smulkiausios padangų frakcijos konversiją 80 bar slėgyje. Be to, šie duomenys rodo, kad kietosios frakcijos išeišą mažai veikia termolizės slėgis.

3.1.2. P/A mišinio sudėties ir proceso sąlygų įtaka produktų išeišai

Užkraunant reaktorių 1 ir 2 tipų padangų frakcija, tarp jų gabalėlių susidaro tam tikro dydžio erdmės, dėl kurių ne visada šiluma iš krosnies kaitinimo elementų vienodu greičiu pasiekia reaktoriaus centrą. Dėl šios priežasties padangų gumos destrukcijos pradžia įvairiuose reaktoriaus tūrio taškuose būna skirtinga. Norėdami suvienodinti šį temperatūrų disbalansą reaktoriuje termolizės metu, kaip šilumos pernašą naudojome naudotą variklinę alyvą. Pasirinkta aukštos kokybės sintetinė alyva Q8 T 860 SAE 10W40, kuri paimta iš dyzelinio variklio, transporto priemonei nuvažiavus 23 000 km.

Gauti rezultatai po P/A mišinių termolizės pateikti 3.3 paveiksle. Iš jų matyti, kad didinant variklinės alyvos kiekį P/A mišinyje, didėja skystųjų ir dujinių produktų išeiša. Pagrindinė priežastis yra ta, kad visame tūryje P/A mišinio destrukcija prasideda maždaug tuo pačiu metu. Dėl to daugiau žaliavos molekulių gali dalyvauti dekompozicijos ir antrinėse reakcijose, kurių metu susidaro didesnis skystųjų angliavandenilių kiekis. Tačiau, esant šioms sąlygoms, žaliavos buvimo laikas reaktoriuje ilgėja, dėl to atsiranda galimybė susidaryti didesniam dujinių produktų kiekiui.



3.3 pav. Termolizės produktų išeigos pasiskirstymas pagal žaliavo smulkinimo laipsnį ir P/A santykį, kai skirtingas slėgis: a) 0 bar; b) 40 bar

Atmosferinės P/A mišinių termolizės metu (3.3a pav.), pastebėta, kad naudojant santykiu 2:1 sumaišytas padangas (neatsižvelgiant į frakcijos dydį) ir alyvą gaunama apie 8–11,7 % daugiau skystosios fazės nei tokiomis pat sąlygomis perdurbant grynas padangas. Padidinus alyvos kiekį dvigubai P/A mišinyje (2:2), skystosios fazės išeiga padidėjo maždaug 20 %, tačiau šis kiekis yra 6,6 % mažesnis už tą, kuris būtų gautas padangas ir alyvą perdurbant atskirai, po to sumaišius gautus skystuosius produktus.

Lyginant dujinių produktų išeigos pokyčius, pastebėta, kad naudojant mišinius, kurių P/A santykis yra 2:1, gaunama nuo 1,4 iki 4,1 % daugiau dujinių produktų nei jų buvo gauta iš padangų be alyvos. O 2:2 mišinių atveju dujinės fazės išeiga yra apie

17,6–17,7 %, kuri beveik sutampa su išeiga, gauta perdirbant padangas atmosferiniame slėgyje.

Kaip matyti iš 3.3a pav., dėl alyvos priedo padangų termolizėje yra mažesnė kietosios fazės išeiga. Tai matyti iš 2:1 ir 2:2 mišinių terminės konversijos, kurios metu kietosios fazės išeiga sumažėja apie 12–13,1 % ir 19,6–20 %, palyginti su kietojo produkto išeiga, gauta po padangų be alyvos termolizės.

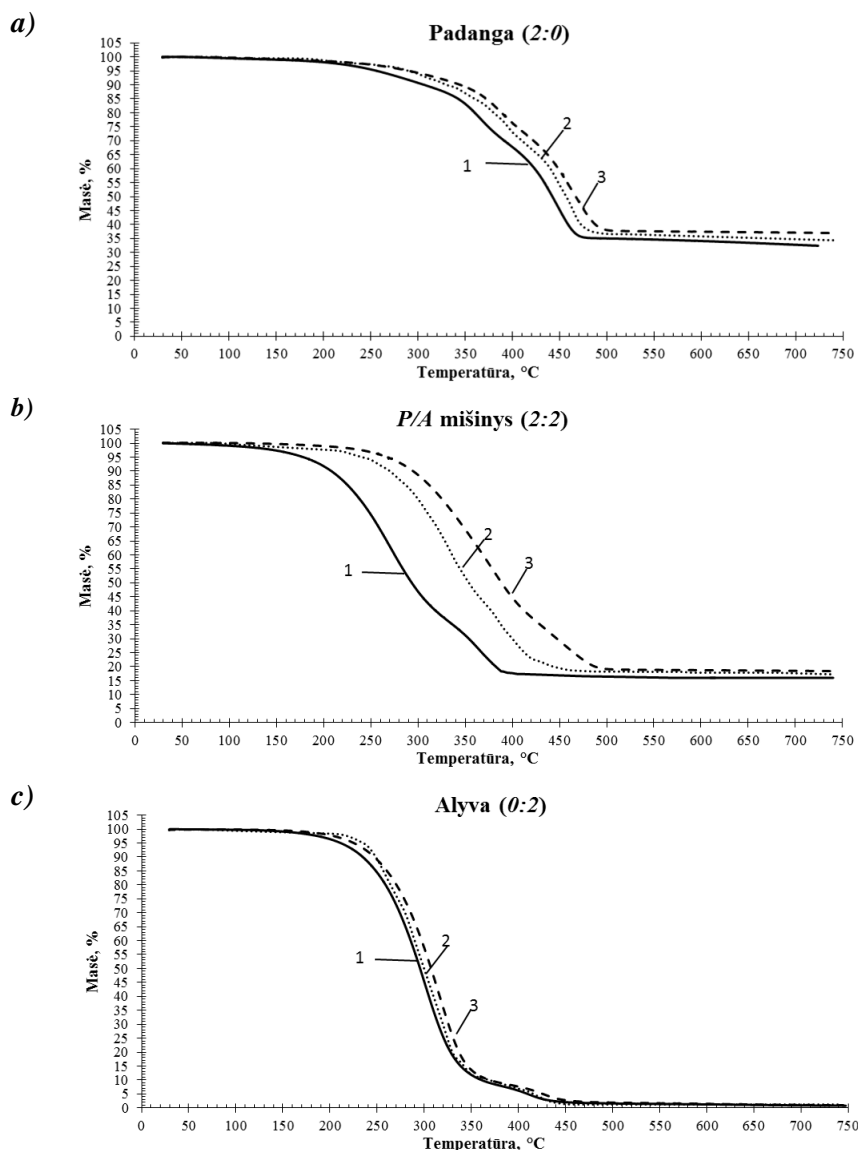
Nagrinėjant slėgio ir žaliavos smulkumo įtaką gaunamų produktų išeigai (3.1 pav.) po padangų termolizės nustatyta, kad daugiausia skystųjų produktų susidaro (43,1 %) termolizės 40 bar slėgyje metu, naudojant antrą pagal smulkumą žaliavą (2 *tipas*). Šiuo atveju dėl padidėjusio slėgio reakcijos zonoje yra maždaug 4 % didesnė skystojo produkto išeiga nei atmosferinės destrukcijos metu. Tačiau analogiškais sąlygomis atlikus *P/A* mišinių termolizę, esant viršslėgiui (3.3b pav.), buvo gautas priešingas efektas nei padangų be alyvos termolizės atveju, t. y. termolizuojuant 40 bar slėgyje 2:1 santykiu sumaišytų padangų ir alyvos mišinius, skystojo produkto išeiga mažėja 3,3–3,7 %. Tai galima paaiškinti tuo, kad dujinių produktų kiekis padidėja nuo 1,2 iki 3,1 %. O 2:2 mišinio atveju slėgis produktų išeigai įtakos beveik neturėjo (3.3 pav.).

Eksperimentiniai tyrimai rodo (3.3 pav.), kad skystosios fazės išeiga priklauso ne tik nuo alyvos kiekio *P/A* mišinyje ar slėgio, bet ir nuo padangų smulkinimo laipsnio. Nagrinėjant *P/A* mišinius (2:1 ir 2:2) nustatyta, kad per pirmosios padangų frakcijos (1 *tipo*) destrukciją tiek atmosferiniame, tiek padidintame slėgyje gauta apie 3 % daugiau skystųjų produktų nei naudojant 2 *tipo* žaliavą. Tai pastebėta tik tuomet, kai smulkintos padangos su alyva sumaišytos santykiu 2:1. Kitais atvejais, kai daugiau skiesta (2:2), žaliavos smulkinimo įtaka skystosios frakcijos išeigai buvo maža.

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad žaliavos smulkinimo laipsnis bei slėgis yra svarbūs proceso parametrai, veikiantys išgaunamą tikslinio produkto iš naudotų automobilinių padangų kiekį. Atlikti termolizės tyrimai rodo, kad, naudojant 3000 cm³ tūrio pusiau nuolatinio veikimo vertikalųjį bandomąjį reaktorių, optimalios padangų terminės destrukcijos sąlygos, kurių metu išgaunama didžiausia skystojo produkto išeiga (43,1 %), yra 40 bar slėgis ir 2 *tipo* žaliava. *P/A* mišinių atveju skystojo produkto išeigai daugiau įtakos turėjo alyvos kiekis mišinyje nei padangų smulkinimo laipsnis ar slėgis.

3.2. Padangų termolizės kinetiniai ir termodinaminiai parametrai

Padangų, alyvos ir jų mišinių termolizės reakcijos vyksta pagal radikalinį mechanizmą (Font, 2014). 3.4 paveiksle pateiktos TGA kreivės rodo pradinių žaliavų



3.4 pav. Naudotų padangų ir alyvos bei *P/A* mišinio (2:2) TG kreivės, kai skirtingas terminės destrukcijos greitis: 1 – 2,5 °C/min., 2 – 5 °C/min. ir 3 – 10 °C/min.

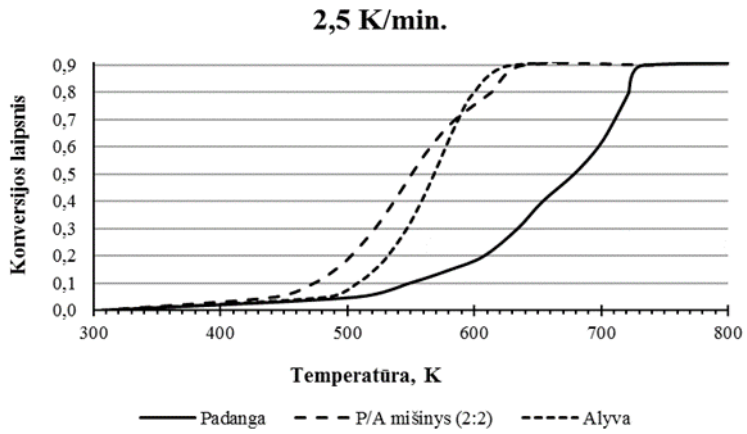
masės mažėjimą nuo temperatūros tam tikru laiko momentu. Padangų destrukcijos atveju (3.4 pav. a dalis) TGA kreivės buvo gulsčiausias, palyginti su kitomis (grynos alyvos ar *P/A* mišinių) kreivėmis. Taip yra dėl to, kad padangos sudarytos iš įvairių medžiagų: gamtinio kaučiuko (cis–poliizopreno) ir sintetinės gumos (SBG ir BG), plastifikatorių bei kitų priedų (Chen & Qian, 2003), kurių temperatūrinis suirimo intervalas yra gana platus (200–490 °C). Be to, padangų gumos destrukcijos TGA kreivės yra mažiau tolydžios nei *P/A* mišinių ar alyvos ir dažniausiai sudarytos iš

dviejų pakopų, apibūdinančių temperatūrą, kuriai esant pasiekiamas didžiausias terminio medžiagos irimo greitis. Pirmosios metu (3.4 pav. a dalis) vyksta poliizopreno (gamtinio kaučiuko), kurio didžiausias terminio suirimo greitis pasiekiamas 340–350 °C temperatūroje, destrukcija. Antrosios pakopos metu – polibutadieno (sintetinės gumos) destrukcija, didžiausias greitis pasiekiamas 420–425 °C temperatūroje (Onenc, Brebu, Vasile, & Yanik, 2012). Aukštesnėje nei 470–490 °C temperatūroje lieka padangų destrukcijos likutis, sudarytas iš organinės dalies bei neorganinių priedų.

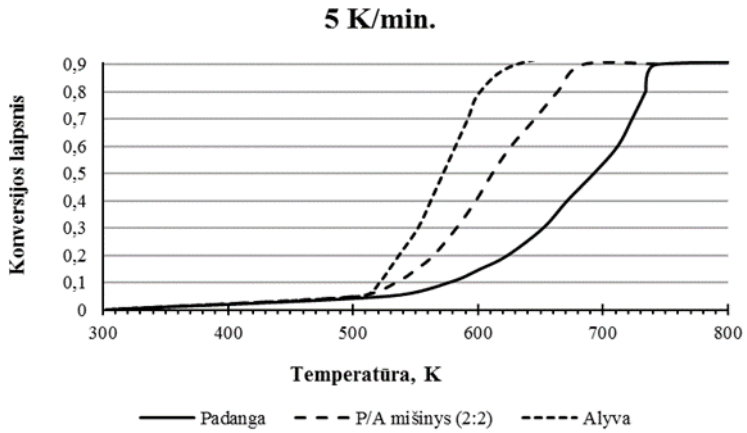
Analizuojant *P/A* mišinių termogravimetrines kreives (3.4 pav. b dalis) galima pastebėti, kad jose taip pat matyti dvi pakopos, atspindinčios poliizopreno ir polibutadieno destrukcijos temperatūrų intervalą. *P/A* mišinių TG analizės metu didžiausias terminio poliizopreno ir polibutadieno irimo greitis gautas žemesnėje temperatūroje, kitaip nei padangų destrukcijos atveju. Didžiausias poliizopreno suirimo greitis *P/A* mišinyje pasiektas maždaug 225–230 °C temperatūroje, o polibutadieno – apie 350–360 °C.

Kaip matyti iš 3.5 paveiksle pateiktų skirtingų žaliavų konversijos laipsnio kitimo kreivių, jog esant tam pačiam temperatūros kėlimo greičiui, *P/A* mišinių konversija labai priklauso nuo temperatūrinio gradiento. Kuo sparčiau žaliava buvo kaitinama, tuo vėliau prasidėjo *P/A* mišinio destrukcija, t. y. kai kaitinimo greitis buvo 2,5 K/min., ji prasidėjo apie 440 K, kai greitis buvo 4 kartus didesnis, destrukcijos pradžia persistūmė į aukštesnės temperatūros pusę per 100–105 K. Dažniausiai taip nutinka dėl iniciacijos reakcijų stadijos, kurios metu kaupiasi radikalai, vėliau tęsiantys grandinę. Be to, greičiau keliant temperatūrą reakcijos zonoje, santykinai užsitęsia pirmoji stadija, nulemianti vėlesnę destrukcijos pradžia.

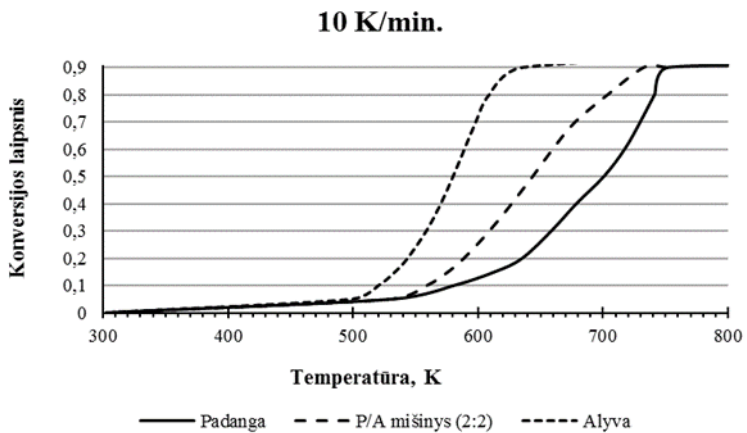
a)



b)



c)



3.5 pav. Naudotų padangų, P/A mišinio (2:2) ir naudotos alyvos terminės konversijos priklausomybės nuo temperatūros, esant skirtingiems terminės destrukcijos greičiams: a) 2,5 K/min., b) 5 K/min. ir c) 10 K/min.

Naudojantis termogravimetrinės analizės rezultatais, pagal ASTM E 1641 standarto bei Flynno ir Wallo metodikas apskaičiuoti kinetiniai ir termodinaminiai žaliavų terminės destrukcijos parametrai kiekvienam konversijos laipsniui (0,1–0,9). Skaičiuota, kad temperatūros kėlimo greitis yra 2,5 °C/min. – jis atitinka eksperimentinį, kuris naudotas šiame tiriamajame darbe, termiškai skaidant žaliavas. Gauti rezultatai pateikti 3.1–3.3 lentelėse.

3.1 lentelė. Kinetinės ir termodinaminės padangų termolizės savybės, kai skirtingi žaliavos konversijos laipsniai (0,1–0,9)

Konversijos laipsnis, α	Temperatūra, $T_{konv.}$	Prieš-eksponentinis faktorius, A	Aktyvacijos energija, E_a	Entropijos pokytis, ΔS	Entalpijos pokytis, ΔH	Gibso energijos pokytis, ΔG	Reakcijos greičio konstanta, k
–	K	–	kJ/mol	J/mol·K	kJ/mol	kJ/mol	–
0,1	548,68	$8,86 \cdot 10^8$	104,30	–87,01	99,73	147,48	0,10
0,2	607,81	$1,13 \cdot 10^{12}$	150,84	–28,41	145,79	163,06	0,12
0,3	634,16	$2,21 \cdot 10^{13}$	172,79	–4,03	167,52	170,08	0,13
0,4	653,96	$8,97 \cdot 10^{13}$	185,75	7,36	180,31	175,50	0,13
0,5	678,80	$1,40 \cdot 10^{17}$	233,42	68,16	227,77	181,51	0,15
0,6	698,02	$2,53 \cdot 10^{19}$	269,69	111,16	263,89	186,29	0,17
0,7	710,97	$1,45 \cdot 10^{21}$	298,25	144,67	292,34	189,48	0,18
0,8	722,03	$1,52 \cdot 10^{21}$	303,25	144,93	297,25	192,61	0,17
0,9	733,72	$1,08 \cdot 10^{22}$	319,97	161,07	313,87	195,69	0,18

3.2 lentelė. P/A mišinio (2:2) termolizės kinetinės ir termodinaminės savybės, kai skirtingi žaliavos konversijos laipsniai (0,1–0,9)

Konversijos laipsnis, α	Temperatūra, $T_{konv.}$	Prieš-eksponentinis faktorius, A	Aktyvacijos energija, E_a	Entropijos pokytis, ΔS	Entalpijos pokytis, ΔH	Gibso energijos pokytis, ΔG	Reakcijos greičio konstanta, k
–	K	–	kJ/mol	J/mol·K	kJ/mol	kJ/mol	–
0,1	473,14	29,10	26,40	–229,04	22,46	130,83	$3,55 \cdot 10^{-2}$
0,2	502,52	42,19	29,61	–226,45	25,43	139,23	$3,53 \cdot 10^{-2}$
0,3	521,36	52,85	31,72	–224,88	27,38	144,63	$3,51 \cdot 10^{-2}$
0,4	536,54	55,76	32,96	–224,68	28,50	149,05	$3,44 \cdot 10^{-2}$
0,5	550,38	59,20	34,16	–224,39	29,58	153,08	$3,39 \cdot 10^{-2}$
0,6	565,33	68,28	35,79	–223,43	31,09	157,40	$3,37 \cdot 10^{-2}$
0,7	584,55	97,70	38,69	–220,73	33,83	162,86	$3,41 \cdot 10^{-2}$
0,8	613,26	283,55	45,67	–212,27	40,57	170,75	$3,65 \cdot 10^{-2}$
0,9	638,47	306,52	48,11	–211,96	42,80	178,13	$3,55 \cdot 10^{-2}$

3.3 lentelė. Variklinės alyvos termolizės kinetinės ir termodinaminės savybės, kai skirtingi žaliavos konversijos laipsniai (0,1–0,9)

Konversijos laipsnis, α	Temperatūra, $T_{\text{konv.}}$	Priešeksponentinis faktorius, A	Aktyvacijos energija, E_a	Entropijos pokytis, ΔS	Entalpijos pokytis, ΔH	Gibso energijos pokytis, ΔG	Reakcijos greičio konstanta, k
–	K	–	kJ/mol	J/mol-K	kJ/mol	kJ/mol	–
0,1	507,76	$2,41 \cdot 10^{22}$	223,25	170,83	219,02	132,28	0,26
0,2	531,82	$1,31 \cdot 10^{26}$	271,38	241,92	266,96	138,30	0,29
0,3	546,90	$6,57 \cdot 10^{26}$	286,43	255,12	281,89	142,36	0,29
0,4	558,44	$6,91 \cdot 10^{26}$	292,80	255,36	288,16	145,55	0,28
0,5	568,38	$3,04 \cdot 10^{27}$	304,99	267,55	300,27	148,201	0,28
0,6	577,59	$2,97 \cdot 10^{28}$	320,80	286,36	315,99	150,59	0,29
0,7	587,36	$3,26 \cdot 10^{31}$	360,00	344,42	355,12	152,82	0,31
0,8	600,05	$1,68 \cdot 10^{35}$	409,99	415,32	405,01	155,79	0,34
0,9	629,23	$7,43 \cdot 10^{49}$	604,81	695,28	599,58	162,08	0,46

Iš šių duomenų matyti, kad didžiausia aktyvacijos energija (223,25 kJ/mol, kai konversijos laipsnis 0,1) buvo reikalinga naudotos variklinės alyvos destrukcijai. Kad suirtų sudėtingos padangų polimerų molekules suirtų, ši energija buvo truputį daugiau nei dvigubai mažesnė (apie 104 kJ/mol). O kinetiniai P/A mišinių skaičiavimai atskleidė, kad sumaišius šias dvi žaliavas kartu destrukcijai reikalinga aktyvacijos energija stipriai sumažėja, t. y. iki 26,4 kJ/mol, esant 0,1 konversijai.

Kaip matyti iš 3.1 ir 3.2 lentelių, kiekvienos žaliavos priešeksponentinio faktoriaus reikšmės išsidėsčiusios skirtingais intervalais. Padangų destrukcijos atveju nuo 10^3 iki 10^{22} , variklinės alyvos – nuo 10^{22} iki 10^{40} , o P/A mišinių – nuo 10^1 iki 10^2 . Pirmojo kietos fazės laipsnio reakcijų priešeksponentinis faktorius paprastai kinta nuo 10^5 iki 10^{16} . Mažesnės šio faktoriaus reikšmės dažnai žymi paviršiuje vykstančias reakcijas, tačiau jei jos nepriklauso nuo paviršiaus ploto, gali reikšti, jog reakcijos vyksta per susidarančius kompleksus. Jei šio faktoriaus reikšmės yra didelės, paprastai reiškia, kad reakcijos vyksta per laisvuosius kompleksus (Ivanova, Dimitrov, Georgieva, & Turmanova, 2012), (Marcilla, Gomez, Menargues, & Garcia-Quesada, 2007).

Termodinaminės ir kinetinės savybės yra glaudžiai susijusios, nes entalpijos, entropijos ir laisvosios Gibso energijos pokytis paprastai apskaičiuojamas iš kinetinių parametrų. Laisvosios Gibso energijos pokytis (ΔG^\ddagger) atspindi bendrą padidėjusią sistemos energiją. Ji priklauso nuo dviejų termodinaminių parametrų – entalpijos (ΔH^\ddagger) ir entropijos pokyčio (ΔS^\ddagger).

Entalpijos pokytis rodo energijos skirtumą tarp aktyviojo komplekso ir pradinės žaliavos. Jei jis yra mažas, lengviau susidaro aktyvusis kompleksas, kadangi potencinės energijos barjeras yra mažas.

Reakcijos entropijos pokytis atspindi, kiek arti prie termodinaminės pusiausvyros sistema yra. Pagal entropijos pokytį reakcijos skirstomos į greitas

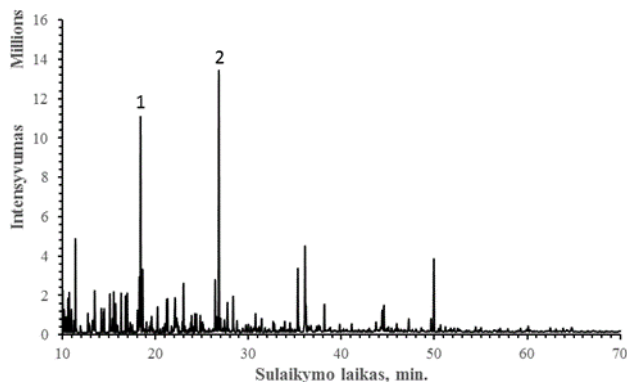
($\Delta S^\ddagger > 0$), normalias ($\Delta S^\ddagger \approx 0$) ir lėtas ($\Delta S^\ddagger < 0$) (Ivanova, Dimitrov, Georgieva, & Turmanova, 2012). Kaip matyti iš lentelėse 3.1–3.3 pateiktų entropijos reikšmių, padangų destrukcijos pradžioje vyrauja lėtosios reakcijos, tačiau temperatūrai reaktoriuje pakilus iki 641,16 K (368 °C) jos pereina į greitąsias ir tokios išlieka iki proceso pabaigos. Grynios alyvos atveju vyrauja tik greitosios reakcijos. Termolizei naudojant šių dviejų žaliavų mišinius (*P/A* mišinius), visame procese vyrauja tik lėtosios reakcijos su nedidele tendencija greitėti.

Reakcijos greičio konstantos įvairių žaliavų mišinių terminės destrukcijos metu išliko beveik tokios pat ir buvo atitinkamai lygios 0,10–0,18 (padangų) 0,26–0,34 (variklinės alyvos) ir $3,37 \cdot 10^{-2}$ – $3,65 \cdot 10^{-2}$ (*P/A* mišinių).

3.3. Skystojo termolizės produkto sudėtis ir savybės

3.3.1. Individuali pirminio skystojo padangų termolizės produkto sudėtis

Komponentinė skystojo padangų produkto termolizės sudėtis buvo nustatyta dujų chromatografijos / masių spektrometrijos (DC/MS) metodu. 3.6 paveiksle pateikta optimaliomis padangų termolizės sąlygomis (2 *tipas* ir 40 bar slėgis) gauto skystojo produkto (43,1 %) DCMS suminė jonų chromatograma (SJC), iš kurios matyti, kad termolizės metu susidaro daug įvairių junginių, tarp kurių dominuojantys yra benzenas ir toluenas.



3.6 pav. Skystojo termolizės produkto dujų chromatografijos / masių spektrometrijos DC/MS suminė jonų chromatograma (SJC); 1 – benzenas; 2 – toluenas

3.4 lentelėje pateikti kiekybiniai įvairiomis eksperimentinėmis sąlygomis gautų skystųjų produktų dujų chromatografijos, kurioje visi identifikuoti junginiai buvo sugrupuoti pagal organinių junginių klases, rezultatai. Jie rodo, kad skystasis padangų produktas yra sudėtingas įvairių organinių junginių klasių mišinys.

Atmosferinės padangų termolizės atveju pagrindiniai skystosios fazės komponentai yra aromatiniai angliavandeniliai (36–41 %), alkenai (22–24 %), alkanai (15–24 %) ir dienai (7–11 %). Padidinto slėgio padangų termolizėje pastebimas sumažėjęs alkenų, alkinų, dienų, trienų ir aromatinių angliavandenilių kiekis, dėl to padaugėja (6–15 %) sočiųjų angliavandenilių (alkanų). Šios struktūros angliavandeniliai labai pageidautini naftinės kilmės produktuose, nes didina jų

cheminį stabilumą laiko požūriu, t. y. juos sandėliuojant. Alkanų kiekio didėjimą skystajame padangų termolizės produkte nulemia ne tik padidėjęs slėgis, bet kartu ir smulkesni žaliavos gabalėliai (t. y. didesnis žaliavos smulkinimo laipsnis).

3.4 lentelė. Skirtingų organinių junginių klasių kiekis skystojoje frakcijoje, gautoje iš padangų termolizės

Organinių junginių klasė, %	Slėgis ir žaliavos tipas					
	0 bar ir <i>1 tipas</i>	0 bar ir <i>2 tipas</i>	0 bar ir <i>3 tipas</i>	40 bar ir <i>1 tipas</i>	40 bar ir <i>2 tipas</i>	40 bar ir <i>3 tipas</i>
Alkanai	15,53	22,23	23,51	30,49	28,13	31,43
Alkenai	23,39	22,35	23,92	26,23	26,83	24,85
Alkinai	0,22	0,24	0,31	0,33	0,31	0,10
Dienai	10,20	8,52	7,21	2,94	2,70	2,13
Trienai	1,47	0,65	1,49	0	0,13	0,53
Aromatiniai angliavandeniliai	40,86	40,31	36,83	34,34	35,42	34,88
Furanai	0,95	1,00	1,00	0,94	1,12	1,61
Kiti junginiai	7,38	4,7	5,73	4,73	5,36	4,47
Iš viso:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

3.4 lentelė (tęsinys)

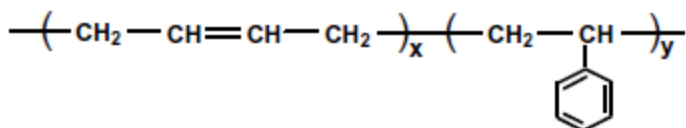
Organinių junginių klasė, %	Slėgis ir žaliavos tipas		
	80 bar ir <i>1 tipas</i>	80 bar ir <i>2 tipas</i>	80 bar ir <i>3 tipas</i>
Alkanai	40,57	39,10	39,23
Alkenai	17,62	16,28	16,40
Alkinai	0,18	0,30	0
Dienai	2,29	1,44	1,04
Trienai	0,13	0,07	0,37
Aromatiniai angliavandeniliai	34,91	37,89	39,00
Furanai	1,01	1,13	2,40
Kiti junginiai	3,29	3,79	1,55
Iš viso:	100,00	100,00	100,00

Kaip matyti iš 3.4 lentelės, didžioji visų komponentų, sudarančių skystąjį padangų termolizės produktą, dalis yra aromatiniai angliavandeniliai (išskyrus 80 bar slėgyje gautus), kurių daugiausia (36–41 %) aptikta po atmosferinės termolizės. Padidinus slėgį iki 40 bar pastebėta, kad aromatinių angliavandenilių (2–7 %), dienų (5–7 %) ir trienų (0,52–1,47 %) sumažėja. Dienų sumažėjimui skystajame produkte įtakos turi ne tik slėgis, bet ir žaliavos smulkinimo laipsnis, nes naudojant 3 *tipo* žaliavą buvo gauta apie 70 % mažiau dienų nei tokiais pat sąlygomis termiškai skaidant 1 *tipo* žaliavą. 3 *tipo* žaliavos atveju taip pat sumažėjo alkinų, tačiau padidėjo alkenų koncentracija (1–5 %).

Padidinus padangų termolizės slėgį dvigubai (iki 80 bar), dominuojančius aromatinus angliavandenilius pakeičia sotieji angliavandeniliai (alkanai), kurių rasta maždaug du kartus daugiau nei skystajame produkte iš padangų, jas termiškai skaidant atmosferiniame slėgyje. 80 bar slėgyje perdirbant įvairaus smulkumo padangas nustatyta, kad didėjant padangų smulkinimo laipsniui mažėja nesočiųjų angliavandenilių kiekis skystajame produkte, maždaug tiek pat kaip ir 40 bar slėgyje. Tačiau dieninių angliavandenilių 80 bar slėgyje sumažėjo dar labiau nei 40 bar slėgyje – truputį daugiau nei du kartus (3.4 lentelė).

Išsamesnė aromatinių angliavandenilių analizė pateikta 3.5 lentelėje. Gauti rezultatai iš dalies sutampa su Kyari et al. (2005) paskelbtais, kurie teigia, kad aromatinė skystojo padangų produkto dalis daugiausia yra sudaryta iš alkilintų benzeno ir indeno darinių.

Skystuosiuose produktuose, gautuose po atmosferinės termolizės iš alkilintų benzeno darinių, daugiausia aptikta benzeno, tolueno, ksileno ir etilbenzeno. Šių komponentų susidarymas skystojoje fazėje gali būti paaiškintas tuo, kad gaminant automobilines padangas naudojamas stireno ir butadieno kopolimeras (SBG) (3.7 pav.), kurio molekulės fragmentą sudaro vienas benzeno žiedas, vienas dvigubasis ryšys bei viengubi C–C ryšiai.



3.7 pav. Struktūrinės stireno ir butadieno kopolimero formulės fragmentas

Termiškai veikiant padangas sudarančius polimerus bei kitus juos sudarančius junginius, jie skyla pagal radikalinį grandininį mechanizmą į mažos molekulinės masės junginius, pavyzdžiui, į tolueną, ksileną, etilbenzeną, dujinius angliavandenilius ir kt.

Nagrinėjant slėgio įtaką aromatinės skystojo produkto dalies junginiams pastebėta, jog padangų termolizės aukštesniame slėgyje (80 bar) metu išauga apie 3,3 % alkilintų benzeno darinių kiekis, ypač tais atvejais, kai buvo naudotos 2 ir 3 tipų žaliavos frakcijos (3.5 lent.). Išsamiau nagrinėjant alkilintus benzeno junginius pastebėta, kad destrukcijos padidintame slėgyje metu skystajame termolizės produkte susidaro mažiau benzeno (maždaug 2–5 %), tolueno (1–2,5 %) ir stireno (0,15–0,4 %), tačiau daugėja etilbenzeno ir ksileno.

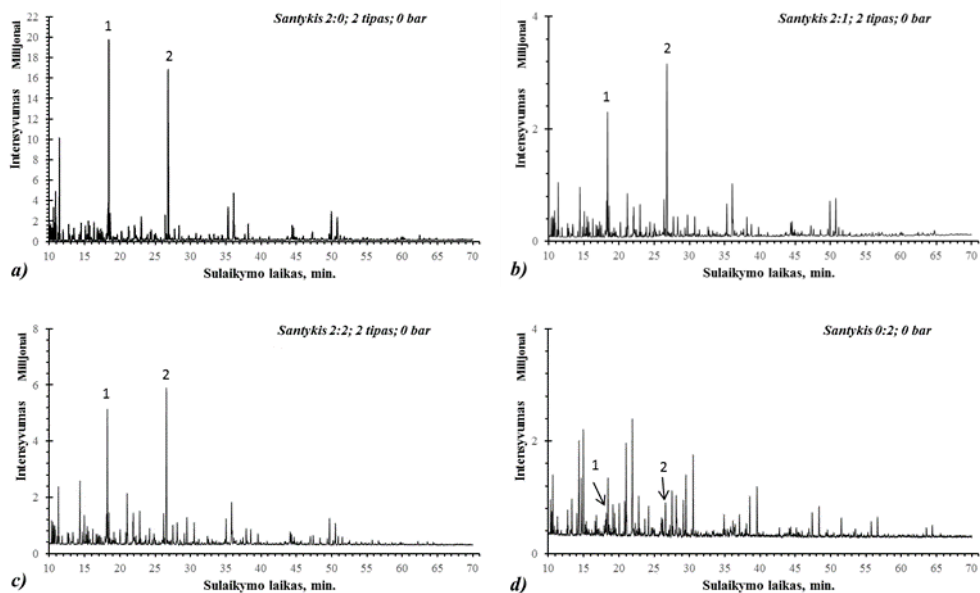
Analizuojant aromatinės skystojo produkto dalies sudėties priklausomybę nuo žaliavos smulkumo, nustatyta, kad 2 tipo žaliavos terminės destrukcijos 40 ir 80 bar slėgyje metu susidaro didesnis benzeno, tolueno ir alkilintų naftalenų kiekis nei tokiais pat sąlygomis perdirbant kitų dviejų frakcijų žaliavas.

3.5 lentelė. Aromatinės skystųjų padangų termolizės produktų dalies sudėtis

Aromatiniai junginiai, %	Slėgis ir žaliavos tipas								
	0 bar ir <i>1 tipas</i>	0 bar ir <i>2 tipas</i>	0 bar ir <i>3 tipas</i>	40 bar ir <i>1 tipas</i>	40 bar ir <i>2 tipas</i>	40 bar ir <i>3 tipas</i>	80 bar ir <i>1 tipas</i>	80 bar ir <i>2 tipas</i>	80 bar ir <i>3 tipas</i>
Benzenas	11,75	11,79	10,53	7,71	6,87	8,62	7,68	8,40	8,09
Toluenas	10,91	10,26	10,84	8,43	9,34	8,84	8,86	9,00	8,56
Etilmetilbenzenas	0,27	0,25	0,27	0,29	0,29	0,25	0,29	0,29	0,42
Etilbenzenas	2,15	2,14	2,24	2,16	2,40	2,41	2,35	2,45	2,63
Stirenas	0,57	0,38	0,30	0,18	0,23	0,12	0,19	0,17	0,10
Ksilenai	4,43	5,13	4,09	5,14	4,61	5,16	5,14	5,64	5,26
Kiti alkilinti benzenai	7,05	6,45	6,80	8,36	8,91	7,21	8,59	10,13	10,81
Suminis alkilintų benzenų kiekis	25,38	24,61	24,54	24,56	25,78	23,99	25,42	27,68	27,78
Naftalenas	0,25	0,31	0,14	0,16	0,14	0,21	0,17	0,17	0,31
Alkilinti naftalenai	0,14	0,05	0,03	0,10	0,59	0,01	0,01	0,28	0,07
Indenas	0	0,34	0	0	0	0	0	0	0
Alkilinti indenai	1,32	1,04	0,84	1,02	1,06	0,85	0,87	0,75	0,98
Fenolis	0,16	0,13	0	0	0,11	0,12	0,10	0	0,22
Alkilinti fenoliai	0,08	0,20	0,05	0,03	0,26	0,29	0	0,02	0,53
Kiti aromatiniai junginiai	1,78	1,84	0,70	0,76	0,61	0,79	0,66	0,59	1,02
Iš viso:	40,86	40,31	36,83	34,34	35,42	34,88	34,91	37,89	39,00

3.3.2. Individuali pirminio skystojo padangų ir alyvos mišinio termolizės produkto sudėtis

3.8 paveiksle pateiktos skystųjų produktų, gautų iš skirtingu santykiu sumaišytų P/A mišinių atmosferinės termolizės, DCMS suminės jonų chromatogramos. Iš jų matyti, kad alyvos naudojimas padangų termolizei turi žymų poveikį pagrindinio produkto komponentinei sudėčiai, t. y. sumažėja benzeno ir tolueno kiekis.



3.8 pav. Skystojo termolizės produkto DC/MS SJC, gauta iš: a) naudotų padangų; b) naudotų padangų ir variklinės alyvos mišinių, kurių santykis pagal masę yra 2:1; c) P/A mišinių, kurių santykinis kiekis 2:2; d) variklinės alyvos; 1 – benzenas; 2 – toluenas

Skirtingomis sąlygomis gautų skystųjų produktų DCMS analizės rezultatai pateikti 3.6 lentelėje, kurioje identifikuoti junginiai taip pat sugrupuoti į pagrindines organinių junginių klases. Šie rezultatai rodo, kad skystajame produkte, gautame iš grynos alyvos, kitaip nei iš padangų, didžiąją visų komponentų dalį sudaro alkanai (apie 41 %) ir alkenai (apie 40 %). Taip yra dėl to, kad sintetinės alyvos dažniausiai gaminamos iš polialfaalkenų, esterių, fosfatinių esterių, poliglikolių, silikoninių skysčių ir t. t. (Markova, Makarenko, Kong, & Han, 2014).

Komponentinė skystojo produkto, gauto atmosferiniame slėgyje termolizuojant P/A mišinius, sudarytus iš (2 tipo) padangų, sumaišytų su varikline alyva santykiu 2:1 arba 2:2, sudėtis rodo, kad alyva mišinyje padeda susidaryti didesniai alkoholių (1,5–2,5 %) bei nesočiųjų angliavandenilių (alkenų (8,6–11,45 %), alkinų (2,2 %)) kiekiui bei slopina reakcingųjų dienų (1,0–2,4 %) susidarymą. Be to, naudojant tokios sudėties mišinius sumažėjo stabilųjų alkanų (2,7–3,9 %) ir aromatinių angliavandenilių (6,9–13,0 %).

3.6 lentelė. Skirtingų organinių junginių klasių kiekis skystojoje frakcijoje, gautoje iš įvairios sudėties P/A mišinių termolizės

Organinių junginių klasė, %	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis					
	1 tipas					
	0 bar ir 2:0	0 bar ir 2:1	0 bar ir 2:2	40 bar ir 2:0	40 bar ir 2:1	40 bar ir 2:2
Alkanai	15,53	26,98	29,42	30,49	37,25	38,66
Alkenai	23,39	26,14	34,54	26,23	24,71	30,46
Alkinai	0,22	0,26	2,83	0,33	1,27	0,43
Dienai	10,20	3,70	1,93	2,94	1,98	1,84
Trienai	1,47	1,45	1,39	1,00	0,92	0,87
Alkoholiai	0,18	4,53	2,08	0,39	1,39	2,57
Aromatiniai angliavandėniliai	41,81	29,96	23,45	35,28	31,56	21,84
Kiti junginiai	7,20	6,98	4,36	3,34	0,92	3,33
Iš viso:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

3.6 lentelė (tęsinys)

Organinių junginių klasė, %	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis							
	2 tipas						Naudota variklinė alyva	
	0 bar ir 2:0	0 bar ir 2:1	0 bar ir 2:2	40 bar ir 2:0	40 bar ir 2:1	40 bar ir 2:2	0 bar ir 0:2	40 bar ir 0:2
Alkanai	22,23	19,53	18,36	28,13	34,24	29,61	40,74	57,51
Alkenai	22,35	30,95	33,80	26,83	21,06	32,24	39,04	28,95
Alkinai	0,24	0,00	2,45	0,31	1,01	0,00	1,32	0,00
Dienai	8,52	7,50	6,16	2,70	1,97	1,37	5,26	2,49
Trienai	0,65	0,00	0,78	0,13	0,07	0,00	0,00	0,00
Alkoholiai	0,02	2,48	1,53	2,35	2,29	2,02	3,53	0,09
Aromatiniai angliavandėniliai	41,31	34,40	28,33	36,54	34,48	29,80	5,91	8,55
Kiti junginiai	4,68	5,14	8,59	3,01	4,88	4,96	4,20	2,41
Iš viso:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

O atmosferinės termolizės metu gautame skystajame produkte iš P/A mišinių, kurie paruošti naudojant stambiausią padangų frakciją (1 tipas), itin padidėjo alkanų išeiga (apie 11,4–14 %). Be to, reikia pažymėti, kad šiame produkte susidaro daug mažesnis dienų (6,5–8,3 %) ir aromatinių angliavandėnilių (11,85–18,4 %) kiekis.

Kaip rodo rezultatai (3.6 lentelė), P/A mišinių termolizės 40 bar slėgyje metu gaunamas mažesnis dienų (iki 5,6 %) ir trienų (iki 0,8 %) kiekis, o tokiomis sąlygomis gaunamas alkanų prieaugis yra nuo 9 iki 15 %. Padidėjęs alkanų kiekis pastebėtas ne

tik didinant slėgį, bet ir pridedant į *P/A* mišinį daugiau variklinės alyvos. Tirtomis sąlygomis didžiausias sočiųjų angliavandenilių (alkanų) kiekis (38,66 %) skystajame produkte aptiktas, kai *I tipo* žaliava buvo sumaišyta su varikline alyva santykiu 2:2 ir termiškai skaidoma 40 bar slėgyje.

Variklinės alyvos Q8 T 860 SAE 10W40 termolizės padidintame slėgyje (40 bar) metu pastebėta, kad skystajame produkte stipriai padaugėja sočiųjų angliavandenilių (~17 %), o bendras jų kiekis šiame produkte siekia net 57,5 %. Kitų alifatinių angliavandenilių išėigos, palyginti su atmosferine termolize, žymiai sumažėja, t. y. alkenų gauta apie 10 % mažiau; dienų daugiau nei dvigubai, o alkinų ir dienų skystajame produkte iš viso neaptikta.

Kaip minėta anksčiau, atmosferinės padangų termolizės metu variklinė alyva sumažina susidarančių aromatinių angliavandenilių kiekį skystajame produkte. Tačiau pastebėta, kad analogiškų mišinių termolizės 40 bar slėgyje metu slėgio įtaka aromatiniams junginiams susidaryti pagrindiniame produkte yra nedidelė, t. y. gautos skaitinės reikšmės kinta 1–2 % intervalu.

Aromatinės skystosios fazės dalies, gautos iš *P/A* mišinių, analizės rezultatai pateikti 3.7 lentelėje, kurioje visi nustatyti aromatiniai junginiai suskirstyti į 5 grupes. Anksčiau minėta (3.5 lent.), jog aromatinėje skystojo padangų produkto dalyje vyraujantys komponentai yra benzenas, alkilinti benzeno ir indeno dariniai. Grynos alyvos atveju beveik visa aromatinė dalis sudaryta tik iš benzeno ir alkilintų jo darinių. Komponentinė aromatinės skystosios *P/A* mišinių fazės dalies analizė parodė, jog šiuose produktuose išlieka labai panašios aromatinių junginių pasiskirstymo tendencijos, kaip ir gautuose iš padangų be alyvos. Pagrindinis skirtumas yra tas, kad skystuosiuose produktuose iš *P/A* mišinių susidaro daug mažesnis benzeno, tolueno, etilmetilbenzeno, etilbenzeno, stireno ir alkilintų tiofenų kiekis.

Atmosferinės termolizės atveju naudojant *P/A* mišinius, paruoštus iš *2 tipo* žaliavos ir alyvos santykiu 2:2, buvo gauta, kad skystajame produkte benzeno kiekis sumažėja nuo 11,79 iki 6,85 %, o tolueno – nuo 10,26 iki 8,56 %. O kai *P/A* mišiniai buvo ruošti iš *1 tipo* žaliavos (stambiausioji frakcija), benzeno ir tolueno kiekiai skystajame produkte buvo dar mažesni: benzeno sumažėjo nuo 11,79 iki 2,16 %, o tolueno – nuo 10,91 iki 4,16 %. Etilbenzeno ir alkilintų tiofeno darinių išėigos po atmosferinės termolizės išliko beveik nepakitusios, nepriklausomai nuo destrukcijai naudotos žaliavos smulkinimo laipsnio.

3.7 lentelė. Aromatinės skystųjų P/A mišinių termolizės produktų dalies sudėtis

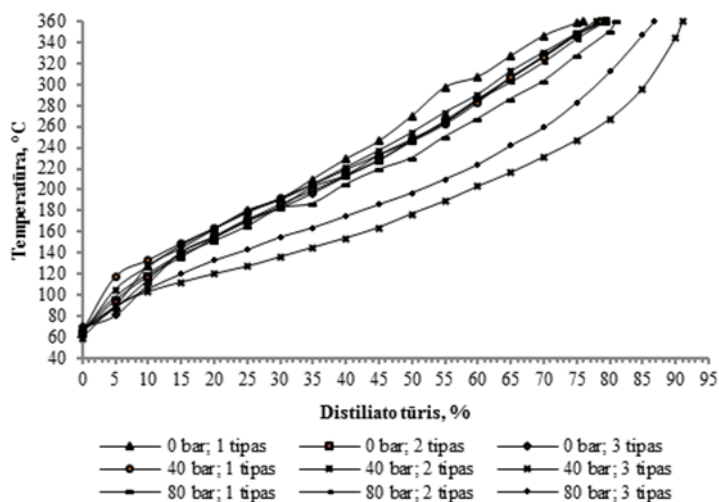
Aromatiniai junginiai, %	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis													
	1 tipas						2 tipas						Naudota variklinė alyva	
	0 bar ir 2:0	0 bar ir 2:1	0 bar ir 2:2	40 bar ir 2:0	40 bar ir 2:1	40 bar ir 2:2	0 bar ir 2:0	0 bar ir 2:1	0 bar ir 2:2	40 bar ir 2:0	40 bar ir 2:1	40 bar ir 2:2	0 bar ir 0:2	40 bar ir 0:2
Benzenas	11,75	2,81	2,16	7,71	2,83	2,38	11,79	6,67	6,85	6,87	4,35	8,15	0,80	1,33
Toluenas	10,91	4,65	4,16	8,43	5,80	4,43	10,26	10,17	8,56	9,34	5,66	9,52	1,94	2,92
Etilmetilbenzenas	0,27	0,24	0,19	0,29	0,23	0,16	0,25	0,30	0,00	0,29	0,31	0,19	0,13	0,00
Etilbenzenas	2,15	1,25	1,33	2,16	1,67	1,18	2,14	1,98	1,43	2,40	1,93	1,65	0,37	0,64
Stirenas	0,57	0,30	0,00	0,18	0,00	0,00	0,38	0,39	0,00	0,23	0,00	0,02	0,00	0,00
Ksilenai	4,43	3,66	3,53	5,14	1,14	3,22	5,13	5,51	3,69	4,61	4,19	4,51	1,08	2,07
Kiti alkilinti benzenai	7,05	12,80	8,38	8,36	15,87	7,93	6,45	6,53	5,79	8,91	13,19	6,12	1,16	1,39
Suminis alkilintų benzenų kiekis	25,38	22,90	18,59	24,56	24,71	16,92	24,61	24,88	19,47	25,78	25,28	22,01	4,68	7,02
Naftalenas	0,25	0,39	0,19	0,16	0,35	0,21	0,31	0,19	0,20	0,14	0,35	0,34	0,00	0,00
Alkilinti naftalenai	0,14	1,02	0,47	0,10	0,69	0,15	0,05	0,62	0,00	0,59	1,14	0,00	0,00	0,20
Indanas	0,23	0,42	0,33	0,31	0,44	0,29	0,25	0,30	0,23	0,29	0,49	0,31	0,00	0,00
Indenas	0,00	0,00	0,14	0,00	0,21	0,13	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00
Alkilinti indenai	1,32	1,44	1,52	1,02	1,41	0,81	1,04	0,00	0,05	1,06	0,99	0,18	0,02	0,00
Fenolis	0,16	0,14	0,07	0,00	0,09	0,07	0,13	0,35	0,41	0,11	0,22	0,10	0,00	0,00
Alkilinti fenoliai	0,08	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,20	0,84	0,76	0,26	0,21	0,00	0,31	0,00
Tiofenas	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Alkilinti tiofenai	0,95	0,47	0,38	0,92	0,16	0,43	0,94	0,55	0,36	0,94	0,73	0,71	0,00	0,00
Kiti aromatiniai junginiai	1,55	0,37	0,60	0,47	0,67	0,45	1,65	0,00	0,00	0,50	0,72	0,00	0,00	0,00
Iš viso:	41,81	29,96	23,45	35,28	31,56	21,84	41,31	34,40	28,33	36,54	34,48	31,80	5,91	8,55

Nagrinėjant destrukcijos slėgio įtaką benzeno ir tolueno pasiskirstymui skystajame produkte, gautame iš P/A mišinių termolizės, pastebėta, kad tik vienu atveju – slėgi padidinus iki 40 bar (sumaišius 2 tipo žaliavą ir P/A mišinį santykiu 2:1) – sumažėja benzeno (2,3 %) ir tolueno (4,5 %). Naudojant kitas P/A mišinio variacijas benzeno ir tolueno kiekis skystajame produkte išauga atitinkamai iki 1,3 % (benzeno) ir 0,2–1,2 % (tolueno). Kaip rodo 3.7 lentelės rezultatai, etilmetilbenzeno, etilbenzeno, ksileno, naftaleno, indeno ir fenolio kiekis skystajame produkte mažai tepriklauso nuo proceso sąlygų.

Nagrinėjant skystojo produkto sudėtį nustatyta, kad terminės padangų destrukcijos metu susiformuoja įvairių terpenų (limonenas, β–mircenas, α–pinenas ir kt.), kurie paprastai aptinkami eteriniuose augalų aliejuose. Daugiausia nustatyta limoneno, kurio kiekis svyravo 1,25–3,02 %. Laresgoiti ir kt. (2004) skystajame padangų termolizės produkte nustatė 5,12 % limoneno, šiek tiek mažiau (3,1 %) jo aptiko Cunliffe and Williams (1998) ir 4,0 % – Pakdel ir kt. (2001). Tyrimų metu pastebėta, kad limoneno kiekis šiuose produktuose labai priklauso nuo slėgio, t. y. jam didėjant susidarančio limoneno mažėja.

3.3.3. Frakcinės skystojo produkto sudėties tyrimas

Padangų termolize gautų skystųjų produktų distiliacijos duomenys pateikti 3.9 paveiksle. Grafiniai duomenys rodo, kad visų skystųjų iš padangų gautų produktų virimo pradžios temperatūra (VPT) kinta siauru intervalu (59–70 °C), taip pat galima teigti, jog ji beveik neveikiama nei slėgio, nei žaliavos smulkinimo laipsnio. Virimo pradžios temperatūra labai priklauso nuo aušinimo sistemos efektyvumo, kuo geriau



3.9 pav. Skystųjų padangų termolizės produktų distiliacijos duomenys

iš reaktoriaus išeinantys dujiniai termolizės produktai kondensuojami ir atskiriami nuo lengvųjų skilimo produktų (termolizės dujų), tuo ji žemesnė.

Iš 3.9 paveiksle pateiktų distiliacijos kreivių matyti, jog didžioji jų dalis turi panašų posvyrio kampą, išskyrus dvi, kurios atitinka skystąjį produktą, gautą iš 3 tipo žaliavos, termolizuojant ją 40 ir 80 bar slėgyje. Šių kreivių (3 tipo) posvyrio kampas rodo, kad skystuosiuose produktuose, gautuose perdirbant 3 tipo žaliavą padidinto slėgio sąlygomis, vyrauja lengvesniųjų angliavandenilių frakcijos, kurios atitinka benzininę frakciją ir turi virimo temperatūrą nuo VPT iki 200 °C. Benzino frakcijos išeiga gauta 58,9 ir 51,2 %, atitinkamai pagal destrukcijos metu naudotą slėgį (3.8 lent.). Didesnį lengvųjų komponentų kiekį skystajame padangų termolizės produkte iš 3 tipo žaliavos galima paaiškinti tuo, kad smulkesni padangų gabalėliai greičiau pasiekia destrukcijos, kurios metu sudėtingos polimerinės struktūros suskyla iki atitinkamo ilgio benzino sudėtį atitinkančių molekulių, temperatūrą.

Fracionuojant skystuosius produktus, gautus iš 1 ir 2 tipų žaliavos (3.8 lent.), benzino frakcijos išskirta daug mažiau (32,4–38,6 %) nei iš 3 tipo žaliavos gauto skystojo produkto. Šiuose produktuose dominuoja dyzelino frakcija, kurios virimo temperatūros intervalas yra nuo 200 iki 360 °C. Jos angliavandeniliai gali būti panaudoti kaip žaliava dyzelinui ar jam giminingam kurui gaminti.

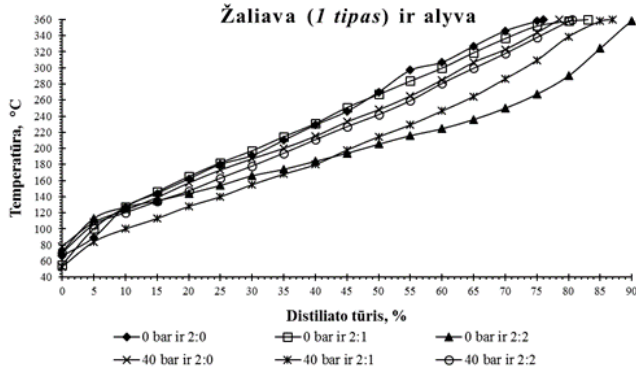
3.8 lentelė. Frakcijų išeigos iš skystojo padangų termolizės produkto

Frakcija, %	Slėgis ir žaliavos tipas								
	0 bar ir 1 tipas	0 bar ir 2 tipas	0 bar ir 3 tipas	40 bar ir 1 tipas	40 bar ir 2 tipas	40 bar ir 3 tipas	80 bar ir 1 tipas	80 bar ir 2 tipas	80 bar ir 3 tipas
Benzino	32,4	35,4	35,9	33,1	33,3	58,9	38,6	34,2	51,2
Dyzelino	43,6	44,1	43,6	45,4	44,7	32,1	42,4	45,3	35,6
Iš viso:	76,0	79,5	79,5	78,5	78,0	91,0	81,0	79,5	86,8

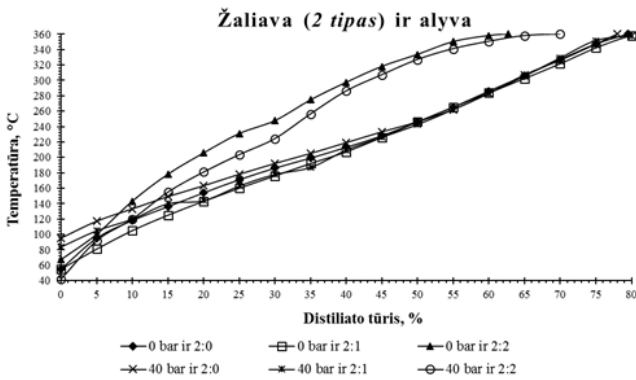
Iš 3.9 paveiksle pateiktų distiliacijos kreivių matyti, kad didesnę įtaką benzino ir dyzelino frakcijų išeigai iš skystojo termolizės produkto, gauto perdirbant padangas padidintame slėgyje, turi žaliavos smulkinimo laipsnis nei slėgis reaktoriuje.

Kitame etape buvo analizuojami skystųjų produktų iš P/A mišinių distiliacijos duomenys, o grafinė jų išraiška pateikta 3.10 paveiksle. Rezultatai rodo, kad skystųjų produktų, gautų termolizuojant padangas, sumaišytas su atitinkamu naudotos variklinės alyvos kiekiu, virimo pradžios temperatūra yra šiek tiek mažesnė (42–84 °C) nei skystųjų produktų iš padangų be alyvos (59–70 °C). Mažesnės skystųjų produktų iš P/A mišinių virimo pradžios temperatūrų reikšmės gali būti paaiškintos tuo, kad vieno iš P/A mišinio komponentų (naudotos variklinės alyvos) skystieji termolizės produktai (3.10c pav.) pasižymi žemesne virimo pradžios temperatūra (46–53 °C) nei produktai iš padangų.

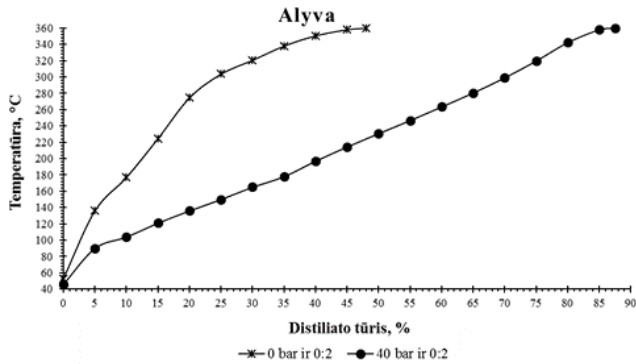
a)



b)



c)



3.10 pav. Skystųjų *P/A* mišinių ir alyvos termolizės produktų distiliacijos duomenys

Daugeliu atvejų (3.10 pav.) variklinės alyvos priedas *P/A* mišiniuose turėjo teigiamą efektą frakcijos, kurios virimo temperatūros intervalas yra VPT–360 °C, išėigai. Didžiausia šios (VPT–360 °C) frakcijos išėiga (92 %) (3.9 lent.) gauta distiliuojant skystąjį produktą, gautą atmosferiniame slėgyje termolizuojant *P/A* mišinį iš *1 tipo* žaliavos, sumaišytos su varikline alyva santykiu 2:2. Šios virimo

temperatūros frakcija (VPT–360 °C) naftos produktų perdirbimo pramonėje plačiai naudojama varikliniams degalams gaminti.

3.9 lentelė. Frakcijų išeigos iš skystojo *P/A* mišinių termolizės produkto

Frakcija, %	Žaliavos tipas, slėgis ir <i>P/A</i> santykinis kiekis					
	<i>1 tipas</i>					
	0 bar ir 2:0	0 bar ir 2:1	0 bar ir 2:2	40 bar ir 2:0	40 bar ir 2:1	40 bar ir 2:2
Benzino	32,4	31,0	48,0	33,1	46,0	37,0
Dyzelino	43,6	52,0	44,0	45,4	41,0	43,5
Iš viso:	76,0	83,0	92,0	78,5	87,0	80,5

3.9 lentelė (tęsinys)

Frakcija, %	Žaliavos tipas, Slėgis ir <i>P/A</i> santykinis kiekis							
	<i>2 tipas</i>						Naudota variklinė alyva	
	0 bar ir 2:0	0 bar ir 2:1	0 bar ir 2:2	40 bar ir 2:0	40 bar ir 2:1	40 bar ir 2:2	0 bar ir 0:2	40 bar ir 0:2
Benzino	35,4	38,0	19,0	33,3	37,6	24,0	12,0	41,0
Dyzelino	44,1	45,0	43,7	44,7	42,5	46,0	36,0	46,5
Iš viso:	79,5	83,0	62,7	78,0	80,1	70,0	48,0	87,5

Skystųjų produktų, gautų iš *P/A* mišinių (*2 tipo* žaliava; 2:1; atmosferinė termolizė), distiliacijos rezultatai (3.9 lent.) atskleidė, kad standartinės degalų frakcijos (VPT–360 °C) išeiga padidėja 3,5 %. O skystajame produkte, gautame iš termolizės padidinto slėgio sąlygomis (40 bar), šios frakcijos išeiga didėja šiek tiek mažiau ir siekia 2,1 %. Tačiau distiliuojant skystąją frakciją, gautą iš *P/A* mišinių, kuriuose *2 tipo* žaliava sumaišyta su didesniu variklinės alyvos kiekiu (2:2), pastebėtas atvirkščias efektas, t. y. frakcijos (VPT–360 °C) išeiga sumažėjo 16,8 % (skystasis produktas gautas atmosferinės termolizės metu) bei 8 % (destrukcija 40 bar slėgyje).

Nagrinėjant skystųjų termolizės produktų iš *P/A* mišinių, kurie paruošti iš stambesnių padangos gabalėlių (*1 tipas*) ir variklinės alyvos santykiu 2:1 ir 2:2, distiliacijos duomenis pastebėta, kad abiem atvejais standartinės degalų frakcijos (VPT–360 °C) išeiga atitinkamai padidėjo 5 ir 16 % (skystasis *P/A* mišinių produktas gautas atmosferinės termolizės metu) bei 8,5 ir 1 % (*P/A* mišinių krekingas 40 bar slėgyje).

Grafiniai duomenys (3.10c pav.) rodo, kad distiliacijos metu iš skystojo termolizės produkto, gauto variklinę alyvą termolizuojant 40 bar slėgyje, buvo išskirta maždaug 2,24 karto daugiau standartinės degalų frakcijos nei iš skystojo produkto, gauto atmosferinės termolizės metu.

Atlikti skystųjų produktų, gautų skirtingomis sąlygomis, distiliacijos tyrimai leidžia daryti išvadą, jog didesnė (54,92 % nuo įkrovos kiekio) degalų gamybai

tinkamos frakcijos (VPT–360 °C) išeiga gaunama *P/A* mišinio iš *1 tipo* padangų ir alyvos, sumaišytų santykiu 2:2, atmosferinės termolizės metu nei atskirai termiškai skaidant šiuos komponentus (38–51 % nuo įkrovos kiekio).

3.9 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad skystuosiuose produktuose yra nuo 12–48 % benzino frakcijos, kurios virimo temperatūros intervalas yra 200 °C. Didžiąją standartinės degalų frakcijos dalį sudaro dyzelinas, kurio virimo temperatūros intervalas yra 200–360 °C. Šios frakcijos išeiga svyruoja nuo 36 iki 52 % ir priklauso nuo pradinių žaliavų kompozicijos bei terminio jų apdorojimo sąlygų. Mažiausia dyzelino išeiga (36 %) nustatyta skystajame produkte, gautame perdurbant variklinę alyvą atmosferiniame slėgyje.

Nagrinėjant benzino ir dyzelino frakcijų išeigas pastebėta, kad jų kiekiai priklauso ne tik nuo santykinės *P/A* mišinio sudėties, bet ir padangų smulkinimo laipsnio. Lyginant rezultatus matyti (3.9 lent.), kad benzino frakcijos iš *P/A* mišinių (2:2), kuriems naudotos *1 tipo* padangos, išeiga yra daugiau kaip 2,5 karto didesnė nei gautos iš identiško *P/A* mišinio, tik paruošto naudojant smulkesnę padangos frakciją (*2 tipo*). Atmosferinės termolizės atveju dyzelino frakcijų išeigos buvo panašios tiek naudojant *1*, tiek *2 tipų* žaliavą. *P/A* mišinių termolizės padidinto slėgio sąlygomis (40 bar) metu pastebėta, kad stambesnės padangų frakcijos (*1 tipo*) atveju gaunama iki 1,5 karto daugiau benzino bei apie 2,5 % mažiau dyzelino.

3.3.4. Individualios kuro frakcijų sudėties tyrimas

Iš skystojo produkto, gauto termiškai skaidant padangų atliekas, variklinę alyvą bei jų mišinius, išskirtos dvi frakcijos, atitinkančios benzino (VPT–200 °C) ir dyzelino (200–360 °C) virimo temperatūrų intervalus. Distiliacijos metu gauta fracinė naftos produktų sudėtis tik iš dalies atspindi jų cheminę sudėtį, t. y. pagal jų virimo temperatūrą santykinai įvertina naftos produktuose esančių komponentų kiekius. Tačiau to nepakanka, todėl būtina papildomai ištirti šių frakcijų komponentinę sudėtį bei nustatyti atskirų komponentų kiekius jose. Komponentinė benzino ir dyzelino virimo temperatūrą atitinkančių frakcijų sudėtis pateikta 3.10 ir 3.11 lentelėse (pagal termolizei naudotą mišinį).

Tyrimų rezultatai rodo (3.10 lent.), jog abiejose degalų frakcijose, išskirtose iš skystojo padangų termolizės produkto, kurių virimo temperatūra atitinkamai yra 200 °C ir 200–360 °C, dominuoja aromatiniai angliavandeniliai. Jų kiekis šiose frakcijose keičiasi nuo termolizės sąlygų. Pastebėta, kad didėjant slėgiui benzino frakcijoje aromatinių angliavandenilių kiekis sumažėja maždaug 8–9,5 %. Tai naudinga šiai frakcijai, kadangi aromatiniai junginiai pailgina benzino degimo trukmę bei skatina dervų ir nuodegų susidarymą ant variklio cilindų sienelių. Tačiau dėl mažesnio aromatinių angliavandenilių kiekio yra mažesnis oktano skaičius, t. y. sumažėja kuro atsparumas detonacijai. Europiniai standartai rekomenduoja, kad standartiniame benzine aromatinių angliavandenilių kiekis būtų 23–35 %, o „superplus“ – 38–55 %.

Dyzelino frakcijoje, kitaip nei benzino, šių angliavandenilių kiekis ribojamas, nes jie didina frakcijos tankį bei dyzelinių variklių dūmingumą, todėl jų kiekis dyzeliniuose degaluose kinta nuo 10 iki 30 %. 3.10 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad iš skystojo padangų produkto išskirtoje dyzelino virimo temperatūros intervalą

atitinkančioje frakcijoje vyrauja gana didelis arenų kiekis (55,3–72,7 %), kuris viršija numatytas standartų ribas. Daugiausia (72,65 %) aromatinių angliavandenilių aptikta dyzelino frakcijoje, išskirtoje iš skystojo produkto, kuris gautas naudojant vidutinio smulkumo žaliavą (2 tipo) ir termolizuojant šią žaliavą 40 bar slėgyje. 1 ir 3 tipo žaliavų atveju susidariusių arenų kiekis buvo iki 3,2 % mažesnis nei 2 tipo. Reikia pabrėžti, jog mažiausias arenų kiekis tiek benzino, tiek dyzelino frakcijose gautas 1 tipo žaliavos konversijos 80 bar slėgyje metu.

Terminės padangų destrukcijos metu skylant sudėtingoms polimerų molekulėms susidaro įvairūs nesotieji angliavandeniliai. Kaip rezultatai rodo (3.10 lent.), daugiausia jų susikaupia benzino frakcijoje (VPT–200 °C). Išanalizavus cheminę šios frakcijos sudėtį nustatyta, kad vyrauja nesotieji angliavandeniliai alkenai. Jų kiekis benzino frakcijoje iš padangų yra gana didelis ir siekia 23–30 %. Daugiausia (30,1 %) jų aptikta frakcijoje (VPT–200 °C), išskirtoje iš skystojo produkto, gauto iš 3 tipo žaliavos, ją termiškai skaidant 40 bar slėgyje. O analizuojant dyzelino frakciją nustatyta, kad joje nesočiųjų angliavandenilių yra nuo 1,5 iki 4,5 karto mažiau nei benzino. Eksperimentiniai duomenys rodo, kad jų kiekis dyzelino frakcijoje didėja, didėjant padangų gabalėlių dydžiui (t. y. mažėjant padangos smulkinimo laipsniui) bei termolizės slėgiui.

3.10 lentelė. Komponentinė kuro frakcijų sudėtis

Organinių junginių klasė, %	Žaliavos tipas ir frakcijos virimo temperatūra								
	Slėgis 0 bar								
	1 tipas	1 tipas <200 °C	1 tipas >200 °C	2 tipas	2 tipas <200 °C	2 tipas >200 °C	3 tipas	3 tipas <200 °C	3 tipas >200 °C
Alkanai	15,53	17,71	5,68	22,23	18,12	5,11	23,51	18,64	5,56
Alkenai	23,39	26,05	9,43	22,35	23,51	8,92	23,92	24,68	8,37
Alkinai	0,22	0	0,05	0,24	0,04	0,11	0,31	0,09	0,18
Dienai	10,20	13,71	5,06	8,52	11,85	3,82	7,21	11,20	2,64
Trienai	1,47	0,13	0,61	0,65	0,68	0,71	1,49	0,55	0,89
Alkoholiai	0,05	0,05	0	0	0	0	0	0	0
Aromatiniai angliavandeniliai	43,88	37,31	62,09	40,31	39,61	63,69	36,83	42,10	62,58
Kiti junginiai	5,26	5,04	17,08	5,7	6,19	17,64	6,73	2,74	19,78
Iš viso:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

3.10 lentelė (tęsinys)

Organinių junginių klasė, %	Žaliavos tipas ir frakcijos virimo temperatūra								
	Slėgis 40 bar								
	1 tipas	1 tipas <200 °C	1 tipas >200 °C	2 tipas	2 tipas <200 °C	2 tipas >200 °C	3 tipas	3 tipas <200 °C	3 tipas >200 °C
Alkanai	30,49	17,94	12,21	28,13	18,54	13,25	31,43	20,41	12,13
Alkenai	26,23	28,55	7,55	26,83	28,41	9,50	24,85	30,1	8,46
Alkinai	0,33	0,12	0,53	0,31	0,90	1,64	0,10	0,29	0,97
Dienai	2,94	13,24	1,36	2,70	11,57	0,62	2,13	10,42	1,58
Trienai	0	0,74	0,23	0,13	1,03	0,46	0,53	1,05	0,68
Alkoholiai	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aromatiniai angliavandeniliai	34,34	33,67	69,49	35,42	34,02	72,65	34,88	32,74	70,10
Kiti junginiai	5,67	5,74	8,63	6,48	5,53	1,88	6,08	4,99	6,08
Iš viso:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

3.10 lentelė (tęsinys)

Organinių junginių klasė, %	Žaliavos tipas ir frakcijos virimo temperatūra								
	Slėgis 80 bar								
	1 tipas	1 tipas <200 °C	1 tipas >200 °C	2 tipas	2 tipas <200 °C	2 tipas >200 °C	3 tipas	3 tipas <200 °C	3 tipas >200 °C
Alkanai	40,57	38,60	22,78	39,10	37,20	20,79	39,23	38,97	18,47
Alkenai	17,62	27,52	11,89	16,28	28,41	10,87	16,40	24,87	14,52
Alkinai	0,18	1,47	3,09	0,30	1,04	2,84	0	0,85	1,97
Dienai	2,29	1,59	0,45	1,44	0,89	0,37	1,04	1,06	0,40
Trienai	0,13	0,36	0,27	0,07	0,34	0,31	0,37	0,41	0,12
Alkoholiai	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aromatiniai angliavandeniliai	34,91	29,16	55,32	37,89	30,14	58,41	39,00	33,12	58,49
Kiti junginiai	4,3	1,3	6,2	4,92	1,98	6,41	3,96	0,72	6,03
Iš viso:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Alkenai naftos produktuose nepageidautini, nes jie mažiau nei kiti benzino komponentai atsparūs oksidacijai ir senėjimui. Dėl to jų kiekis šiuose degaluose ribojamas: standartiniame benzine negali viršyti 35 %, o „superplus“ turi būti mažesnis nei 5 %. Dyzeliniuose degaluose leidžiamas alkenų kiekis yra tik 0,1–5 %.

Be alkenų, benzino frakcijoje (VPT–200 °C) iš padangų taip pat aptikta nemažai dienų, kurių kiekis, kaip rodo eksperimentiniai rezultatai, labai priklauso nuo padangų perdurbimo sąlygų. Šio darbo metu nustatyta, kad didėjant žaliavos smulkinimo laipsniui dienų kiekis benzino frakcijoje sumažėja apie 0,53–2,82 %. Lyginant tyrimų rezultatus nustatyta, kad benzino ir dyzelino frakcijose dieno angliavandenilių kiekis taip pat sumažėja, kai didinamas padangų destrukcijos slėgis, t. y. iš skystojo produkto, gauto depolimerizuojant padangas 80 bar slėgyje, išskirtoje benzino

frakcijoje dienų buvo maždaug 8,6–13,3 karto mažiau nei tokioje pat frakcijoje, gautoje iš atmosferinės termolizės skystojo padangų produkto. O dyzelino frakcijoje dienų sumažėjo tik šiek tiek (maždaug 6,6–11,3 karto).

Dujų chromatografijos rezultatai atskleidė, kad santykinis sočiųjų angliavandenilių pasiskirstymas tarp šių dviejų frakcijų yra gana vienodas, tačiau daugiau jų susitelkė lengvesnėje (VPT–200 °C).

Nagrinėjant slėgio įtaką alkanų kiekiui frakcijose nustatyta, kad iš skystojo produkto, gauto padangų termolizės 40 bar slėgyje metu, išskirtoje benzino frakcijoje alkanų padaugėja nežymiai, tačiau dyzeline jų kiekis išauga truputėlį daugiau nei dvigubai. O benzino ir dyzelino frakcijose, išskirtose iš 80 bar slėgyje gauto skystojo padangų produkto, pastebėta, jog alkanų dar labiau padaugėjo: benzino frakcijoje maždaug dvigubai, o dyzelino – maždaug 3,3–4 kartus, atitinkamai nuo žaliavos smulkinimo laipsnio. Apibendrinant galima teigti, kad labiausiai alkanų padaugėjo vidutinio smulkumo žaliavos (2 *tipas*) termolizės 40 ir 80 bar slėgyje metu.

Benzine viena iš pagrindinių angliavandenilių grupių yra sotieji alkanai (35–65 %), iš kurių labiausiai pageidautini yra izoalkanai, nes jie pasižymi aukštu oktano skaičiumi, o jų deginiai mažiau nei aromatinių angliavandenilių kenksmingi aplinkai, dėl to stengiamasi didinti jų kiekį benzine. Tačiau dyzeline, pageidautina, kad alkanų būtų 40–70 %, nes jie gerina užsidegimo ir degimo savybes. Trūkumas tas, kad žemoje temperatūroje jie sudaro kristalus, kurie blogina degalų takumą pro filtrus. Dėl to būtina naudoti specialius priedus – depresantus, mažinančius šių kristalų susidarymą.

Komponentinės iš *P/A* mišinių išskirtų benzino ir dyzelino frakcijų sudėties pateiktos 3.11 lentelėje. Tyrimų duomenys rodo, jog alyvos priedas *P/A* mišiniuose turi teigiamos įtakos stabilesnei cheminei benzino ir dyzelino frakcijų sudėčiai, t. y. jose žymiai padidėja sočiųjų angliavandenilių kiekis, palyginti su frakcijomis, gautomis iš padangų be alyvos.

Nagrinėjant alyvos kiekio įtaką benzino ir dyzelino frakcijų sudėčiai, pastebėta, kad naudojant *P/A* mišinius, kuriuose alyvos buvo dvigubai mažiau nei padangų, gaunama apie 7 % daugiau alkanų benzino frakcijoje, o dyzelino frakcijoje – nuo 7 iki 18 %, t. y. maždaug 3,2 karto daugiau nei iš padangų. Padidinus alyvos kiekį iki 2:2, alkanų kiekis dar labiau išaugo: benzino frakcijoje jų prieaugis buvo 2,55–13,56 %, dyzelino – 10,25–26,76 %. Dėl didesnio alyvos kiekio *P/A* mišiniuose susidaro daugiau ne tik sočiųjų, bet ir nesočiųjų komponentų.

DCMS rezultatai rodo, kad benzino frakcijoje, išskirtoje iš skystojo produkto, gauto atmosferiniame slėgyje termolizuojant *P/A* mišinius, paruoštus pagal santykius 2:1 ir 2:2, susidaro 7,31–9,98 % daugiau alkenų, 0,33–1,27 % alkinų ir 0,55–2,46 % trienų. O dyzelino frakcijoje šių komponentų taip pat padaugėja, tačiau žymiai mažiau nei benzine. Alyvos priedas *P/A* mišiniuose sukuria ir atvirkščią efektą, t. y. mažina benzino ir dyzelino frakcijose dienų (3,11–12,2 % ir 1,69–3,12 %) ir aromatinių angliavandenilių kiekį (7,24–16,26 % ir 8,46–21,72 %), o dyzeline – dar ir trienų (0,33–0,6 %).

Kaip matyti iš 3.11 lentelės, komponentinei frakcijų sudėčiai įtakos turi ne tik alyvos kiekis, bet ir padangos gabalėlių dydis bei slėgis. *P/A* mišinių destrukcijos padidinto slėgio sąlygomis (40 bar) metu alkanų kiekis benzino frakcijoje išaugo 10,89 % (2 *tipas*) ir 11,78 % (1 *tipas*), o dyzelino – 11,05 % (2 *tipas*), tačiau naudojant

1 tipo žaliavą alkanų sumažėjo 3,34 %. Be to, padidinus slėgį termolizės metu, benzino ir dyzelino frakcijose sumažėja alkenų ir dienų, o naudojant 2 tipo žaliavą – ir reakcingųjų trienų.

Tyrimų metu nustatyta, kad P/A mišinių termolizės produktuose susidaro alkoholiai, kurių didžioji dalis (53–85 % nuo bendro jų kiekio) pereina į benzino frakciją. Tačiau vienu atveju gautas atvirkščias alkoholių pasiskirstymas tarp šių dviejų frakcijų: naudojant 2 tipo žaliavą, sumaišytą su varikline alyva santykiais 2:1 bei 2:2 ir termolizuojant šiuos mišinius 40 bar slėgyje. Alkoholiai benzino frakcijai yra naudingi, nes didina oktano skaičių bei oro ir degalų mišinio slėgį prieš užsidegimą, taip pat mažina kenksmingų medžiagų kiekį išmetamuose deginiuose.

3.11 lentelė. Skirtingų organinių junginių klasių kiekis skystojoje frakcijoje, gautoje iš įvairios sudėties P/A mišinių termolizės

Organinių junginių klasė, %	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis								
	1 tipas ir 0 bar						1 tipas ir 40 bar		
	2:1	<200 °C	>200 °C	2:2	<200 °C	>200 °C	2:1	<200 °C	>200 °C
Alkanai	26,98	25,02	23,51	29,42	31,27	32,44	37,25	36,8	20,17
Alkenai	26,14	33,36	12,37	34,54	36,03	14,3	24,71	22,22	8,06
Alkinai	0,26	0,37	0,11	2,83	1,27	0	1,27	0,2	0,24
Dienai	3,70	4,01	1,94	1,93	1,51	2,01	1,98	3,31	0,97
Trienai	1,45	0,68	0,28	1,39	0,23	0,14	0,92	0,25	0,07
Alkoholiai	4,53	6,87	3,78	2,08	3,81	2,2	1,39	0,9	0,16
Aromatiniai angliavandėniliai	29,96	22,8	40,37	23,45	21,05	42,31	31,56	33,64	64,31
Kiti junginiai	6,98	6,89	17,64	4,36	4,83	6,60	0,92	2,68	6,02
Iš viso:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

3.11 lentelė (tęsinys)

Organinių junginių klasė, %	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis								
	1 tipas ir 40 bar			2 tipas ir 0 bar					
	2:2	<200 °C	>200 °C	2:1	<200 °C	>200 °C	2:2	<200 °C	>200 °C
Alkanai	38,66	39,05	34,93	19,53	24,7	11,82	18,36	20,67	15,36
Alkenai	30,46	27,37	11,64	30,95	32,72	11,53	33,80	31,22	16,6
Alkinai	0,43	0,42	0,41	0,00	0	0,53	2,45	0,37	0,1
Dienai	1,84	1,66	1,11	7,50	8,74	1,6	6,16	3,34	2,13
Trienai	0,87	0,13	0	0,00	0	0,28	0,78	3,14	0,11
Alkoholiai	2,57	1,04	0,89	2,48	2,53	1,01	1,53	3,65	2,08
Aromatiniai angliavandėniliai	21,84	26,42	45,93	34,40	27,65	55,23	28,33	32,37	49,79
Kiti junginiai	3,33	3,91	5,09	5,14	3,66	18,00	8,59	5,24	13,83
Iš viso:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

3.11 lentelė (tęsinys)

Organinių junginių klasė, %	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis					
	2 tipas ir 40 bar					
	2:1	<200 °C	>200 °C	2:2	<200 °C	>200 °C
Alkanai	34,24	35,59	22,87	29,61	15,03	21,23
Alkenai	21,06	26,47	7,67	32,24	15,24	15,07
Alkinai	1,01	0,61	0,12	0,00	0,13	0,45
Dienai	1,97	1,35	1,34	1,37	3,5	2,04
Trienai	0,07	0,65	1,02	0,00	0	0
Alkoholiai	2,29	0,83	2,22	2,02	1,83	2,07
Aromatiniai angliavandeniliai	34,48	29,11	58,43	29,80	54,24	51,34
Kiti junginiai	4,88	5,39	6,33	4,96	10,03	7,80
Iš viso:	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

3.11 lentelė (tęsinys)

Organinių junginių klasė, %	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis					
	Alyva ir 0 bar			Alyva ir 40 bar		
	0:2	<200 °C	>200 °C	0:2	<200 °C	>200 °C
Alkanai	44,78	42,6	52,27	57,51	57,84	54,95
Alkenai	35,65	41,65	27,37	28,95	28,25	10,94
Alkinai	0,45	0,51	0,34	0,00	0,1	0,47
Dienai	2,41	1,97	1,22	2,49	2,67	1,01
Trienai	0,29	0,52	0,16	0,00	0	0,09
Alkoholiai	2,64	3,13	2,54	0,09	0,27	0,14
Aromatiniai angliavandeniliai	4,55	2,28	3,74	8,55	8,11	22,35
Kiti junginiai	9,23	7,34	12,36	2,41	2,76	10,05
Iš viso:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Didžiausias alkoholių trūkumas – blogina energetines kuro savybes, o dėl didelės garavimo šilumos ir mažo sočiųjų garų slėgio blogėja variklio paleidimas. Dizelino frakcijoje alkoholiai dažniausiai yra nepageidautini, nes juose mažai cetano (3–8).

3.3.5. Fizikinių ir cheminių skystojo produkto ir iš jo išskirtų kuro frakcijų savybių tyrimas

3.3.5.1. Skystojo padangų termolizės produkto ir iš jo išskirtų kuro frakcijų savybių tyrimas

Skystajame padangų termolizės produkte nustatyta, kad organinėje fazėje yra nemažai vandens, kuris produkte dažniausiai aptinkamas kaip laisvas ir / arba emulguotos būsenos. Jo kiekis nėra pastovus ir labai priklauso nuo padangų destrukcijos sąlygų. 3.12 lentelėje pateikti rezultatai rodo, jog žaliavos smulkinimo laipsnis yra vienas iš pagrindinių faktorių, nulemiančių vandens kiekį produkte. Eksperimentų metu didinant žaliavos smulkinimo laipsnį skystajame produkte

3.12 lentelė. Fizikinės ir cheminės skystojo padangų termolizės produkto ir iš jo išskirtų kuro frakcijų savybės

Savybė	Žaliavos tipas ir frakcijos virimo temperatūra								
	Slėgis 0 bar								
	1 tipas	1 tipas <200 °C	1 tipas >200 °C	2 tipas	2 tipas <200 °C	2 tipas >200 °C	3 tipas	3 tipas <200 °C	3 tipas >200 °C
Šilumingumas (MJ/kg)	41,98	42,12	41,75	42,06	42,03	41,80	41,50	41,73	41,54
Siera (%)	0,63	0,50	0,76	0,60	0,44	0,62	0,60	0,55	0,64
Tankis 20 °C (kg/m ³)	903	828	952	902	815	956	908	813	960
Kinematinė klampa 40 °C, mm ² /s	3,321 8	0,680 1	3,405 7	3,455 1	0,678 4	3,246 1	3,419 4	0,675 6	3,201 1
VPT (°C)	66	66	200	65	65	200	70	70	200
Vandens kiekis (%)									
pirminiame prod.	3,98	–	–	3,80	–	–	3,59	–	–
atskirtoje org. dalyje	0,03	0,01	–	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	–
Pelenų kiekis (%)	0,02	–	0,02	0,03	–	0,02	0,06	–	0,04
Kokso kiekis (%)	9,18	–	0,30	9,44	–	0,33	7,31	–	0,26

3.12 lentelė (tęsinys)

Savybė	Žaliavos tipas ir frakcijos virimo temperatūra								
	Slėgis 40 bar								
	1 tipas	1 tipas <200 °C	1 tipas >200 °C	2 tipas	2 tipas <200 °C	2 tipas >200 °C	3 tipas	3 tipas <200 °C	3 tipas >200 °C
Šilumingumas (MJ/kg)	42,27	42,24	41,67	42,04	41,62	42,00	42,42	42,61	41,62
Siera (%)	0,66	0,42	0,55	0,67	0,54	0,86	0,74	0,58	0,68
Tankis 20 °C (kg/m ³)	898	808	931	893	803	946	890	798	945
Kinematinė klampa 40 °C, mm ² /s	3,042 5	0,675 2	3,306 5	3,164 3	0,664 1	3,201 7	3,384 3	0,680 4	3,367 9
VPT (°C)	65	65	200	62	62	200	59	59	200
Vandens kiekis (%)									
pirminiame prod.	4,23	–	–	4,47	–	–	6,83	–	–
atskirtoje org. dalyje	0,03	0,02	–	0,10	0,06	0,03	0,10	0,05	0,02
Pelenų kiekis (%)	0,05	–	0,04	0,07	–	0,05	0,04	–	0,04
Kokso kiekis (%)	8,32	–	0,20	7,09	–	0,13	8,16	–	0,19

3.12 lentelė (tęsinys)

Savybė	Žaliavos tipas ir frakcijos virimo temperatūra								
	Slėgis 80 bar								
	1 tipas	1 tipas <200 °C	1 tipas >200 °C	2 tipas	2 tipas <200 °C	2 tipas >200 °C	3 tipas	3 tipas <200 °C	3 tipas >200 °C
Šilumingumas (MJ/kg)	42,24	42,68	41,59	42,08	42,61	42,01	42,56	42,98	42,00
Siera (%)	0,59	0,34	0,50	0,50	0,31	0,48	0,57	0,36	0,52
Tankis 20 °C (kg/m ³)	900	800	945	901	797	942	885	783	948
Kinematinė klampa 40 °C, mm ² /s	3,045 8	0,674 0	3,105 8	3,113 2	0,667 9	3,201 1	3,110 3	0,670 5	3,257 8
VPT (°C)	66	66	200	67	67	200	68	68	200
Vandens kiekis (%)									
pirminiame prod.	4,60	–	–	3,23	–	–	6,41	–	–
atskirtoje org. dalyje	0,03	0,03	–	0,10	0,04	0,02	0,10	0,06	0,02
Pelenų kiekis (%)	0,07	–	0,05	0,07	–	0,03	0,02	–	0,01
Kokso kiekis (%)	7,96	–	0,1	7,78	–	0,16	8,62	–	0,25

sumažėjo vandens kiekis, tačiau tai pastebėta tik padangų destrukcijos atmosferiniame slėgyje metu. Kitais atvejais, kai padidintas slėgis (40 ir 80 bar), gautas atvirkščias efektas, t. y. didėjant padangų smulkinimo laipsniui daugėjo ir vandens skystajame produkte iš padangų. Daugiausia vandens (6,83 ir 6,41 %) pagrindiniame produkte aptikta, kai 3 tipo žaliava buvo termolizuojama 40 ir 80 bar slėgyje. Šis kiekis (6,83 %) yra maždaug dvigubai didesnis už mažiausią vandens kiekio vertę (3,23 %), nustatytą šioje fazėje. Jantaraksa ir kt. skystajame produkte iš padangų aptiko 0,4 % vandens ir teigė, kad padangų termolizės metu jis gali susidaryti dėl vulkanizacijos agentų (riebiųjų rūgščių) dehidratacijos (Jantaraksa et al., 2015).

Atskirtoje skystojo termolizės produkto dalyje nustatyta tik vandens pėdsakų (likutinis kiekis 0,03–0,10 %). O iš šio produkto išskirtoje benzino frakcijoje vandens aptikta tik 0,01–0,06 %, dyzelino – iki 0,03 %.

Įvairiomis termolizės sąlygomis iš padangų gauto skystojo produkto tankis svyravo tarp 885 ir 908 kg/m³. Šios vertės yra šiek tiek mažesnės už pateiktas literatūroje (900–995 kg/m³) (Martinez, Lapuerta, Garcia-Contreras, Murillo, & Garcia, 2013). Iš šio produkto išskirtų frakcijų tankiai yra 783–828 kg/m³ (benzino) ir 931–960 kg/m³ (dyzelino). Didžiausios benzino frakcijos tankio reikšmės buvo nustatytos tuose skystuosiuose produktuose, kurie gauti iš 1 tipo žaliavos, nepriklausomai nuo slėgio. Duomenys rodo, jog didėjant padangų gabalėlių dydžiui kartu didėja ir benzino frakcijos tankis, o dyzelino atveju viskas vyksta priešingai, t. y. tankis auga didėjant žaliavos smulkinimo laipsniui (3 tipo žaliava).

Energetinių skysčių tankis yra glaudžiai susijęs su jų šilumingumu. Būtina pažymėti tai, kad didėjant skystųjų produktų tankiui mažėja jų šiluminė vertė. Tai akivaizdžiai matyti, lyginant pirminio padangų termolizės produkto, benzino ir dyzelino šiluminės vertes bei tankius. Didžiausios pirminio skystojo produkto

šiluminės vertės buvo tarp 41,5 ir 42,56 MJ/kg, benzino frakcijos – 41,62–42,98 MJ/kg, o dyzelino – 41,54–42,00 MJ/kg (Oner & Altun, 2009).

3.12 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad sieros ir pelenų kiekis yra pasiskirstęs gana vienodai ir mažai tepriklauso nuo termolizės sąlygų. Sieros kiekis juose kinta 0,50–0,74 %, o pelenų – 0,02–0,07 %. Dėl aukštos šiluminės vertės, nedidelio pelenų ir sieros kiekio skystasis produktas iš padangų gali būti naudojamas kaip kuras ar frakcija, įeinanti į skystojo kuro sudėtį.

3.5.5.2. Skystojo P/A mišinių termolizės produkto ir iš jo išskirtų kuro frakcijų savybių tyrimas

Lentelėje 3.13 pateikti duomenys rodo, kad skystojo produkto, gauto iš P/A mišinių, šiluminės vertės yra gana panašios ir išsidėsčiusios tarp 42,77 ir 44,50 MJ/kg. Lyginant iš skirtingų žaliavų gautų skystųjų produktų šiluminės vertes pastebėta, jog skystieji produktai iš P/A mišinių yra 1,27–1,94 MJ/kg didesnio šilumingumo nei gautieji iš padangų, tačiau 1,55–2,84 MJ/kg mažesnio nei skystieji, gauti iš naudotos variklinės alyvos. Kuro frakcijos, išskirtos iš skystojo P/A mišinių produkto, taip pat turi maždaug 3 MJ/kg didesnes šiluminės vertes nei iš padangų.

Anksčiau nagrinėtame skystajame produkte iš padangų buvo aptiktas nemažas vandens kiekis (3,23–6,83 %), tačiau skystajame produkte iš P/A mišinių jo rasta daug kartų mažiau, didžiausia jo vertė siekia tik 0,6 %. Siva ir kt. tyrimuose skelbė dar mažesnę vandens kiekį, t. y. apie 0,35 % (Siva, Onenc, Uçar, & Yanik, 2013). Termolizės padidinto slėgio sąlygomis (40 bar) metu susiformavusio vandens buvo dar mažiau (0,03–0,17 %).

3.13 lentelė. Fizikinės ir cheminės skystojo P/A mišinių termolizės produkto ir iš jo išskirtų kuro frakcijų savybės

Savybė	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis								
	1 tipas ir 0 bar						1 tipas ir 40 bar		
	2:1	<200 °C	>200 °C	2:2	<200 °C	>200 °C	2:1	<200 °C	>200 °C
Šilumingumas (MJ/kg)	44,41	45,23	44,53	42,97	44,46	43,39	43,89	44,91	43,88
Siera (%)	0,78	0,31	0,57	0,90	0,35	0,52	0,67	0,24	0,37
Tankis 20 °C (kg/m ³)	851	780	890	823	776	859	840	760	868
Kinematinė klampa 40 °C, mm ² /s	2,9281	0,6620	3,3104	2,628	0,6304	3,3002	1,9610	0,5973	3,7190
VPT (°C)	55	55	200	72	72	200	53	53	200
Vandens kiekis (%)	0,24	0,09	0,01	0,6	0,15	0,03	0,03	–	–
Pelenų kiekis (%)	0,01	–	–	0,08	–	–	0,11	–	–
Kokso kiekis (%)	1,44	–	0,01	2,31	–	0,03	3,47	–	0,03

3.13 lentelė (tęsinys)

Savybė	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis								
	1 tipas ir 40 bar			2 tipas ir 0 bar					
	2:2	<200 °C	>200 °C	2:1	<200 °C	>200 °C	2:2	<200 °C	>200 °C
Šilumingumas (MJ/kg)	44,50	44,97	44,48	42,87	44,61	43,45	42,77	44,78	43,60
Siera (%)	0,73	0,29	0,51	0,70	0,25	0,49	0,82	0,30	0,57
Tankis 20 °C (kg/m ³)	836	743	852	871	800	893	846	776	874
Kinematinė klampa 40 °C, mm ² /s	1,723 1	0,6347	3,9149	2,8048	0,6532	3,5047	2,7231	0,6497	3,511 1
VPT (°C)	70	70	200	55	55	200	67	67	200
Vandens kiekis (%)	0,14	0,02	–	0,03	0,01	–	0,03	–	–
Pelenų kiekis (%)	0,11	–	0,02	0,01	–	–	0,05	–	–
Kokso kiekis (%)	2,52	–	0,02	2,58	–	0,03	0,64	–	–

3.13 lentelė (tęsinys)

Savybė	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis					
	2 tipas ir 40 bar					
	2:1	<200 °C	>200 °C	2:2	<200 °C	>200 °C
Šilumingumas (MJ/kg)	43,76	44,72	43,97	44,02	44,71	44,68
Siera (%)	0,58	0,20	0,31	0,65	0,26	0,38
Tankis 20 °C (kg/m ³)	848	762	860	813	791	879
Kinematinė klampa 40 °C, mm ² /s	1,7546	0,6751	4,2457	1,6092	0,6857	4,2327
VPT (°C)	84	84	200	42	42	200
Vandens kiekis (%)	0,04	0,02	–	0,17	0,09	0,03
Pelenų kiekis (%)	0,01	–	–	0,09	–	0,02
Kokso kiekis (%)	3,21	–	0,01	0,81	–	0,01

3.13 lentelė (tęsinys)

Savybė	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis					
	Alyva ir 0 bar			Alyva ir 40 bar		
	0:2	<200 °C	>200 °C	0:2	<200 °C	>200 °C
Šilumingumas (MJ/kg)	45,61	45,95	44,85	46,05	46,51	45,5
Siera (%)	0,29	0,15	0,32	0,27	0,10	0,27
Tankis 20 °C (kg/m ³)	816	744	829	810	753	844
Kinematinė klampa 40 °C, mm ² /s	1,9124	0,8236	3,3449	1,5409	0,6690	2,8718
VPT (°C)	53	53	200	46	46	200
Vandens kiekis (%)	0,02	–	–	–	–	–
Pelenų kiekis (%)	0,04	–	0,01	0,05	–	–
Kokso kiekis (%)	3,05	–	0,02	4,25	–	0,02

Sieros kiekis pagrindiniame produkte iš grynos alyvos ir padangų, esant atmosferinei termolizei, svyravo 0,27–0,29 % ir 0,60–0,63 % atitinkamai pagal pradinę žaliavą. Pastebėta, kad perdirbant padangas, sumaišytas su varikline alyva santykiu 2:2, sieros kiekis padidėja apie 0,22–0,27 %. Perdirbant *P/A* mišinius padidintame slėgyje (40 bar) su skirtingais alyvos kiekiais juose, nustatyta, jog alyvos kiekis *P/A* mišinyje beveik neturi įtakos sieros pasiskirstymui tarp skystųjų produktų. Šiuo atveju sieros kiekio skaitinė reikšmė panaši į gautos iš padangų, t. y. 0,50–0,74.

Skystieji produktai iš *P/A* mišinių, kaip ir iš padangų ar alyvos, pasižymi aukšta šilumine verte bei nedideliu pelenų kiekiu (0,01–0,11 %), tačiau sieros kiekis juose viršija kurui numatytas normas. Norint šį energetiškai vertingą produktą naudoti kaip kurą ar jo sudedamąją dalį, būtinas hidrovalymas ir sieros kiekio mažinimas iki leistinos normos (≤ 10 mg/kg).

3.3.6. Elementinės metalų sudėties tyrimas

Metalų analizė (3.14 lent.) rodo, kad skystuosiuose produktuose, gautuose iš padangų, alyvos ar jų mišinių, yra sunkiųjų metalų Cd, Cr, Cu, Pb ir Zn. Pagrindinis jų atsiradimo šaltinis šiuose produktuose yra įvairūs priedai, kurie dedami gaminant variklinę alyvą ir padangas (Song, Seo, Pudasainee, & Kim, 2010). Kaip rodo tyrimų rezultatai, didžiausias sunkiųjų metalų kiekis aptiktas produktuose, gautuose iš *P/A* mišinių, paruoštų iš 1 ir 2 tipų žaliavos, sumaišytos su varikline alyva santykiais 2:1 ir 2:2, juos termolizuojant atmosferiniame slėgyje. Svarbus faktas, kad šių metalų koncentracija skystuosiuose produktuose sumažėja, kai žaliava (*P/A* mišiniai) termolizuojama padidintame slėgyje (40 bar). Skystuosiuose produktuose iš *P/A* mišinių dominuojantys metalai yra cinkas (900–1360 mg/kg) ir geležis (27,6–36,0 mg/kg). Taip yra dėl to, kad tam tikras geležies kiekis pereina į alyvą iš besisukančių variklio detalių ar priedų. Gaminant padangas cinkas naudojamas kaip plastifikatorius, palengvinantis gumos vulkanizaciją, o alyvas – įeina į tirštiklių sudėtį.

3.14 lentelė. Metalų kiekis (mg/kg) skystajame produkte iš *P/A* mišinių

Metalas	Padangos	Žaliavos tipas, slėgis ir <i>P/A</i> santykinis kiekis					
		<i>1 tipas</i>					
		0 bar ir 2:0	0 bar ir 2:1	0 bar ir 2:2	40 bar ir 2:0	40 bar ir 2:1	40 bar ir 2:2
mg/kg							
Cd	0,1–0,2	n. d.	0,1	0,2	n. d.	n. d.	n. d.
Cr	0,2–0,5	2,1	1,9	2,0	1,8	1,6	1,7
Cu	3,1–6,4	5,4	4,2	3,3	4,7	3,6	3,3
Pb	0,5–0,7	3,2	3,5	3,8	2,5	3,0	3,2
Zn	1550–2300	1980	1360	1110	1550	1060	900
Ni	0,1–0,2	0,8	1,4	1,9	0,7	1,3	1,8
Fe	50–+60	50,2	36,0	28,3	49,7	35,2	28,0

3.14 lentelė (tęsinys)

Metalas	Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis							
	2 tipas						Naudota variklinė alyva	
	0 bar ir 2:0	0 bar ir 2:1	0 bar ir 2:2	40 bar ir 2:0	40 bar ir 2:1	40 bar ir 2:2	0 bar ir 0:2	40 bar ir 0:2
	mg/kg							
Cd	n. d.	0,1	0,1	n. d.	n. d.	n. d.	0,1	0,1
Cr	1,9	1,9	1,8	1,8	1,7	1,7	1,9	1,5
Cu	5,2	3,9	3,2	4,8	3,7	3,1	1,2	1,3
Pb	2,9	3,4	3,6	2,6	3,0	3,2	4,3	3,8
Zn	1820	1300	985	1480	1130	980	150	120
Ni	0,8	1,4	1,9	0,6	1,5	1,8	3,0	2,9
Fe	48,9	32,0	27,6	46,6	33,2	29,0	6,3	6,3

Didelis sunkiųjų metalų kiekis skystajame produkte gali būti pagrįstas tuo, kad kai kurie alyvos ar padangų priedai yra organiniuose ar kitokiuose metalų junginiuose, kurie aukštoje temperatūroje (iki 600 °C) turi gana didelį sočiųjų garų slėgį (Lam, Russell, & Chase, 2010). Vadinasi, dujinėje fazėje šie metalų junginiai kartu su kitais dujiniais produktais išteka iš reaktoriaus, susikondensuoja ir lieka skystajame produkte. Dėl to, siekiant išvengti sunkiųjų metalų skystuosiuose produktuose, gaminant kurą būtina įdiegti baigiamąjį valymą (Nerin, et al., 2000).

3.4. Hidrogenizacinis skystojo termolizės produkto valymas

Naudotos padangos ir variklinė alyva bei jų mišiniai yra patrauklios žaliavos alternatyviems degalams gaminti, kadangi iš jų gauti skystieji produktai pasižymi itin didele šilumine verte (41,5–42,12 MJ/kg iš padangų, 45,5–46,51 MJ/kg iš alyvos ir 42,77–45,23 MJ/kg iš P/A mišinių). Tačiau skystajame termolizės produkte yra sieros junginių (0,31–0,86 % iš padangų, 0,27–0,29 % iš variklinės alyvos ir 0,58–0,9 % iš P/A mišinių), kurie yra nepageidautini dėl žalos aplinkai, žmogui ir varikliui (Susa & Haydary, 2013). Be to, termiškai skaidant šias žaliavas susidaro santykinai didelis nesočiųjų angliavandenilių kiekis (17,81–35,28 % iš padangų, 31,44–45,62 % iš variklinės alyvos ir 28,88–43,19 % iš P/A mišinių), kuris mažina cheminį šių produktų stabilumą bei greitina jų senėjimą.

Vienas iš metodų, leidžiančių pagerinti kokybinius skystojo termolizės produkto parametrus (cheminį stabilumą bei komponentinę sudėtį), yra katalizinė hidrogenizacija. Šio proceso metu iš skystojo produkto pašalinami sieros, azoto ir deguoniniai junginiai, taip pat prisotinami polialkenai bei policikliniai arenai (Jantaraksa, Prasassarakich, Reubroycharoen, & Hinchiranan, 2015).

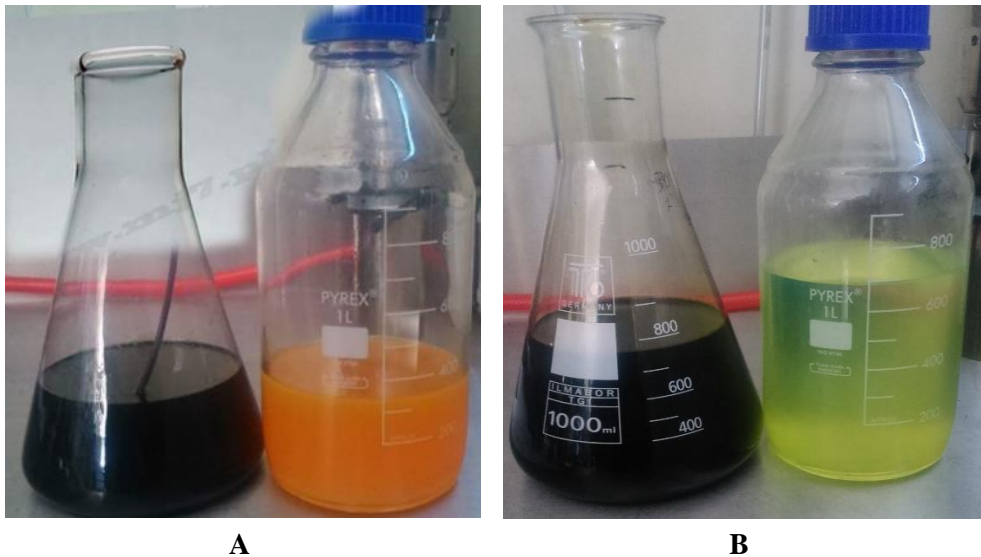
Tyrimų rezultatai rodo (3.15 lent.), jog greičiau (0,5–0,6 ml/min.) tiekiant žaliavą į reaktorių, kuris užkrautas CoMo/γ-Al₂O₃ katalizatoriumi, ne iki galo iš jos išvalomi sieros junginiai, t. y. sieros kiekis produkte viršija 10 mg/kg ribą. Tuomet privalu didinti temperatūrą, kad žaliava būtų tinkamai išvalyta, tačiau šiame procese ją kelti galima tik iki tam tikros vertės, nes viršijus ribinę temperatūrą prasideda

intensyvios hidrokrekingo reakcijos. Dėl to šio proceso metu mažėja skystųjų produktų bei susidaro daugiau dujinių produktų ir kokso katalizatoriuje.

3.15 lentelė. Hidrinimo parametrų įtaka skystojo termolizės produkto sierinimui

Žaliava	Žaliavos tiekimo debitas, ml/min.	Temperatūra, °C	Likutinis sieros kiekis, mg/kg	Produkto išciga, %
Skystasis padangų produktas	0,4	300	9,6	97,3
	0,5		58,9	98,1
	0,6		78,4	97,8
Skystasis P/A mišinio produktas	0,4	300	8,3	96,8
	0,5		31,5	97,6
	0,6		67,3	97,4

Tyrimų metu buvo nustatyta, kad geriausiai (likutinis kiekis yra mažiau nei 10 mg/kg) iš skystojo termolizės produkto pašalinami sieros junginiai, kai žaliavos tiekimo debitas į reaktorių yra ne didesnis kaip 0,4 ml/min., o temperatūra reaktoriuje 300 °C. Be to, katalizinio hidrovalymo metu panaikintas nemalonus skilimo produktų kvapas, o tamsiai ruda (juoda) spalva pakeista į oranžinę (padangos) ir žalsvą (P/A mišiniai) (3.11 pav.).



3.11 pav. Skystojo produkto spalvos pokytis po katalizinės hidrogenizacijos: a – iš padangų, b – iš P/A mišinių

Reikia pabrėžti: geriausia, jog dyzelino hidrogenizacijos metu liktų kuo mažiau (apie 0,1 %) nesočiųjų angliavandenilių, kadangi taip mažinamos nepageidautinos dervėjimo ir senėjimo reakcijos. Be to, hidrogenizacijos metu gauti sotieji alkanai bei izoalkanai mažina dyzelinio variklio dūmingumą bei pagerina cetano skaičių, dėl to

kokybiškiau sudega degalai. Benzino atveju katalizinis hidrinimas turi būti selektyvus, nes monoalkenai turi ribinį cheminį stabilumą, tačiau pasižymi didesniu oktaniniu skaičiumi nei panašios struktūros alkanai.

3.4.1. Skystojo termolizės produkto grupinės cheminės sudėties, fizikinių ir cheminių savybių tyrimas po hidrogenizacijos

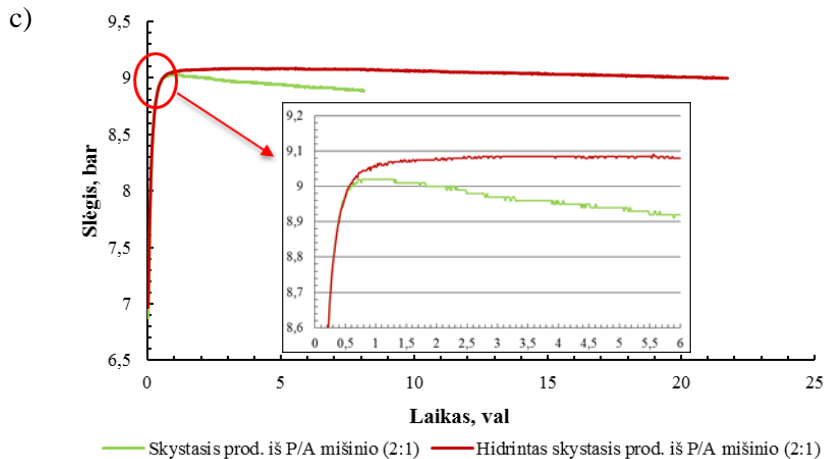
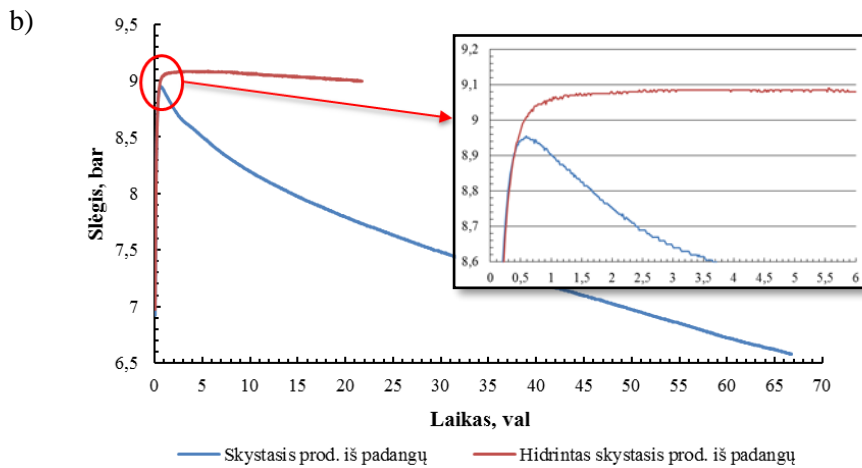
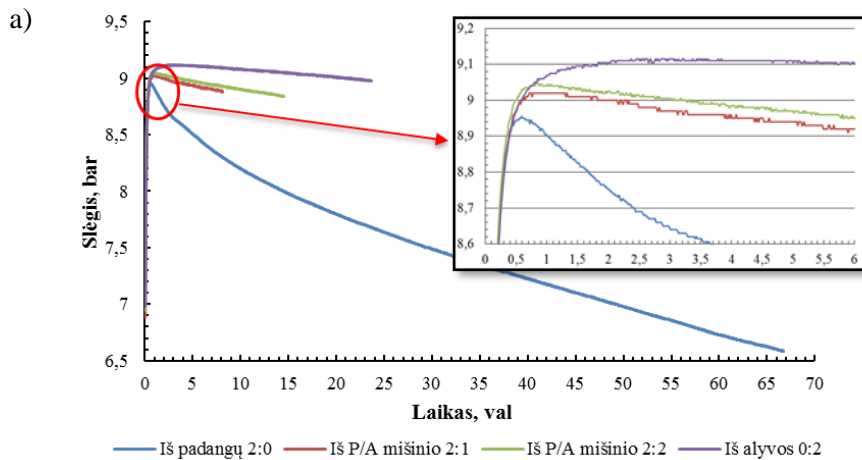
Skystojo produkto, gauto termiškai skaidant padangų atliekas bei jų mišinius su varikline alyva, komponentinė sudėtis po hidrogenizacijos pateikta 3.16 lentelėje. Tyrimų rezultatai rodo, jog katalizinės hidrogenizacijos metu skystuosiuose termolizės produktuose daugėja sočiųjų bei mažėja nesočiųjų angliavandenilių, o tai turi teigiamos įtakos šių produktų cheminiam stabilumui.

3.16 lentelė. Komponentinės skystųjų produktų sudėties palyginimas prieš ir po hidrogenizacijos

Organinių junginių klasė, %	Iš padangų		Iš P/A mišinių	
	Prieš hidrogenizaciją	Po hidrogenizacijos	Prieš hidrogenizaciją	Po hidrogenizacijos
Alkanai	13,28	43,74	42,6	90,98
Alkenai	12,31	3,21	41,65	0,69
Alkinai	0,25	0,15	0,51	0
Dienai	4,67	0,28	1,97	0
Trienai	0,69	0	0,52	0
Alkoholiai	0	0	3,13	0,62
Aromatiniai angliavandeniliai	55,89	51,9	4,28	3,83
Kiti junginiai (1–3)	12,91	0,72	5,34	3,88
1. Tiofenas	(0,19)	(0)	(0)	(0)
2. Limonenas	(4,43)	(0)	(0,11)	(0)
3. Kt. junginiai	(8,29)	(0,72)	(7,23)	(3,88)
Iš viso:	100,0	100,0	100,0	100,0

Matyti, kad skystojo padangų produkto atveju sočiųjų angliavandenilių kiekis po hidrogenizacijos padidėjo 30,46 %, o skystajame produkte iš P/A mišinių – dar daugiau ir siekė net 48,38 %. Alkanų kiekis padidėjo, nes didžioji nesočiųjų angliavandenilių dalis perėjo į sočiuosius, nesotieji jų ryšiai užpildyti vandeniliu. Dėl to iš dujų chromatografijos po hidrogenizacijos rezultatų matyti, kad abiejuose produktuose dienų, trienų ir alkinų beveik nebelieka arba aptinkami tik jų pėdsakai. Alkenų šiuose produktuose taip pat sumažėjo: skystajame padangų produkte gauta 9,1 % mažiau (74 % nuo bendro alkenų kiekio), o iš P/A mišinių – 40,96 % mažiau (98,34 %). Be to, katalizinės hidrogenizacijos metu suhidrinti tiofeno dariniai, limonenas bei dauguma kitų junginių, kurie susidaro padangų ir P/A mišinių termolizės metu.

3.12 paveikslo a) dalyje pateikti rezultatai rodo, kad skystasis produktas iš padangų yra mažiau atsparus oksidacijai nei iš kitų žaliavų, o jo indukcinis periodas (IP) siekia tik 0,98 val. Pastebėta, kad didėjant alyvos kiekiui P/A mišinyje, indukcinis

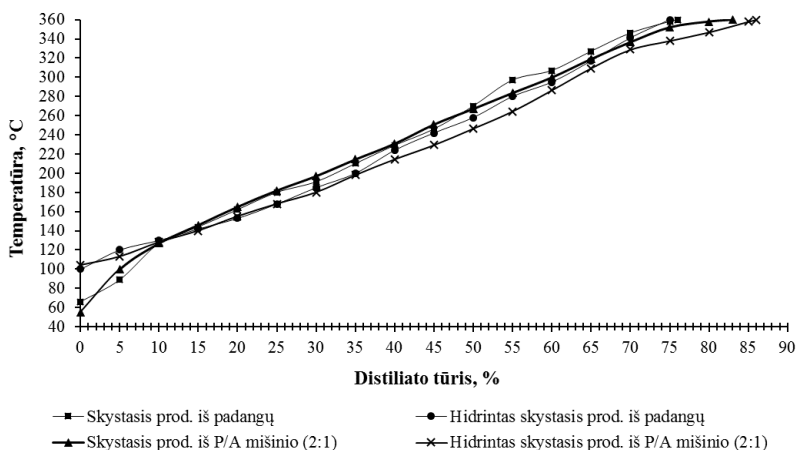


3.12 pav. Oksidacinio skystojo produkto stabilumo kreivės: a – prieš hidrogenizaciją, b, c – po hidrogenizacijos

skystojo produkto periodas taip pat didėja. O grynos alyvos atveju buvo užfiksuotas didžiausias oksidacinis stabilumas, kurio IP buvo maždaug 23,83 val. Toks didelis IP gali būti paaiškinamas tuo, kad į skystąjį termolizės produktą galėjo pereiti antioksidantai, kurie naudoti gaminant alyvą (Q8 T 860 SAE 10W40), didinantys šio produkto atsparumą oksidacijai.

3.12 paveikslo b) ir c) dalyse pateiktos oksidacinio skystojo produkto stabilumo kreivės po hidrogenizacijos. Kaip matyti, po nesočiųjų angliavandenilių ryšių prisotinimo oksidacinis skystųjų produktų stabilumas gerokai padidėja, o ypač iš *P/A* mišinių. Skystojo produkto iš padangų indukcinis periodas po redukcijos išaugo nuo 0,98 iki 3,04 val., o *P/A* mišinio (2:1) – nuo 2,11 iki 20,1 val.

Distiliacijos metu gautos hidrogenizuotų skystųjų produktų savybių kreivės (3.13 pav.) rodo, kad po hidrogenizacijos nuo 55–66 °C iki 100–104 °C išauga šių produktų virimo pradžios temperatūra. Taip pat pastebėta, kad nesočiųjų ryšių prisotinimas vandeniliu neturi įtakos degalų gamybai tinkamos frakcijos (VPT–360 °C) išėigai, t. y. iš padangų ji išlieka apie 75–76 %, o iš *P/A* mišinių – apie 83–86 %.



3.13 pav. Skystojo produkto distiliacijos savybių palyginimas prieš ir po hidrogenizacijos

Nagrinėjant benzino ir dyzelino virimo temperatūrą atitinkančių frakcijų išėigas, pateiktas 3.14 lentelėje, pastebėta, kad po hidrogenizacijos skystajame produkte iš padangų apie 1,4 % sumažėja benzino frakcijos, tačiau 0,4 % padidėja dyzelino išėigos. O skystajame produkte iš *P/A* mišinio buvo gauta, kad prisotinus nesočiuosius ryšius didėja benzino (0,8 %) ir dyzelino (2,2 %) išėigos.

3.17 lentelė. Skystojo produkto, gauto iš *P/A* mišinių distiliacijos, charakteristika

Frakcija, %	Iš padangų		Iš <i>P/A</i> mišinių	
	Prieš hidrogenizaciją	Po hidrogenizacijos	Prieš hidrogenizaciją	Po hidrogenizacijos
Benzino	32,4	31,0	38,0	38,8
Dyzelino	43,6	44,0	45,0	47,2
Iš viso:	76,0	75,0	83,0	86,0

Tyrimų rezultatai rodo (3.18 lentelė), kad hidrinimo metu beveik visa skystuosiuose produktuose iš padangų ir *P/A* mišinių esanti siera sureagavo su vandeniliu, sudarydama sieros vandenilį. Sieros analizatoriumi nustatyta, kad likutinis sieros kiekis skystajame produkte po hidrogenizacijos yra 9,6 mg/kg (iš padangų) ir 8,3 mg/kg (iš *P/A* mišinių). Pagal Europos Parlamento ir Tarybos direktyvos 2009/30/EB nuostatus toks sieros kiekis skystajame padangų ir *P/A* mišinių produkte tenkina jai keliamus reikalavimus, t. y. neviršija 10 mg/kg ribos.

Lyginant skystųjų produktų parametrų vertes prieš ir po hidrogenizacijos, pastebėta, jog jų šiluminės vertės ir vandens kiekis po hidrogenizacijos šiek tiek padidėja, t. y. 0,17 MJ/kg ir 0,03–0,09 % (iš padangų) ir 0,38 MJ/kg ir 0,24–0,35 % (iš *P/A* mišinių), o tankis, klampa ir kokso sumažėja. Šiuose produktuose vandens kiekis padidėjo dėl to, kad hidrinimo metu atominis vandenilis atplėšia organiniuose junginiuose esantį deguonį, sudarydamas sąlygas susiformuoti vandens molekulėms.

3.18 lentelė. Fizikinių ir cheminių skystojo produkto savybių palyginimas prieš ir po hidrogenizacijos

Savybės	Iš padangų		Iš <i>P/A</i> mišinių	
	Prieš hidrogenizaciją	Po hidrogenizacijos	Prieš hidrogenizaciją	Po hidrogenizacijos
Šilumingumas (MJ/kg)	41,98	42,15	44,41	44,79
Siera (mg/kg)	0,74	0,0096	0,9	0,0083
Tankis 20 °C (kg/m ³)	903	893	851	812
Kinematinė klampa 40 °C, mm ² /s	3,3218	3,1721	2,9281	2,7536
VPT (°C)	66	100	55	104
Vandens kiekis (%)	0,03	0,09	0,24	0,35
Pelenų kiekis (%)	0,02	0,04	0,01	0,03
Kokso kiekis (%)	9,18	5,47	1,44	0,90

3.5. Dujinio produkto analizė

Vykdamas padangų, alyvos ir *P/A* mišinių terminę destrukciją, be pagrindinio (skystojo), gaunami dar du šalutiniai produktai, iš kurių vienas yra dujinis. Šios agregatinės būsenos termolizės produkto komponentinė sudėtis yra pateikta 3.19 ir 3.20 lentelėse.

Kaip matyti iš lentelėse pateiktų rezultatų, visais atvejais, nepaisant termolizuojamų mišinių sudėties bei tarpusavio jų komponentų santykio, žaliavos smulkinimo laipsnio ir slėgio, dominuojantys junginiai dujiniame termolizės produkte yra alkanai, iš kurių daugiausia yra metano, ir vandenilis. Panašius rezultatus gavo ir Ramasamy ir kt. (Ramasamy & T-Raissi, 2007); (Islam, Haniu, & Beg, 2008). Didžiausias metano (30,55 %) ir vandenilio (15,82 %) kiekis dujiniame termolizės produkte buvo nustatytas, termiškai skaidant padangas, mažiausias jų kiekis 25–27 % (CH₄) ir 9–10 % (H₂) susidarė perdurbant naudotą variklinę alyvą. Aylon ir kt., vykdydamas atmosferinę padangų termolizę stacionarios įkrovos reaktoriuje, gavo

3.19 lentelė. Komponentinė dujinio termolizės produkto, gauto iš padangų, sudėtis

Slėgis ir žaliavos tipas, %	Komponentinė dujinio termolizės produkto sudėtis					
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀
0 bar ir 1 tipas	30,06	14,42	0,88	11,68	1,85	2,78
0 bar ir 2 tipas	30,55	14,62	0,90	11,51	1,86	2,99
0 bar ir 3 tipas	30,42	14,64	0,84	11,66	1,79	2,87
40 bar ir 1 tipas	30,20	14,80	0,82	12,96	1,50	4,61
40 bar ir 2 tipas	30,53	15,03	0,73	12,89	1,45	4,73
40 bar ir 3 tipas	30,25	15,50	0,73	13,00	1,43	4,94
80 bar ir 1 tipas	30,42	16,45	0,65	13,97	1,20	5,93
80 bar ir 2 tipas	30,35	16,30	0,69	14,10	1,10	5,75
80 bar ir 3 tipas	30,50	16,29	0,60	13,93	1,18	5,58

3.19 lentelė (tęsinys)

Slėgis ir žaliavos tipas, %	Komponentinė dujinio termolizės produkto sudėtis					
	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ S
0 bar ir 1 tipas	12,54	4,18	15,82	3,80	1,88	0,11
0 bar ir 2 tipas	12,56	4,25	14,65	3,96	2,05	0,10
0 bar ir 3 tipas	12,89	4,32	14,76	3,68	2,00	0,13
40 bar ir 1 tipas	12,96	3,60	11,80	3,40	3,20	0,15
40 bar ir 2 tipas	12,50	3,72	11,60	3,35	3,36	0,11
40 bar ir 3 tipas	12,63	3,65	10,90	3,50	3,34	0,13
80 bar ir 1 tipas	12,63	3,02	8,85	3,10	3,68	0,10
80 bar ir 2 tipas	12,91	3,17	8,60	3,12	3,79	0,12
80 bar ir 3 tipas	12,78	3,36	8,73	3,10	3,85	0,10

šiek tiek mažesnę metano kiekį (apie 23–27 %), o judančios įkrovos reaktoriuje jis buvo dar mažesnis, t. y. apie 19–20 %, tačiau vandenilio kiekis buvo gerokai didesnis ir siekė maždaug 30–40 % (Aylon, et al., 2008).

Padangų termolizės dujose taip pat aptikta nemažai C₄ angliavandenilių (19,5–21,83 %), iš kurių daugiausia – izobutano. Dujiniame produkte šios struktūros angliavandenilio aptikta 12,5–12,91 %. 3.19 lentelėje matyti, jog normaliosios struktūros butano dujiniame produkte yra 2,1–4,5 karto mažiau nei tokio pat junginio su izo–struktūra. Be to, *n*-butano kiekis padangų termolizės dujose kinta, priklausomai nuo slėgio ir žaliavos smulkumo, t. y. didėjant slėgiui reakcijos zonoje *n*-butano kiekis dujose išauga nuo 2,78 % iki 5,93 %. Pastebėta, kad esant 80 bar slėgiui ir didėjant žaliavos gabalėlių dydžiui, *n*-butano kiekis dujose sumažėja. Toks pat efektas pastebėtas ir etano bei propano dujų atveju.

Tarp nesočiųjų angliavandenilių, esančių dujiniame produkte, gautame iš padangų, daugiausia buvo buteno (apie 4 %). Kitų alkenų šiame padangų termolizės produkte yra pastebimai mažiau (nesiekia 2 %).

Neorganinių junginių (CO₂ ir CO) padangų termolizėje gauta 3,1–3,98 % (CO₂) ir 1,88–3,85 % (CO). Padangų terminės destrukcijos metu CO_x komponentai dažniausiai susidaro iš deguoninių organinių junginių (stearino rūgšties, aromatinių

ekstraktų ir kt.), vykstant jų dekarboksilizacijai. Pastebėta, kad didėjant slėgiui iki 80 bar, šiek tiek sumažėja išsiskiriančių CO₂ dujų kiekis, tačiau CO dujų kiekis išauga daugiau nei dvigubai (iki 3,85 %). Taip gali nutikti dėl to, kad vykstant polikondensacijos reakcijoms susidaręs vanduo aukštoje temperatūroje ir slėgyje reaguoja su besikoksuojančiais produktais arba anglimi, dėl to susidaro CO dujos ir vandenilis.

Vandenilio sulfido kiekis įvairiuose dujiniuose produktuose išlieka pastovus (0,10–0,15 %), nepriklausomai nuo slėgio ir žaliavos smulkinimo laipsnio. Pagrindinis jo susidarymo šaltinis yra vulkanizuotos gumos struktūroje esančių sieros ryšių suardymas, veikiant jas aukšta temperatūra.

Nagrinėjant dujinius P/A mišinių ir variklinės alyvos produktus gauta, kad šiuose produktuose išlieka tie patys pagrindiniai komponentai, kaip ir termolizuojant padangas (3.19 ir 3.20 lent.). Tačiau pastebėta, kad naudotos variklinės alyvos terminės destrukcijos (3.20 lent.) metu susidaro daugiau sočiųjų angliavandenilių su ilgesne anglies grandine, t. y. propano, n–butano ir izobutano. Taip pat jos metu gautas didesnis neorganinių komponentų kiekis (CO_x), tačiau vandenilio susidarė apie 5,2 % mažiau nei termolizuojant padangas.

Atmosferinės smulkintų padangų ir alyvos mišinių termolizės atveju gautas didesnis nei iš padangų termolizės alkenų (eteno, propeno ir buteno), CO, CO₂ ir vandenilio sulfido kiekis.

Didžiausias vandenilio sulfido kiekis (0,24 %_{tūrio}) aptiktas, kai 2 *tipo* žaliava buvo sumaišyta su varikline alyva santykiu 2:1 ir termiškai skaidoma atmosferiniame slėgyje. 1 *tipo* žaliavos atveju slėgis sieros vandenilio kiekiui įtakos neturėjo.

Tokia komponentinė dujų sudėtis suteikia joms aukštos šiluminės vertės (apie 37–39 MJ/N m³ (Rodriguez, et al., 2001); (Islam, Haniu, & Beg, 2008)), kuri gali būti panaudota atitinkamų technologinių procesų energetiniam poreikiui tenkinti. Tačiau prieš naudojant šį dujinį produktą kaip kurą, pagal techninius ir aplinkosauginius reikalavimus iš jo būtina išvalyti sieros vandenilį, kadangi įrenginiuose dėl jo susidaro korozinė aplinka, kuri gali juos nepataisomai sugadinti. Komercinėse degimo krosnyse gali būti naudojamas tik toks dujinis kuras, kuriame sieros vandenilio kiekis neviršija 500 mg/kg. Be to, SO₂ išlakos, susidariusios deginant tokį kurą (gautą iš žaliavų atliekų), turi atitikti griežtus teisės aktus, nusakančius leistinus SO₂, NO_x, CO ir kietųjų dalelių kiekius išlakose (Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymas, 2001).

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad iš padangų, alyvos ir P/A mišinių gautas dujinis produktas pagal komponentinę sudėtį ir šiluminę vertę yra tinkamas naudoti pramonėje. Tačiau prieš naudojant būtina iš šių dujų išvalyti sieros vandenilį.

3.20 lentelė. Komponentinė dujinių termolizės produktų iš P/A mišinių sudėtis

Žaliavos tipas, slėgis ir P/A santykinis kiekis, %		Komponentinė dujinio termolizės produkto sudėtis											
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ S
1 tipas	0 bar ir 2:0	30,06	14,42	0,88	11,68	1,85	2,78	12,54	4,18	15,82	3,80	1,88	0,11
	0 bar ir 2:1	29,79	14,19	1,04	12,33	1,91	2,89	12,74	4,35	14,72	3,81	2,10	0,13
	0 bar ir 2:2	29,88	14,32	1,24	13,51	2,08	3,02	12,04	4,22	14,26	3,55	1,74	0,14
	40 bar ir 2:0	30,20	14,80	0,82	12,96	1,50	4,61	12,96	3,60	11,80	3,40	3,20	0,15
	40 bar ir 2:1	29,41	14,11	1,05	13,16	1,78	4,78	12,01	3,84	12,36	3,94	3,48	0,08
	40 bar ir 2:2	28,48	13,77	1,12	13,47	1,87	5,04	11,13	3,54	12,92	4,21	4,31	0,14
2 tipas	0 bar ir 2:0	30,55	14,62	0,90	11,51	1,86	2,99	12,56	4,25	14,65	3,96	2,05	0,10
	0 bar ir 2:1	29,11	13,48	1,10	12,64	2,61	2,53	12,32	5,39	14,01	4,02	2,55	0,24
	0 bar ir 2:2	27,72	13,36	0,95	12,41	2,42	3,27	12,26	6,41	13,77	5,03	2,18	0,22
	40 bar ir 2:0	30,53	15,03	0,73	12,89	1,45	4,73	12,50	3,72	11,60	3,35	3,36	0,11
	40 bar ir 2:1	29,54	14,75	2,36	13,05	2,33	2,84	12,42	3,25	12,04	4,08	3,19	0,15
	40 bar ir 2:2	29,36	14,57	1,23	14,31	2,07	2,97	12,66	3,37	11,84	3,98	3,55	0,09
Naudota variklinė alyva	0 bar ir 0:2	25,32	12,86	1,54	15,18	1,98	8,77	8,55	4,94	9,47	5,74	5,47	0,18
	40 bar ir 0:2	26,41	13,42	1,52	15,21	2,86	8,47	8,32	5,27	9,06	5,21	4,08	0,17

3.6. Kietojo produkto analizė

Antrasis šalutinis padangų, alyvos ir jų mišinių termolizės produktas yra kietoji fazė, kurios elementinė sudėtis pateikta 3.21 ir 3.22 lentelėse. Rezultatai rodo, kad kietajame padangų, alyvos (perdirbamos atmosferinės termolizės sąlygomis) ir P/A mišinių likutyje vandenilio (0,5–0,8 %) ir azoto (0,2–0,5 %) kiekiai kinta gana siauru diapazonu, nors šie produktai ir gaunami skirtingomis terminės destrukcijos sąlygomis. Grynos alyvos termolizės padidinto slėgio (40 bar) sąlygomis (3.21 lent.) metu pastebėta, jog kietajame produkte iki 0,2 % sumažėja vandenilio ir azoto.

3.21 lentelė. Kietojo padangų termolizės produkto savybės

Slėgis, bar	Žaliavos tipas	Šilumin-gumas, MJ/kg	Pelenų kiekis %	Elementinė sudėtis, %			
				C	H	N	S
0	1 tipas	31,7	14,7	78,6	0,8	0,2	2,0
0	2 tipas	31,4	16,4	76,2	0,8	0,2	2,1
0	3 tipas	31,1	15,0	75,0	0,7	0,3	2,1
40	1 tipas	31,7	14,5	78,1	0,7	0,3	2,1
40	2 tipas	31,2	14,3	75,0	0,7	0,4	2,0
40	3 tipas	30,9	14,6	74,4	0,7	0,4	1,9
80	1 tipas	31,1	15,2	74,8	0,8	0,2	1,9
80	2 tipas	30,8	14,6	73,4	0,6	0,3	2,0
80	3 tipas	30,5	14,5	70,3	0,5	0,2	1,8

Fiksuotos anglies kiekis kietajame likutyje, gautame iš padangų termolizės, kito platesniu skaitinių verčių intervalu (70,3–78,6 %). Pastebėta, kad jos kiekis šiame produkte yra veikiamas slėgio ir žaliavos smulkinimo laipsnio. Iš 3.21 lentelės matyti, kad iki 40 bar padidėjus slėgiui reakcijos zonoje, fiksuotos anglies kiekis sumažėja 0,5–1,2 %; tačiau slėgiui pakilus iki 80 bar, kietajame produkte jos susidaro nuo 2,8 iki 4,7 % mažiau nei atmosferinės grynų padangų termolizės sąlygomis. Be to, fiksuotos anglies kiekis sumažėja labiau susmulkinus žaliavą: 2 tipo žaliavos atveju jis buvo mažesnis 1,4–3,1 %, o 3 tipo – dar daugiau (3,6–4,5 %), palyginti su 1 tipo.

Nagrinėjant elementinės P/A mišinių analizės duomenis pastebėta, kad fiksuotos anglies ir sieros kiekius kietajame produkte, likusiame po termolizės, labiausiai lemia P/A mišinio sudėtis, kietosios žaliavos smulkinimo laipsnis bei slėgis, kuriame vyksta šių žaliavų destrukcija. Tyrimų rezultatai (3.21 lent.) atskleidė, jog didesnis variklinės alyvos kiekis P/A mišinyje sumažina fiksuotos anglies kiekį kietajame produkte 2,5–3,7 % (2:2; 0 bar) ir 3,9–4,0 % (2:2; 40 bar), atitinkamai pagal žaliavos tipą. O esant 0 bar ir 40 bar slėgiui, fiksuotos anglies kiekis sumažėjo atitinkamai 3,7 ir 4,0 % (2:2; 1 tipas) bei 2,5 % ir 3,9 % (2:2; 2 tipas).

Kita vertus, maišant smulkintas padangas su varikline alyva gaunamas atitinkamas sieros kiekio prieaugis kietojoje fazėje, t. y. P/A mišiniuose, sumaišytuose pagal santykį 2:2, atmosferinės termolizės atveju jis išauga apie 0,8 % ir 0,2–0,5 % termolizės 40 bar slėgyje metu.

3.22 lentelė. Kietojo *P/A* mišinių termolizės produkto savybės

Žaliavos tipas, slėgis ir santykinis <i>P/A</i> kiekis		Šilumin –gumas, MJ/kg	Pelenų kiekis %	Elementinė sudėtis, %			
				C	H	N	S
<i>1 tipas</i>	0 bar ir 2:0	31,7	14,7	78,6	0,8	0,2	2,0
	0 bar ir 2:1	31,1	16,9	76,3	0,8	0,3	2,4
	0 bar ir 2:2	31,4	19,8	74,9	0,8	0,5	2,8
	40 bar ir 2:0	31,7	14,5	78,1	0,7	0,3	2,1
	40 bar ir 2:1	31,6	15,6	75,2	0,5	0,2	2,2
	40 bar ir 2:2	31,2	16,5	74,1	0,7	0,3	2,3
<i>2 tipas</i>	0 bar ir 2:0	31,4	16,4	76,2	0,8	0,2	2,1
	0 bar ir 2:1	28,4	18,6	75,0	0,7	0,3	2,5
	0 bar ir 2:2	30,8	19,5	73,7	0,7	0,3	2,9
	40 bar ir 2:0	31,2	14,3	75,0	0,7	0,4	2,0
	40 bar ir 2:1	30,6	13,4	73,6	0,8	0,4	2,3
	40 bar ir 2:2	29,6	14,4	71,1	0,6	0,5	2,5
Naudota variklinė alyva	0 bar ir 0:2	32,1	45,2	76,4	0,8	0,7	1,9
	40 bar ir 0:2	31,8	43,2	72,0	0,2	0,2	1,6

Kietųjų produktų, gautų iš padangų, variklinės alyvos ir jų mišinių termolizės, šiluminės vertės ribos buvo 28,4–32,1 MJ/kg. Didžiausiu šilumingumu (31,8–32,1 MJ/kg) pasižymėjo kietasis likutis, gautas iš grynos alyvos. Automobilinių padangų atveju šios agregatinės būsenos produktų šiluminės vertės buvo didesnės nei 30,5 MJ/kg, bet mažesnės nei 31,7 MJ/kg. Kitais atvejais, kai buvo analizuojamos kietosios fazės šiluminės vertės, gautos iš *P/A* mišinių, pastebėta, kad didėjantis alyvos kiekis juose sumažina kietosios fazės šilumingumą nuo 0,3 iki 1,6 MJ/kg. 3.22 lentelėje pateikti rezultatai rodo, kad šiai vertei įtakos turi ne tik kiekybinė mišinio sudėtis, bet ir žaliavos smulkumas bei slėgis. Taigi didžiausias šiluminės vertės sumažėjimas (1,6 MJ/kg) gautas *P/A* mišinio, paruošto iš 2 *tipo* žaliavos, sumaišytos su varikline alyva (2:2), termolizės 40 bar slėgyje metu.

Šiluminė vertė yra vienas iš svarbiausių parametru, apibūdinančių kuro degimo metu išsiskiriančios energijos kiekį. Ji priklauso nuo elementinės kietojo termolizės likučio sudėties, o ypač nuo anglies kiekio, kadangi beveik visas vandenilis pereina į skystuosius produktus.

3.23 lentelė. Metalų kiekis kietojoje fazėje

Elementas	Kiekis, mg/kg		
	Padangos	Alyva	<i>P/A</i> mišiniai
Kadmio (Cd)	0,02–0,15	0,03–0,09	0,02–0,12
Chromas (Cr)	0,10–0,50	0,20–0,50	0,10–0,40
Varis (Cu)	45,60–60,10	13,20–13,30	35,50–58,50
Nikelis (Ni)	1,20–8,90	25,30–25,40	4,50–15,10
Švinas (Pb)	10,40–11,60	67,30–67,80	46,10–57,30
Cinkas (Zn)	6800,00–7150,00	455,00–485,00	3245,00–6619,00
Geležis (Fe)	405,00–520,00	68,80–68,90	311,00–563,00

3.23 lentelė rodo, kad po terminio žaliavų suskaidymo dauguma sunkiųjų metalų lieka kietajame likutyje. Šioje fazėje dominuoja varis, nikelis, švinas, cinkas ir geležis (Conesa, Gullon, Font, & Jauhiainen, 2004).

Nagrinėjant technologinio proceso parametrų įtaką šių metalų koncentracijos pokyčiams kietojoje fazėje, kai perdirbami *P/A* mišiniai, nustatyta, kad padangų smulkinimo laipsnis ir slėgis beveik neveikia jų koncentracijos, išskyrus cinko. Jo kiekis truputį padidėja, esant didesniam slėgiui. Didesnis variklinės alyvos kiekis *P/A* mišiniuose sumažina vario (nuo 58,5 iki 35,5 mg/kg), cinko (nuo 6619 iki 3245 mg/kg) ir geležies (nuo 563 iki 311 mg/kg) kiekį kietajame likutyje. Kitais atvejais šioje fazėje dėl papildomo alyvos kiekio mišinyje padaugėjo kadmio (nuo 0,02 iki 0,04 mg/kg), švino (nuo 46,1 iki 57,3 mg/kg) ir nikelio (nuo 4,5 iki 15,1 mg/kg).

Kietieji termolizės produktai, gauti iš padangų, alyvos ar *P/A* mišinių, pasižymi itin dideliu pelenų kiekiu, t. y. kietajame produkte iš padangų jų kiekis buvo 14,3–16,4 % (Onenc, Brebu, Vasile, & Yanik, 2012), *P/A* mišiniuose – 13,4–19,8 %, o daugiausia pelenų (43,2–45,2 %) aptikta kietajame likutyje iš variklinės alyvos. Pagrindinė šio reiškinio priežastis yra ta, kad kietajame likutyje susikaupia ne tik pagrindinė sieros dalis, bet ir metalai, jų oksidai bei mineraliniai užpildai (3.23 lent.), naudojami kuriant naujas tam tikrų ypatybių turinčias padangas ar variklines alyvas. Didžioji šių priedų dalis yra nelaki ir termiškai neskili, todėl ji kaupiasi kaip balastas.

3.7. Technologinės padangų ir *P/A* mišinių termolizės bei gautų skystųjų produktų hidrogenizacijos rekomendacijos

Automobilinių padangų ar jų mišinių su naudota varikline alyva termolizės sąlygos buvo parinktos tokios, kurioms esant iš 1 t žaliavos būtų galima išgauti didžiausią benzino ir dyzelino kiekį (3.24 ir 3.25 lent.).

3.24 lentelė. Padangų termolizės sąlygos, leidžiančios gauti didžiausią benzino ir dyzelino išėigą

Grynos padangos			
Frakcija	Žaliavos smulkinimo laipsnis	Slėgis, bar	Išėiga, kg
Benzinas	3 tipas	40	179,6
Dyzelinas	2 tipas	40	192,7

3.25 lentelė. P/A mišinių termolizės sąlygos, leidžiančios gauti didžiausią benzino ir dyzelino išėigą

P/A mišiniai				
Frakcija	Žaliavos smulkinimo laipsnis	P/A santykis, kg/kg	Slėgis, bar	Išėiga, kg
Benzinas	1 tipas	2:2	0	288,0
Dyzelinas	2 tipas	2:2	40	276,9

Terminė padangų ir P/A mišinių destrukcija susideda iš šių etapų: reaktoriaus užpildymo žaliavomis (smulkintos padangos su / be variklinės alyvos), pakrovimo ir iškrovimo atvamzdžio (schemoje pažymėtas raudona spalva) dangčio uždarymo, reaktoriaus vakuumavimo ir užpildymo azoto dujomis, temperatūros kėlimo ir jos palaikymo iki destrukcijos pabaigos ($T_{\max} = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$), reaktoriaus ataušinimo iki $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros, pakrovimo ir iškrovimo atvamzdžio dangčio atidarymo, kietojo likučio iškrovimo. Visos šios stadijos sudaro vieną darbo ciklą, kuris trunka 12 val. Taigi vienu reaktoriumi būtų galima atlikti vidutiniškai 730 ciklų per metus. Vienam ciklui reikės po 100 kg smulkintų padangų ir naudotos variklinės alyvos.

Rekomenduojama principinė technologinė padangų arba P/A mišinių termolizės schema pateikta 3.14 paveiksle.

Smulkintos padangos ir naudota variklinė alyva laikomos žaliavų bunkeriuose (T-1 ir T-2), iš kurių svoriniais dozatoriais (D_{m-1} ir D_{m-2}) pasverti atitinkami medžiagų kiekiai, t. y. 100 kg smulkintų padangų su / be 100 kg alyvos, tiekiami į periodinio veikimo reaktorių (R-1/5) (tūris – $0,3475 \text{ m}^3$). Visą termolizės sistemą sudaro penki vienodo tūrio ir matmenų reaktoriai. Kiekvienas reaktorius sistemoje paleidžiamas iš eilės kas 3 val., jų darbinė temperatūra yra $25\text{--}550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, slėgis $0\text{--}40$ bar, o darbo trukmė 6 val. Prieš startą kiekvienas reaktorius vakuumuojamas 30 min. vakuuminio siurbliu (VS-1), po to užpildomas azoto dujomis iki atmosferinio slėgio. Procese dalyvaujantys reaktoriai kaitinami (apie 2,5 val.), deginant iš kito reaktoriaus, kuriame vyksta destrukcija, atitekančiu pertekliniu dujiniu produktu, kol reaktoriuje susidaro užtektinai dujinių skilimo produktų, leidžiančių pratęsti reaktoriaus kaitinimą. Kiekvieno reaktoriaus kaitinimo greitis reguliuojamas automatiniais temperatūros valdikliais (TIC-1/5), reguliuojančiais tiekiamų dujų kiekį (V-16/20) į pakurą. Energijos nuostoliams mažinti iš reaktoriaus pakuros išeinantys degimo produktai naudojami startui ruošiamo reaktoriui, ciklonui (CS-1) ir šilumokaičiui

(TK-1) šildyti. Slėgis reaktoriuose reguliuojamas valdikliais (PIC-1/5), susietais su vožtuvais (V-1/4/7/10/13).

Po termolizės uždaromas skilimo produktų išėjimo vožtuvas ir reaktorius pradedamas aušinti ventiliatoriumi (O-1), pučiant aplinkos orą į kaitinimo ertmę. Ataušus reaktoriui iki 100 °C temperatūros, atidaromas pakrovimo ir iškrovimo atvamzdžio dangtis. Naudojant vakuuminę sistemą iškraunamas kietasis likutis į kietojo produkto bunkerį (T-3).

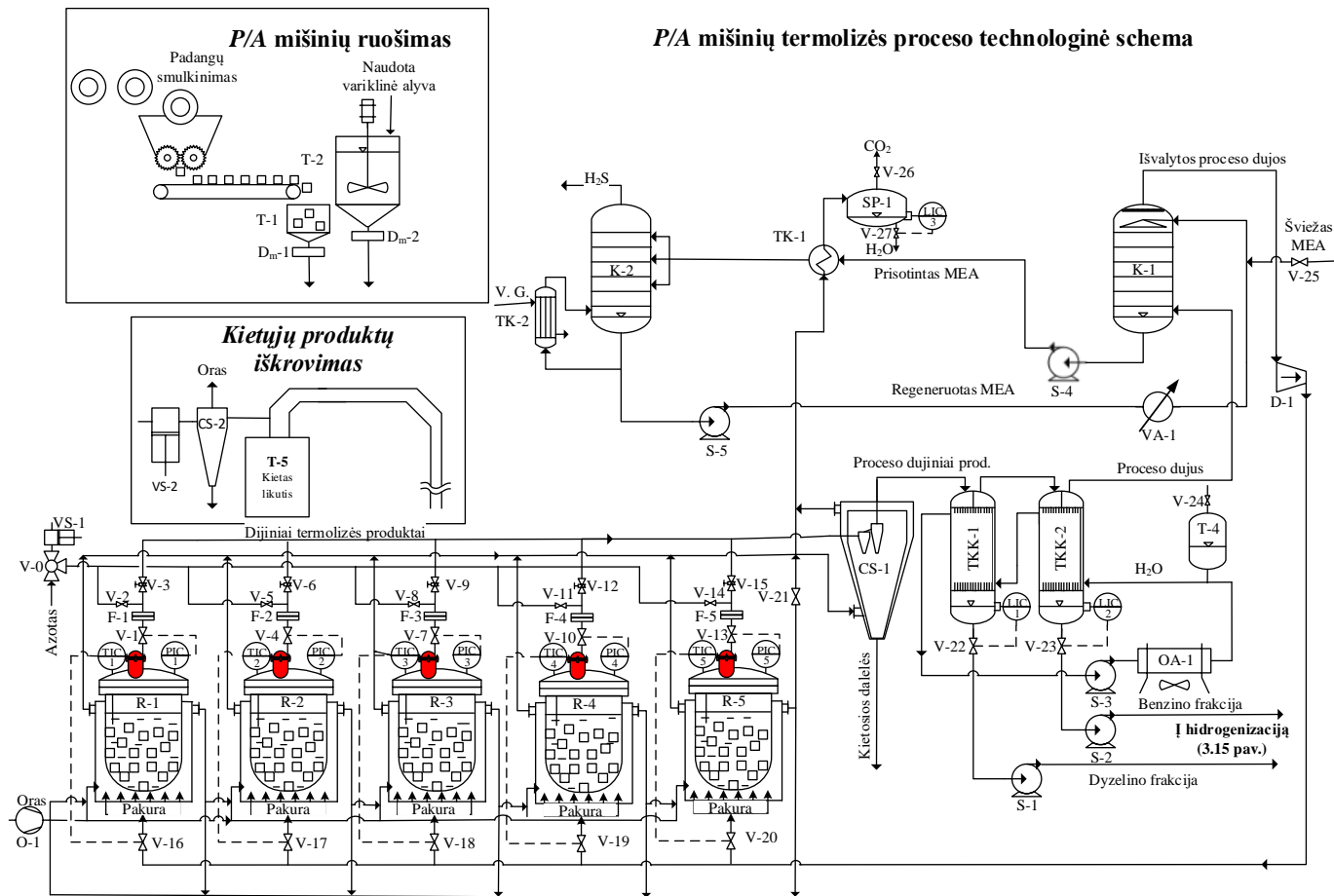
Pirmiausia ciklonų kaskadoje (CS-1) iš termolizės metu susidariusių dujinių skilimo produktų išvalomos kietosios dalelės, po to jie nukreipiami į kondensatorių (TKK-1), kuriame susikondensuoja dyzelino (>200 °C), o kondensatoriuje (TKK-2) – benzino frakcijos. Abi frakcijos iš kondensatorių pašalinamos, periodiškai atidarant sklendes (V-22 ir V-23), kurios susietos su lygio matuokliais (LIC-1 ir LIC-2), esančiais kondensatoriuose. Po to benzino ir dyzelino frakcijos siurbliais (S-1 ir S-2) gabenamos į hidrogenizacijos įrenginius (3.15 pav.). Likę lengviausieji termolizės produktai (dujos) nukreipiami į absorbcijos koloną (K-1), kurioje iš šių produktų išvalomas (praleidžiama pro monoetanolamino (MEA) tirpalą) sieros vandenilis. Išvalytos dujos kompresoriumi (D-1) tiekiamos į termolizės reaktorių pakuros degiklius.

Atskirtas sieros vandenilis iš MEA tirpalo desorbcijos kolonoje (K-2) panaudojamas elementinei sierai gaminti arba kompresuojamas į balionus. Regeneruotas MEA tirpalas grąžinamas į absorbcijos koloną.

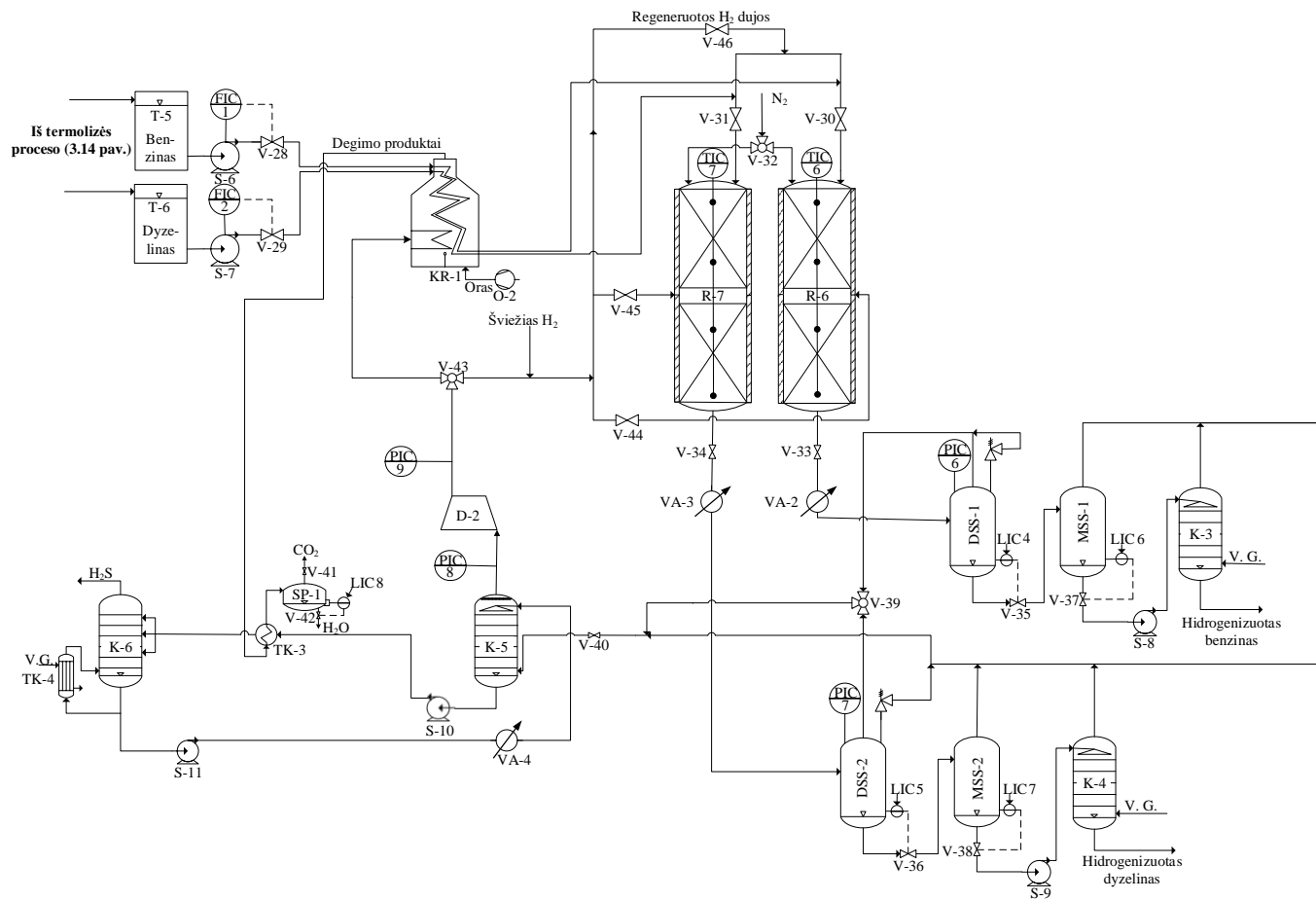
Iš padangų termolizės gautų benzino ir dyzelinio frakcijų hidrogenizacija pavaizduota 3.15 paveiksle. Benzinas ir dyzelinas iš rezervuarų (T-5 ir T-6) išcentriniais siurbliais S-6 ir S-7 tiekiami į kaitinimo krosnį (KR-1), kurioje jų temperatūra pakeliama iki 300–320 °C. Prieš hidrinimo reaktorius (R-7 ir R-8) frakcijos sumaišomos su vandenilio dujomis santykiu 1:500 (pagal tūrį). Tiekiamos žaliavos srautas į hidrinimo reaktorius (R-6 ir R-7) reguliuojamas srauto valdikliais (FIC-1 ir FIC-2), susietais su sklendėmis (V-28 ir V-29). Hidrogenizacijos metu žaliavos buvimo trukmė reaktoriuje yra apie 30 s. Į vidurinę reaktoriaus dalį papildomai tiekiamas vandenilio (1:200 pagal tūrį, n. s.), kad žaliava būtų visiškai suhidrinta. Iš reaktorių išėję produktai ataušinami vandens aušintuvuose (VA-2 ir VA-3) ir tiekiami į didelio (DSS-1 ir DSS-2), po to į mažo slėgio separatorius (MSS-1 ir MSS-2). Atskirta skystoji fazė nuvedama į stabilizavimo kolonas (K-3 ir K-4), kuriose perkaitintais vandens garais (120 °C) pašalinamas likutinis sieros vandenilis. Visi dujiniai produktai, gauti iš separatorių ir stabilizavimo kolonų, nuvedami į koloną (K-5), kurioje iš jų išvalomas (praleidžiant pro monoetanolamino (MEA) tirpalą) sieros vandenilis.

Dalis išvalytų dujų kompresoriumi (D-2) tiekiamas į kaitinimo krosnį (KR-1), o kita sumaišoma su šviežiu vandeniliu ir grąžinama į hidrinimo reaktorius (R-6 ir R-7).

Atskirtas sieros vandenilis iš MEA tirpalo desorbcijos kolonoje (K-6) panaudojamas elementinei sierai gaminti arba kompresuojamas į balionus. Regeneruotas MEA tirpalas grąžinamas į absorbcijos koloną (K-5).



3.14 pav. Principinė P/A mišinių termolizės schema



3.15 pav. Principinė benzino ir dyzelino hidrogenizacijos schema

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad padangų termolize gauto skystojo produkto išeiga didėja (43,1 %), didinant slėgį iki 40 bar, išskyrus atvejį, kai naudojama smulčiausia padangų frakcija. Toliau didinant slėgį iki 80 bar skystosios frakcijos išeiga sumažėja 1–2 %, o kietojo (iki 0,8 %) ir dujinio (iki 1,3 %) produkto padidėja. Didėjant alyvos komponento kiekiui, naudojamam termolizei *padangos ir alyvos* mišinyje iki santykio 2:2, daugėja tame pačiame slėgyje gaunamų skystųjų produktų, o didinant slėgį jų išeiga nebekinta.
2. Termogravimetriniais tyrimais paremti kinetiniai ir termodinaminiai skaičiavimai atskleidė, kad padangų destrukcijos pradžioje iki ~368 °C temperatūros vyrauja lėtosios ($\Delta S^\ddagger < 0$), o temperatūrai pakilus virš šios vertės prasideda greitosios reakcijos ($\Delta S^\ddagger > 0$). *Padangos ir alyvos* mišinių atveju – tik lėtosios su nedidele tendencija greitėti ($-229,04 < \Delta S^\ddagger < -211,96 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$).
3. Nustatyta, kad atmosferine termolize gautame skystajame produkte tiek iš padangų, tiek iš *padangos ir alyvos* mišinių dominuojantys angliavandeniliai yra arenai. Alkanų kiekis skystajame produkte didėja didėjant slėgiui bei padangų smulkinimo laipsniui, tačiau padidėjęs slėgis mažina alkenų, alkinų, dienų, trienų ir aromatinių angliavandenilių kiekį.
4. Skystieji produktai, gauti termolize iš padangų bei *padangos ir alyvos* mišinių, pasižymi mažu pelenų (0,02–0,11 %) ir sieros kiekiu (0,5–0,9 %). Kietieji produktai turi palyginti didelę šiluminę vertę (apie 31 MJ/kg) ir pelenų kiekį, kuris padangų atveju svyruoja nuo 14,3 iki 16,4 %, o *padangos ir alyvos* mišinių –13,4–19,8 %. Dujiniuose *padangos ir alyvos* mišinių termolizės produktuose susidaro mažiau lengvųjų angliavandenilių, bet daugiau propano ir n–butano nei iš padangų. Skystieji produktai, gauti iš padangų, pasižymi šiek tiek mažesniu šilumingumu (41,5–42,5 MJ/kg) ir didesniu tankiu (885–908 kg/m³) nei gauti iš *padangos ir alyvos* mišinių (43–44,5 MJ/kg ir 813–871 kg/m³).
5. Didžiausia benzino (28,8 %) ir dyzelino (27,7 %) išeiga gaunama perdirbant *padangos ir alyvos* mišinius (0 bar, 1 tipas, santykis 2:2 benzino atveju ir 40 bar, 2 tipas, santykis 2:2 dyzelino atveju).
6. Hidrogenizacijai naudojant CoMo/ γ -Al₂O₃ katalizatorių, 0,4 ml/min. žaliavos padavimo greitį į hidrogenizacijos reaktorių bei 300 °C temperatūrą, sieros kiekis skystajame produkte iš padangų bei *padangos ir alyvos* mišinio sumažėjo atitinkamai nuo 7400–9000 iki 8,3–9,6 mg/kg.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. ADRADOS, A., MARCO, I., LOPEZ-URIONABARRENECHEA, A., CABALLERO, B. M., and LARESGOITI, M. F. Pyrolysis behavior of different type of materials contained in the rejects of packaging waste sorting plants. *Waste Management*. 2013, 33, 52–59.
2. AYLON, E., FERNANDEZ-COLINO, A., NAVARRO, M., MURILLO, R., GARCIA, T., and MASTRAL, A. Waste Tire Pyrolysis: Comparison between Fixed Bed Reactor and Moving Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 4029–4033.
3. ALEXANDRE, F. M., FERNANDEZ, C. G., ALFARO, M. D., and GOMEZ, V. S. Adsorption of cadmium on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber. *Journal of Environmental Management*. 2011, 92 (9), 2193–2200.
4. ALWAEI, M. The impact of product charges and EU directives on the level of packaging waste recycling in Poland. *Resources, Conservation and Recycling*. 2010, 54, 609–614.
5. Aplinkos apsaugos agentūra. *Alyvų atliekos* [Interaktyvus]. 2015. [žiūrėta 2015-10-05]. Prieiga per internetą: <http://atliekos.gamta.lt/cms/index?rubricId=795da01f-5eb6-4da4-a277-eea0e10dbe33>
6. Aplinkos apsaugos agentūra. *Padangų atliekos* [Interaktyvus]. 2015. [žiūrėta 2015-10-05]. Prieiga per internetą: <http://atliekos.gamta.lt/cms/index?rubricId=79c5831b-7e9b-42da-9341-310046d7c20f>
7. Aplinkos apsaugos agentūra. *Pakuočių atliekos* [Interaktyvus]. 2015. [žiūrėta 2015-10-05]. Prieiga per internetą: <http://atliekos.gamta.lt/cms/index?rubricId=a5a674f2-2878-4361-96ca-6829abcab712>
8. Aplinkos apsaugos agentūra. *Surinkta pavojingųjų atliekų pagal atskiras jų rūšis* [Interaktyvus]. 2015. [žiūrėta 2015-10-05]. Prieiga per internetą: <http://atliekos.gamta.lt/cms/index?rubricId=7ebea041-42a0-4b93-8c12-659ab8d5a3e7>
9. ARABIOURRUTIA, M., OLAZAR, M., AGUADO, R., LOPEZ, G., BARONA, A., and BILBAO, J. HZSM-5 and HY zeolite catalyst performance in the pyrolysis of tires in a conical spouted bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008, 47, 7600–7609.
10. ARPA, O., YUMRUTAS, R., and KASKA, O. Desulfurization of diesel-like fuel produced from waste lubrication oil and its utilization on engine performance and exhaust emission. *Applied Thermal Engineering*. 2013, 58, 374–381.
11. ATUTXA, A., AGUADO, R., GAYUBO, A. G., OLAZAR, M., and BILBAO, J. Kinetic description of the catalytic pyrolysis of biomass in a conical spouted bed reactor. *Energy & Fuels*. 2005, 19, 765–774.
12. AUDIBERT, F. *Waste engine oils re-refining and energy recovery*. 1 st ed. Netherlands: Elsevier Science, 2006.
13. BANAR, M., AKYILDIZ, V., OZKAN, A., COKAYGIL, Z., and ONAY, O. Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel). *Energy Conversion and Management*. 2012, 62, 22–30.
14. BARBOOTI, M. M., MOHAMED, T. J., HUSSAIN, A. A., and ABAS, F. O. Optimization of pyrolysis conditions of scrap tires under inert gas atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004, 72, 165–170.
15. BERRUECO, C., ESPERANZA, E., MASTRAL, F., CEAMANOS, J., and GARCIA-BACAICOA, P. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005, 74, 245–253.

16. BHASKARA, T., UDDINB, M. A., MUTO, A., SAKATA, Y., OMURA, Y., KIMURA, K., and KAWAKAMI, Y. Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts. *Fuel*. 2004, 83, 9–15.
17. BHATTACHARYA, M., BISWAS, D., SANA, S., and DATTA, S. Utilization of waste engine oil by *Ochrobactrum pseudintermedium* strain C1 that secretes an exopolysaccharide as abioemulsifier. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2014, 3, 167–176.
18. BUEKENS, A. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*. Chichester: JohnWiley&Sons, 2006
19. CALZADA, J., ZAMARRO, M. T., ALCON, A., SANTOS, V. E., DIAZ, E., GARCIA, J. L., and GARCIA-OCHOA, F. Analysis of Dibenzothiophene Desulfurization in a Recombinant *Pseudomonas putida* Strain. *Applied and Environmental Microbiology*. 2009, 75 (3), 875–877.
20. CHEN, F., and QIAN, J. Studies of the thermal degradation of waste rubber. *Waste Management*. 2003, 23, 463–467.
21. CONESA, J. A., FONT, R., FULLANA, A., GULLON, I. M., ARACIL, I., GALVEZ, A., and RICO, M. F. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009, 84, 95–102.
22. CONESA, J. A., GULLON, I. M., FONT, R., and JAUHAINEN, J. Complete study of the pyrolysis and gasification of scrap tires in a pilot plant reactor. *Environmental Science & Technology*. 2004, 38, 3189–3194.
23. COULIER, L. *Hydrotreating model catalysts: from characterization to kinetics*. Eindhoven: University Press Facilities, Eindhoven University of Technology, 2001.
24. CUNLIFFE, A. M., and WILLIAMS, P. T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1998, 44, 131–152.
25. DAI, X., YIN, X., WU, C., ZHANG, W., and CHEN, Y. Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. *Energy*. 2001, 26, 385–399.
26. Department of ecology state of Washington. Waste tires. *Tire Recycling and Reuse* [Interaktyvus]. 2013. [žiūrėta 2015-09-25]. Prieiga per internetą: <http://www.ecy.wa.gov/programs/swfa/tires/reuse.html>
27. DESHPANDE, A., BASSI, A., and PRAKASH, A. Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system. *Energy & Fuels*. 2005, 19, 28–34.
28. DIEZ, C., SANCHEZ, M. E., HAXAIRE, P., MARTINEZ, O., and MORAN, A. Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant (rotary reactor). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005, 74, 254–258.
29. DOMENO, C., and NERIN, C. Fate of polyaromatic hydrocarbons in the pyrolysis of industrial waste oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013, 67, 237–246.
30. DONAJ, P. J., KAMINSKY, W., BUZETO, F., and YANG, W. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers recover. *Waste Management*. 2012, 32, 840–846.
31. DONATELLI, A., IOVANE, P., and MOLINO, A. High energy syngas production by waste tyres steam gasification in a rotary kiln pilot plant. Experimental and numerical investigations. *Fuel*. 2010, 89, 2721–2728.
32. DUNG, N. A., KLAEWKLA, R., WONGKASEMJIT, S., and JITKARNKA, S. Light olefins and light oil production from catalytic pyrolysis of waste tire. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009, 86, 281–286.
33. ELBABA, I. F., WU, C., and WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis-gasification of waste tire and tire elastomers for hydrogen production. *Energy & Fuels*. 2010, 24, 3928–3935.

34. European Commission–Eurostat. *Generation of waste* [Interaktyvus]. 2015. [žiūrėta 2015-09-30]. Prieiga per internetą: <http://ec.europa.eu/eurostat/data/database>
35. European Commission–Eurostat. *Waste generation and treatment* [Interaktyvus]. 2015. [žiūrėta 2015-09-29]. Prieiga per internetą: <http://ec.europa.eu/eurostat/data/database>
36. EUROPEAN TYRE AND RUBBER MANUFACTURERS ASSOCIATION. *2014 ETRMA Annual Report 2013/2014*. Brussels, 2014.
37. Europos Parlamentas. *Efektyvus išteklių naudojimas ir atliekos* [Interaktyvus]. 2015. [žiūrėta 2015-09-30]. Prieiga per internetą: http://www.europarl.europa.eu/atyourservice/lt/displayFtu.html?ftuId=FTU_5.4.6.html
38. FONT, R. Potential kinetic model for thermal decomposition of complex organic compounds: Significance of parameters and engineering application. *Thermochimica Acta*. 2014, 591, 81–95.
39. FUENTES, M. J., FONT, R., GOMEZ-RICO, M. F., and MARTIN-GULLON, I. Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: *Decomposition and pollutants*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007, 79, 215–226.
40. GALVAGNO, S., CASCIARO, G., CASU, S., MARTINO, M., MINGAZZINI, C., RUSSO, A., and PORTOFINO, S. Steam gasification of tyre waste, poplar, and refuse-derived fuel: A comparative analysis. *Waste Management*. 2009, 29, 678–689.
41. GOMEZ-RICO, M. F., MARTÍN-GULLON, I., FULLANA, A., CONESA, J. A., and FONT, R. Pyrolysis and combustion kinetics and emissions of waste lube oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2003, 68–69, 527–546.
42. GONZALEZ, J. F., ENCINAR, J., CANITO, J., and RODRIGUEZ, J. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001, 58–59, 667–683.
43. GROVES, S. A., LEHRLE, R. S., BLAZSO, M., and SZEKELY, R. J. Natural rubber pyrolysis: study of temperature and thickness dependence indicates dimer formation mechanism. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1991, 19, 301–309.
44. HERAS, F., MORALES, N. A., CORDERO, D. J., GILARRANZ, M. A., and RODRIGUEZ, J. J. Granular mesoporous activated carbons from waste tires by cyclic oxygen chemisorption–desorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012, 51, 2609–2614.
45. YADAV, S., and SARAVANAN, C. G. Engine characterization study of hydrocarbon fuel derived through recycling of waste transformer oil. *Journal Energy Institute*, 2014, xxx, 1–12.
46. ISLAM, I., ISLAM, M., MUSTAFI, M., RAHIM, M., and HANIU, H. Thermal recycling of solid tire wastes for alternative liquid fuel: the first commercial step in Bangladesh. *Procedia Engineering*. 2013, 56, 573–582.
47. ISLAM, M. R., HANIU, H., and BEG, M. A. Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties. *Fuel*. 2008, 87, 3112–3122.
48. ITO, E., and VEEN, R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis Today*. 2006, 116, 446–460.
49. IVANOVA, E., DIMITROV, I., GEORGIEVA, V., and TURMANOVA, S. Non-isothermal degradation kinetics of hybrid copolymers containing thermosensitive and polypeptide blocks. *Journal of Polymer Chemistry*. 2012, 2, 91–98.
50. YU, B., XU, P., SHI, Q., and MA, C. Deep desulfurization of diesel oil and crude oils by a newly isolated *Rhodococcus erythropolis* strain. *Applied and Environmental Microbiology*. 2006, 72(3), 54–58.
51. YU, B., XU, P., ZHU, S. S., CAI, X. F., WANG, Y., LI, L., and MA, C. Q. Selective biodegradation of S and N heterocycles by a recombinant *Rhodococcus erythropolis*

- strain containing carbazole dioxygenase. *Applied and Environmental Microbiology*. 2006, 72(3), 2235–2238.
52. JANTARAKSA, N., PRASASSARAKICH, P., REUBROYCHAROEN, P., and HINCHIRANAN, N. Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*. 2015, 95, 424–434.
 53. KAMINSKY, W., and MENNERICH, C. Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001, 58–59, 803–811.
 54. KANDASAMY, J., and GOKALP, I. Pyrolysis, combustion, and steam gasification of various types of scrap tires for energy recovery. *Energy & Fuels*. 2015, 29, 346–354.
 55. KAR, Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite. *Waste Management*. 2011, 31, 1772–1782.
 56. KERŠEVIČIUS, V. Gumos atliekos – statybinių medžiagų žaliava: techniniai ir ekonominiai utilizavimo aspektai. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*. 2002, 3(21), 72–77.
 57. KERŠEVIČIUS, V., and SKRIPKIŪNAS, G. Gumos atliekų naudojimas portlandcementiniame betone. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*. 2001, 1(5), 40–45.
 58. KYARI, M., CUNLIFFE, A., and WILLIAMS, P. Characterization of oils, gases, and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires. *Energy & Fuels*. 2005, 19, 1165–1173.
 59. KIM-YONG, S., KIM-YOUNG, S., and KIM, S. H. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste–waste lube oil compounds. *Environmental Science & Technology*. 2010, 44, 5313–5317.
 60. KIZINIEVIČ, O. *Pramoninių atliekų panaudojimo statybinėje keramikoje tyrimai*. Vilnius: VGTU, 2006.
 61. LAM, S. S., and CHASE, H. A. A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies*. 2012, 5, 4209–4232.
 62. LAM, S. S., RUSSELL, A. D., and CHASE, H. A. Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil. *Energy*. 2010, 35, 2985–2991.
 63. LAM, S. S., RUSSELL, A. D., LEE, C. L., and CHASE, H. A. Microwave-heated pyrolysis of waste automotive engine oil: Influence of operation parameters on the yield, composition, and fuel properties of pyrolysis oil. *Fuel*. 2012, 92, 327–339.
 64. LANTEIGNE, J. R., LAVIOLETTE, J. P., and CHAOUKI, J. Behavior of sulfur during the pyrolysis of tires. *Energy & Fuels*. 2015, 29, 763–774.
 65. LARESGOITI, M., CABALLERO, B., MARCO, I. D., TORRES, A., TORRES, M., and CHOMÓN, M. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004, 71, 917–934.
 66. LEE, S., SPEIGHT, J. G., & LOYALKA, S. K. *Handbook of alternative fuel technologies*. USA: Taylor & Francis Group, 2007.
 67. LI, S. Q., YAO, Q., CHI, Y., YAN, J. H., and CEN, K. F. Pilot – scale pyrolysis of fscrap tires in a continuous rotary kiln reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004, 43, 5133–5145.
 68. Lietuvos Respublikos Aplinkos ministro Įsakymas. (2001 m. rugsėjo 28 d.). Dėl išmetamų teršalų iš didelių kurų deginančių įrenginių normų ir išmetamų teršalų iš kūrų deginančių įrenginių normų LAND 43–2001 nustatymo. Vilnius, Lietuva.
 69. LIMBA, R. Europos Sąjungos įstatymų pritaikymas Lietuvos transporto ekologijoje. *Trečiosios tarptautinės konferencijos „Transbaltica ‘01“, 2001 m. balandžio 19–20 d., Vilnius, Lietuva*. Vilnius: 2001. p. 78–83.

70. LOPEZ, A., MARCO, I., CABALLERO, B. M., LARESGOITI, M. F., and ADRADOS, A. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Processing Technology*. 2011, 92, 253–260.
71. LOPEZ, A., MARCO, I., CABALLERO, B. M., LARESGOITI, M. F., ADRADOS, A., and TORRES, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions. *Waste Management*. 2011, 31, 1973–1983.
72. LOPEZ, G., OLAZAR, M., AGUADO, R., ELORDI, G., AMUTIO, M., ARTETXE, M., and BILBAO, J. Vacuum pyrolysis of waste tires by continuously feeding into a conical spouted bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010, 49, 8990–8997.
73. MANASOMBOONPHAN, W. and JUNYAPOON, S. Production of liquid fuels from waste lube oils used by pyrolysis process. In *2nd International Conference on Biomedical Engineering and Technology (IPCBE 2012)*. Singapore: IACSIT Press, 2012. pp. 130–133.
74. MARCILLA, A., GOMEZ, A., MENARGUES, S., and GARCIA-QUESADA, J. New approach to elucidate compensation effect between kinetic parameters in thermogravimetric data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007, 46, 4382–4389.
75. MARKOVA, L. V., MAKARENKO, V. M., KONG, H., and HAN, H. G. Influence of viscosity modifiers on the rheological properties of synthetic oils. *Journal of Friction and Wear*. 2014, 35(5), 351–358.
76. MARTINEZ, J. D., LAPUERTA, M., GARCIA-CONTRERAS, R., MURILLO, R., and GARCIA, T. Fuel properties of tire pyrolysis liquid and its blends with diesel fuel. *Energy & Fuels*. 2013, 27, 3296–3305.
77. MARTINEZ, J. D., PUY, N., MURILLO, R., GARCIA, T., NAVARRO, M. V., and MASTRAL, A. M. Waste tyre pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 23, 179–213.
78. MIGUEL, S., AGUADO, J., SERRANO, D. P., and ESCOLA, D. P. Thermal and catalytic conversion of used tyre rubber and its polymeric constituents using Py–GC/MS. *Applied Catalysis*. 2006, 64, 209–219.
79. Missouri Department of Natural Resources. *Playground Scrap Tire Surface Material Grant* [Interaktyvus]. 2013. [žiūrėta 2015-11-30]. Prieiga per internetą: <http://dnr.mo.gov/pubs/pub2425.pdf>
80. MOCHIZUKI, Y., and SUGAWARA, K. Removal of organic sulfur from hydrocarbon resources using ionic liquids. *Energy & Fuels*. 2008, 22(5), 3303–3307.
81. MOLINO, A., ERTO, A., NATALE, F. D., DONATELLI, A., IOVANE, P., and MUSMARRA, D. Gasification of granulated scrap tires for the production of syngas and a low-cost adsorbent for Cd(II) removal from wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52, 12154–12160.
82. MURENA, F. Kinetics of sulphur compounds in waste tyres pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2000, 56, 195–205.
83. MURILLO, R., ARANDA, A., AYLON, E., CALLEN, M. S., and MASTRAL, A. M. Process for the separation of gas products from waste tire pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006, 45, 1734–1738.
84. MURILLO, R., NAVARRO, M. V., GARCIA, T., LOPEZ, J. M., CALLEN, M. S., AYLON, E., and MASTRAL, A. M. Production and application of activated carbons made from waste tire. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005, 44, 7228–7233.
85. NERIN, C., DOMENO, C., MOLINER, R., LAZARO, M. J., SUELVES, I., and VALDERRAMA, J. Behaviour of different industrial waste oils in a pyrolysis process:

- metals distribution and valuable products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2000, 55, 171–183.
86. OLAZAR, M., AGUADO, R., ARABIOURRUTIA, M., LOPEZ, G., BARONA, A., and BILBAO, J. Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products. *Energy & Fuels*. 2008, 22, 2909–2916.
 87. OLAZAR, M., ARABIOURRUTIA, M., LOPEZ, G., AGUADO, R., and BILBAO, J. Effect of acid catalysts on scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008, 82, 199–204.
 88. ONENC, S., BREBU, M., VASILE, C., and YANIK, J. Copyrolysis of scrap tires with oily wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012, 94, 184–189.
 89. ONER, C., and ALTUN, S. Biodiesel production from inedible animal tallow and an diesel engine. *Applied Energy*. 2009, 86, 2114–2120.
 90. PAKDEL, H., PANTEA, D., and ROY, C. Production of dl–limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001, 57, 91–107.
 91. PORTOFINO, S., CASU, S., IOVANE, P., RUSSO, A., MARTINO, M., DONATELLI, A., and GALVAGNO, S. Optimizing H₂ production from waste tires via combined steam gasification and catalytic reforming. *Energy & Fuels*. 2011, 25, 2232–2241.
 92. PORTOFINO, S., DONATELLI, A., IOVANE, P., INNELLA, C., CIVITA, R., MARTINO, M., and GALVAGNO, S. Steam gasification of waste tyre: Influence of process temperature on yield and product composition. *Waste Management*. 2013, 33, 672–678.
 93. QU, W., ZHOU, Q., WANG, Y. Z., ZHANG, J., LAN, W. W., WU, Y. H., and WANG, D. Z. Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 91, 2389–2395.
 94. RAMASAMY, K., and T–RAISSI, A. Hydrogen production from used lubricating oils. *Catalysis Today*. 2007, 129, 365–371.
 95. RODRIGUEZ, I. M., LARESGOITI, M. F., CABRERO, M. A., TORRES, A., CHOMON, M. J., and CABALLERO, B. Pyrolysis of scrap tires. *Fuel Processing Technology*. 2001, 72, 9–22.
 96. ROY, C., CHAALA, A., and DARMSTADT, H. The vacuum pyrolysis of used tires End–uses for oil and carbon black products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999, 51, 201–221.
 97. ROY, C., DARMSTADT, H., BENALLAL, B., and AMEN–CHEN, C. Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber. *Fuel Processing Technology*. 1997, 50, 87–103.
 98. Rubber Manufacturers Association. *Scrap Tire Markets* [Interaktyvus]. 2013. [žiūrėta 2015-06-05]. Prieiga per internetą: <http://www.rma.org/scrap-tire/scrap-tire-markets>
 99. SHAH, J., JAN, M., MABOOD, F., and SHAHID, M. Conversion of waste tyres into carbon black and their utilization as adsorbent. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2006, 53, 1085–1089.
 100. SHEN, B., WU, C., WANG, R., GUO, B., and LIANG, C. Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, 137, 1065–1073.
 101. SHEN, B., WU, C., WANG, R., GUO, B., and LIANG, C. Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis*. 2007, 73, 150–157.
 102. SHEN, B., WU, C., WANG, R., GUO, B., and LIANG, C. Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007, 78, 243–249.
 103. SILVESTRAVIČIŪTĖ, I., and ŠLEINOTAITĖ-BUDRIENĖ, L. Naudotų padangų deginimo cemento pramonėje galimybės. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*. 2002, 3(21), 38–48.

104. SINAG, A., GULBAY, S., USKAN, B., UCAR, S., and OZGURLER, S. B. Production and characterization of pyrolytic oils by pyrolysis of waste machinery oil. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 173, 420–426.
105. SIVA, M., ONENC, S., UÇAR, S., and YANIK, J. Influence of oily wastes on the pyrolysis of scrap tire. *Energy Conversion and Management*. 2013, 75, 474–481.
106. SKRIPKIŪNAS, G., GRINYS, A., and ČERNIUS, B. Deformation properties of concrete with rubber waste additives. *Materials science*. 2007, 13(3), 219–223.
107. SONG, G. J., SEO, Y. C., PUDASAINEE, D., and KIM, I. T. Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil. *Waste Management*. 2010, 30, 1230–1237.
108. SULLIVAN, J. P. *An assessment of environmental toxicity and potential contamination from artificial turf using shredded or crumb rubber; Assessment Environmental Toxicity Report*. Illinois: Turfgrass Producers International: East Dundee, 2006.
109. SUNDARARAMAN, R., and SONG, C. Catalytic oxidative desulfurization of diesel fuels using air in a two-step approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014, 53(5), 1890–1899.
110. SUSA, D., and HAYDARY, J. Sulphur distribution in the products of waste tire pyrolysis. *Chemical Papers*. 2013, 67(12), 1521–1526.
111. U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *Petroleum & Other Liquids*. Washington: Independent Statistics & Analysis; U.S. Department of Energy, 2015.
112. UCAR, S., KARAGOZ, S., YANIK, J., SAGLAM, M., and YUKSEL, M. Copyrolysis of scrap tires with waste lubricant oil. *Fuel Processing Technology*. 2005, 87, 53–58.
113. UNAPUMNUK, K., KEENER, T. C., LU, M. M., and LIANG, F. Y. Investigation into the removal of sulfur from tire derived fuel by pyrolysis. *Fuel*. 2008, 87, 951–956.
114. UNDRI, A., MEINI, S., ROSI, L., FREDIANI, M., and FREDIANI, P. Microwave pyrolysis of polymeric materials: Waste tires treatment and characterization of the value-added products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013, 103, 149–158.
115. UNDRI, A., ROSI, L., FREDIANI, M., and FREDIANI, P. Upgraded fuel from microwave assisted pyrolysis of waste tire. *Fuel*. 2014, 115, 600–608.
116. VAIČIENĖ, M. Technogeninių, statybinių ir buitinių atliekų naudojimas gaminant betoną. *Mokslas – Lietuvos ateitis. 1 tomas*. 2009, 5, 20–24.
117. WANG, D., QIAN, W., ISHIHARA, A., and KABE, T. Elucidation of sulfidation state and hydrodesulfurization mechanism on Mo/TiO₂ catalyst using 35S radioisotope tracer methods. *Applied Catalysis*. 2002, 224, 191–199.
118. WASHINGTON STATE DEPARTMENT OF ECOLOGY. *2009 Report to the Legislature on Tires. Annual Report*. Washington, 2010.
119. WEI, Z., ZENG, G., and XIE, Z. Microwave catalytic desulfurization and denitrification simultaneously on Fe/Ca–5A zeolite catalyst. *Energy & Fuels*. 2009, 23, 2947–2951.
120. WILLIAMS, P. T. Pyrolysis of waste tyre. *Waste Manage*. 2013, 33, 1714–1728.
121. WILLIAMS, P. T., and BOTTRILL, K. P. Sulfur – polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil. *Fuel*. 1995, 74, 736–742.
122. WILLIAMS, P. T., and BRINDLE, A. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2003, 67, 143–164.
123. WILLIAMS, P. T., and BRINDLE, A. J. Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature. *Fuel*. 2002, 81, 2425–2434.
124. WILLIAMS, P. T., and BRINDLE, A. J. Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Environmental Technology*. 2003, 24(7), 921–929.
125. WU, Z., and ONDRUSCHKA, B. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010, 17, 1027–1032.

126. ZHANG, X., WANG, T., MA, L., and CHANG, J. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. *Waste Management*. 2008, 28, 2301–2310.
127. ZHU, W., WU, P., YANG, L., CHANG, Y., CHAO, Y., LI, H., and XUN, S. Pyridinium-based temperature-responsive magnetic ionic liquid for oxidative desulfurization of fuels. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 229, 250–256.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose

1. JONUSAS, A.; MIKNIUS, L. Effect of Pressure and Feedstock State on the Yield and Properties of Waste Tires Thermolysis Products // *Energy and Fuels*. 2014, 28, 2465–2471.
2. JONUSAS, A.; MIKNIUS, L. Influence of the Process Conditions on Yield, Composition and Properties of the Products Derived from the Thermolysis of Scrap Tire and Used Engine Oil Blends // *Energy and Fuels*. 2015, vol. 29 (11), 6978–6987.

Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. JONUŠAS, A. and MIKNIUS, L. Influence of process conditions of tire thermolysis on composition of liquid product // 19th International scientific conference, university of Latvia, 2014 October 8–10./Riga, Latvia, 2014. ISSN 1691-4112. p. 31–32.
2. JONUŠAS, A. and MIKNIUS, L.. Reprocessing of waste tires into liquid fuel // Проблемы недропользования: International Forum – Competition of Young Researchers, National Mineral Resources University, 24th – 26th of April 2013/ St. Petersburg, 2013. ISSN 978-5-94211-646-0. p. 150–153. (Verbal presentation)
3. JONUŠAS, A. and MIKNIUS, L. Analysis of Liquid Product of Tyre Thermolysis // *Organinė chemija: mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga = Organic chemistry: proceedings of scientific conference / Kaunas University of Technology*. Kaunas: Technologija. ISSN 2029-6401. 2012, p. 74–75.

PADĖKA

Klaipėdos universiteto Inžinerijos katedrai už galimybę atlikti sieros nustatymo tyrimus. Lietuvos energetikos instituto darbuotojai Eglei Valančienei už pagalbą atliekant TGA ir sunkiųjų metalų tyrimus.

Ypač dėkoju darbo vadovui **doc. dr. Linui Mikniui** už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę ir begalinį optimizmą bei visapusišką pagalbą atliekant tyrimus ir ruošiant disertaciją.

Nuoširdžiai dėkoju Kauno technologijos universiteto Organinės chemijos katedros kolektyvui už vertingus patarimus, pasiūlymus bei palaikymą.

Šiltus padėkos žodžius tariau **savo artimiesiems bei draugams** už jų meilę, kantrybę, visapusišką paramą ir tikėjimą mano darbo sėkme.

SL344. 2016-08-16, 12,25 leidyb. apsk. I. Tiražas 10 egz. Užsakymas 270
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas