



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

OLGA BELUKHINA

**NAUDOTŲ PADANGŲ TEKSTILĖS ATLIEKŲ PERDIRBIMO Į
KURĄ GALIMYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

m.d. dr. Daiva Milašienė

Konsultantas

dr. Arūnas Jonušas

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS IR DIZAINO FAKULTETAS

TVIRTINU

Katedros vedėjas
(parašas) Doc. dr. Vaida Jonaitienė
(data)

**NAUDOTŲ PADANGŲ TEKSTILĖS ATLIEKŲ PERDIRBIMO Į
KURĄ GALIMYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Plastikų inžinerija (kodas M8076N21)

Vadovas

(parašas) m.d. dr. Daiva Milašienė
(data)

Konsultantas

(parašas) dr. Arūnas Jonušas
(data)

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. Eglė Fataraitė-Urbonienė
(data)

Projektą atliko

(parašas) Olga Belukhina
(data)

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

(Fakultetas)

OLGA BELUKHINA

(Studento vardas, pavardė)

Plastikų inžinerija (M8076N21)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Naudotų padangų tekstilės atliekų perdirbimo į kurą galimybių tyrimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 17 m. gegužės 26 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Olgos Belukhinos**, baigiamasis projektas tema „Naudotų padangų tekstilės atliekų perdirbimo į kurą galimybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjusi.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Belukhina, Olga. *Naudotų padangų tekstilės atliekų perdirbimo į kurą galimybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas m.d. dr. Daiva Milašienė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos ir dizaino fakultetas.*

Studijų kryptis ir sritis: Technologijos mokslai, Plastikų inžinerija

Reikšminiai žodžiai: *termolizė, padangos, tekstilė, atliekos, angliavandeniliai*

Kaunas, 2017. 58 p.

SANTRAUKA

Sparčiai augant visuomenės urbanizacijos lygiui, vis labiau auga ir naudotų padangų kiekiai. Vienas padangų utilizacijos kelių yra jų perdirbimas smulkinant ir gautas gumos, tekstilės ir metalo frakcijas vėliau panaudojant kaip antrines žaliavas. Apžvelgus tokių žaliavų gavimo ir panaudojimo problemas, darbe nagrinėjamos galimybės perdirbti padangų gumos, metalinių kordų ir nesuirusių gumuotų siūlų likučiais užterštas padangų smulkinimo metu gaunamas tekstilinio kordo atliekas į produktus, tinkamus kuro gamybai.

Padangų tekstilės atliekų antrinį panaudojimą komplikuoja jų užterštumas prikibusiais ir nenusisiojančiais gumos regenerato trupiniais ir, norint panaudoti antrinį tekstilinį pluoštą, reikalingos papildomos išlaidos gumos trupinių pašalinimui. Dėl šių priežasčių padangų tekstilės atliekos dažai yra deginamos kaip kuras šilumos gamybai arba nepanaudojamos jos kaupiasi atliekų aikštelėse. Prieš porą metų Lietuvos įmonė „Akmenės Cementas“ atsisakė toliau deginti gumos trupiniais užterštas padangų tekstilės atliekas dėl susidarančio didelio neorganinių medžiagų kiekio (pelenu), kuris labai užteršia deginimo sistemos įrenginius. Dėl šios priežasties tokių atliekų panaudojimo Lietuvoje naujų galimybių ieškojimas yra svarbi šiandienos aktualija.

Apžvelgtos mokslinės publikacijos, susijusios su darbo tematika, padangų perdirbimo technologijomis, perdirbtų padangų antrinių žaliavų taikymo sritimis.

Šio darbo tikslas – ištirti galimybes mažai pritaikomas užterštas naudotų padangų tekstilės atliekas be papildomo valymo termolizės būdu perdirbti į produktus, tinkamus kurui.

Tiriamų naudotų padangų kordų tekstilės atliekų termolizė (terminis skaidymas) buvo atliekamas Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedros Naftos ir alternatyviųjų energijos išteklių perdirbimo technologijos laboratorijoje. Termolizės procesas buvo atliekamas eksperimentiniu 3000 cm³ tūrio pusiau nuolatinio veikimo vertikaliuoju reaktoriumi, esant atmosferiniam slėgiui ir 550 °C temperatūrai. Gautų termolizės produktų savybės buvo tiriamos žinomais standartiniais metodais.

Belukhina, Olga. *Investigation of the possibility of reprocessing of textile waste from used tire into fuels. Master thesis / supervisor researcher fellow dr. Daiva Milašienė; The Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.*

Study field and area: Technological Science. Plastics Engineering

Key words: Thermolysis, tire, textile, waste, fuels, hydrocarbons

Kaunas, 2017. 58 p.

SUMMARY

With the rising of social urbanization, also rises the quantity of used car tires. One of several ways to utilise them is recycling tiers by shredding them and then using these residual rubber, textile and metal fractions as an alternative fuel source. After reviewing the processes of gathering and using such resources, the paper analyses the possibilities of recycling tire rubber, metallic cords and textile cord waste residuals acquired while shredding tires littered with non-decomposed rubber threads into products, suited for producing fuel.

The process of utilising tire textile as an alternative fuel source is complicated by the by their pollution with attached bits of rubber regenerates that are hard to strain out, therefore, additional costs are required to utilise this secondary textile fibre. For these reasons, textile waste from tires is often being used for heating by burning it or is being stored in waste sites unused. A couple of years ago, Lithuanian company “Akmenės Cementas” stopped burning tires polluted with textile waste because of it resulting in great number of inorganic waste (ashes), that significantly litters incineration system equipment. For these reasons, the research in new possibilities to utilise such waste in Lithuania is a very important topic.

Research publications related to the topic, tire recycling technology and use of utilised tire waste have been reviewed.

The aim of this paper is to analyse the possibilities of recycling textile waste of used tires for use as secondary fuel by means of thermolysis without additional cleaning.

Thermolysis (thermal decomposition) of used tire textile cord waste was performed and studied at the laboratory of Laboratory of recast technology of the oil and alternative energy resources of Department of Organic Chemistry of Faculty of Chemical Technology of Kaunas University of Technology. The process of thermolysis was performed by using a 3000 cm³ in volume semi-continuously operational vertical reactor in normal pressure at the temperature of 550 °C. The properties of products acquired by means of thermolysis were studied with known standard methods.

TURINYS

ĮVADAS	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA	8
1.1. Naudotų padangų perdirbimo problemos	8
1.2. Termolizės proceso tipai ir jos taikymas polimerinių atliekų perdirbimui	13
1.3. Naudotų padangų tekstilės atliekų tyrimai ir panaudojimas	15
2. TYRIMŲ METODIKA	23
2.1 Naudotos medžiagos	23
2.2. Tyrimų metodai	23
2.3 Statistinio rezultatų apdorojimo metodika	30
3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	32
3.1 Padangų tekstilės atliekų struktūros analizė ir rūšiavimas	32
3.2 . Padangų tekstilės atliekų termolizės proceso eigos analizė	35
3.3 Padangų tekstilės atliekų termolizės produktai ir jų išėigos analizė	37
3.4 Skystojo termolizės produkto savybių tyrimas	41
3.5 Iš skystojo produkto atsiskyrusio vandens kiekis ir jo savybės	46
3.6 Termolizės metu gaunamo kietojo likučio savybių analizė	48
4. IŠVADOS	50
LITERATŪRA	51
PRIEDAI	57

IVADAS

Nepaisant to, kad pastaraisiais dešimtmečiais pasaulyje daug dėmesio skiriama naudotų padangų perdirbimo klausimams spręsti, tačiau dėl sparčiai augančio visuomenės urbanizacijos lygio vis labiau auga ir naudotų padangų kiekiai. Vienas padangų utilizacijos kelių yra jų perdirbimas smulkinant ir gautas gumos, tekstilės ir metalo frakcijas vėliau panaudojant kaip antrines žaliavas. Smulkinimo technologijos yra įvairios, tačiau visais atvejais perdirbant padangas gaunama gumos regenerato trupinių ir miltų, metalinių kordų laužo ir susmulkintų tekstilinių kordų pluoštų mišinio. Padangų gumos regeneratas yra plačiai naudojamas įvairiose srityse: tiesiant kelius, sporto ir žaidimų aikštelių paviršiams, ir t. t., tuo tarpu padangų tekstilės atliekos turi mažesnę pritaikymo sričių spektrą, dažniausiai naudojamos kaip užpildas betono mišiniuose, gipso - kartono gamybai.

Padangų tekstilės atliekų antrinį panaudojimą komplikuoja jų užterštumas prikibusiais ir nenusisiojančiais gumos regenerato trupiniais ir, norint panaudoti antrinį tekstilinį pluoštą, reikalingos papildomos išlaidos gumos trupinių pašalinimui. Dėl šių priežasčių padangų tekstilės atliekos dažnai yra deginamos kaip kuras šilumos gamybai arba nepanaudojamos jos kaupiasi atliekų aikštelėse. Prieš porą metų Lietuvos įmonė „Akmenės Cementas“ atsisakė toliau deginti gumos trupiniais užterštas padangų tekstilės atliekas dėl susidarančio didelio neorganinių medžiagų kiekio (pelenų), kuris labai užteršia deginimo sistemos įrenginius. Dėl šios priežasties tokių atliekų panaudojimo Lietuvoje naujų galimybių ieškojimas yra svarbi šiandienos aktualija.

Šio *darbo tikslas* – ištirti galimybes mažai pritaikomas užterštas naudotų padangų tekstilės atliekas be papildomo valymo termolizės būdu perdirbti į produktus, tinkamus kurui.

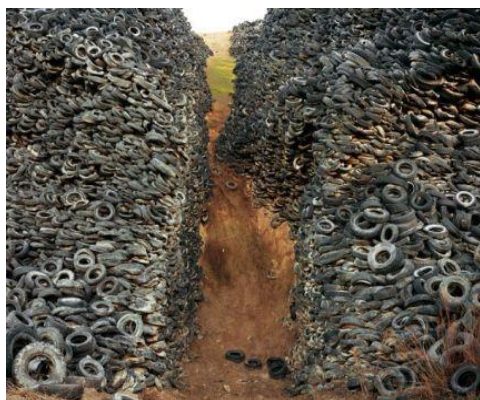
Darbo uždaviniai:

1. Išanalizuoti perdirbimo metu gaunamų padangų tekstilės atliekų komponentus, paruošti skirtingo užterštumo atliekų grupes termolizės bandymams.
2. Atlikti skirtingo užterštumo padangų tekstilės atliekų termolizę eksperimentine laboratorine įranga KTU Naftos ir alternatyviųjų energijos išteklių perdirbimo technologijos laboratorijoje.
3. Atlikti gautų produktų kiekybinę analizę, ištirti skystojo produkto ir kietojo likučio savybes (tankį, klampą, šilumingumą, cheminę sudėtį, pelenų kiekio likutį).

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Naudotų padangų perdirbimo problemos

Vienas iš didžiausių XXI amžiaus iššūkių pasaulio aplinkosaugai – sunkiai yrančių panaudotų polimerinių gaminių antrinio pritaikymo galimybių ieškojimas. Nors pastaraisiais dešimtmečiais pasaulyje daug dėmesio skiriama naudotų padangų perdirbimo klausimams spręsti, tačiau, dėl sparčiai augančio visuomenės urbanizacijos lygio, vis labiau auga ir naudotų padangų kiekiai. Pagal paskutinius statistinius duomenis kasmet visame pasaulyje susikaupia apie 4,8 milijono tonų naudotų padangų [1]. Beveik 64 % visų padangų gabenamos į sąvartynus, saugojamos atliekų aikštelėse arba neteisėtai naikinamos gamtą teršiančiais metodais, kaip sąvartynų deginimas, skandinimas vandenyje ir t. t. [2]. Toks neperdirbtų padangų kaupimas užteršia didelius žemės plotus, miškus, vandens telkinius (1 pav.).



[3]



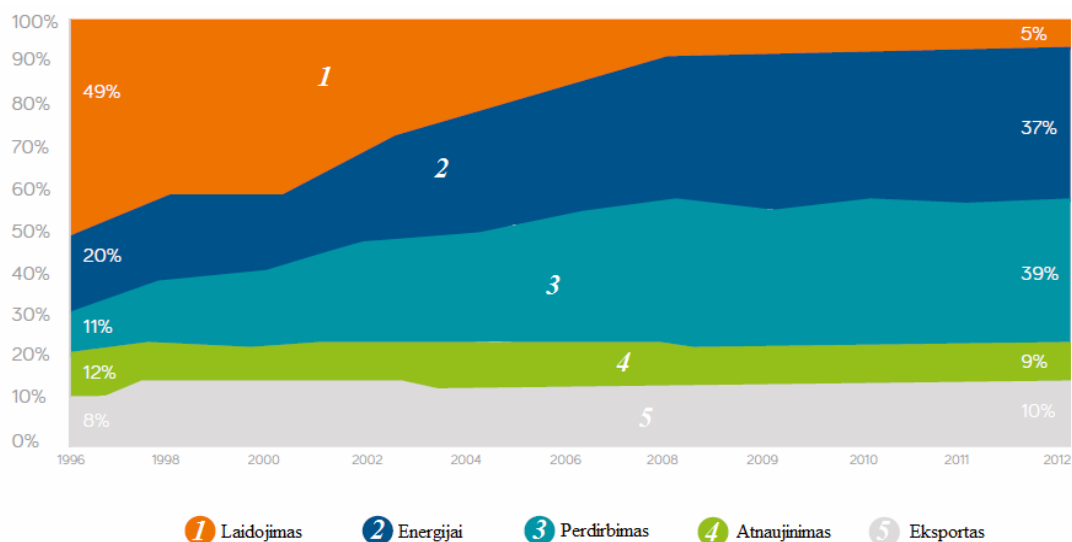
[4]

1 pav. Nudėvėtų padangų sąvartynai [3, 4]

Naudotų padangų tvarkymas (kaupimas, laikymas, utilizavimas) šiuo metu visame pasaulyje kelia daug problemų. Bendromis valstybių pastangomis nuo 1996 m. esminiai pakito sąvartynuose kaupiamų ir naudingai perdirbamų padangų kiekio procentinis santykis (2 pav.), vis dėl to perdirbimo technologijos dar nepasiekė pakankamo lygio, todėl ne maža dalis naujai atsirandančių nudėvėtų padangų kaupiasi aikštelėse ar sąvartynuose [5].

Nors Lietuvoje taip pat stengiamasi tvarkyti šio tipo atliekas, tačiau, kaip matyti 1 lentelėje, senų padangų panaudojimas kurui gaminant šiluminę energiją, pastaraisiais metais Lietuvoje beveik nebevykdomas. Gana didelė per metus susikaupiančių naudotų padangų dalis 2015 metais buvo eksportuota į kitas intensyviau padangų perdirbimu užsiimančias šalis.

VGTU mokslininkai nustatė kad, didžiausi naudotų padangų ar techninės gumos atliekų kiekiai Lietuvoje utilizuojami deginant sukamosiose cemento klinkerio degimo krosnyse, tačiau tai nėra patrauklu dėl per didelės Akmenės rajono ir visos Šiaurės Lietuvos regiono oro taršos [7].



2 pav. Skirtingiems utilizacijos būdams sunaudotų nudėvėtų padangų kiekiai pasaulyje nuo 1996 iki 2012 metų [5]

1 lentelė. Naudotų padangų tvarkymas Lietuvoje [6]

Metai	Surinktas/ susidaręs kiekis, t	Sutvarkyta Lietuvoje			Išvežta į kitas šalis, t
		Panaudota, kuriai ar energijai gauti, t	Perdirbta, t	Panaudota, paruošta naudoti ar šalinti, sudegę gaisruose, t	
2009	13543,3	6710,2	7634,6	260,0	59,5
2010	16632,4	7272,6	8789,5	0,0	61,1
2011	20044,8	8574,4	10117,5	0,0	30,5
2012	20073,2	8906,3	11139,6	234,7	338,5
2013	19355,7	9161,6	10028,8	43,6	566,2
2014	18171,4	0,0	10888,4	50,9	5849,1
2015	21142,9	0,0	13447,3	183,9	7314,2

Naudotų padangų medžiagos pasižymi mažu destrukcijos laipsniu. Natūralios aplinkos sąlygomis gumos atliekų dūlėjimo trukmė yra didelė, kadangi guma, kaip reaktoplastikas, yra atspari daugumai klimatinių ir grunte vykstančių veiksnių, todėl šio tipo atliekų laidojimas sąvartynuose yra ypač nepageidaujamas.

Kita vertus, padangų laidojimo procesai yra pakankamai sudėtingi dėl skirtingų jų matmenų ir konfigūracijų (lengvųjų automobilių, sunkvežimių, dviračių ir t. t.), todėl yra keblu optimaliai jas patalpinti laidojimo vietose [8]. Be to, toks padangų laikymas sukelia palankias sąlygas veistis tokiems parazitams kaip uodai ir graužikai [9]. Ypač didelę grėsmę aplinkai ir žmonių sveikatai sukelia savaiminiai ar tyčiniai padangų sancaupų gaisrai, kuriuos labai sunku užgesinti dėl aukšto padangų kaloringumo.

ES 2008 metais išleido sąvartynų direktyvą, kuri draudžia laidoti dar galimas naudoti padangas. Augant susirūpinimui dėl blogėjančios aplinkosauginės situacijos ir didėjant dėmesiui saugiam atliekų tvarkymui, pasaulio valstybės vis labiau mažina atliekų kaupimą sąvartynuose sprendamos antrinio padangų naudojimo / perdirbimo užduotis [10].

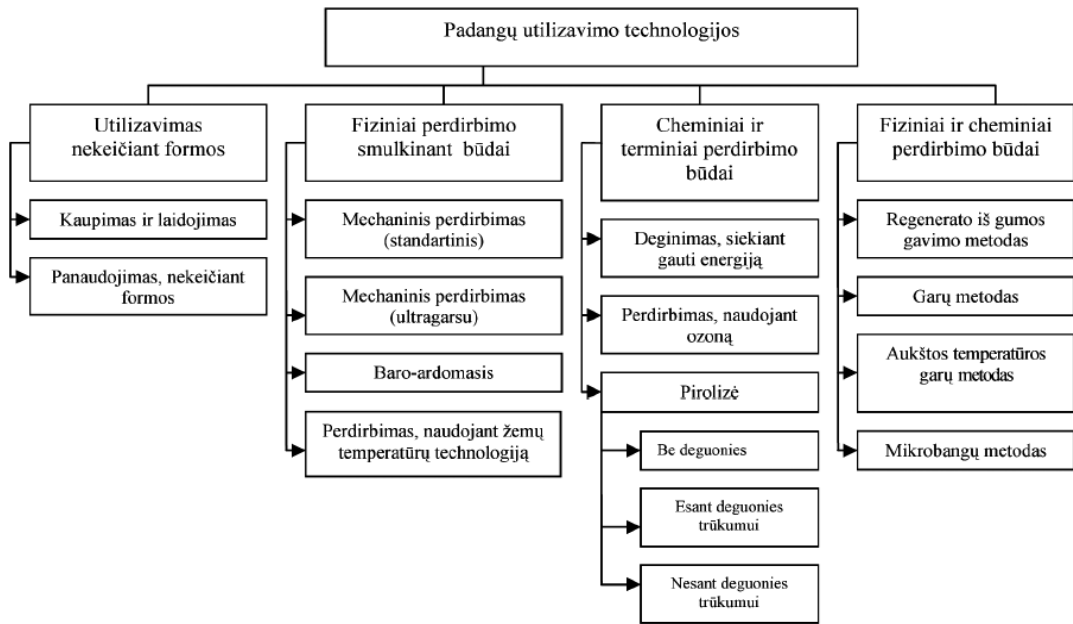
Nudėvėtų padangų laužas savyje turi didelius kiekius vertingų antrinių žaliavų, todėl pastaruoju metu intensyviai ieškoma efektyvių jų perdirbimo variantų. Vienas padangų utilizacijos kelių yra jų perdirbimas smulkinant ir gautas gumos, tekstilės ir metalo frakcijas vėliau panaudojant kaip antrines žaliavas. Smulkinimo technologijos yra įvairios, tačiau visais atvejais perdirbant padangas apytiksliai gaunama apie 67 % – 72 % gumos regenerato trupinių ir miltų, 14 % – 30 % metalinių kordų laužo ir, priklausomai nuo padangų paskirties, nuo 3 % iki 19 % susmulkintų tekstilinių kordų pluoštų mišinio, užteršto gumos regenerato trupiniais [8, 9, 11].

Padangų guma daugeliu atveju sudaryta iš natūralaus kaučiuko (NG) 10 % - 30 %, butadieno – stirolo kaučiuko (SBK) 30 % - 50 %, butadieno kaučiuko (BK) \approx 30 %, anglies suodžių \approx 30 %, sieros \approx 1 %, ir nedidelio kiekio organinių ir neorganinių priedų. Tai priklauso nuo gamintojo ir padangų paskirties [1, 12]. Akivaizdu, kad nebetinkamų naudoti padangų perdirbimas aktualus ne tik aplinkosaugos požiūriu. Naudotų padangų cheminė sudėtis ir fizikinės savybės leidžia priskirti jas prie labai vertingų antrinių žaliavų išteklių.

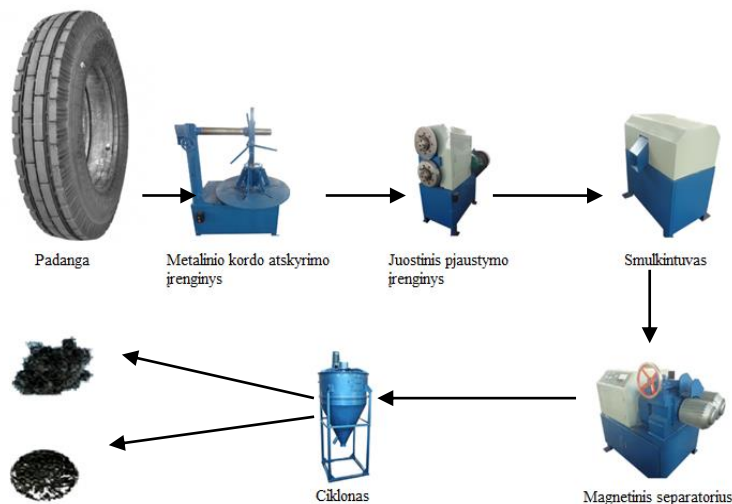
Kai kuriuose šaltiniuose išskiriamos dvi naudotų padangų tvarkymo kryptis: trumpalaikis ir ilgalaikis panaudojimas. Trumpalaikis nesmulkintų nudėvėtų padangų panaudojimas apima tokias sritis kaip dirbtiniai rifai, pakrantės apsaugos [13]. Taip panaudotos padangos gali tarnauti keletą metų kol mechaniškai suplyšta ir tampa atliekomis. Prie ilgalaikio panaudojimo galima priskirti smulkintų padangų gumos regenerato panaudojimą tiesiant kelius, gaminant stogų dangas, dirbtines vejas, aktyvus drenažo vamzdžius, gyvūnų čiužinius, žaidimų aikštelių paviršiams ir t. t. [14 - 18]. Žinoma dar viena nudėvėtų padangų panaudojimo sritis – tai jų gumos perdirbimas į alternatyvų kurą [9, 11, 19 – 25].

Iš visų žinomų padangų utilizavimo technologijų (3 pav.) plačiausiai paplitusios penkios technologijos: tai mechaninis perdirbimas, mechaninis perdirbimas ultragarsu, perdirbimas ozono aplinkoje, padangų deginimas cemento krosnyse ir termolizė.

Mechaninio perdirbimo būdu padanga ardoma atskiriant ją sudarančias dalis [26]. Iš padangų pašalinus metalinį kordą, juostiniu pjaustymo įrenginiu jos supjaustomos juostomis, kurios specialiu smulkintuvu suardomos dar smulkesniais gabalais. Magnetiniu separatoriumi pašalinami metalinių kordų likučiai (4 pav.). Cikloniniu separatoriumi iš susmulkinto mišinio pašalinamas tekstinio kordo pluoštas. Likę padangų gumos gabalėliai smulkinami iki reikiamo dydžio trupinių.



3 pav. Žinomos padangų perdirbimo technologijos [7]

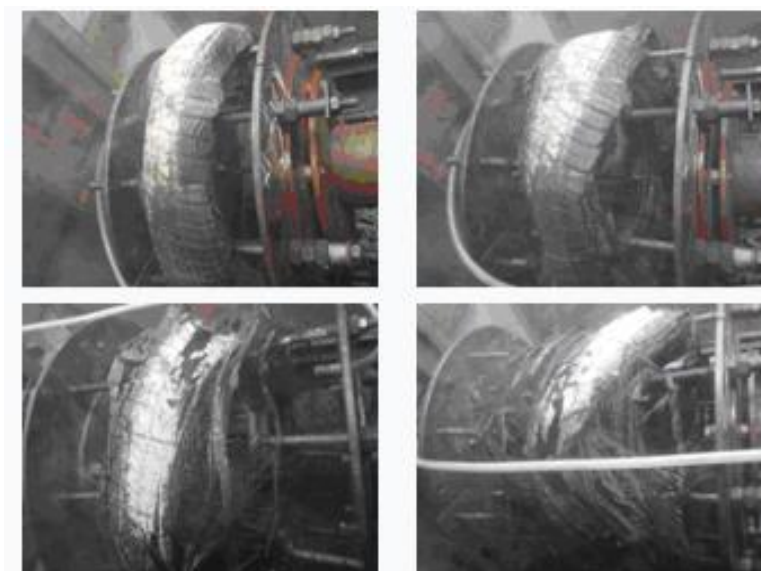


4 pav. Padangų mechaninio smulkinimo schema [27]

Mechaninis perdirbimas ultragarsu. 1987 metais pirmą kartą padangą ultragarsu devulkanizavo Okudas ir Hatanas. Devulkanizacija buvo atliekama naudojant 50 kHz ultragarso elektromagnetines bangas bei veikiant 20 minučių padidinto slėgio ir temperatūros aplinkoje. Tokio apdorojimo metu suyra C – S ir S – S ryšiai, todėl gaunami gumos regenerato trupiniai su panašiomis į nevulkanizuotos gumos savybėmis. Vėliau ši technologija tapo spartesnė ir dabar užtrunka maždaug kelias sekundes. Tai greitas, paprastas ir efektyvus metodas, kurio metu nenaudojama papildomu cheminiu priemonių [28].

Padangų perdirbimas ozono aplinkoje dar vadinamas „OK technologija“. Tai sąlyginai naujas ir besivystantis metodas, naudojamas lengvųjų automobilių ir sunkvežimių padangų bei stipriai armuotų atliekų perdirbimui. Šios technologijos principas yra atkartoti natūralius, gamtoje

vykstančius gumos skaidymo procesus. Metodas remiasi žinomu efektu: ozonas atlieka „peilio“ vaidmenį ardant molekulinis ryšius (5 pav.). Tai labai ekologiškas ir ekonomišką būdas [29]. Šio perdirbimo metu gaunami nuo 1 mm – 6 mm skersmens gumos regenerato trupiniai (5 pav.) ir gumos miltai, kurių dalelių skersmuo mažesnis nei 0,4 mm, švarios plieninės vijos ir tekstilinio kordo siūlai (5 pav.) [29].



5 pav. Padangų perdirbimas ozono aplinkoje [30]

Padangų deginimas cemento krosnyje. Nesmulkintos padangos yra pakraunamos į krosnį transporterių sistema per krosnies viduryje įrengtą specialų padavimo lataką. Atliekų padavimo vietoje temperatūra siekia iki 1200 °C. Padangų perdirbimo būdas cemento gamybos krosnyse patrauklus tuo, kad po sudeginimo nelieka jokių papildomų atliekų. Visi degimo proceso metu susidarę pelenai pereina į produkto – klinkerio sudėtį yra stabilizuojami ir neatsiliepia gaminio kokybei [31].

Termolizė (pirolizė) yra vienas iš patrauklesnių perdirbimo būdų, kurio metu sudėtingos perdirbamos žaliavos molekulės suskaldomos į mažesnės molekulinės masės junginius [32]. Svarbus šio proceso privalumas yra galimybė iš sunkiai perdirbamų kietųjų polimerinių atliekų gauti aukšto kaloringumo degalus. Yra keli termolizės būdai – lėtoji, greitoji, katalitinė, atmosferinė bei vakuuminė termolizė. Šio proceso metu paprastai gaunami trijų rūšių produktai: dujos, skystieji angliavandeniliai ir sudėtingos sudėties neorganinių medžiagų kietasis likutis. Proceso metu gautos dujos yra degios, jos turi didelę šiluminę vertę (daugiau nei 40 MJ / kg [9]). Jos gali būti naudojamos kaip dalinis šilumos šaltinis tam pačiam endoterminiam termolizės procesui [7]. Nuo 1980 m. pasaulyje publikuota nemažai darbų apie naudotų padangų termolizės proceso parametrų tyrimus, paskelbti patentai šia tema [8, 9, 19 – 25].

1.2. Termolizės proceso tipai ir jos taikymas polimerinių atliekų perdirbimui

Termolizė yra vienas plačiai taikomų polimerinių atliekų perdirbimo būdų, kurio metu sudėtingos perdirbamos žaliavos molekulės suskaldomos į mažesnės molekulinės masės junginius, kurie gali būti naudojami kaip antrinės energinę vertę turinčios žaliavos. Šiuo atveju, cheminis skaidymas yra atliekama specialiuose reaktoriuose esant 350 °C – 600 °C temperatūrai.

Atsižvelgiant į termolizės proceso vykdymo sąlygas, t. y. kaitinimo greitį ir temperatūrą, galima išskirti dvi termolizės proceso rūšis: lėtąją ir greitąją [33, 34].

Pagal temperatūrą šie procesai yra skirstomi į žematemperatūrinius (< 400 °C), vidutinės temperatūros (400 °C – 600 °C) ir aukštatemperatūrinius (> 600 °C) [35].

Pagal slėgį termolizės metu šie procesai skirstoma į atmosferinius ($p = 1 \text{ atm.}$), vakuuminius ($p < 1 \text{ atm.}$) ir viršslėginius ($p > 1 \text{ atm.}$) [36].

Pagal aplinką, kurioje vykdoma termolizė, skirstoma į oksidacinę termolizę, hydro arba termolizę vandens garais, katalizinę termolizę. Pagal kaitinimo sistemą dar gali būti mikrobangų ir plazmos termolizė [37].

Termolizės būdu yra perdirbamos ne tik naudotos padangos, bet ir kitokios polimerinės atliekos, o taip pat ir tekstilės atliekos, pavyzdžiui, medvilnė [2, 19 – 25, 33, 35,].

Literatūroje yra daug mokslinių darbų apie padangų termolizės procesų tyrimus, taikomos įvairios eksperimentinės technologijos, tokios kaip fiksuotos įkrovos reaktoriai, pseudoverdančio katalizatoriaus reaktoriai, vakuuminės termolizė, termogravimetrija ir kt. [36, 37]. Dauguma šių tyrimų nagrinėja skirtingas termolizės proceso sąlygas, gaunamo galutinio produkto kokybę, proceso ekonomiškumą, ir t. t. Daugelio darbų rezultatai rodo, kad gautų termolizės produktų išėiga ir savybės priklauso ne tik nuo žaliavos ir proceso vykdymo sąlygų, bet ir nuo naudojamos termolizės įrangos sistemos charakteristikų, tokių kaip reaktoriaus dydis ir tipas, temperatūra ir slėgis proceso metu, produktų vėsinimo trukmė ir kt. [9, 25, 37].

Proceso metu paprastai gaunami trijų tipų produktai: degios dujos ir skystasis produktas – skystųjų angliavandenilių mišinys, ir neorganinių medžiagų kietasis likutis [38]. Proceso metu išsiskiriančias didelio šilumingumo (daugiau nei 40 MJ / kg) dujas galima naudoti kaip dalinį šilumos šaltinį tam pačiam termolizės procesui vykdyti [34]. Vertingiausias iš polimerinių atliekų termolizės produktų yra gaunami skystieji angliavandeniliai. Tai nesudėtingai sandėliuojama ir transportuojama aukšto kaloringumo energetiškai vertinga medžiaga, kuriai galima nesudėtingai pritaikyti žinomas tolimesnio apdorojimo technologijas tinkamo vartojimui kuro gamybai. Svarbus aspektas į kuri reikia atkreipti dėmesį, tai, kad padangų sudėtyje esantis palyginti didelis

sieros junginių (1 % – 2 %) kiekis, kuris terminės destrukcijos metu atitinkamai pasiskirsto tarp visų trijų gaunamų produktų (dujų, skystojo ir kietojo produkto).

Vienas efektyviausių metodų, naudojamų sieros junginių bei kitų heteroatomų, tokių kaip N, O ir metalų, šalinimui 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) [34].

Įvairiuose darbuose nustatyta, kad padangų termolizės būdu gautas skystas produktas turi aukštą šiluminę vertę (virš 41 MJ / kg) ir galėtų būti naudojamas tiesiogiai kaip alternatyvus kuras, tačiau jo sudėtyje yra tam tikras sieros kiekis (0,5 – 1,5 %). Kadangi kuro degimo metu išmetamų teršalų kiekis yra griežtai reglamentuojamas, ši problema gali būti išsprendžiama rafinuojant termolizės metu gautą skystąjį produktą specialiais nusierinimo įrenginiais. Padangų termolizės metu gaunamas kietasis likutis, po atskyrimo nuo plieno vielos gabaliukų, gali būti naudojamas kaip užpildas naujų padangų gamybai arba būti sudegintas kaip kuras. Taip pat, jis gali būti perdirbamas iki aktyvuotos anglies [9].

1999 metais P. Korėjos mokslininkai Seung Nam Joungas ir kiti nustatė, kad termolizės proceso temperatūra turi didesnę įtaką proceso rezultatams nei slėgis reaktoriuje [38].

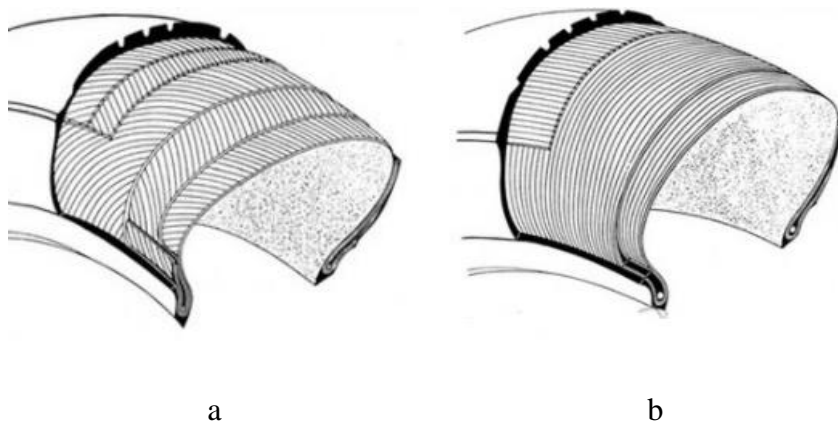
KTU mokslininkai Arūnas Jonušas ir Linas Miknius taip pat tyrinėjo padangų perdirbimą termolizės būdu. Mokslininkai tyrinėjo tokių veiksnių, kaip slėgis ir temperatūra proceso metu bei pjaustytų padangų gumos frakcijų dydis, įtaką termolizės produktų išeigai bei savybėms. Nustatyta, kad didesnis slėgis termolizės metu turėjo teigiamą poveikį, išskyrus atvejus, kai žaliava buvo labai susmulkinta. Smulkinimo laipsnis neturėjo įtakos išsiskiriančių dujų kiekiui ir savybėms. Atlikti tyrimai parodė, kad gautas skystųjų angliavandenilių produktas yra sudėtingas aromatinių junginių, dominuojančių naftos produktuose, mišinys, o jo kaloringumas ir elementinės sudėties vertės gautos labai artimos, nepriklausomai nuo termolizės sąlygų [9]. Taip pat nustatyta, kad skystojo produkto išeiga padidėja nuo 39,4 % iki 60,2 %, kai termolizės būdu perdirbant padangų gumą kartu perdirbama ir alyva „Q8 T 860 SAE 10W40“ [39].

Turkijos mokslininkai nagrinėjo galimybes termolizės būdu kartu perdirbti tiek padangų atliekas tiek kedro riešutų kevalus. Nustatyta, kad perdirbant tokio tipo mišinius termolizės proceso skystojo produkto išeiga taip pat gaunama didesnė [20]. Kinijos mokslininkai Wei - Chengas Wangas ir kiti nagrinėjo termolizės skystojo produkto taikymą kaip alternatyvų kurą pakeičiant dyzeliną. Tyrėjai nustatė, kad po termolizės gaunamo skystojo produkto sudėtyje yra vandens, bei sieros ir kitų sunkių junginių, kuriuos prieš naudojimą reikia pašalinti [40].

1.3. Naudotų padangų tekstilės atliekų tyrimai ir panaudojimas

Pastaruoju metu Europoje stipriai išaugus padangų gamybai (apytiksliai 4,8 milijonų tonų per metus) išaugo ir šiam produktui naudojamos kordų tekstilės kiekis, per metus svyruojantis nuo 90 iki 900 tūkstančių tonų [41, 42]. Toliau intensyviai didėjant gyventojų skaičiui realus ir minėtos paskirties tekstilės poreikio, o vėliau ir nudėvėtų padangų tekstilės atliekų augimas. Dėl šios priežasties intensyvėja moksliniai tyrimai ieškant naujų technologinių galimybių šioms problemoms spręsti [41].

Perdirbtų padangų tekstilės atliekų kiekiai konkrečiose įmonėse priklauso nuo perdirbamų padangų tipo (6 pav.): taip vadinamose radialinio tipo padangose tekstilės kordo medžiagos sudaro apie 4 % - 7 % nuo visos padangos masės, o diagonalinio tipo padangose kur kas daugiau, net apie 21 % [9, 41, 43].



6 pav. Naudojami automobilių padangų tekstilinio kordo sluoksniavimo variantai: diagonalinis (a) ir radialinis (b) [44]

Kaip jau buvo minėta, mechaniškai smulkinant padangas, priklausomai nuo padangų paskirties, gaunama nuo 3 % iki 19 % susmulkintų tekstilinių kordų pluoštų mišinio, daugiau ar mažiau užteršto gumos regenerato trupiniais ir miltais bei neatsiskyrusios gumos likučiais. Perdirbant padangas atskirtos metalo atliekos perdirbamos įprastiniais metodais, o padangų gumos regenerato trupiniai yra plačiai naudojami įvairiose srityse: tiesiant kelius, sporto ir žaidimų aikštelių paviršiams, stogų dangoms, pakrantės apsaugoms, parkavimo vietų žymeklių gamybai ir t. t.. Be to, padangų gumos trupiniai geba absorbuoti angliavandenilius (papildomai nmodifikuoti absorbuoja nuo 4 iki 6 kartų daugiau nei patys sveria) ir gali būti naudojami kaip naftos adsorbentas [45]. Tuo tarpu padangų tekstilės atliekos turi kur kas mažesnę pritaikymo sričių spektrą, tačiau yra naudojamos tokiose srityse kaip betono, tinko, gipso-kartono mišinių gamyba, žirgynuose. Padangų tekstilės atliekų antrinį panaudojimą komplikuoja jų užterštumas prikibusiais ir nenusisijojančiais gumos regenerato trupiniais ir, norint panaudoti antrinį tekstilinį pluoštą, reikalingos papildomos išlaidos gumos trupinių pašalinimui. Dėl šių priežasčių padangų tekstilės

atliekos dažai yra deginamos kaip kuras šilumos gamybai arba nepanaudojamos jos kaupiasi atliekų aikštelėse (7 pav.).



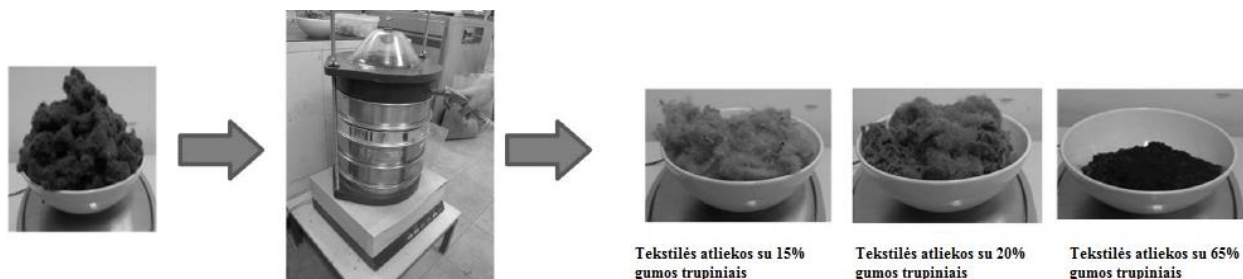
7 pav. Perdirbtų padangų tekstilės atliekų saugojimo aikštelė [41]

Padangų tekstilės pluoštas padangų perdirbimo metu susmulkinamas iki mikroplaušelių, iš kurių smulkiausi, judinant atliekas, kyla į orą kaip dulkės ir gali skraidyti patalpos erdvėje, nusėsti ant įrengimų paviršių, užteršti atvirus mechanizmus ir net juos sugadinti. Taip pat tai gali būti rizikinga ir darbuotojų sveikatai. Nors šių skraidančių plaušelių poveikis žmogaus kvėpavimo takams ir plaučiams nėra ištirtas, darbuotojai, aptarnaujantys tokius įrenginius, turi naudoti profilaktines apsaugos priemones. Kroatijos mokslininkai M. Pezer ir kiti ištyrė, kad perdirbtų padangų tekstilės plaušelių ilgiai svyruoja nuo $38\ \mu\text{m}$ – $8\ \mu\text{m}$ [41]. Mažiausių matmenų tekstilės dalelės ($\sim 8\ \mu\text{m}$) yra tokių dydžių, kad gali patekti į kvėpavimo takus ir nusėsti plaučių epitelyje, kas gali sukelti įvairias lėtines kvėpavimo takų ligas, alergines reakcijas ar net vėžį [46]. Tokios žinios yra svarbios tiek darbdaviams, organizuojant darbus su šiomis atliekomis, tiek darbuotojams, privalantiems dėvėti apsaugos priemones.

Iki šiol publikuota nedaug mokslinių tyrimų darbų, nagrinėjančių padangų tekstilės atliekas ir jų panaudojimo galimybes, tačiau, pasaulyje didėjant šių atliekų kiekiams ir intensyvėjant antrinio polimerinių atliekų panaudojimo galimybių paieškoms, didėja susidomėjimas ir tokio tipo atliekų panaudojimu. Pastaraisiais metais publikuota darbų, tyrinėjančių padangų tekstilės atliekų polimerinę sudėtį. Ispanijos mokslininkai F. Parres, J. E. Crespo-Amoro´ ir kiti tyrinėjo savo šalies padangų perdirbimo įmonėse gaunamų padangų tekstilės atliekų sudėtį bandydami dviejų tipų mėginių grupes, išrūšiuotas rankiniu būdu: nesuardytų siūlų gumuotas atkarpos ir iki mikropluošto susmulkintų tekstilės plaušelių ir gumos likučių mišinį (8 pav.). Mokslininkai nustatė, kad jų tiriami padangų tekstilės atliekų pavyzdžiai sudaryti iš poliamido 6 ir poliamido 6,6 pluoštų mišinio [47].

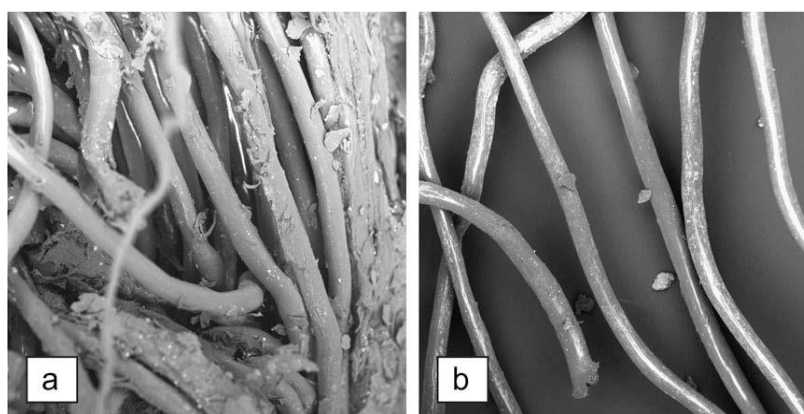
Perdirbtų padangų tekstilės pluošto mišinio sudėtį tyrinėjo ir Kroatijos mokslininkai bendradarbiaudami su netoli Zagrebo įsikūrusia įmone „Gumiimpex – GRP PLC“ [41].

Naudodami įrenginį, pritaikytą padangų gumos trupinių atskyrimui sijoiant, mokslininkai tyrė galimybes atskirti šias abi frakcijas (11 pav.). Kaip matyti iš pateiktų rezultatų, visiškai švariai atskirti frakcijų neįmanoma, kadangi smulkūs tekstilės mikroplaušeliai išbyra kartu su gumos trupiniais, o tekstilės pluoštų mišinyje lieka nemažas kiekis stambių gumos likučių ir gumuotų siūlų atkarpų [41].



11 pav. Perdirbtų padangų tekstilės pluoštų mišinio ir gumos trupinių frakcijų atskyrimas [41]

Jau minėta Ispanijos tyrėjų grupė analizuodama padangų tekstilės atliekų SEM vaizdus (12 pav.) pastebėjo, kad gumos likučiais užterštame pluoštų mišinyje yra ne tik stambių gumuotų siūlų atkarpų, bet ir pavienių mikroplaušelių paviršius yra aplipęs gumos likučiais (12 pav. b) [47].

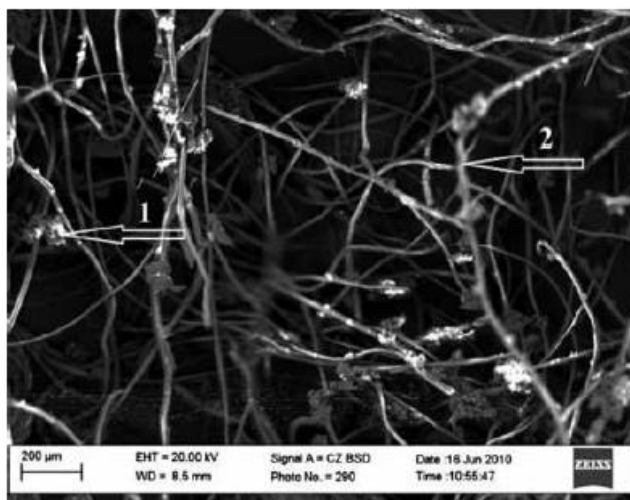


12 pav. Naudotų padangų tekstilės atliekų SEM vaizdai: a – mikropluošto kuokštėlis apkibęs guma b – pavieniai mikroplaušeliai su gumos likučiais (500x) [49]

Analogišką padangų tekstilės atliekų užterštumą gumos trupiniais pastebėjo ir Lietuvos mokslininkai, tirdami tokių atliekų panaudojimo betono gamyboje galimybes (13 pav.) [8].

Pasaulyje yra sukurta įrenginių, kurie geba pašalinti didelę dalį gumos trupinių iš perdirbtų padangų tekstilės atliekų [48]. Tačiau visiškai išvalyti atliekas kol kas neįmanoma, be to, toks procesas nėra našus laiko atžvilgiu bei didina perdirbimo kaštus. Kita vertus, apibendrinant aptartus įvairių tyrėjų rezultatus, galima teigti, kad net ir pakankamai kokybiškai atskyrus birius gumos trupinius, padangų tekstilės atliekos nebus visiškai švarios, nes neatsiskyrusios gumos likučių liks ant siūlų mikrogijelių paviršių.

Kaip jau buvo minėta, dėl savo specifinės sudėties ir užterštumo gumos likučiais padangų tekstilės atliekos kaip antrinė žaliava šiai dienai turi kur kas mažesnę pritaikymą nei gumos regenerato trupiniai ir metalinių kordų atliekos.



13 pav. Tirtų perdirbtų padangų tekstilės atliekų iš įmonės „Metaloidas“, SEM vaizdas (1 – gumos trupiniai, 2 – tekstilės pluoštas) [8]

Yra publikuota darbų apie galimybių paieškas panaudoti šias atliekas kaip užpildus betono, tinko mišinių gamyboje. Ispanijos mokslininkai F. Parres, J.E. Crespo - Amoró, A. Nadal - Gisbert tyrinėjo rankinių būdu išrūšiuotų padangų tekstilės atliekų dviejų skirtingos struktūros frakcijų (nesuardytų gumuotų tekstilinio kordo siūlų atkarpos ir susmulkintos iki mikroplaušelių tekstilės ir gumos likučių mišinys) įtaką tinko mišinių savybėms. Nustatyta, kad padangų tekstilės atliekų naudojimas tinko mišiniuose sumažina atsparumą lenkiant, tačiau atsparumas gniuždant kinta žymiai mažiau. Be to, kaip užpildą naudojant nesuardytų gumuotų tekstilinio kordo siūlų atkarpas, didelis gumos likučių kiekis sumažina adheziją tarp šio užpildo ir tinko matricos. Abiejų frakcijų atvejais sumažėja tinko mišinio stipris lenkiant, tačiau stipris gniuždant kinta nežymiai.

Yra publikuojama darbų apie padangų tekstilės atliekų panaudojimo įvairios paskirties betono mišiniuose galimybių tyrimus [7, 8, 50]. Didesnė dalis tokių darbų yra skirta padangų tekstilės atliekų panaudojimui gaminant betoninius kompozitus kelių borteliams, užtvarams ir kitiems gaminiams [51]. Graikijos tyrėjai S. Mavridou ir N. Oikonomou paskelbė padangų tekstilės atliekų kiekio (nuo 0,2 % iki 2,0 % bendro tūrio) įtakos betono mišinių mechaninėms savybėms, tankiui ir ilgaamžiškumui tyrimų rezultatus [50]. Amerikos ir Kroatijos mokslininkai taip pat tyrinėjo perdirbant padangas gaunamų antrinių žaliavų, tiek smulkintos padangų gumos, tiek kordų tekstilės panaudojimo betono gaminiams galimybes [51, 52, 53].

Lietuvos mokslininkai J. Malaiškienė, D. Nagrockienė ir G. Skripkiūnas taip pat tyrė padangų tekstilės atliekų panaudojimą betono mišinių gamyboje ir atliko eksperimentus su pavyzdžiais, pagamintais su skirtingu padangų tekstilės kiekiu (0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 8 %, ir 10 %) [8]. Nustatyta, kad, didėjant atliekų koncentracijai bandiniuose, betono vandens absorbcija kinta nežymiai (nuo 4,6 % iki 5,8 %), tankis sumažėja apie 4 %, o ultragarsinis impulso greitis sumažėja 3 %. Kita vertus stiprumas gniuždant sumažėja apie 40 %. Be to, nustatyta, kad didėjant padangų tekstilės atliekų kiekiui mišinyje mažėjantis tankis lemia šilumos laidumo sumažėjimą 35 %. Taigi, remiantis tokių tyrimų duomenimis galima tikslingai keisti betono savybes.

Nors smulkintas naudotu padangų tekstilinių kordų mišinys yra perspektyvi medžiaga statybos pramonei, nes yra lengva, lanksti, sugerianti drėgmę bei geba tarnauti kaip garso ar šilumos izoliatorius, vis dėlto dauguma publikuojamų darbų koncentruojasi ne į tekstilės atliekas, o į gumos trupinių panaudojimo tyrimus [54 - 57]. Šiuo metu tik 5 % perdirbtų padangų tekstilės atliekų sunaudojamos civilinės inžinerijos srityje.

Literatūroje mažai informacijos apie padangų tekstilės atliekų panaudojimo naujų sričių paieškas. Italijos mokslininkai D. Landi, S. Vitali bei M. Germani taip pat ieškojo naujų naudotų padangų tekstilės atliekų taikymo galimybių. Mokslininkai nustatė, kad tokias tekstilės atliekas galima naudoti asfalto gamybai. Paaiškėjo, kad padangų tekstilė keičia asfalto savybes, tokias kaip stiprumas ir atsparumas deformacijoms [50]. Taip pat mokslininkai tyrinėjo ir pluošto panaudojimą šaligatvio bortelių gamybai. Tyrinėjant padangų tekstilės užpildo įtaką bortelių atsparumui nuovargiui nustatė, kad bortelių su užpildu atsparumas nuovargiui yra 6 - 7 kartus didesnis nei bortelių be užpildo [50].

Dar vieną padangų tekstilės atliekų panaudojimo sritį pasiūlė Čekijos mokslininkai – jų dėka viename iš šalies žirginių „Hřebčín Napajedla“ perdirbtų padangų tekstilės atliekos naudojamos hipodromo dangos paminkštinimui (14 pav.).

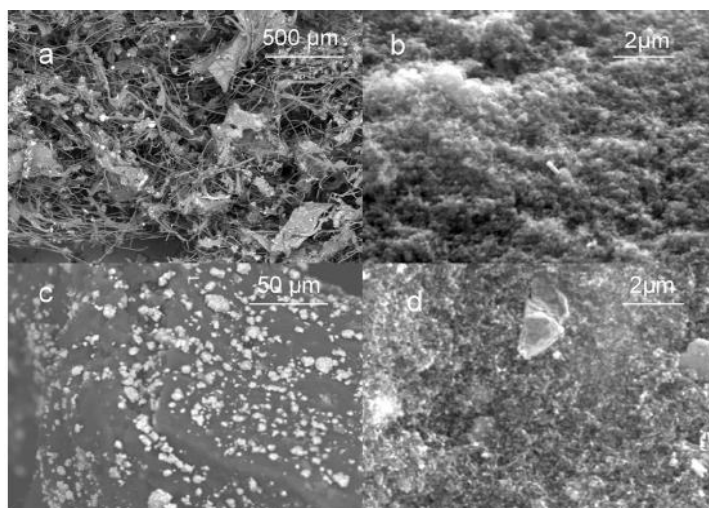


14 pav. Hipodromo danga iš padangų tekstilės atliekų ir smėlio mišinio žirgyne „Hřebčín Napajedla“ Čekijoje [58]

Žirgyno specialistų teigimu, žirgai po sunkių operacijų, kurios susijusios su kanopų pažaidom, greičiau atstato pradinę fizinę būklę jodinėdami ant minkštos dangos, gaunamos padangų tekstilės atliekas sumaišius su smėliu [58]. Tokioje dangoje perdirbtų padangų tekstilė atlieka amortizacinę funkciją. Arkliai po operacijų labai jautriai reaguoja į aplinką, tačiau, jodinėjant ant maloniai minkštos hipodromo dangos, greičiau vyksta žirgų rehabilitacija. Tokia danga lėmė ir žirgyno veiklos praplėtimą: jame vykdomos vaikų su įvairiomis ligomis ar patologijomis rehabilitacijos programos [58].

Dar vienas padangų tekstilės perdirbimo būdų yra termolizė. Yra nemažai mokslinių darbų, susijusių su nepjaustyto padangų ar tik padangų gumos pirolize (termolize) [9, 39]. Daugelyje darbų tyrinėjama kaip padidinti gaunamo skystojo produkto kiekį, nustatyti optimalias sąlygas, kurioms esant būtų gaunamas optimalus rezultatas [23, 63 - 65]. Suprantama, kad termolizės būdu perdirbant pilnas nesmulkintas padangas kartu perdirbama ir padangose esanti kordų tekstilė. Tačiau, darbų apie atskirai padangų tekstilės perdirbimą termolizės būdu, atlikta labai mažai. Per pastaruosius dvejus metus, atliekant informacijos šaltinių darbo tema analizę, rasta tik viena publikacija apie padangų tekstilės atliekų perdirbimo termolizės būdu galimybių tyrimus. Tai Ispanijos mokslininkų A. M. Fernandez, C. Barriocanal ir R. Alvarez darbas apie termolizės eksperimentus su skirtingos koncentracijos padangų tekstilės iš padangų gumos trupinių mišiniais [11]. Tyrimas buvo atliktas naudojant labai mažus kruopščiai išvalytus ir ištyrinėtos sudėties žaliavos kiekius (6 g – 8 g) [11]. Darbe nustatyta, kad optimali proceso temperatūra yra apie 550 °C, didinti proceso kaštus, keliant temperatūrą iki 900 °C, nėra prasmės, kadangi gaunamų degių produktų – skystųjų angliavandenilių ir dujų kiekis gaunamas tas pats. Darbe atlikdami termolizės metu susidarančio kietojo likučio analizę, tyrėjai nustatė sieros kiekį jame. Rezultatai parodė, kad pasirinktu termolizės būdu perdirbdami vien padangų gumą gaunamame kietajame likutyje sieros kiekis buvo 2,68 wt %, o, perdirbant mišinį su padangų tekstilės atliekomis, sieros kiekis sudarė 2,34 wt %. Taip pat darbe yra išnagrinėta kietojo likučio struktūra (15 pav.). Tyrimai parodė, kad kietajame likutyje yra nemažas kiekis mineralinių medžiagų.

Reikia pastebėti tai, kad šiame Ispanijos tyrėjų darbe tyrimai buvo atlikti su labai mažais kruopščiai atrinktų konkrečios sudėties atliekų kiekiais. Galima manyti, kad atliekant didesnių kiekių, įvairios sudėties bei užterštumo gumos likučiais lygio padangų tekstilės termolizės tyrimus, nagrinėjamo darbo rezultatais galima remtis tik kaip galimomis tendencijomis. Įvertinant tai, kad padangų perdirbimo įmonės dažnai kartu smulkina tiek įvairių gamintojų, tiek skirtingos paskirties (vasarinės / žieminės, lengvųjų/sunkvežimių) padangas, akivaizdu, kad didelių kiekių nežinomos sudėties padangų tekstilės atliekų perdirbimo termolizės būdu rezultatai gali iš esmės skirtis nuo aptarto tyrimo rezultatų.



15 pav. Termolizės (esant 900 °C temperatūrai) metu gautojo kietojo likučio vaizdai: a, b – kietasis likutis gautas perdirbant tekstilės pluoštą, c, d – kietasis likutis gautas perdirbant kapotas padangas [11]

Apibendrinant apžvelgtą informaciją galima teigti, kad padangų tekstilės perdirbimo klausimai yra labai aktualūs sprendžiant šiuolaikines atliekų sancaupų mažinimo problemas. Akivaizdu, kad padangų tekstilės atliekos dažniausiai naudojamos nedideliais kiekiais kaip priedai arba užpildai, todėl tai neišsprendžia visų problemų, susijusių su atliekų kiekių didėjimu. Kaip matyti iš visos aptartos informacijos, platesnį šių atliekų antrinį panaudojimą komplikuoja užterštumas gumos likučiais, o norint panaudoti antrinį tekstilinį pluoštą, reikalingos papildomos išlaidos gumos likučių pašalinimui. Būtent dėl šių priežasčių padangų tekstilės atliekos dažai yra deginamos kaip kuras šilumos gamybai arba nepanaudojamos jos kaupiasi atliekų aikštelėse. Prieš porą metų Lietuvos įmonė „Akmenės Cementas“ atsisakė toliau deginti gumos trupiniais užterštas padangų tekstilės atliekas dėl susidarančio didelio neorganinių medžiagų kiekio (pelenų), kuris per daug užteršia deginimo sistemos įrenginius [7]. Dėl šių priežasčių tokių atliekų panaudojimo Lietuvoje naujų galimybių ieškojimas yra svarbi nūdienos aktualija.

2. TYRIMŲ METODIKA

2.1 Naudotos medžiagos

Darbe tiriamos naudotų lengvųjų automobilių padangų kordų tekstilės susmulkintos atliekos (1 pav.), gaunamos padangas perdirbant įmonėje UAB „Metaloidas“. Darbui medžiagas teikė UAB „Avago“, užsiimanti naudotų padangų perdirbimo produktų pardavimu ir ieškanti naujų jų panaudojimo galimybių.



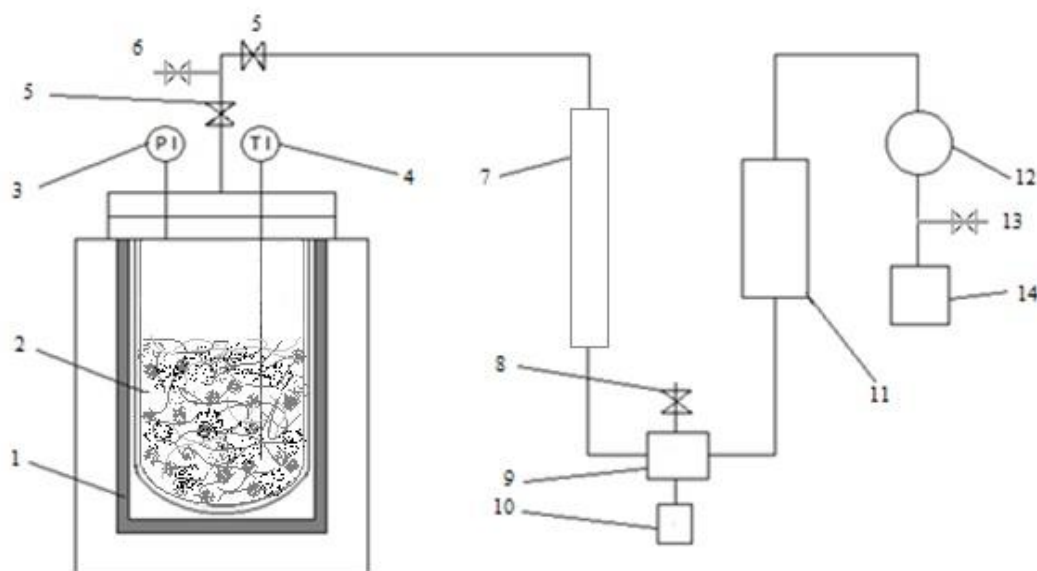
16 pav. Naudotų padangų kordų tekstilės atliekos

Vizualiai apžiūrint gautų padangų tekstilės atliekų skirtingų partijų pakuotes, nesunku pastebėti nevienodą kapoto tekstilės pluoštų mišinio užterštumą padangų gumos regenerato trupiniais. Norint tyrimuose preliminariai įvertinti galimą gumos likučių kiekio įvairumą, darbe buvo tirtos skirtingų pristatymo partijų atliekos.

2.2. Tyrimų metodai

Termolizės procesas

Tiriamų naudotų padangų kordų tekstilės atliekų termolizė (terminis skaidymas) buvo atliekamas Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedros Naftos ir alternatyviųjų energijos išteklių perdirbimo technologijos laboratorijoje. Termolizės procesas buvo atliekamas 3000 cm³ tūrio pusiau nuolatinio veikimo vertikaliuoju reaktoriumi, kuris buvo sujungtas su reakcijos produkto šaldymo ir kondensavimo sistema bei įranga, skirta skystųjų produktų atskyrimui nuo dujinių (17 pav.).



17 pav. Termolizės įrenginio schema: 1 – kaitinimo krosnis, 2 – reaktorius, 3 – slėgio daviklis, 4 – termopora, 5 – sklendė, 6 – vakuumavimo atvamzdis, 7 – orinis kondensatorius, 8 – apsauginis vožtuvas, 9 – separatorius, 10 – skystosios frakcijos rinktuvas, 11 – skystinis kondensatorius, 12 – dujų debito matuoklis, 13 – dujų mėginio paėmimo atvamzdis, 14 – degiklis.[9, 39]

Prieš vykdant termolizės procesą, paruošiamas reikalingas perdirbamų tiriamos tekstilės atliekų grupės (nerūšiuotos, mažai užterštos ar gausiai užterštos padangų tekstilės atliekos) kiekis – 400 g, kuris talpiai sudedamas į reaktorius (2). Tada reaktorius sandariai uždaromas ir jo dangtis stipriai užveržiamas. Reaktorius su perdirbama žaliava kaitinamas elektrinėje kaitinimo krosnyje (1), keliant temperatūrą nuo 20 °C iki 550 °C, 2,5 °C/min. greičiu. Procesu metu slėgis reaktoriuje buvo palaikomas apie 0 bar. Viso proceso metu reaktorius gauna pastovią šilumą iš 3 kW galingumo krosnies kaitinimo elementų. Prasidėjus termolizės procesui, susidarantys dujiniai ir skystieji produktai buvo atskiriami separatoriuje (8). Atskirtas skystasis produktas buvo renkamas į specialią talpą (9), o susidariusios dujos buvo nukreipiamos per dujų debito matuoklį į fakelą, kur savo ruožtu buvo tiesiogiai sudeginamos. Procesu metu reaktoriuje susidaro kietasis likutis, kuris pašalinamas iš reaktoriaus kameros tik reaktoriui visiškai atvėsus iki kambario temperatūros. Visa termolizės proceso laboratorinė sistema atvėsta maždaug po 12 valandų. Po to, kai termolizės procesas nutraukiamas, pasiekus reaktoriuje 550 °C temperatūrą. Viso termolizės proceso metu nuolatos sekami slėgio reaktoriuje manometrinio matavimo rodmenys (3). Esant reikalui, slėgis buvo reguliuojamas sklende (5). Termolizės proceso pabaiga buvo laikoma tuomet, kai iš reaktoriaus nebesiskiria dujiniai produktai, o temperatūra jame yra ne mažesnė nei 550 °C.

Visų tirtų padangų tekstilės atliekų variantų termolizės procesai buvo kartojami po tris kartus ir apskaičiuojama vidutinė gautų rezultatų reikšmė, esant toms pačioms proceso sąlygoms, t. y. žaliavos kompozicijai, įkrovai, kaitinimo greičiui, temperatūrai ir slėgiui.

Skystojo termolizės produkto komponentinės sudėties tyrimas

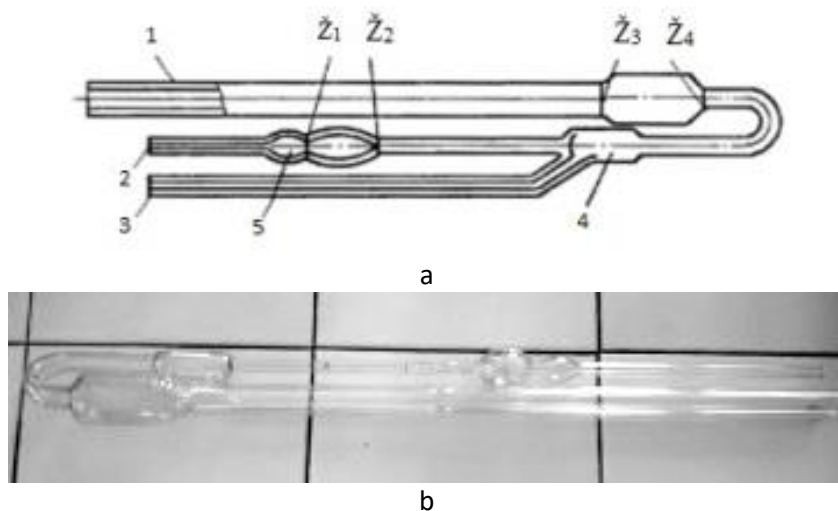
Gautų skystųjų termolizės produktų komponentinė sudėtis buvo nustatoma naudojant Shimadzu GCMS - QP2010 Ultra dujų chromatografą su masių spektrometrijos detektoriumi. Komponentų vieno nuo kito atskyrimui naudota Rtx - 1 PONA kapiliarinė kolonėlė (100 m × 0.25 mm i.d., adsorbento sluoksnis – 0.5 μm), kuri buvo sujungta su liepsnos jonizaciniu ir selektyvių masių detektoriais. Analizės metu, kaip dujos nešėjos, buvo naudojamos 6,0 švarumo helio dujos. Junginių analizei buvo parinktas gradientinis kolonėlės temperatūros kėlimo režimas, t. y. injektuotas mėginys 3 min buvo išlaikomas 30 °C, po to temperatūra didinama 2 °C / min greičiu iki 200 °C, po to – keliama 3 °C / min greičiu iki 260 °C ir ši temperatūra palaikoma 2 min iki analizės pabaigos.

Kvadrupolinis masių spektrometras buvo nustatytas standartinei 70 eV jonizacijos energijai su masių nustatymo intervalu nuo 10 iki 500 m / z bei skanavimo greičiu 2500 amu / s. Komponentų identifikavimas buvo atliekamas naudojantis NIST biblioteką, kurioje paieška vykdoma pagal atitinkamų masių fragmentų išsidėstymo derinius. Kiekybiškai šie komponentai įvertinti pagal smailių plotus [38].

Kinematinės klamos nustatymas

Daugelio naftos degalų klampą svarbu žinoti nustatant jų saugojimo, perpumpavimo ir eksploatavimo sąlygas. Taigi, tiksliai nustatyti klampą labai svarbu sudarant daugelio produktų specifikaciją [66] Darbe buvo nustatoma skystojo produkto kinematinė klampa. Kinematinė klampa – skysčio pasipriešinimas tekėjimui veikiant gravitacinei jėgai. Esant gravitaciniam tekėjimui, hidrostatinio aukščio stulpo slėgis proporcingai skysčio tankiui ρ . Matuojant bet koku viskozimetru, to paties skysčio tūrio ištekėjimo trukmė yra proporcinga jo kinematinei klampai ν , kuri $\nu = \eta\rho$, (η – dinaminės klamos koeficientas) [67].

Darbe perdirbtų padangų tekstilės atliekų termolizės metu gaunamo skystojo produkto klampa buvo nustatoma naudojant viskozimetrą VPŽ – 1, kurio kapiliaro skersmuo – 0,34 mm (18 pav.). Šiuo metodu klampa nustatoma naftos produktų kinematinė klampa, ištekant tam tikram jų tūriui pro sukalibruotą stiklinį kapiliarinį viskozimetrą veikiant gravitacinei jėgai. Tiriamasis skystis pro vamzdelį 1 supilamas į švaru kruopščiai išplautas ir išdžiovintas viskozimetrą taip, kad jo lygis nusistovėtų tarp žymių Ž₃ ir Ž₄. Ant vamzdelių 2 ir 3 galų užmaunamos guminės žarnelės. Prie pirmosios pritaisytas čiaupas ir guminė kriaušė, o prie antrosios – čiaupas. Viskozimetras vertikaloje padėtyje įtvirtinamas skysčio termostate taip, kad šilumnešio lygis būtų keliais centimetrais aukščiau už praplatėjimą 8.



18 pav. Kapiliariniai stikliniai a tipo viskozimetrai: a – VPŽ – 1 schema: 1 - vamzdelis tiriamam skystam produktui įpilti; 2, 3 – vamzdeliai ant kurių užmaunamos guminės žarnelės; 4, 5 – praplatėjimai; Ž1 - Ž4 – skysčio stulpelio aukščio stebėjimo žymės. [67]; b – darbe naudoto viskozimetro vaizdas

Klampos matavimo temperatūroje viskozimetras išlaikomas ne mažiau kaip 15 minučių, paskui, esant uždarytam vamzdeliui 3, gumine kriaušė skystis pritraukiamas aukščiau žymės Ž₁, maždaug iki pusės rezervuaro 8, ir užsukamas čiaupas, sujungtas su vamzdeliu 2. Jei skysčio klampa yra mažesnė kaip 500 – 1000mm²/s, atsukamas vamzdelio 2 čiaupas, o paskui vamzdelio 3 čiaupas. Jei skysčio klampa didesnė, iš pradžių atidaromas vaizdelis 3, o paskui vaizdelis 2. Tada vamzdelyje 2 matuojamas skysčio lygio pažemėjimas nuo Ž₁ iki žymės Ž₂ [67].

Kinematinė skystojo produkto klampa apskaičiuojama pagal formulę (1):

$$v = g/9,807 \times T \times K \quad , \quad (1)$$

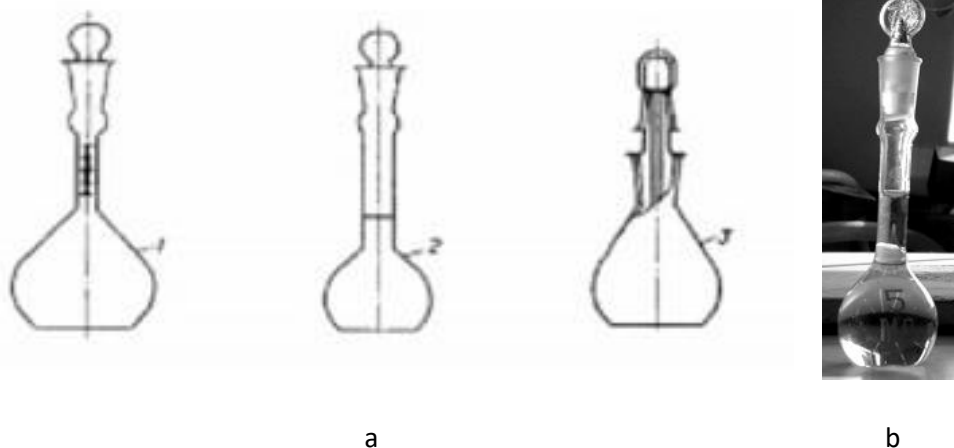
čia K – viskozimetro konstanta, kuri lygi 0,003004 mm² / s²; T – skysčio ištekėjimo trukmė, s; g – laisvojo kritimo pagreitis, m / s².

Kaip reikalaujama metodikoje, buvo tiriama kiekvieno mėginio po 3 ėminius ir vedamas rezultatų vidurkis.

Skysto produkto tankio nustatymas

Tankiui nustatyti naudojami stikliniai piknometrai su žyme ir skirtingo tūrio kapiliariniu vamzdeliu (19 pav., a). Standartinė temperatūra, kurioje nustatomas naftos arba naftos produktų tankis, yra 20 °C. Kiekvienas piknometras yra apibūdinamas vadinamuoju vandens skaičiumi, t. y. vandens kiekiu piknometre 20 °C temperatūroje, kurio apskaičiavimo metodika pateikiama literatūroje [67].

Šiame darbe gauto skysto produkto tankis buvo nustatomas naudojant stiklinį 5 ml piknometrą (19 pav., b), kurio vandens skaičius yra 6,6474 g.



19 pav. Piknometrai: a - piknometrų su žyme (1, 2) ir su vamzdeliu (3) schemas, b - darbe naudoto piknometro vaizdas [67]

Sausas ir švarus piknometras iki žymės pipete pripildomas tiriamuoju skystu produktu. Sausas ir švarus piknometras 20 °C temperatūroje pipete pripildomas tiriamuoju naftos produktu, neištepant sienelių. Tada piknometras užkemšamas ir laikomas termostate $20 \pm 0,1$ °C temperatūroje tol, kol tiriamojo skysčio lygis nustoja kisti (skysčio perteklius pašalinamas pipete arba filtravimo popieriumi). Tiriamojo skysčio lygis piknometre nustatomas pagal menisko viršų. Išimtas iš termostato ir kruopščiai nušluostytas piknometras sveriamas 0,0002 g tikslumu [67].

Tiriamo padangų tekstilės termolizės metu gauto skysto produkto tankis ρ apskaičiuojamas pagal (2) formulę:

$$\rho' = \frac{m_2 \times m_1}{m}, \quad (2)$$

čia m_2 – tiriamojo produkto masė, g; m_1 – tuščio piknometro masė, g; m – vandens skaičius, g.

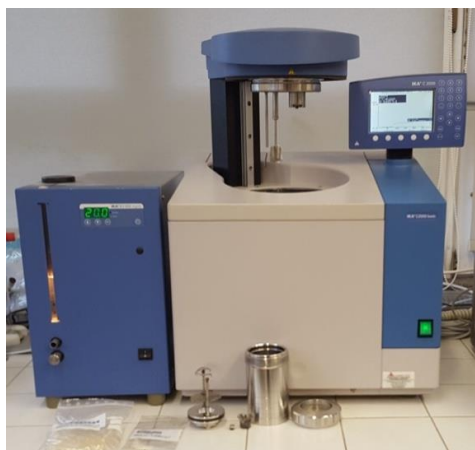
Tiriant skirtingus mėginius, matavimai buvo kartojami po tris kartus ir vedamas rezultato vidurkis.

Skystųjų ir kietųjų produktų šilumingumo nustatymas

Viena svarbiausių kuro energetinių charakteristikų yra degimo šiluma, kuri priklauso nuo kuro cheminės sudėties ir molekulinės masės. Kuro šilumingumu (degimo šiluma) vadinamas šilumos kiekis, išsiskiriantis visiškai sudegus vienam kg skystojo arba kietojo kuro arba 1 m³ degiųjų dujų. Tai pagrindinis kuro kokybės parametras. Jis matuojamas MJ / kg, MJ / m³ arba kJ / kg, kJ / m³ [67]. Kuro šilumingumas nustatomas specialiu prietaisu – kalorimetru. Sudeginus tiriamą kurą kalorimetre, nustatoma jo degimo šiluma [67].

Darbo metu tiriant padangų tekstilės atliekų termolizės metu gautų produktų savybes buvo nustatymas tiek skystųjų produktų, tiek kietojo likučio šilumingumas. Šilumingumas buvo nustatomas kalorimetru IKA C2000 (IKA, Vokietija) (20 pav., a) pagal standartą ASTM D240

[68]. Tyrimui taip pat naudojami sudegančios kapsulės ir sudegantys siūlai, kurių 1 g šilumingumo vertės nurodytos ant pakuočių (20 pav., b).



a



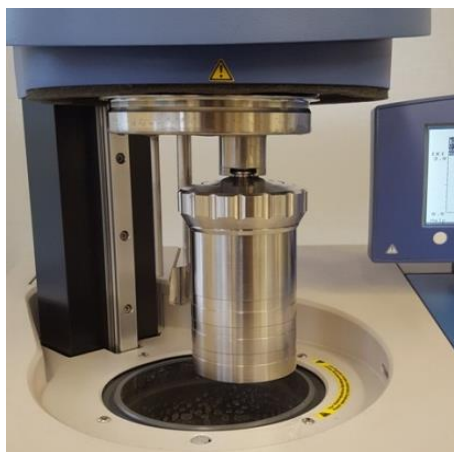
b



c



d



e

20 pav. Kalorimetras IKA C2000: a – bendras vaizdas, b – sudegantys kapsulės ir siūlai, c – kalorimetro tiglio užpildymas, d – hermetinė kalorimetro „bomba“ (angliškai), e – „bombos“ įtvirtinimas prietaise

Tuščias kalorimetro tiglio statomas ant svarstyklių ir, nusistovėjus rodmenims, svarstyklės nutaruojamos panaikinant tiglio svorį. Į tigli įdedama tuščia sudeganti kapsulė ir pasveriami jos masė 0,0001 tikslumu. Pagal matematinę proporciją apskaičiuojama kapsulės šiluminė vertė, panaudojant ant kapsulių pakuotės nurodytą jų medžiagos 1 gramo šiluminę vertę (20 pav., b).

Tada svarstyklės vėl nutaruojamos, panaikinant tuščios kapsulės svorį. Dabar į tiglyje esančią kapsulę pipete įlašinamas arba labai maža lopetėle įberiamas reikiamas tiriamo produkto kiekis, nustatoma jo masė ir jos vertė įvedama į kalorimetro programą. Tiglis su kapsule dedamas į specialų laikiklį (20 pav., c), pritvirtinamas sudegantis siūlas ir viskas nuleidžiama į „bombos“ korpusą (20 pav., d) su distiliuotu vandeniu. Užsukus sandarinimo žiedą, surinkta „bomba“ įstatoma į kalorimetro griebtuvą (20 pav., e). Prietaiso monitoriuje suvedus reikalingus duomenis paleidžiamas procesas.

Pelenų kiekio nustatymas

Pelenų kiekis nustatomas sudeginus padangų tekstilės atliekų termolizės metu gautąjį kietąjį likutį iškaitinus esant 650 °C temperatūrai kol produktas virsta pelenais. Iš termolizės reaktoriaus išimti atvėsę kietojo termolizės likučio luitai buvo susmulkinami grūstuvu iki smulkios birios struktūros. Iškaitinimo tiglis išklojamas nepeleniu popieriniu filtru ir pasveriamas 0,01 g tikslumu. Tokiu pat tikslumu pasveriamas reikalingas kietojo likučio kiekis, kurio masė turi būti 25 g. Tiglis su medžiaga įstatomas į iškaitinimo krosnį Nabertherm LE 4/11 (21 pav.), kurioje kaitinimo procesas esant 650 °C temperatūrai vyksta 12 valandų, kad susidarytų anglinis likutis.



21 pav. Kaitinimo krosnis Nabertherm LE 4/11 [69]

Po iškaitimo atvėsęs tiglis su likusiais pelenais pasveriamas. Pelenų kiekis termolizės metu gautame kietajame likutyje apskaičiuojamas pagal formulę (3):

$$X = \frac{G_1 \times G_2 \times G_3}{G} \times 100, \quad (3)$$

čia G_1 – tiglio su pelenais masė, g; G_2 – tiglio masė, g; G_3 – bepelensio filtro pelenų masė (pateikta filtro etiketėje), g; G – bandomojo produkto masė, g.

Vandens atskyrimas

Padangų tekstilės atliekų termolizės metu gautasis skystasis produktas pasibaigus procesui buvo išlaikomas šaldymo įrangoje 24 valandas, kad nusistovėtų. Dekantuojama paviršiuje nusistovėjusi produkto skystoji fazė be nuosėdų, o likęs vandens ir emulsijos mišinys centrifuguojamas, kol nuo produkto atsiskiria vanduo, kuris nusėda mėgintuvėlio dugne. Tyrimo metu buvo naudojama centrifuga JANETZKI T30 (22 pav.). Vandens atskyrimas nuo emulsijos buvo vykdomas dekantavimo būdu.



22 pav. Centrifuga. JANETZKI T30

Gumos trupinių matmenų tyrimas

Gumos trupinių matmenys buvo tiriami optiniu mikroskopu Ascania („Karl Schroder“, Vokietija). Matavimai buvo atliekami naudojantis Metric 7.0 PE-Live programa, didinimo skaičius – 20. Trupiniai pagal vizualų vaizdą buvo suskirstyti į tris grupes: stambūs, smulkūs ir labai smulkūs. Buvo atlikta po 100 kiekvienos grupės dalelių pavyzdžių matavimų.

2.3 Statistinio rezultatų apdorojimo metodika

Eksperimentų rezultatų apibendrinimui buvo atliktas matematinis statistinis rezultatų apdorojimas. Eksperimentinių duomenų statistinio apdorojimo rodikliai skaičiuojami pagal toliau pateikiamas formules [69].

Aritmetinis vidurkis \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (4)$$

čia x_i - atskirų bandymų reikšmė, n – bandinių skaičius.

Dispersija s^2 :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}, \quad (5)$$

čia $x_i - \bar{x}$ - atskiro rezultato nuokrypis nuo aritmetinio vidurkio; n – rezultatų skaičius.

Eksperimentinis standartinis nuokrypis s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (6)$$

Variacijos koeficientas V :

$$V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100, \%, \quad (7)$$

Atsitiktinė (matavimo rezultato) paklaida Δ :

$$\Delta = t_{\beta} \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (8)$$

čia t_{β} - koeficientas (Studento kriterijus), priklausantis nuo nustatytos pasiklovimo tikimybės β (technikoje dažniausiai $\beta = 0,95$) ir nuo laisvės laipsnių skaičiaus $\varphi = n-1$.

Pasikliautinis intervalas I_{β} :

$$I_{\beta} = (\bar{x} - \Delta; \bar{x} + \Delta), \quad (9)$$

3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Padangų tekstilės atliekų struktūros analizė ir rūšiavimas

Vizualiai įvertinus gautų padangų tekstilės atliekų skirtingų partijų sudėtį, buvo nustatyta, kad net ir tos pačios padangų grupės (pvz., lengvųjų automobilių padangos) skirtingų perdirbimo partijų tekstilinės atliekos gali skirtis įvairaus dydžio gumos regenerato trupinių, nesumaltų gumuotų siūlų gabalėlių ir metalinių kordų likučių kiekiu (23 pav.).



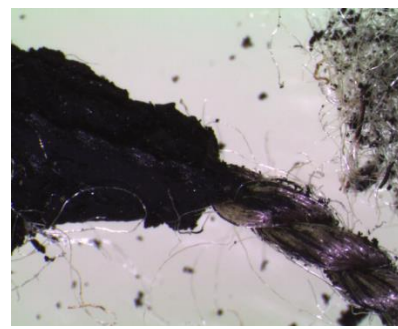
a



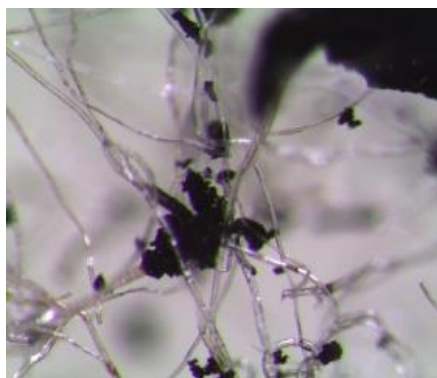
b



c



d



e



f

23 pav. Perdirbtų padangų tekstilės atliekų teršalai: a) užterštos padangų tekstilės atliekos, b) stambūs gumos regenerato gabalėliai, c) smulkūs išbyrantys gumos regenerato trupiniai su mikroplaušeliais, d) gumuotos nesumaltų siūlų atkarpos, e) prie siūlų plaušelių prikibę neišbyrantys smulkūs gumos trupiniai, f) metalinių kordų vielučių gabalėliai

Kaip matoma iš 23 paveiksle pateiktų vaizdų, naudotų padangų tekstilės atliekų mišinys yra sudarytas iš įvairių dydžių gumos gabalėlių bei tekstilės plaušelių mišinio. Mišinyje yra tiek

mikroplaušelių (23 pav. e), tiek nesuardytų guma apkibusių siūlų atkarpų (23 pav. d). nors padangų perdirbimo metu metaliniai kordai ir jų likučiai šalinami specialiais magnetiniais separatoriais, tačiau tekstilės atliekų mišinyje lieka įsivėlusius smulkių metalinių kordų vielučių gabalėlių (23 pav., f).

Pagal vizualų vaizdą padangų gumos likučių gabalėlius galima apytiksliai suskirstyti į tris grupes: stambūs, smulkūs ir labai smulkūs (24 pav.).



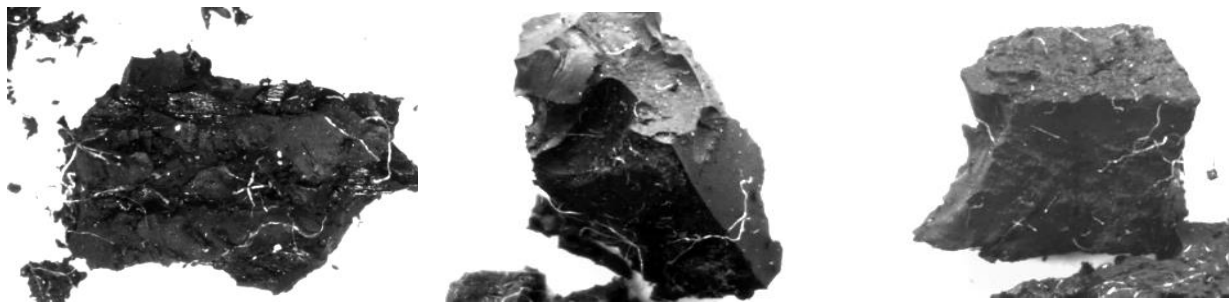
24 pav. Padangų tekstilės atliekose esančių gumos likučių gabalėlių grupės

Didesnių, matavimuose priskirtų stambių trupinių grupei, gumos gabalėlių padangų tekstilės atliekose nėra daug (23 pav., b). Atlikus matavimus nustatyta, kad tokių gabalėlių dydžiai svyruoja nuo 0,7 mm iki 10 mm. Šie gabalėliai yra labai skirtingų netaisyklingų formų, lengvai atskiriami iš atliekų mišinio perrenkant (25 pav.).

Smulkesnių gumos trupinių dydžiai svyruoja nuo 0,2 mm iki 0,4 mm.. Tokios padangų gumos dalelės lengvai atsiskiria nuo tekstilės pluošto sijojant, tačiau kartu su jais išbyra ir susmulkinto tekstilės kordo mikroplaušelių smulkios dalelės (23 pav., c). Iš kitos pusės, prie gumos prikibusiais tekstilės mikroplaušeliais užteršti ir didieji, lengvai atskiriami gumos likučiai, todėl akivaizdu, kad visiškai atskirti gumos ir tekstilės frakcijas nėra galimybės (25 pav.).

Padangų tekstilės mišinyje taip pat yra ir labai smulkių dalelių – padangų gumos miltų, kurių matmenys svyruoja nuo 40 μm iki 80 μm . Kaip matyti 23 paveiksle (e), tokios smulkios gumos dalelės yra įstrigusios tarp susivėlusius susmulkintų tekstilinių kordų mikroplaušelių. Pasklidusios visame atliekų mišinio tūryje, tokios dalelės byra kiekvieną kartą judinat mišinį,

tačiau didelė jų dalis lieka susivėlusių tekstilės mikroplaušelių kuokštelių viduje ir nepasišalina nei sijojant sietais, nei kedenant mišinį rankomis.



25 pav. Padangų tekstilės atliekose pasitaikantys stambūs gumos gabalėliai su mikroplaušelių likučiais

Taigi, apibendrinus galima teigti, kad naudotų padangų tekstilės atliekų mišinius sudarančių įvairių dydžiu susmulkintos tekstilės ir gumos frakcijų visiškai atskirti viena nuo kitos yra praktiškai neįmanoma.

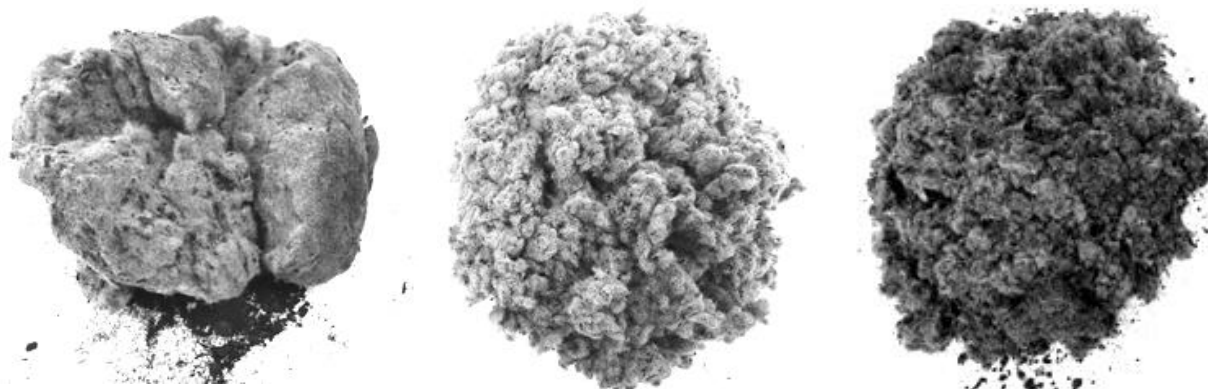
Ruošiant atliekų grupes termolizės eksperimentams, nebuvo siekiama maksimaliai švariai atskirti tekstilės plaušelius nuo teršalų, tačiau buvo tikslinga imituoti kraštutinius galimo padangų tekstilės atliekų užterštumo variantus, todėl buvo tikslinga maksimaliai išrūšiuoti tiriamas atliekas, suskirstant jas į tiriamas grupes pagal užterštumo aprašytais teršalais lygį. Gautos užterštos atliekos buvo rūšiuojamos rankiniu būdu. Smulki regenerato trupinių frakcija nesunkiai išbyra atsargiai kedenant tekstilės atliekas ant sieto, tačiau kartu išbyra ir smulkiausi sumaltų kordų tekstilės plaušeliai, todėl be specialios įrangos visiškai švariai atskirti tekstilę nuo gumos miltų nėra įmanoma. Stambesni gumos regenerato gabalėliai ir kiti teršalai atskirti perrenkant, o metalinių vielučių likučiai išvis pašalinti.

Tyrimo metu žaliava buvo suskirstyta į tris grupes:

- Nerūšiuotos atliekos - iš padangų perdirbimo įmonės gautos neperrinktos atliekos (25 pav., a);
- Mažai užterštos atliekos – atliekos, kurios buvo išvalytos rankiniu būdu bei naudojant sietus (25 pav., b);
- Gausiai užterštos atliekos – atrinktos rūšiavimo metu (25 pav., c).

Nustatyta, kad stipriai užterštos frakcijos dalis skirtingose atliekų partijose gali svyruoti nuo 24 % iki 42 % nuo bendro nerūšiuotų atliekų kiekio (2 lentelė).

Kaip jau buvo minėta, darbo metu tarp skirtingų padangų perdirbimo partijų (pusės metų laikotarpyje) pastebėti vizualiai akivaizdūs padangų tekstilės atliekų užterštumo gumos likučiais skirtumai. Nustatyta, kad stipriai užterštos frakcijos dalis skirtingose atliekų partijose gali svyruoti nuo 24 % iki 42 % nuo bendro nerūšiuotų atliekų kiekio (2 lentelė).



Nerūšiuotos atliekos

Mažai užterštos atliekos

Gausiai užterštos atliekos

25 pav. Termolizės būdu perdirbtų atliekų grupės

2 lentelė. Skirtingų perdirbtų padangų tekstilės atliekų partijų rūšiavimo rezultatai

Padangų tekstilės partijos	Atskirtos mažai užterštos tekstilės atliekos, %	Atskirtos stipriai užterštos tekstilės atliekos ir gumos regenerato likučiais, %
A	62,00	38,0
B	68,50	31,50
C	68,30	31,70
D	75,06	24,94
E	67,47	32,53
F	63,64	36,35
G	57,35	42,65
H	59,82	40,18
Vidurkis	65,27 ± 5,07	34,73 ± 5,07
Santykinė atsitiktinė paklaida, %	7,78	14,63
Variacijos koeficientas	8,7	16,3

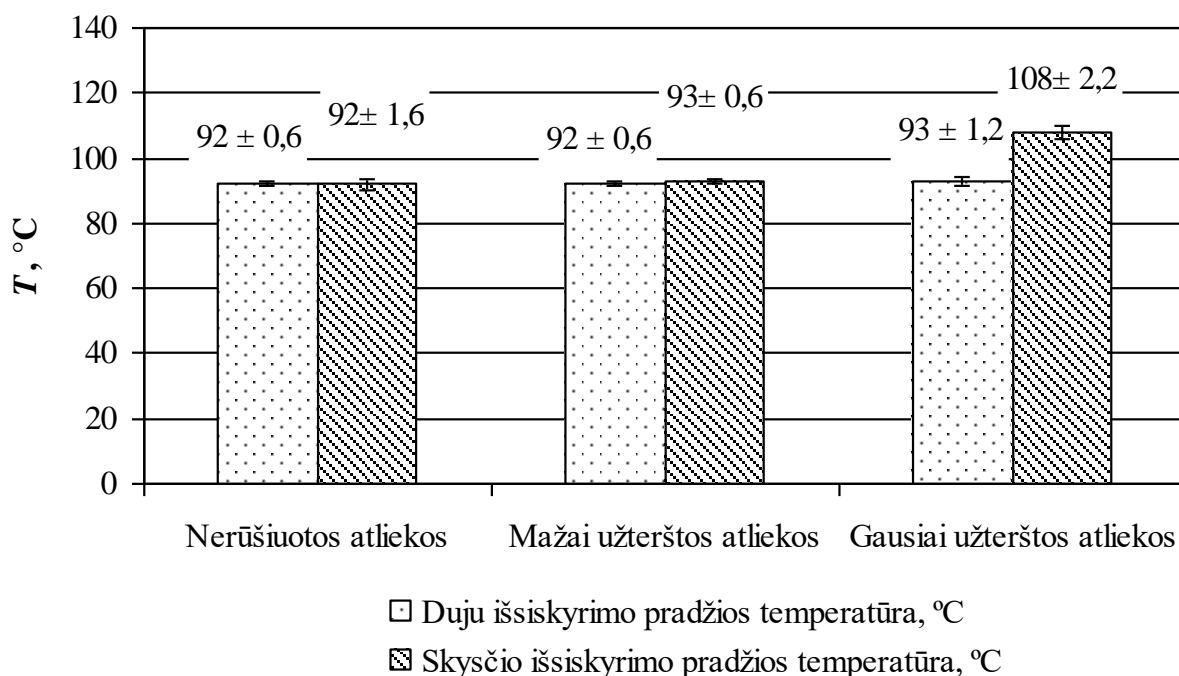
Taigi, ruošiant padangų tekstilės atliekas termolizės eksperimentui, atliktas atliekų rūšiavimas ir suskirstymas į skirtingo užterštumo grupes, leido imituoti galimus kraštutinius iš padangų smulkinimo įmonių gaunamų tekstilės atliekų užterštumo gumos likučiais variantus.

3.2 . Padangų tekstilės atliekų termolizės proceso eigos analizė.

Darbe vykdytas padangų tekstilės atliekų termolizės procesas prasideda tuomet, kai paruoštomis atliekomis talpiaai užpildytas ir sandariai uždarytas reaktorius pradedamas kaitinti, įjungiant elektrinę kaitinimo krosnį. Viso proceso metu nuolat stebimi temperatūros ir slėgio reaktoriaus viduje daviklių rodmenys, stebimas termolizės produktų išsiskyrimo procesas. Atliekant eksperimentus buvo pastebėta, kad padangų tekstilės termolizės proceso eiga pradiniam kaitinimo etape skiriasi nuo padangų gumos termolizės proceso. Reaktoriaus viduje pradėjus kilti

temperatūrai, skirtingai nei gumos atliekų atvejais, pradėdavo kilti ir slėgis. Norint išlaikyti užsiduotas eksperimento sąlygas (termolizė esant atmosferiniam slėgiui) procesas turėjo būti nuolat stebimas ir kylantis slėgis reguliuojamas specialia sklende 5 (žiūr. skyr. 2.2.). Tokią eigą gali lemti susmulkintų padangų tekstilės atliekų specifinė struktūra. Kadangi tokių atliekų mišinyje yra dalis labai smuklių mikroplaušelių ($8\ \mu\text{m} - 38\ \mu\text{m}$ [41]), kurie labai lengvai kartu su dujomis kyla aukštin ir užkemša termolizės įrenginio lataką, taip sudarydami uždarytos sklendės efektą. o tai savo ruožtu sukelia slėgio didėjimą reaktoriuje. Kadangi esant didesniai slėgiui, kinta ir termolizės proceso eiga: įrenginyje susikaupia garai, kurie nespėja susikondensuoti oriniame kondensatoriuje 7 (žiūrėti 17 pav.) ir tai veikia produktų išsiskyrimo rezultata (kadangi garai nesikondensuoja, skystojo produkto gaunama mažiau). Taigi, galima teigti, kad padangų tekstilės atliekų termolizės proceso eiga turi savo specifiką ir šiek tiek skiriasi nuo kitų plastiko atliekų termolizės procesų.

26 paveiksle ir 3 lentelėje yra pateikti vykdytų termolizės procesų eigos stebėjimo rezultatai. Kaip matyti iš 26 paveiksle pateiktų duomenų, nepriklausomai nuo atliekų grupės užterštumo gumos likučiais, degiosios dujos pradeda skirtis reaktoriuje temperatūrai pakilus iki $92 - 93\ ^\circ\text{C}$. Taip pat matyti, kad pasiekus minėtą temperatūrą pradeda skirtis ir skystasis produktas, tačiau, didėjant gumos kiekiui atliekose, skystojo produkto išsiskyrimo pradžios temperatūra yra iki $15\ ^\circ\text{C}$ aukštesnė.



26 pav. Padangų tekstilės termolizės procesų dujų ir skystojo produkto išsiskyrimo pradžios temperatūra

Proceso trukmė pradeda skaičiuoti nuo užpildyto ir užsandarinto reaktoriaus kaitinimo pradžios momento. Eksperimentų metu pastebėta, kad padangų tekstilės atliekų užterštumo gumos

atliekomis kiekis praktiškai neturi įtakos termolizės proceso eigai – visų atliekų grupių atvejais degios dujos ir skystasis produktas pradeda skirtis labai panašiu laiku, tai yra praėjus šiek tiek daugiau nei valandai nuo kaitinimo proceso pradžios. Taip pat pastebėta, kad skystasis produktas pradeda skirtis arba kartu su dujomis, arba tuptų vėliau (iki 10 min.). Proceso trukmė pasiekus 550 °C temperatūrą pasirinktomis proceso sąlygomis taip pat skyrėsi nedaug, visais atvejais ji viršijo 2,5 valandos ir dažnai truko apie 3 valandas.

Pastebėta, kad šiek tiek greičiau procesas pasibaigia atliekant mažai užterštų atliekų termolizę ir nežymiai ilgėja didėjant gumos likučių kiekiui atliekose. Termolizės procesas baigiasi, kai nustoja skirtis dujiniai ir skystieji produktai.

3 lentelė. Padangų tekstilės termolizės procesų trukmės stebėjimo rezultatai

Atliekų grupė	Dujų išsiskyrimo pradžia, min.	Skysto produkto išsiskyrimo pradžia, min.	Proceso trukmė pasiekus 550 °C temperatūrą, min.
Mažai užterštos atliekos	61 - 64	69 - 75	158 - 173
Nerūšiuotos atliekos	63 - 71	69 - 73	182 - 187
Gausiai užterštos atliekos	60 - 65	67 - 70	157 - 189

Visas termolizės ciklas trunka apie 12 valandų, kadangi į jį taip pat įeina reaktoriaus vėsimas, išardymas, kietojo likučio pašalinimas iš reaktoriaus kameros, reaktoriaus sistemos išvalymas.

3.3 Padangų tekstilės atliekų termolizės produktai ir jų išėigos analizė

Termolizės metu buvo gauti trijų frakcijų produktai:

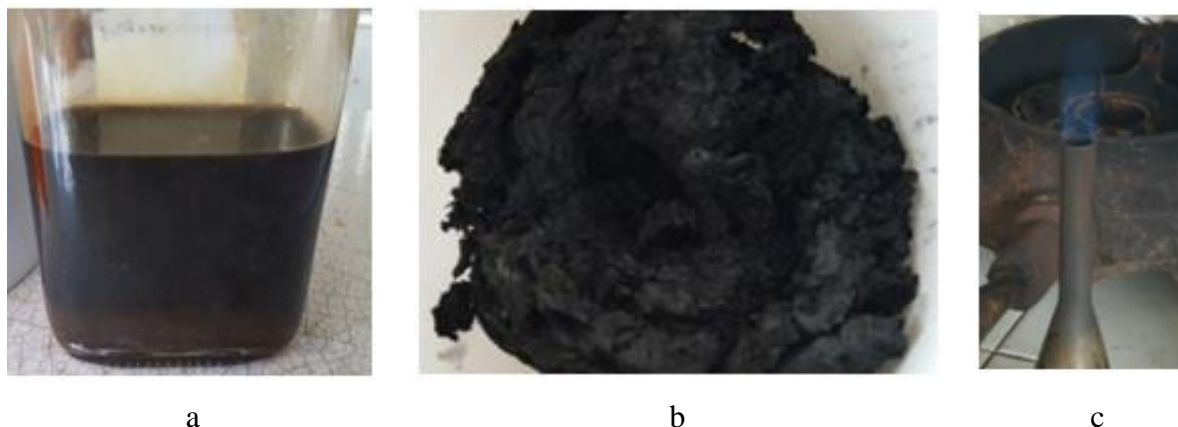
- skystasis produktas – skystųjų angliavandenilių mišinys,
- degiosios dujos,
- kietasis likutis – kietųjų neorganinių medžiagų mišinys.

Pasibaigus termolizės procesui ir atvėsus reaktoriui, gautas skystasis produktas 24 val. buvo išlaikomas šaldytuve, kad atvėstų, vėliau centrifuguojant atskiriamas išsiskyres vanduo.

Darbe nagrinėjama skystoji ir kietoji (likutinė) frakcijos, dujos buvo tiesiogiai deginamos degiklio pagalba.

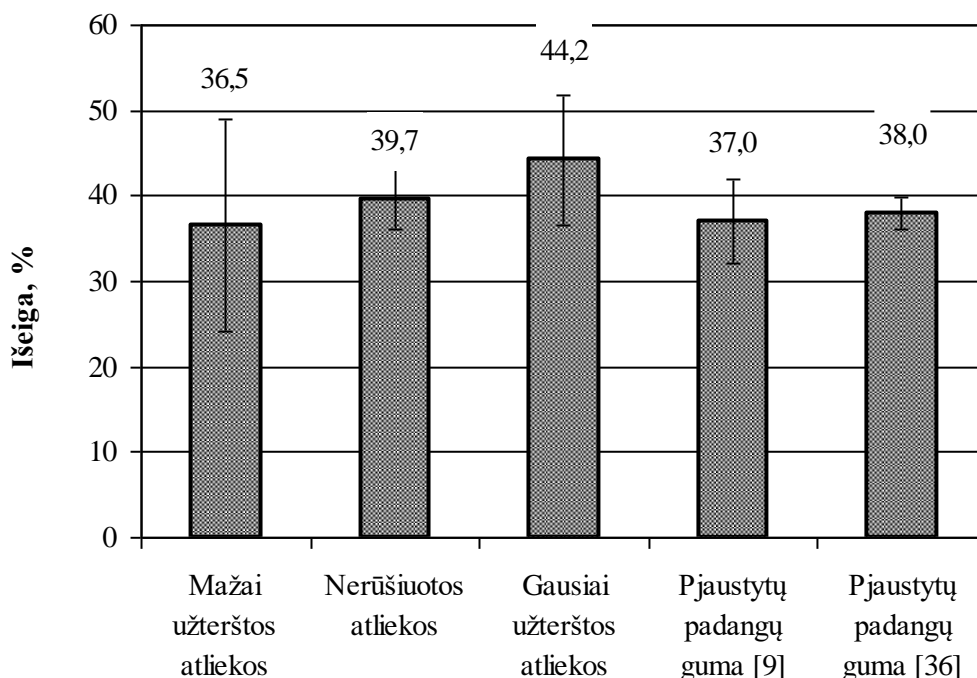
Kaip matyti 27 paveiksle (c) pateiktoje nuotraukoje, šiame darbe atliktų termolizės eksperimentų metu išsiskiriančios dujos, praėjusios pro debito skaitiklį, buvo iškart deginamos specialiai įrengtame ir sujungtame su termolizės įrenginių sistema degiklyje. Darbe didžiausias

dėmesys buvo skirtas skystojo produkto savybių tyrimams, analizuotos svarbesnės kietojo likučio savybės.



27 pav. Padangų tekstilės atliekų termolizės metu gauti produktai: a – skystasis produktas, b – kietasis likutis, c – degiosios dujos

28 paveiksle pateikiama nudėvėtų padangų tekstilės atliekų termolizės proceso metu gauto skystojo produkto išeiga perdirbant skirtingo užterštumo atliekų grupes. Gauti rezultatai palyginami su Lietuvos (KTU) [9] ir Ispanijos (University of the Basque Country) [36] tyrėjų rezultatais, gautais termolizės būdų analogiškais proceso sąlygomis perdirbant pjaustytas padangas.

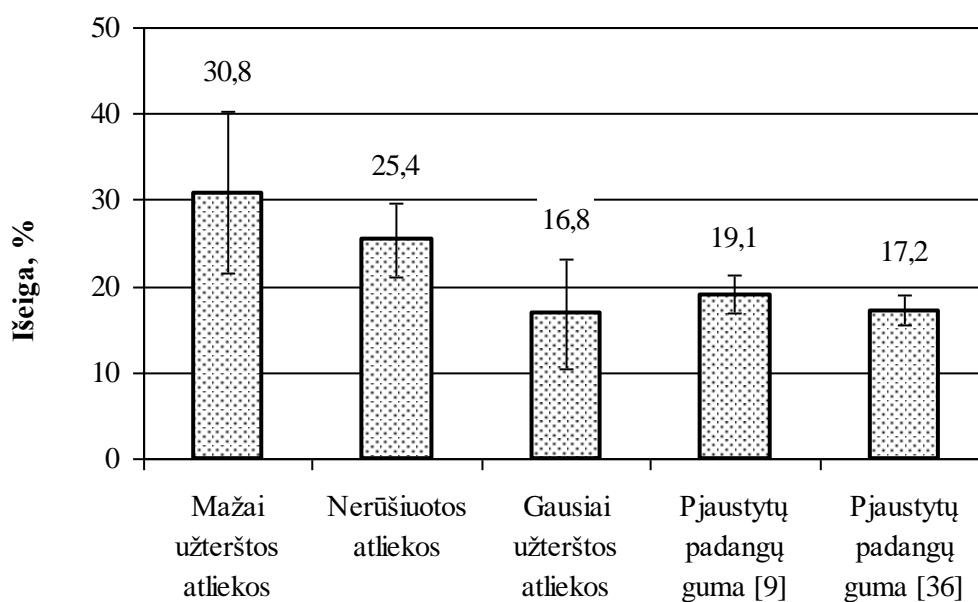


28 pav. Padangų tekstilės atliekų termolizės metu gaunamo skystojo produkto išeiga

Kaip matyti pateiktuose rezultatuose, kai padangų tekstilės atliekos yra daugiau užterštos gumos regenerato trupiniais, termolizės metu skystojo produkto gauta daugiau nei perdirbant kitas

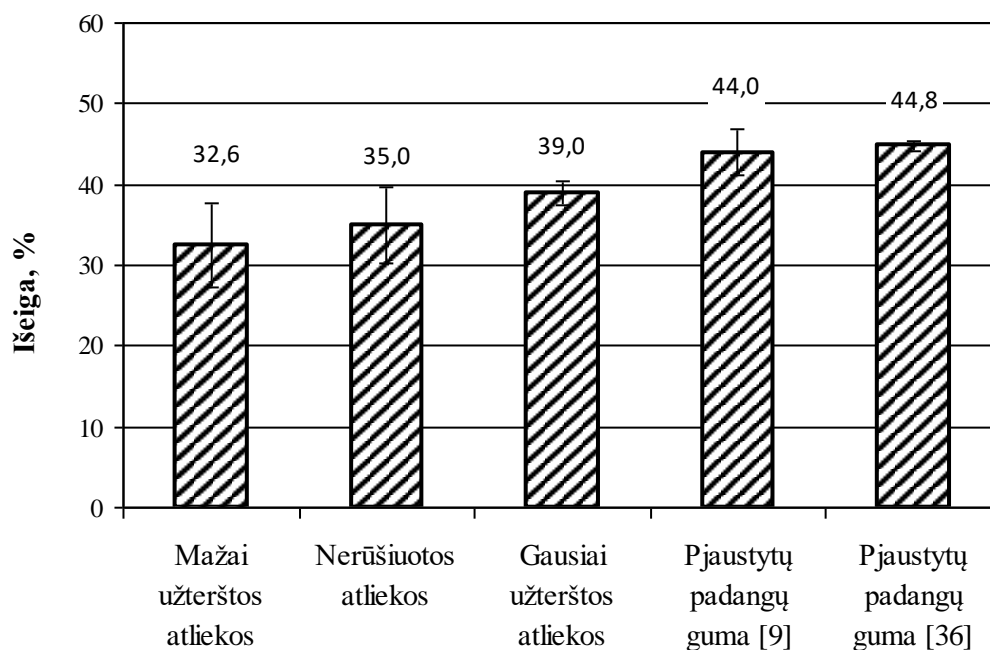
atliekų grupes. Kita vertus, matyti, kad didžiausia rezultatų sklaida eksperimentų metu gauta perdirbant perrinktas ir maksimaliai išvalytas mažai užterštas tekstilės atliekas. Tai galima paaiškinti tuo, kad siekiant imituoti realiai galimus skirtingus atliekų užterštumo variantus, tarp skirtingų atliekų partijų (0,5 metų bėgyje), buvo pastebimas skirtingas ne tik gumos trupinių, nesuardytų gumuotų siūlų kiekis, bet ir smulkiųjų mikroplaušelių gausėnis apkibimas neatsiskyrusios gumos likučiais. Tokiais atvejais, vienodu būdu perrenkant ir rūšiuojant atliekas, mažai užterštame tekstilės pluošte lieka daugiau gumos likučių, todėl, atlikus termolizę, gaunamas didesnis skystųjų angliavandenilių kiekis, artimesnis daugiau gumos turinčių atliekų perdirbimo rezultatams. Iš kitos pusės, įvertinant atskirų eksperimentų rezultatų sklaidą, galima teigti, kad visais šio tyrimo atvejais ir, lyginant su anksčiau gautais rankomis pjaustytos padangų gumos rezultatais, skystojo produkto išėiga yra gana artima ir svyruoja apie 40 procentų.

29 paveiksle pateikiama nudėvėtų padangų tekstilės atliekų termolizės proceso metu gaunamų degiųjų dujų išėiga perdirbant skirtingo užterštumo atliekų grupes.



29 pav. Padangų tekstilės atliekų termolizės metu gaunamų degiųjų dujų išėiga

Matyti, kad taip pat labai vertingo produkto – vertingų degiųjų dujų daugiausia išsiskyrė perdirbant mažai užterštas atliekas ir akivaizdžiai mažėja didėjant padangų gumos kiekiui atliekose [9]. Galima teigti, kad prieš perdirbimą termolizės būdu nėra tikslinga papildomai valyti ar rūšiuoti padangų tekstilės atliekas.



30 pav. Padangų tekstilės atliekų termolizės metu gaunamo kietojo likučio išeiga

Iš 30 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad tiriamų medžiagų termolizės metu susidarančio kietojo likučio kiekis didėja, didėjant gumos kiekiui atliekose ir yra didžiausias perdirbant tik padangų gumos atliekas. Nerūšiuotu atliekų atveju kietojo likučio susidaro apie 7 % daugiau nei perdirbant mažai užterštas atliekas, tačiau šiuo atveju nepageidaujamų pelenų gaunama ~ 10 % mažiau nei esant didesniai gumos kiekiui tekstilės atliekose.

Nors padangų gumos perdirbimas termolizės būdu yra plačiai tyrinėjamas daugelyje darbų, tačiau atskirai padangų tekstilės atliekų termolizės proceso ir rezultatų analizės publikuota nedaug. Ispanų mokslininkai atliko perdirbtų padangų tekstilės atliekų termolizę panašiomis sąlygomis ir gavo apie 10 % didesnę skystojo produkto išeigą, bet kartu didesnę ir kietojo likučio kiekį (~ 40 %) bei labai mažą dujų kiekį (~ 10 %) [11]. Šiuos rezultatus lyginti su aprašomo darbo rezultatais sudėtinga, kadangi minėti tyrimai buvo atlikti su labai mažais atliekų kiekiais (6 – 8 g), bet to nėra paminėta, koks slėgis kameroje buvo termolizės metu, o tai, kaip matyti iš daugelio apžvalgoje paminėtų literatūros šaltinių apie padangų gumos termolizės procesus, yra labai svarbus veiksnys, keičiantis išeigos produktų procentinį santykį [9, 11, 37, 39].

Degios dujos, kurios išsiskiria termolizės proceso metu, yra plačiai išnagrinėtos jau minėto Ispanijos mokslininkų kolektyvo [11], o taip pat ir kitų tyrėjų darbuose [22, 34]. Analizuodami dujas dujų chromatografijos metodu, tyrėjai nustatė, kad termolizės būdu perdirbamose atliekose didėjant gumos trupinių kiekiui, išsiskiriančiose degiosiose dujose didėja metano kiekis [11]. Taip pat pastebėta, kad perdirbant vien maksimaliai išvalytas padangų tekstilės atliekas, išsiskiriančiose dujose nustatyta apie 5 kartus didesnis CO_x aromatinių junginių ($\text{CO} + \text{CO}_2$). Be to, nustatyta, kad išvalytų tekstilės atliekų atveju, azoto susidaro apie 21 kartą mažiau. Iš kitos pusės, mažėjant

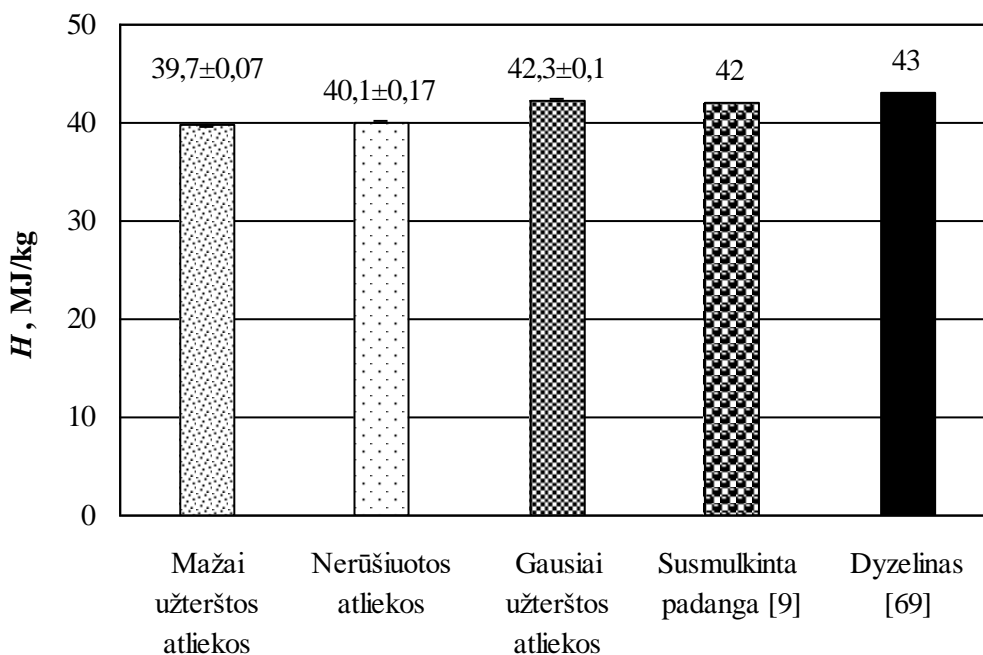
gumos likučių kiekiui atliekose, labai akivaizdžiai išsiskiriančiose dujose mažėja sieros junginių H₂S kiekis [11]. Taigi, pagal kitų tyrėjų rezultatus, galima daryti išvadą, kad didėjant gumos trupinių kiekiui padangų tekstilės atliekose, didėja tiek metano, tiek sieros junginių, tiek azoto kiekiai termolizės metu išsiskiriančiose dujose.

3.4 Skystojo termolizės produkto savybių tyrimas

Skystojo produkto šilumingumas

Vienas iš labai svarbių įvairių kuro rūšių rodiklių yra jo šiluminė vertė (kaloringumas) [67]. Šis rodiklis priklauso nuo kuro prigimties, pavyzdžiui: durpių kuro šiluminė vertė 20 MJ / kg – 23 MJ / kg, vidutinis malkų (drėgnis 30 %) kaloringumas apie 9,2 MJ / kg, akmens anglies apie 25 MJ / kg, suskystintų dujų (50 % butano / 50 % propano) ir dyzelino apie 43 MJ / kg [71].

Kaip matyti iš 31 paveiksle pateiktų rezultatų, padangų tekstilės termolizės metu gautas skystasis produktas turi pakankamai didelį kaloringumą, svyruojantį apie 39 – 42 MJ / kg, ir gali būti naudojamas kaip krosnių kuras arba perdirbamas į kitos paskirties degalus [9].



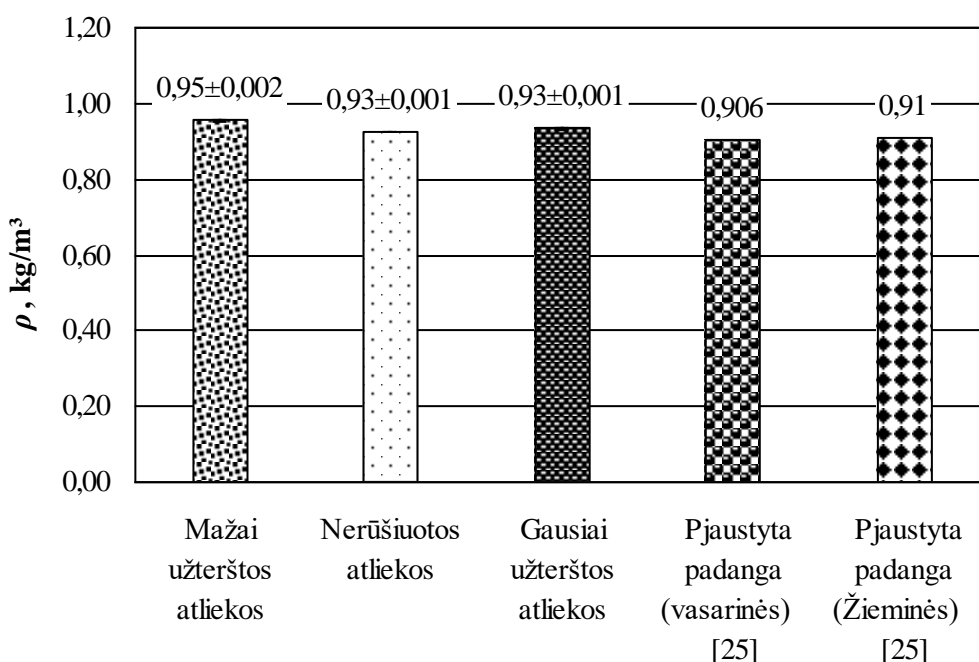
31 pav. Termolizės metu gaunamo skysto produkto kaloringumas

Tyrimų metu pastebėta, kad kartojant termolizės eksperimentus net ir dideliais laiko intervalais (praėjus keliems mėnesiams), išsiskiriančio skystojo produkto kaloringumo vertės gautos labai artimos kiekvienoje skirtingo užterštumo padangų tekstilės atliekų grupėje, todėl, kaip matyti pateiktuose rezultatuose, gautų rezultatų sklaida yra nedidelė.

Reikia paminėti tai, kad nepaisant labai artimų skystojo produkto kaloringumo verčių, pateiktuose rezultatuose galima išvelgti tai, kad didėjant gumos kiekiui padangų tekstilės atliekose, nežymiai didėja skystojo produkto kaloringumo vertės. Matyti, kad skystojo produkto, gauto perdirbus šiame tyrime gausiausiai gumos likučiais užterštą atliekų grupę, kaloringumas gautas toks pat, kaip perdirbant padangų gumą ir artimas dyzelino kaloringumui. Mažiausiai gumos savo sudėtyje turinčios atliekų grupės atveju, skystojo produkto kaloringumo vertės gautos apie 5 % mažesnės, toks pat skirtumas gaunamas ir lyginant nerūšiuotų ir gausiai užterštų atliekų atveju skystojo produkto kaloringumo rezultatus. Šie skirtumai yra labai nedideli, todėl galima teigti, kad visais atvejais gauto skystųjų angliavandenilių mišinio kaloringumas yra pakankamai artimas, todėl, galvojant apie padangų tekstilės perdirbimą termolizės būdu, nėra tikslinga papildomai investuoti į padangų rūšiavimą ar valymą nuo gumos trupinių.

Gauto skysto produkto tankis

Skystojo produkto tankio rezultatai pateikti 32 pav. Matyti, kad didžiausias produkto tankis $0,955 \text{ kg/m}^3$ buvo gautas esant mažai užterštoms atliekoms. Kaip ir skystojo produkto šilumingumo vertinimo atveju, visais skirtingo užterštumo grupių atvejais skystojo produkto tankio vertės yra gana artimos. Rezultatų tarp atliekų grupių skiriasi tik 2 % - 3 %.



32 pav. Termolizės metu gaunamo skystojo produkto tankis

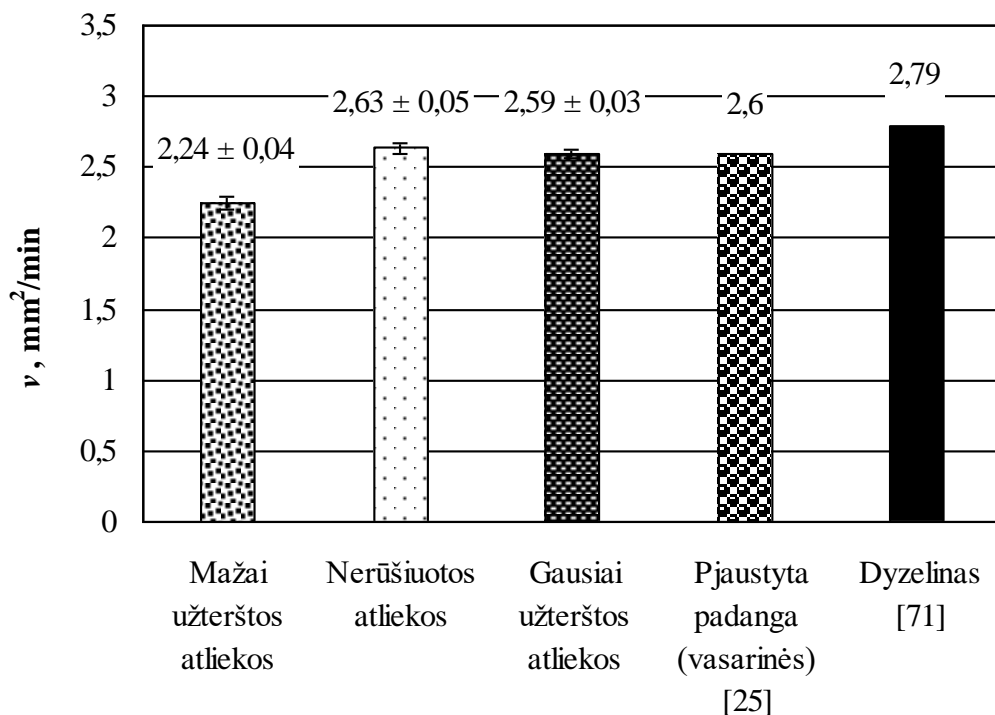
Lyginat su kitų tyrėjų darbais matyti, kad nustatytas gauto skystojo produkto tankis yra labai artimas kitų tyrėjų darbuose gautiems rezultatams termolizės būdu perdirbant padangų gumą (29 pav.), skirtumas tarp gautų rezultatų neviršija 5 %. Taigi apibendrinant galima teigti, kad

didelio skirtumo tarp tankio esant skirtingo tipo atliekoms nėra, todėl, atliekų užterštumas neturi įtakos skystojo produkto tankiui.

Skystojo produkto kinematinė klampa (40 °C, mm²/s)

Skystojo produkto kinematinės klamos rezultatai pateikti 33 paveiksle. Gauti rezultatai rodo, kad mažiausia kinematinė klampa yra skystojo produkto, gauto termolizės būdu perdirbant nerūšiuotų tekstilės atliekų grupę (2,24 mm²/min). Šiuo atveju skystojo produkto klampa apie 15 % - 18 % skiriasi nuo kitų atliekų grupių rezultatų. Iš kitos pusės, matyti, kad tiek nerūšiuotų, tiek gausiai užterštų atliekų ir gabalais pjaustytų padangų termolizės metu gauto skystojo produkto klampa yra praktiškai tokia pati ir nežymiai skiriasi nuo dyzelino klamos.

Kadangi jokios priklausomybės tarp skystojo produkto klamos ir gumos likučių kiekio padangų tekstilės atliekose rezultatai nerodo, tokį skirtumą galima paaiškinti eksperimentų atlikimo netikslumais.

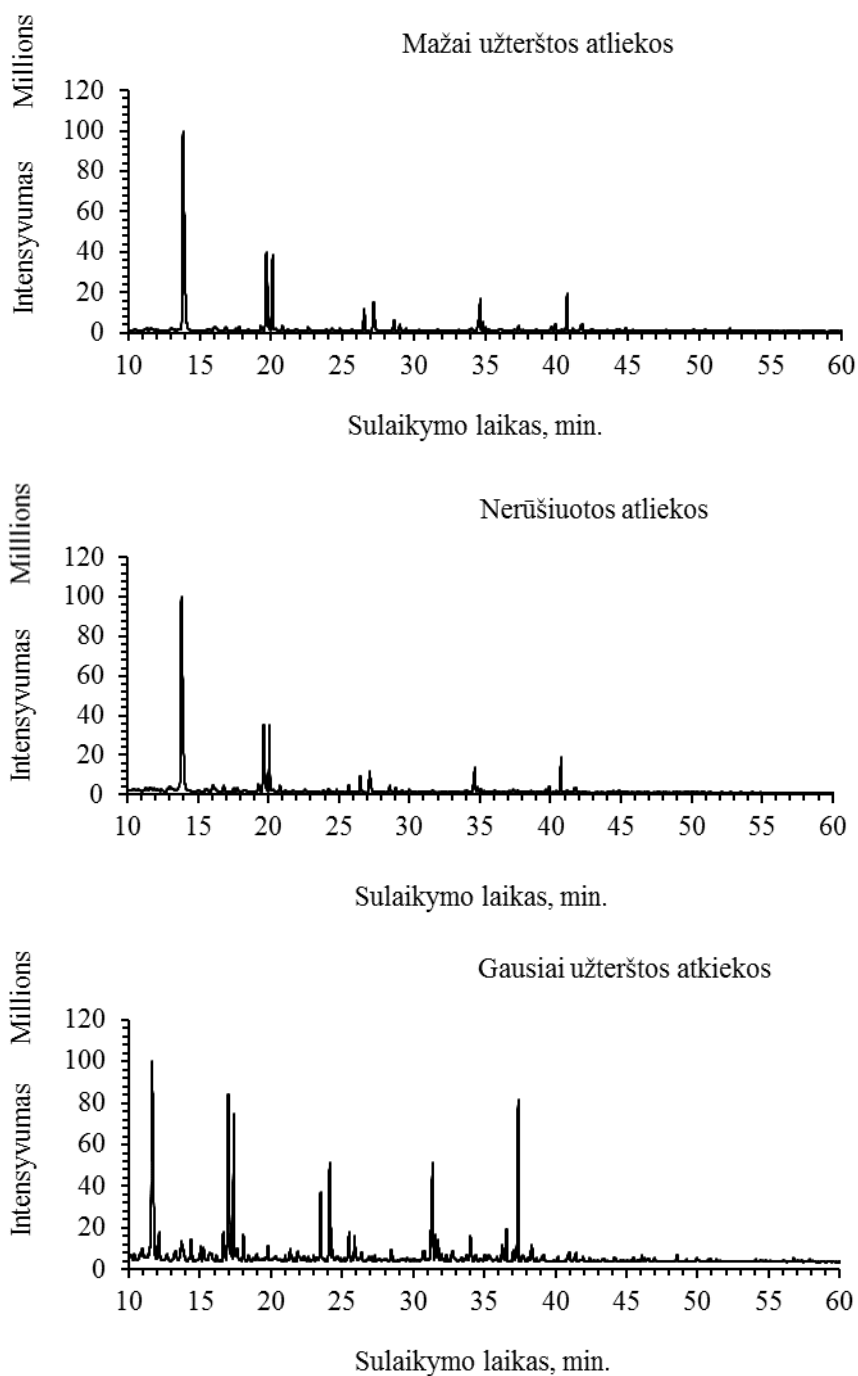


33 pav. Termolizės metu gaunamo skystojo produkto kinematinė klampa

Galima manyti, kad šiek tiek didesnes termolizės skystojo produkto klamos vertes lemia didesnis gumos kiekis atliekose.

Skystojo produkto grupinės-cheminės sudėties tyrimas

Padangų tekstilės atliekų termolizės metu gauto skystojo produkto komponentinė sudėtis buvo tiriama dujų chromatografijos/masių spektrometrijos (GC/MS) metodu. 34 paveiksle pateikti tyrimo metu gaunamų GCMS suminių jonų chromatogramų (TIC) pavyzdžiai.



34 pav. Skystojo termolizės produkto dujų chromatografijos/masių spektrometrijos GC/MS suminė jonų chromatograma (TIC)

Iš 34 paveiksle pateiktų chromatogramų matyti, kad termolizės būdu perdirbant gausiai užterštas atliekas, susidarančio skystųjų angliavandenilių mišinio komponentė sudėtis skiriasi nuo kitų grupių: skystuosiuose termolizės produktuose atsiranda tolueno ir benzeno dedamoji (1 PRIEDE pateiktas tyrimo metu gaunamų chromatogramų rezultatų analizės pavyzdys.)

Kiekybiniai šios analizės rezultatai yra pateikti 4 lentelėje, kurioje visi identifikuoti junginiai buvo sugrupuoti į skirtingas organinių junginių klases. Kaip matyti iš pateiktų rezultatų, padangų tekstilės termolizės skystasis produktas yra sudėtingas įvairių organinių junginių klasių

mišinys. Pagrindiniai komponentai sudarantys skystąją fazę yra aromatiniai angliavandeniliai (53 % – 71 %), alkenai (11 % – 13 %), alkanai (3 – 7 %) ir dienai (3 % – 6 %).

Pastebėta, kad, vykdant mažai užterštą (sudėtyje turinčių mažiausią kiekį gumos likučių) padangų tekstilės termolizę, gautame skystajame produkte pastebimas mažesnis chemiškai nestabilių alifatinių angliavandenilių, tai yra alkenų, alkinų, dienų ir trienų kiekis, o aromatinių angliavandenilių kiekis nustatytas didesnis. Iš kitos pusės, didėjant atliekų užterštumui gumos likučiais, kitaip tariant gumos kiekiui atliekų mišinyje, didėja stabiliųjų alkanų kiekis: nuo 2,65 %, esant mažiausiai užterštą atliekų grupei, iki 7,43 %, kai gumos teršalų kiekis yra didžiausias. Tokią tendenciją patvirtina ir rezultatų palyginimas su rankiniu būdu smulkintų padangų gumos termolizės skystojo produkto rezultatais (4 lentelė). Šios struktūros angliavandeniliai yra labai pageidautini naftinės kilmės produktuose, nes jie padidina šių produktų cheminį stabilumą, o tai yra svarbu sandėliuojant produktus ilgesnį laiką.

4 lentelė. Skirtingų organinių junginių klasių kiekis padangų tekstilės termolizės metu gautame skystajame produkte

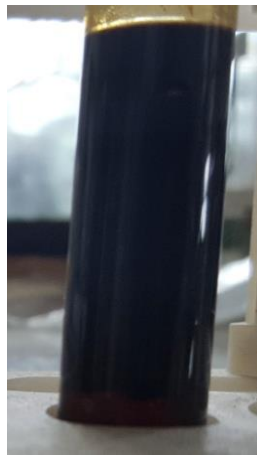
Organinių junginių klasė	Padangų tekstilės atliekų grupė			Smulkintos padangos [9]
	Mažai užterštos	Nerūšiuotos	Gausiai užterštos	
Aromatiniai angliavandeniliai HCs	71,06	66,75	52,97	36,83
Alkanai - C – C -	2,65	3,76	7,43	23,51
Alkenai - C = C -	11,04	13,20	11,97	23,92
Alkinai - C ≡ C -	1,35	1,48	0,84	0,31
Dienai - C = C – C = C -	2,92	4,68	5,81	7,21
Trienai - C = C – C = C – C = C -	0,10	0,19	1,88	1,49
Ketonai - CO -	-	7,04	6,62	1,00
Aldehidai - CHO -	-	0,2	0,05	0
Alkoholiai - C - OH	0,66	0,83	1,87	-
Kiti junginiai	10,93	1,87	10,56	5,73
Iš viso:	100,0	100,0	100,0	100,0

Kaip matome iš 4 lentelės, didžioji dalis visų komponentų, sudarančių skystąją padangų tekstilės atliekų termolizės produktą, visais atvejais yra aromatiniai angliavandeniliai, kurių daugiausia buvo aptikta skystajame produkte gautame iš mažiausiai užterštą atliekų grupės termolizės (71 %).

Panašūs rezultatai gauti ir jau minėtame Ispanijos mokslininkų padangų tekstilės mažų kiekių termolizės skystojo produkto tyrimuose [11]. Atlikę skystojo produkto infraraudojimų spindulių spektroskopijos (FTIR) tyrimus, nustatė, kad termolizės metu išsiskyrusioje skystojoje fazėje tiek valytos padangų tekstilės, tiek gumos trupinių atvejais produkto sudėtyje yra aromatinių (alkenai, alkanai) alifatinių organinių junginių [11].

3.5 Iš skystojo produkto atsiskyrusio vandens kiekis ir jo savybės

Kaip yra žinoma iš literatūros, iš kart po termolizės proceso gauto produkto negalima naudoti kaip kuro, kadangi jame yra vandens, kurį reikia atskirti [41]. Tikėtina, kad termolizės metu vyksta vulkanizacijos agentų (riebiųjų rūgščių) dehidratacija, kurių metu susidaro vanduo [34]. Darbo metu atlikus termolizės procesą gautasis skystasis produktas gaunamas kaip vientisas tamsiai rudos spalvos tirpalas (31 pav., a). Tam, kad iš gauto vientiso tirpalo atsiskirtų jame esantis vanduo, produktas 24 val. buvo išlaikomas šaldytuve. Išlaikymo metu vientisas skystasis produktas išsisluoksniuoja, nusistovi aiškiai matomi skirtingos konsistencijos tirpalo sluoksniai (35 pav.). Atsiskyrusio vandens sluoksnis atibojamas į mazutą panašiu emulsijos sluoksniu. Kai kuriuose darbuose buvo iškelta hipotezė, kad ši emulsiją primenanti medžiaga galėtų būti naudojama kaip tepalas trinčiai sumažinti, tačiau dėl didelio vandens kiekio joje šios idėjos buvo atsisakyta.



Skystasis produktas iš kart po termolizės proceso



Skystasis produktas po 12 val. išlaikymo



Po 24 val. išlaikymo atsiskyręs vanduo ir emulsija

35 pav. Vandens mišinio atsiskyrimas priklausomai nuo išlaikymo šaldymo kameroje trukmės

Kaip matyti iš 5 lentelėje pateiktų atsiskyrusio vandens kiekio rezultatų, mažiausias atsiskyrusio vandens mišinio kiekis susidaro termolizės būdu perdirbant gausiai užterštą padangų tekstilės atliekų grupę ir sudaro apie 10 % nuo bendro gauto produkto kiekio.

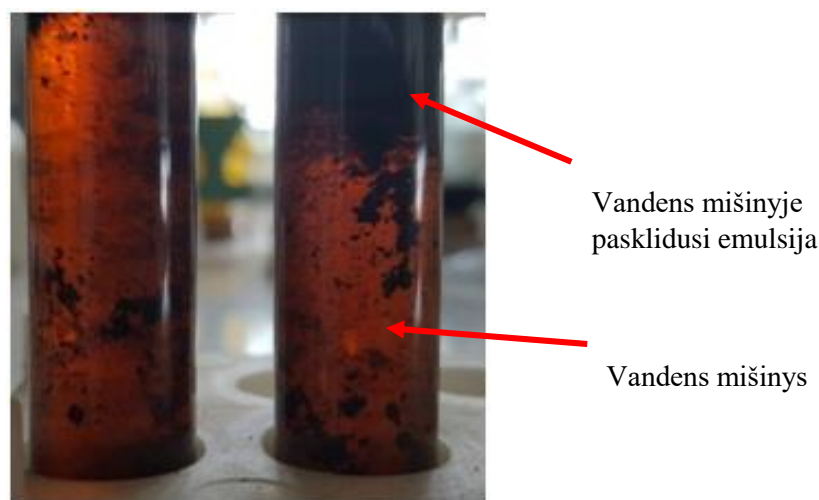
5 lentelė. Atsiskyrusio vandens mišinio kiekis

Atliekų grupė	Atsiskyrusio vandens kiekis, %
Mažai užterštos atliekos	Nuo 20 iki 26
Nerūšiuotos atliekos	Nuo 27 iki 33
Gausiai užterštos atliekos	apie 10

Mažai užterštų atliekų grupės atveju, vandens mišinio kiekis sudaro maždaug vidutiniškai apie 23 %. Pastebėta, kad atliekant nerūšiuotų atliekų grupės termolizę, iš gaunamo skystojo

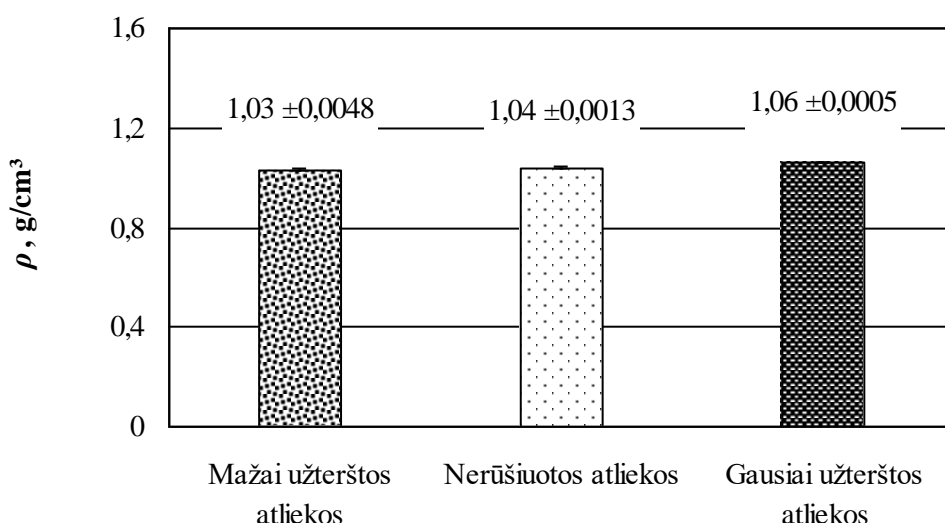
produkto atsiskiriančio vandens mišinio kiekis gana stipriai skyrėsi atskirų eksperimentų metu: nuo 27 % iki 33 %.

32 paveiksle pateikti atsiskyrusio vandens mišinio, išlaikyto šaldymo kameroje, pavyzdžiai, kuriuose aiškiai matyti, visame vandens tūryje pasklidę susidariusios emulsijos dariniai.



32 pav. Nuo skystojo produkto atsiskyrusio vandens mišinys ir emulsinės plėvelės susidarymas

Atsiskyrusio vandens mišinio tankio rezultatai pateikti 33 paveiksle. Matyti, kad šio atsiskyrusio vandens ir susidariusios emulsijos mišinio tankis, visais perdirbamų skirtingo užterštumo padangų tekstilės atliekų atvejais, yra labai artimas ir svyruoja nuo 1,03 iki 1,06 g/cm³.



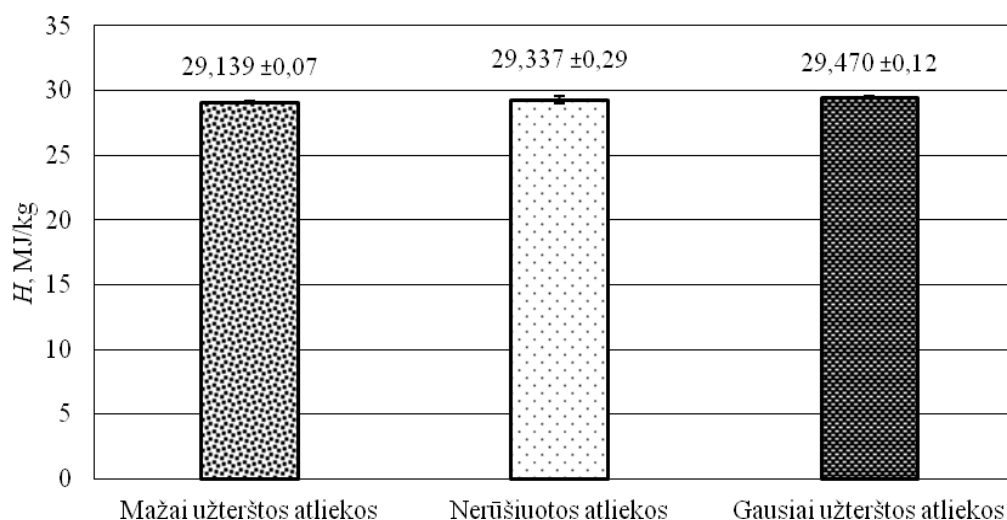
33 pav. Iš gautojo skystojo produkto atsiskyrusio vandens ir emulsijos mišinio tankis

Skirtumai tarp gautų skirtingų atliekų grupių rezultatų neviršija 2 %. Gauti rezultatai rodo, kad atsiskyrusio vandens ir emulsijos mišinio tankis taip pat nepriklauso nuo termolizės būdu perdirbamų padangų tekstilės atliekų užterštumo.

3.6 Termolizės metu gaunamo kietojo likučio savybių analizė

Kietojo produkto šilumingumas

34 paveiksle pateikti termolizės būdu perdirbant skirtingo užterštumo padangų tekstilės atliekas gaunamo kietojo likučio šilumingumo įvertinimo rezultatai. Palyginus pateiktus rezultatus su 28 paveiksle nagrinėtais skystojo produkto kaloringumo rezultatai matyti, kad visais tirtų atliekų grupių atvejais kietojo likučio šilumingumas gautas mažesnis nei skystojo produkto.



34 pav. Kietojo produkto kaloringumas

Tačiau lyginat rezultatus tarp skirtingo užterštumo padangų tekstilės atliekų grupių, matyti, kad visais atvejais kietojo likučio šilumingumas nepriklausomai nuo perdirbamų atliekų užterštumo. Rezultatai yra labai artimi ir skiriasi apie 1 %. Ribose. Tai leidžia daryti išvadą, kad padangų tekstilės termolizės metu susidarancio kietojo likučio šilumingumas nepriklauso nuo atliekų užterštumo gumos likučiais lygio. Iš kitos pusės, gaunamo kietojo produkto likučio šilumingumas artimas akmens anglies šilumingumui [71].

Kietojo produkto peleningumas

Peleningumo tyrimas parodė, kad gautasis termolizės metu kietasis likutis po išdeginimo virto rudos spalvos pelenais (35 pav.).

Gauti padangų tekstilės termolizės kietojo likučio peleningumo rezultatai pateikti 36 paveiksle. Gauti rezultatai rodo, kad didžiausias pelenų kiekis buvo gautas perdirbant gausiai užterštas atliekas. Šiuo atveju kietojo likučio peleningumas gautas apie 15 % didesnis, nei perdirbant mažai užterštas atliekas, ir 9 % didesnis už analogiškus rezultatus perdirbant nerūšiuotas atliekas.



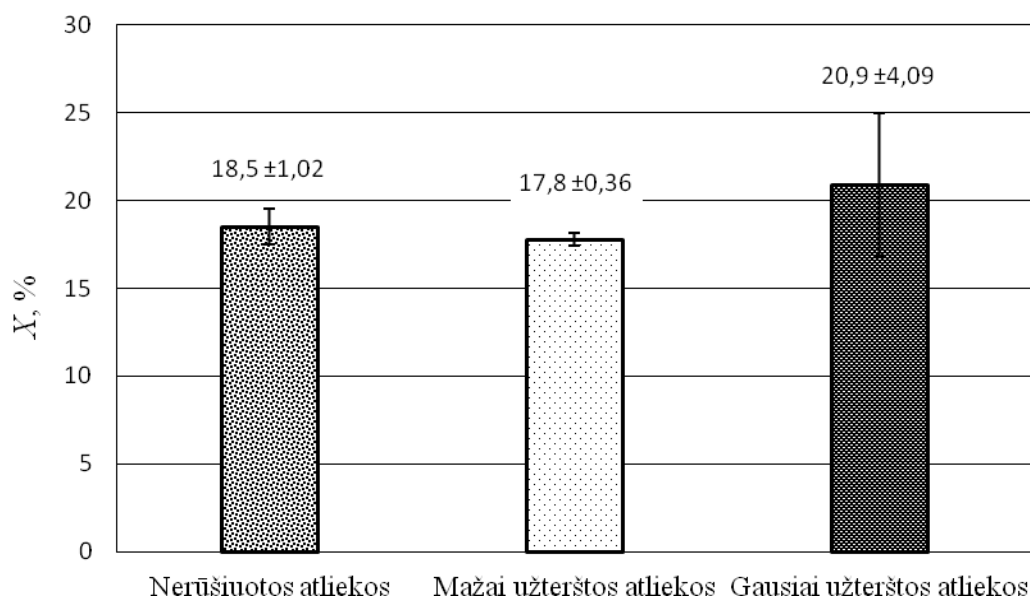
a



b

35 pav. Kietasis likutis: a – gautasis po termolizės proceso; b – kietojo likučio pelenai po išdeginimo

Tačiau matyti ir tai, kad šiuo atveju gautų rezultatų sklaida yra gana didelė, o tai gali būti lemta gausiai užterštose atliekose pasitaikančių teršalų nevienodumo.



36 pav. Kietojo likučio peleningumas esant skirtingam perdirbamų atliekų užterštumui

Apibendrinimas

Apibendrinant aptartus rezultatus, galima teigti, kad perdirbtų naudotų padangų tekstilės atliekas termolizės būdu galima perdirbti į antrinius aukšto šilumingumo produktus, tinkamus kurui. Kaip matyti iš gautų termolizės produktų savybių analizės, papildomai investuoti į tokių atliekų valymą nuo gumos trupinių likučių nėra tikslinga.

Šio darbo rezultatai buvo pristatyti dviejose tarptautinėse konferencijose „EcoBalt 2016“ (Tartu, Estija) bei „8th International, Textile, Clothing and Design Conference – Magic World of Textiles“ (Dubrovnikas, Kroatija), o taip pat Jaunųjų mokslininkų konferencijoje “Pramonės inžinerija 20017” (Kaunas, Lietuva). Darbo rezultatai pristatyti ir KTU Jaunųjų mokslininkų darbų parodoje – konkurse „Technorama 2017“.

4. IŠVADOS

1. Smulkinimo būdu perdirbant naudotas lengvųjų automobilių padangas gautas gumos trupiniais užterštas padangų tekstilės atliekas darbe pasirinktomis termolizės sąlygomis (temperatūra 550 °C, slėgis 0 bar) galima perdirbti be papildomo valymo ar kitokio rūšiavimo bei gauti apie 40 % skystojo produkto ir apie 25 % degiųjų dujų, skaičiuojant nuo perdirbamų atliekų masės.
2. Padangų tekstilės atliekų užterštumo gumos trupiniais lygis neturi didelės įtakos gaunamo skystojo termolizės produkto kiekiui, tačiau didėjant gumos kiekiui atliekose susidarančių degiųjų dujų dalis akivaizdžiai mažėja, o mažiausiai pageidaujamo kietojo likučio – pelenų kiekis didėja.
3. Padangų tekstilės atliekų termolizės metu susidarančio skystųjų angliavandenilių mišinio kaloringumas visais atliekų užterštumo atvejais yra pakankamai didelis ir svyruoja apie 39 – 42 MJ/kg ir tendencingai didėja, didėjant padangų gumos likučių kiekiui. Bendru atveju padangų tekstilės atliekų termolizės metu gaunamo skystųjų angliavandenių mišinio kaloringumas artimas dyzelino kaloringumui (43 MJ/kg) ir gali būti tinkama žaliava alternatyviam kurui gaminti.
4. Padangų tekstilės atliekų termolizės skystasis produktas yra sudėtingas įvairių organinių junginių klasių mišinys. Pagrindiniai komponentai sudarantys skystąją fazę yra aromatiniai (53 % – 71 %) ir alifatiniai angliavandeniliai (alkenai (11 % – 13 %), alkanai (3 – 7 %) ir dienai (3 % – 6 %)).
5. Iš padangų tekstilės atliekų termolizės metu gaunamo skystojo produkto atsiskiria nuo 10 % iki 33 % vandens ir ištirpusių neorganinės kilmės medžiagų mišinio, kurio tankis yra 1,03 – 1,06 g/cm³ ir nežymiai didėja, didėjant gumos likučių kiekiui atliekose.
6. Nustatyta, kad padangų tekstilės atliekų termolizės metu susidarančio kietojo likučio kiekis (32,6 % iki 39,0 % nuo perdirbamų atliekų masės) akivaizdžiai priklauso nuo gumos kiekio perdirbamame atliekų mišinyje: didėjant atliekų užterštumui gumos trupiniais, kietojo termolizės likučio kiekis taip pat didėja.
7. Termolizės metu susidarantis kietasis likutis taip pat yra didelio šilumingumo produktas, kurio kaloringumas visais atvejais gautas apie 29 MJ/kg.. Nustatyta, kad šio kietojo likučio peleningumas svyruoja nuo 18 % iki 21 % ir didesnis gautas esant didesniai gumos trupinių kiekiui padangų tekstilės atliekų mišinyje.

LITERATŪRA

1. ETRMA End – of - life Tyre REPORT 2015. [žiūrėta 2016 – 09 - 10]. Prieiga per internetą: <http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/elt-report-v9a---final.pdf>
2. **Alkhatib R., Loubar K., Awad S., Mounif E., Tezerout M.** Effect of heating Power on the scrap tires pyrolysis derived oil, Journal of Analytical And Applied Pyrolysis, 2015, **Vol.** 116, p. 10 - 17
3. TechieTonics The Scientific Research Vault. Rubberized Asphalt Road Material: Recycled Roadways. [žiūrėta 2016 – 09 - 15]. Prieiga per internetą: <http://www.techietonics.com/ecotonics/rubberized-asphalt-road-material-recycled-roadways.html>
4. Orlando weekly. Florida is still cleaning up nearly 1 million tires that were dumped in the ocean back in the '70s. [žiūrėta 2016 – 10 - 03]. Prieiga per internetą: <http://www.orlandoweekly.com/Blogs/archives/2015/05/21/florida-is-still-cleaning-up-nearly-1-million-tires-that-were-dumped-in-the-ocean-back-in-the-70s>
5. ETRA ataskaita 2016m. [žiūrėta 2017-05-01]. Prieiga per internetą: <http://www.etra-eu.org/libraries/articles/ETRA%20Response%2010%20October.pdf>
6. Aplinkos apsaugos agentūra. [žiūrėta 2016 – 10 - 03]. Prieiga per internetą **Error! Hyperlink reference not valid.**
7. **Gavrilov J., Sivilevičius H.** Transporto priemonių naudotų padangų utilizavimo regeneravimo technologijų analizė. Science – Future of Lithuania / Mokslas – Lietuvos Ateitis. 2011, **Vol.** 3(2), p. 110 – 117.
8. **Malaiškienė J., Nagrockienė D., Skripkiūnas G.** Possibilities to use textile cord waste from used tires for concrete. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. ISSN 1648 – 6897 / ISSN 1822 - 4199.
9. **Jonušas A., Miknius L.** Effect of Pressure and Feedstock State on the Yield and Properties of Waste Tires Thermolysis Products. Energy and Fuels. 2014, **Vol.** 28. p. 2465 – 2471
10. Europos parlamento ir tarybos direktyva dėl atliekų ir panaikinanti kai kurias direktyvas. **2008/98/EB.** [žiūrėta 2016 – 11 - 17]. Prieiga per internetą: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0098>
11. **Fernández A., Barriocanal M. Alvarez R.** Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres. Journal of Hazardous Materials, 2012, **Vol.** 203 - 204. p. 236 - 243.

12. Michelin. Driving pleasure – dry road grip example. [žiūrėta 2016-10-18] Prieiga per internetą: <http://www.michelinman.com/US/en/help/how-is-a-tire-made.html>
13. Europos padangų perdirbimo asociacijos (ETRA) informacinis biuletenis. Introduction to Tyre Recycling: 2013. [žiūrėta 2016 – 10 - 23]. Prieiga per internetą: <http://www.etra-eu.org/>
14. **Kerševičius V.** Gumos atliekos – statybinių medžiagų žaliava: techniniai ir ekonominiai utilizavimo aspektai. Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba. 2002, **Vol.** 3(21), p. 72 - 77.
15. Missouri Department of Natural Resources, Playground Scrap Tire Surface Material Grant, [žiūrėta 2016 – 10 - 24]. Prieiga per internetą: <https://dnr.mo.gov/pubs/pub2425.pdf>
16. Association tyre recovery. The recycling process. [žiūrėta 2016 – 11 - 04]. Prieiga per internetą: <http://tyrerecovery.org.uk/elts/>.
17. **ERTA.** [žiūrėta 2016 – 11 - 17]. Prieiga per internetą: <http://www.etra-eu.org/joomla/11-projects/3-projects>.
18. **Skripkiūnas, G.; Grinys, A.; Černius, B.** Deformation Properties of Concrete with Rubber Waste Additives, 2007, **Vol.** 13(3), p. 219 - 223psl. ISSN 1392-1320.
19. **Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy,** Gear-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tyres. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2003, **Vol.** 67.p. 55–76.
20. **Ucar S., Karagoz S.** Co – pyrolysis of pine nut Shell with scrap ties. *Fluel.* 2014. **Vol.** 137. p. 85 – 93.
21. **Al – Lal A., Bolonio D., Llamas A., Lapuerta M., Canoira L.** Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, ties and plastics. *Fluel.* 2015. **Vol.** 150. P. 208 – 216.
22. **Hita I., Arabiourrutia M., Olazar M., Bilbao J., Arandes J. M.** Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap ties. *Renewable and Sustainable Energy Reviewa.* 2016. **Vol.** 56. P. 745 – 759
Aynanoglu A., Yumrutas R. Rotary kiln and batch pyrolysis of waste tire to produce gasoline and diesel like fuels. *Energy Conversion and Management.* 2016. **Vol.** 111. P. 261 – 270.
23. **Marco I., Caballero B., Torres A., Leresgoiti M. F., Chomon M. J., Cabrero M. A.** Recycling polymeric wastes by mean of pyrolysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 2002. **Vol.** 77(7). P. 817 – 824.
24. **Jonušas A. ir Miknius L.** Lengvųjų automobilių nudėvėtų padangų perdirbimas pirolizės būdu. *Cheminė technologija.* 2011. **Vol.** 1 – 2(57). P. 31 – 35. ISSN 1392 –1231.

25. Mechaninio padangų smulkinimo iranga. [žiūrėta 2016 – 12 - 03]. [žiūrėta 2016 – 12 – 03]. Prieiga per internetą: <http://qishengyuan.en.made-in-china.com/product/HBGJZkiOHQpu/China-Tire-Recycling-Plant-Rubber-Powder-Production-Line.html>
26. Padangų perdirbimo kompleksas (trupiniai). [žiūrėta 2016 – 12 - 05]. Prieiga per internetą: http://roskremator.ru/products/pererabotka_shin/complex_dlya_pererabotki_shin_v_kroshku
27. **Matthew A.** Tire Rejuvenation: Efficient Ways to reuse and Devulcanize Industrial Rubber. [žiūrėta 2016 – 11 – 12]. Prieiga per internetą: www.calrecycle.ca.gov/publications/documents/tires/62204008.do
28. Ozone-dynamic technology for scrap tyre recycling. [žiūrėta 2016 – 12 - 06]. Prieiga per internetą: <http://www.techprofiles.org/index.php/industrial-technologies/1100-ozone-dynamic-technology-for-scrap-tyre-recycling>
29. Anseros. Anseros advanced oxidation technologies. [žiūrėta 2016-12-06]. Prieiga per internetą: <http://www.anseros.de/ozone-applications/rubber-cables-seals-tires/tire-production/>
30. Akmenės cementas. Aplinkos apsauga. [žiūrėta 2016 – 12 - 06]. Prieiga per internetą: <http://cementas.lt/index.php?id=137>
31. **Fuentes M. J. ir kiti.** Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: Decomposition and pollutants. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. . 2007, **Vol.** 79(1-2), p. 215 - 226.
32. **Zhu P., Sui S., Wang B., Sun K., Sun G.** A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame – retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY – GC –MS. Journal of analytical and applied pyrolysis. 2004. **Vol.** 71. P. 645 – 655.
33. **Rathsack P., Rieger A., Haseneder R., Gerlach D., Repke J. U., Otto M.** Analysis of pyrolysis liquids from scrap tires using comprehensive gaschromatography–mass spectrometry and unsupervised learning. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2014, **Vol.** 109. P. 234 – 243.
34. **Jonušas A.** (2016). Reprocessing the rubber of used tires into liquid fuels (Naudotų padangų gumos perdirbimas į skystąjį kurą): daktaro disertacijos santrauka. Kauno technologijos universitetas. Kaunas: Technologija.
35. **Laresgoititi M. F., Caballero B. M.** Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2004. **Vol.** 71(2). p. 917 - 934.

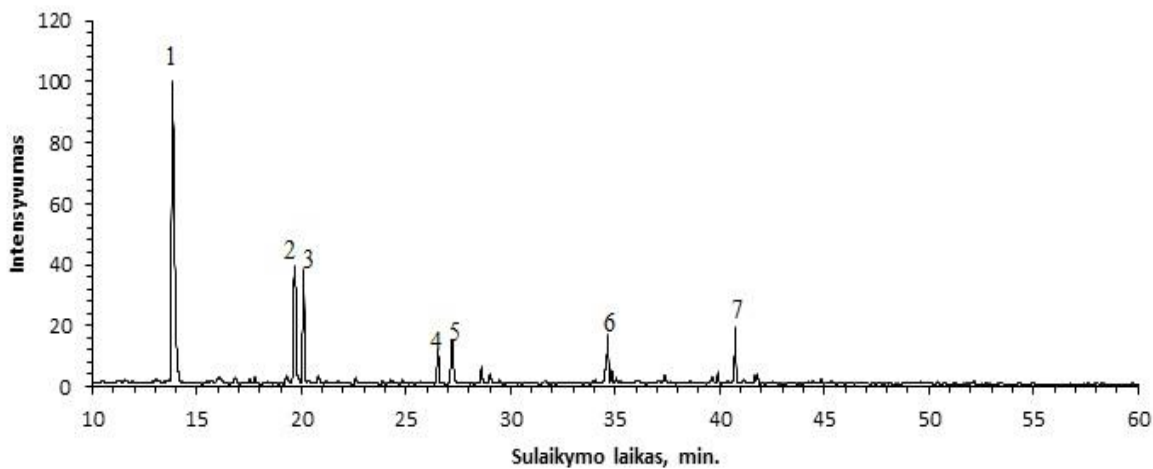
36. **Martinez J. D., Puy N., Murillo R., Garcia T., Navarro M. V., Mastral A. M.** Waste tyre pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. **Vol.** 23. p. 179 - 213.
37. **Joung S. N., Park S. W., Kim S. Y., Too K. P., Bae S. Y.** Thermolysis of scrap tire using supercritical toluene. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 1999. **Vol.** 16(5). p. 602 - 607.
38. **Jonušas A., Miknius L** Influence of the Process Condition on Yield, Composition, and Properties of the Products Derived from the Thermolysis of Scrap Tire and Used Engine Oil Blend. *Energy and fuels*. 2015, **Vol.** 29(11), p. 6978 - 6987.
39. **Wang W. C., Bai C. J., Lin C. T., Prakash S.** Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste and its use in a DI diesel engine. *Applied Thermal Engineering*. 2016. **Vol.** 93. p. 330 - 338.
40. **Perez M., Pavunc M. Ir kiti.** Textile fibres from recycled tyres. *Magic World of Textiles. Book of proceedings. 8th International textile clothing and design conference*. 2016. p. 474 – 479.
41. ETRA statistinė ataskaita 2016m. [žiūrėta 2017 – 04 - 07]. Prieiga per internetą: <http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/20161208---statistics-booklet-2016-final5.pdf>
42. **Fung W. ir Hardcastle M.** *Textiles in automotive engineering*. Published by Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute. [žiūrėta 2017 – 03 - 27]. Prieiga per internetą: http://textilelibrary.weebly.com/uploads/1/1/7/4/11749432/textiles_in_automotive_engineering_walter_fung_2001.pdf
43. Automobilių padangų tekstilinio kordo sluoksniavimo variantai. [žiūrėta 2017 – 04 - 25]. Prieiga per internetą: <http://bikeadvice.in/tyre-requirements-two-wheelers-detailed-article-tyres/>
44. **Wu B, Zhou M.** Recycling of waste tyre rubber into oil absorbent // *Waste Management*. **Vol.** 29 (2009), p.p. 355–359.
45. Klasifikacija kietųjų dalelių ir aerozolių dydžio oro poveikis organizmui. [žiūrėta 2017-03-14]. Prieiga per internetą: <http://www.k-o2.ru/news/klassifikaciya-tverdyh-chastich-i-aerozoley-v-vozdue-po-razmeru-i-vozdeystviyu-na-organizm/>
46. **Parres F., Crespo-Amoro´ J. E., Nadal-Gisbert A.** Characterization of Fibers Obtained from Shredded Tires // *Applied Polymer*. **Vol.** 113(4), (2009), p.p. 2136 – 2142.
47. **Stanley W. JAV „ASAE“ asociacijos seminaro medžiaga.** 2005. Paper Number: 056139

48. **Parres F., Crespo-Amoro's J. E., Nadal-Gisbert A.** Mechanical Properties analysis of plaster with Fišer and microfiber obtained from shredded tyres // *Construction and Building Materials*. **Vol.** 23(2009), p.p. 3182 – 3188.
49. **Landi D., Vitali S., Germani M.** Environmental analysis of different end of life scenarios of tyre textile fibres. 4 23rd CIRP Conference on Life Cycle Engineering. *Procedia CIRP*. 2016. **Vol.** 48. p. 508 – 513.
50. **Mavridou S., Oikonomou N.** Utilization of textile fibres from worn automobile tyres in cement based mortars. *Global Nest Journal*. 2011. **Vol.** 2. p. 176 – 181.
51. **Guoqiang L., Garrick G., Eggers J., Abadie C., Stubblefield M. A., Pang S. S.** Waste tyre fiber modified concrete. *Composites Part B: Engineering*. 2004. **Vol.** 35(4). p. 305 – 312.
52. **Li G., Garrick G., Eggers J., Abadie Ch., Stubblefield M. A., Pang S. S.** Waste tyre fiber modified concrete, *Composites Part B: Engineering*. 2004. **Vol.** 35(4), p. 305 – 312.
53. **Serdar M., Baricevic A., Bjegovic D., Lakusic S.** Possibilities of use of products from waste tyre recycling in concrete industry. 2014. **Vol.** 12.p. 89 – 93.
54. **Ganjian E., Khorami M., Maghsoudi A. A.** Scrap-tyre rubber replacement for aggregate and filler in concrete, *Construction and Building Materials*. 2009. **Vol.**23(5). p. 1828 – 1836.
55. **El – Gammal A., Abdel – Gawad A. K., El – Sherbini Y., Shalaby A.** Compressive Strength of Concrete Utilizing Waste Tyre Rubber. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Science (JETEAS)*. 2010. **Vol.** 1(1). p. 96 – 99.
56. **Fiore A., Marano G. C., Marti C., Molfetta M.** On the Fresh/Hardened Properties of Cement Composites Incorporating Rubber Particles from Recycled Tyres. 2014. [žiūrėta 2017 – 02 - 25]. Prieiga per internetą: <https://www.hindawi.com/journals/ace/2014/876158/>
57. **CEE Group. Recycled tyres help sick children and horses** [žiūrėta 2016-11-13]. Prieiga per internetą: <http://www.fcc-group.eu/en/FCC-CEE-Group/News-and-Media/News/Recycled-tyres-help-sick-children-and-horses.html?ind=9>
58. **Molto J., Font R., Conesa J. A.** Study of the Organic Compounds Produced in the Pyrolysis and Combustion of Used Polyester Fabrics. *Energy and Fuels*. 2006. **Vol.** 20. p. 1951 – 1958.
59. **Valanciene E., Miknius L., Pedisius N.** The influence of zeolite catalyst on kinetics and thermodynamics of polypropylene waste thermal degradation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. **Vol.** 124(1). p. 341 – 354
60. **Panda A. K., Singh R. K., Mishra D. K.** Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. **Vol.** 14. p. 233 - 248

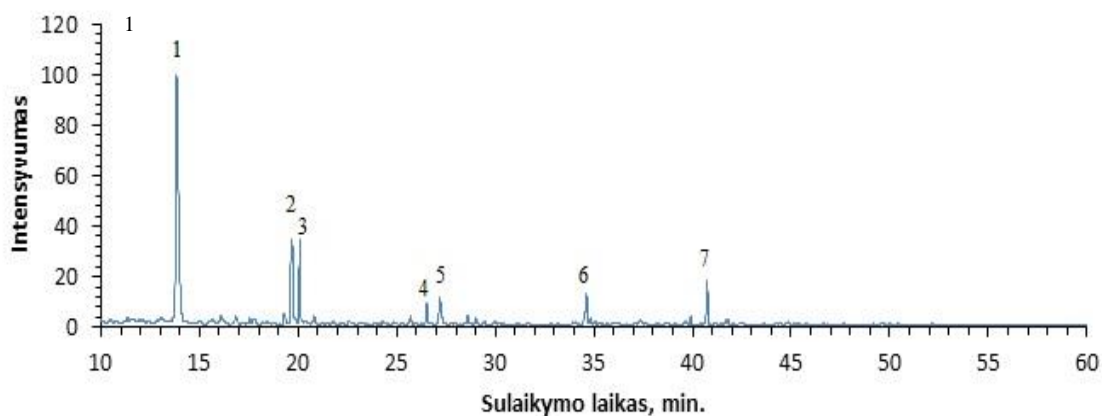
61. **Butkutė R., Miklius L.** Properties of Residual Marine Fuel Produced by Thetmolysis from Polypropylen Waste. Materials science (Medžiagotyra) 2015. **Vol.** 21. p. 249 – 254. ISSN 1392-1320
62. **Mastral A. M., Callen M. S., Garcia T., Navarro M. V.** Improvement of liquids from coal – tire co – thermolysis Characterization of the obtained oil. Fluel Processing Technology. 2000. **Vol.** 64(1 - 3) p. 135 – 140.
63. **Hita I., Arbiourrutia M. ir kiti.** Opportunities and barriers for producing high quality fluels from the pyrolysis of scrap tyres. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. **Vol.** 56. p. 745 – 759.
64. **Juma M., Korenova Z. Ir kiti.** Pyrolysis and combustion of scrap tire. Journal Petroleum and Coal [interaktyvus]. 2006. **Vol.** 48(1). p. 15 – 26. [žiūrėta 2017 – 04 - 01]. Prieiga per : www.vurup.sk/pc. ISSN 1337 - 7027
65. **Daukšas K., Barkauskas J., Daukšas V., Daumantas E., Kabailienė M., Kareiva A, Mačionis Z, Narauškevičius L, Sasnauskienė S, Skaičas V.** Chemijosterminų aiškinamasis žodynas. 2 – as pataisytas ir papildytas leidinimas. Vilnius. Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas. 2003. pp. 72 ISBN 5 – 420 – 01510 – 2
66. **Barakauskas V., Mickevičius V., Miknius L.** Naftos ir jos produktų analizė. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2004, ISBN 9955 – 09 – 780 – 9.
67. **ASTM ASTM D240.** Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter international - Standards Worldwide: ASTM International – Standards and Publications, 2009
68. **Kaitinimo krosvių katalogas.** [žiūrėta 2017-03-13]. Prieiga per internetą: <http://www.obsnap.com/laboratory-equipment/nabertherm-compact-muffle-furnaces.html>
69. **V. Pekarskas.** Trumpas matematikos kursas. KTU Technologija, 2006, p. 115 - 158.
70. Kuro rūšių lyginamoji analizė. Prieiga per internetą: <http://remontogidas.lt/images/sildymas-kondicionavimas/Kuro%20rusiu%20lyginamoji%20analize.%20www.remontogidas.lt.pdf> > [žiūrėta 2017-04-10].

PRIEDAI

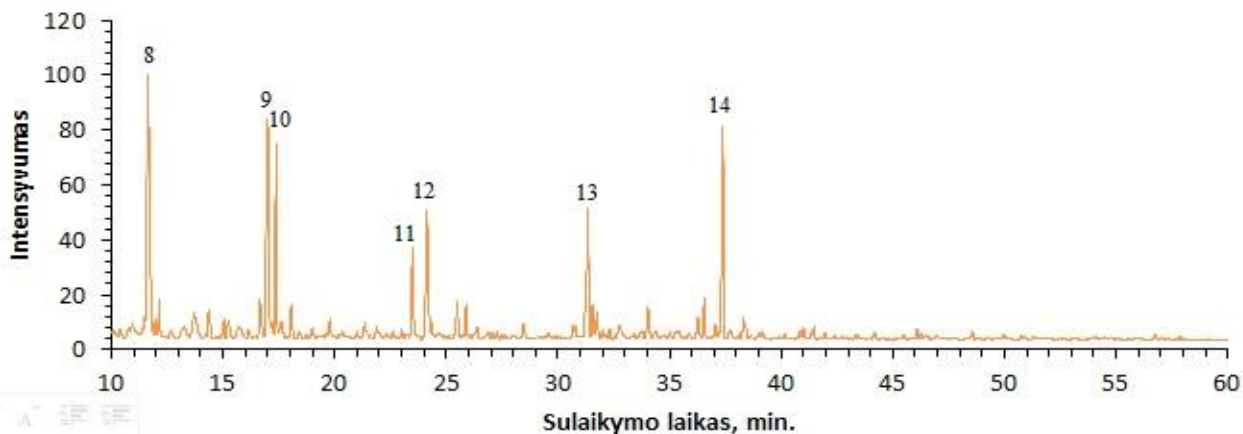
Mažai užterštos atliekos



Nerūšiuotos atliekos

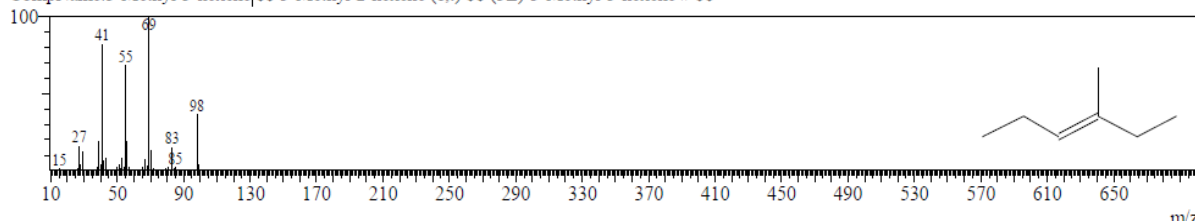


Gausiai užterštos atliekos



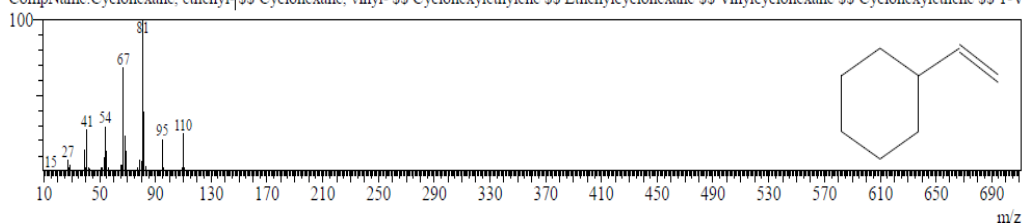
1 – 13,84 min. - 3-Methyl-3-hexene

Hit#:1 Entry:1741 Library:NIST08.LIB
SI:91 Formula:C7H14 CAS:3404-65-7 MolWeight:98 RetIndex:702
CompName:3-Methyl-3-hexene\$\$ 3-Methyl-2-hexene (c,t) \$\$ (3E)-3-Methyl-3-hexene # \$\$



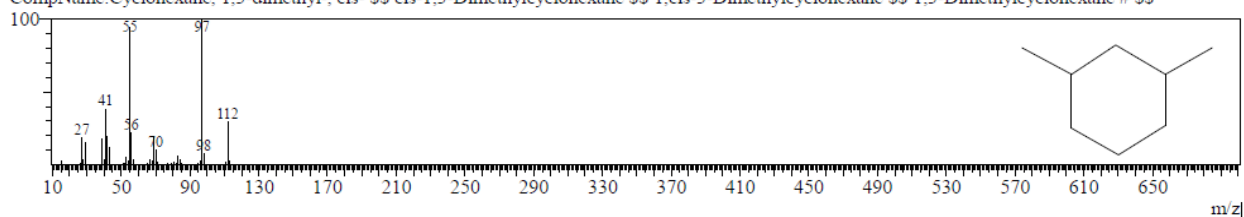
2 – 19,91 min, - Cyclohexane, ethenyl-

Hit#:1 Entry:3215 Library:NIST08.LIB
SI:74 Formula:C8H14 CAS:695-12-5 MolWeight:110 RetIndex:870
CompName:Cyclohexane, ethenyl\$\$ Cyclohexane, vinyl- \$\$ Cyclohexylethylene \$\$ Ethenylcyclohexane \$\$ Vinylcyclohexane \$\$ Cyclohexylethene \$\$ 1-V



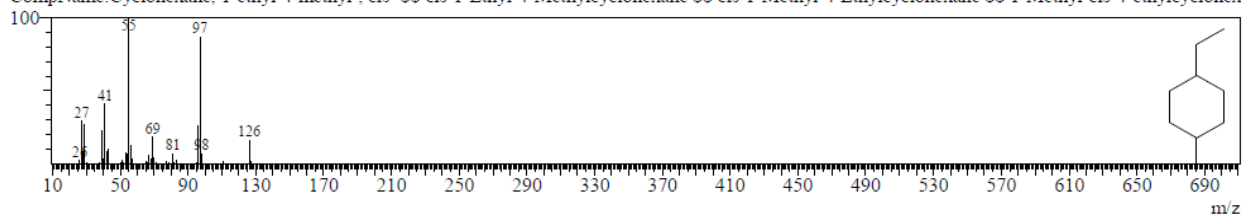
3 – 20,99 min. - Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-

Hit#:4 Entry:3021 Library:NIST08s.LIB
SI:88 Formula:C8H16 CAS:638-04-0 MolWeight:112 RetIndex:842
CompName:Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis- \$\$ cis-1,3-Dimethylcyclohexane \$\$ 1,cis-3-Dimethylcyclohexane \$\$ 1,3-Dimethylcyclohexane # \$\$



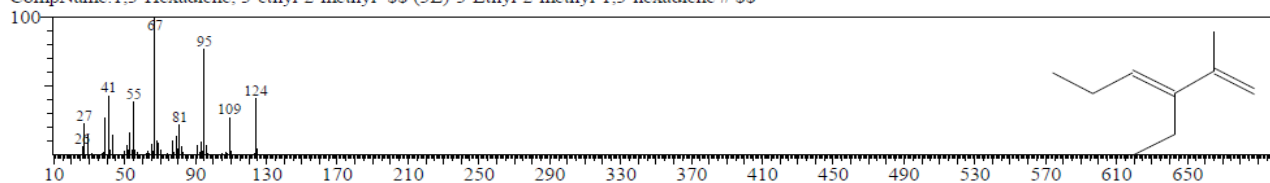
4 – 26,52 min. - Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, cis-

Hit#:2 Entry:4745 Library:NIST08s.LIB
SI:82 Formula:C9H18 CAS:4926-78-7 MolWeight:126 RetIndex:941
CompName:Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, cis- \$\$ cis-1-Ethyl-4-Methylcyclohexane \$\$ cis-1-Methyl-4-Ethylcyclohexane \$\$ 1-Methyl-cis-4-ethylcyclohex



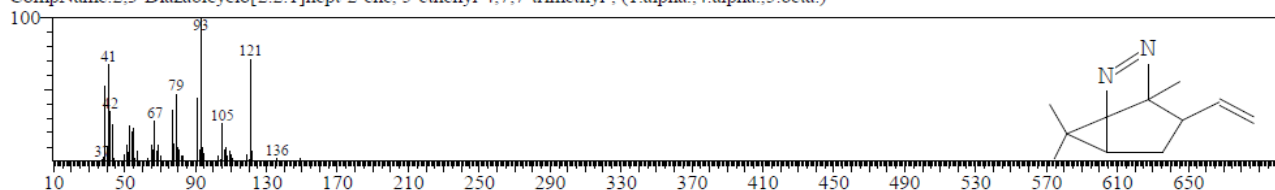
5 – 27,19 min. - 1,3-Hexadiene, 3-ethyl-2-methyl-

Hit#:3 Entry:6051 Library:NIST08.LIB
SI:83 Formula:C9H16 CAS:61142-36-7 MolWeight:124 RetIndex:868
CompName:1,3-Hexadiene, 3-ethyl-2-methyl- \$\$ (3E)-3-Ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene # \$\$



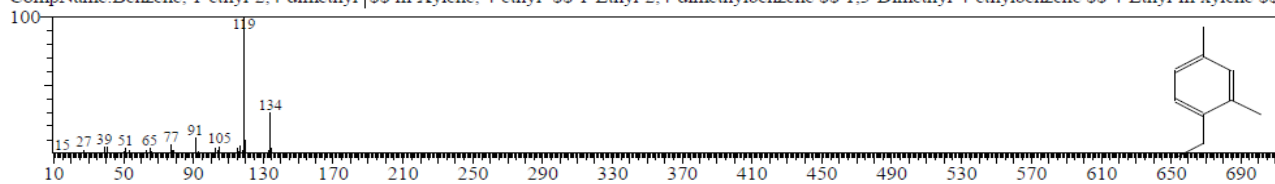
6 – 34,66 min. - 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 5-ethenyl-4,7,7

Hit#:1 Entry:22064 Library:NIST08.LIB
SI:80 Formula:C10H16N2 CAS:0-00-0 MolWeight:164 RetIndex:0
CompName:2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 5-ethenyl-4,7,7-trimethyl-, (1.alpha.,4.alpha.,5.beta.)-



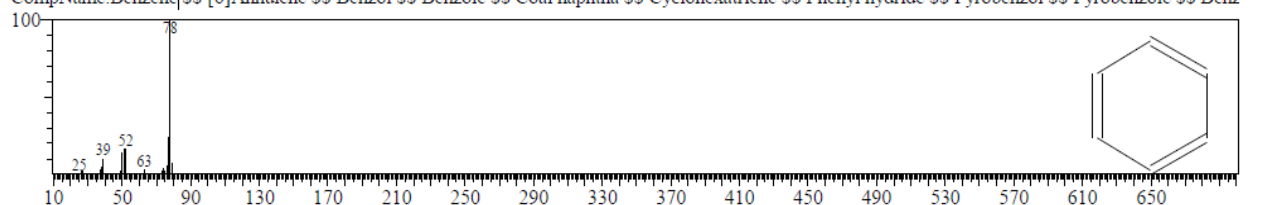
7 – 40,75 min. - Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-

Hit#:1 Entry:9099 Library:NIST08.LIB
SI:90 Formula:C10H14 CAS:874-41-9 MolWeight:134 RetIndex:1119
CompName:Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl- \$\$ m-Xylene, 4-ethyl- \$\$ 1-Ethyl-2,4-dimethylbenzene \$\$ 1,3-Dimethyl-4-ethylbenzene \$\$ 4-Ethyl-m-xylene \$\$



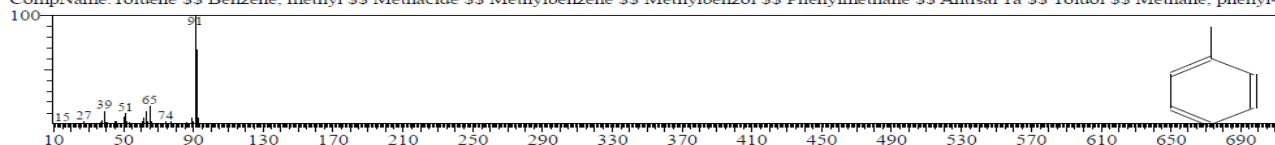
8 – 11,63 min. - Benzene -

Hit#:1 Entry:542 Library:NIST08s.LIB
SI:95 Formula:C6H6 CAS:71-43-2 MolWeight:78 RetIndex:680
CompName:Benzenes \$\$ [6]Annulene \$\$ Benzol \$\$ Benzole \$\$ Coal naphtha \$\$ Cyclohexatriene \$\$ Phenyl hydride \$\$ Pyrobenzol \$\$ Pyrobenzole \$\$ Benz



9 – 16,99 min. - Toluene -

Hit#:1 Entry:1237 Library:NIST08s.LIB
SI:97 Formula:C7H8 CAS:108-88-3 MolWeight:92 RetIndex:794
CompName:Toluene \$\$ Benzene, methyl \$\$ Methacide \$\$ Methylbenzene \$\$ Methylbenzol \$\$ Phenylmethane \$\$ Antisal 1a \$\$ Toluol \$\$ Methane, phenyl-

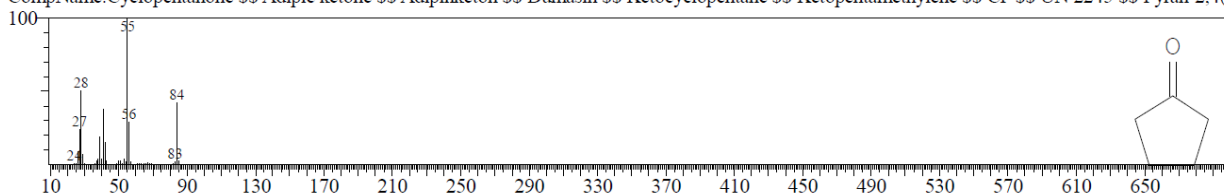


10 – 17,38 min. – Cyclopentanone

Hit#:1 Entry:682 Library:NIST08.LIB

SI:98 Formula:C5H8O CAS:120-92-3 MolWeight:84 RetIndex:771

CompName:Cyclopentanone \$\$ Adipic ketone \$\$ Adipinketon \$\$ Dumasin \$\$ Ketocyclopentane \$\$ Ketopentamethylene \$\$ CP \$\$ UN 2245 \$\$ Pyran-2,4(3

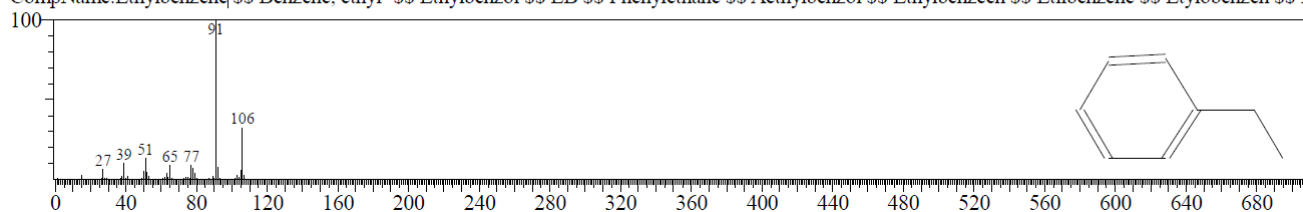


11 – 23,49 min. – Ethylbenzene

Hit#:1 Entry:2359 Library:NIST08s.LIB

SI:97 Formula:C8H10 CAS:100-41-4 MolWeight:106 RetIndex:893

CompName:Ethylbenzene| \$\$ Benzene, ethyl- \$\$ Ethylbenzol \$\$ EB \$\$ Phenylethane \$\$ Aethylbenzol \$\$ Ethylbenzen \$\$ Etilbenzene \$\$ Etylobenzen \$\$ N

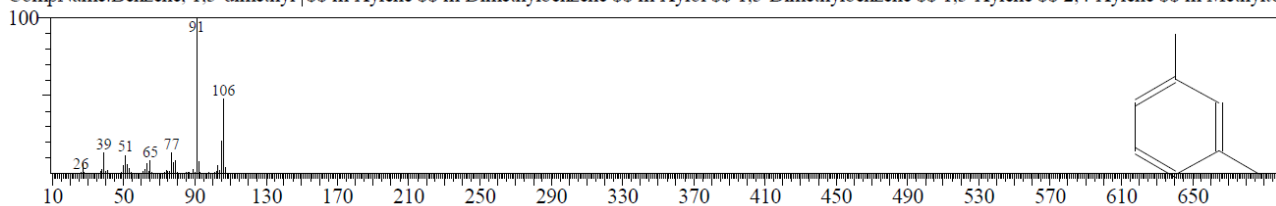


12 – 24,13 min. - Benzene, 1,3-dimethyl-

Hit#:1 Entry:2363 Library:NIST08s.LIB

SI:98 Formula:C8H10 CAS:108-38-3 MolWeight:106 RetIndex:907

CompName:Benzen, 1,3-dimethyl| \$\$ m-Xylene \$\$ m-Dimethylbenzene \$\$ m-Xylol \$\$ 1,3-Dimethylbenzene \$\$ 1,3-Xylene \$\$ 2,4-Xylene \$\$ m-Methyltol

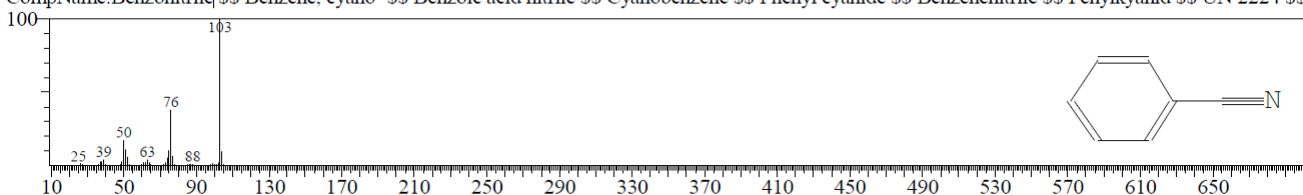


13 – 31,35 min. – Benzonitrile

Hit#:1 Entry:2423 Library:NIST08.LIB

SI:96 Formula:C7H5N CAS:100-47-0 MolWeight:103 RetIndex:958

CompName:Benzonitrile| \$\$ Benzene, cyano- \$\$ Benzoic acid nitrile \$\$ Cyanobenzene \$\$ Phenyl cyanide \$\$ Benzenenitrile \$\$ Fenylkjanid \$\$ UN 2224 \$\$

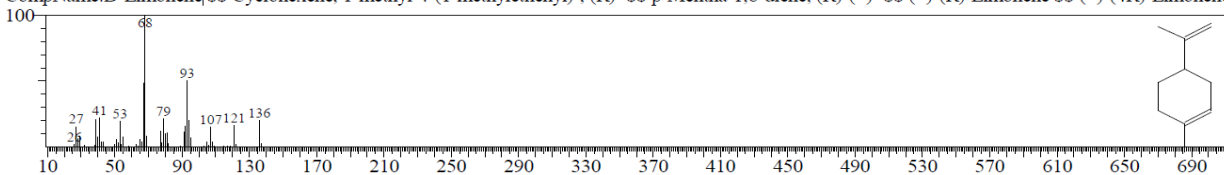


14 – 37,38 min. - D-Limonene

Hit#:3 Entry:6414 Library:NIST08s.LIB

SI:90 Formula:C10H16 CAS:5989-27-5 MolWeight:136 RetIndex:1018

CompName:D-Limonene| \$\$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (R)- \$\$ p-Mentha-1,8-diene, (R)-(+)- \$\$ (+)-(R)-Limonene \$\$ (+)-(4R)-Limonene





CERTIFICATE

The organizing Committee hereby certifies that

Olga Belukhina

has attended

EcoBalt2016 conference

9. October – 12. October 2016

Tartu, Estonia

And participated in:

(1) Tutorial on validation of LC-MS methods
(4 hours, Dr. Koit Herodes, Dr. Riin Rebane etc)

Prof. Ivo Leito
Head of Scientific Committee
University of Tartu

Dr. Riin Rebane
...Head or Organizing Committee
University of Tartu

Organizer:
University of Tartu
Ravila 14a, 50411, Tartu
ESTONIA
Tel + 372-518 4176
e-mail ivo.leito@ut.ee

20th INTERNATIONAL
SCIENTIFIC CONFERENCE



EcoBalt 2016

Tartu, Estonia • October 9 - 12

BOOK OF ABSTRACTS

ORGANISED BY
University of Tartu
Estonian Environmental Centre
Tallinn University of Technology



Supported by



Peculiarities of tire textile waste reprocessing to liquid hydrocarbons

Olga Belukhina¹, Daiva Milasiene¹, Arunas Jonusas²

¹Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology, Lithuania

²Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania

INTRODUCTION

The rapid growth of the automotive industry is growing and the number of used tires. Tyres are mainly made up of rubber, carbon black, steel and textile components as reinforcing materials. These wastes are deposited in landfills and pollute the environment. Utilization of it is a major issue to maintain a cleaner and healthier environment.

One of the ways of tire textile reprocessing is their decomposition to lower molecular weight products that have energetic value or other potential application. In this case, a simpler chemical destruction method of tire textile would be a moderate temperature (up to 600 °C) thermolysis [1,2].

The process typically yields products of three states of aggregation: gaseous, liquid, and complex residue, char. The main interest is devoted to a liquid product because of its convenient handling, transportation, high energy density, and possible future value upgrading.

EXPERIMENTAL METHODS

In this research separated textile waste from the passenger car tires were investigated. Textile waste obtained after separation is more or less contaminated with rubber crumbs. The feedstock for the thermolysis process has been distributed into three different fractions according to the level of contamination (Figure 1).



Figure 1: Investigated textile waste: a – raw textile waste from recycled tires, b – marginally polluted, c – highly polluted

In all thermolysis experiments a 3000 cm³ capacity semi-continuous vertical reactor was used. The hermetically closed reactor loaded with 400 g of feedstock was heated by electrical muffle furnace, raising a temperature from 20 to 550 °C at a heating rate of 2.5 °C/min [3]. Throughout the process, the furnace was transferring heat to the reactor at constant 3 kW power. In all cases, the thermolysis processes were carried out at atmospheric pressure.

Samples of the obtained liquid products were analyzed using a IKA KV600 digital calorimeter.

RESULTS AND DISCUSSION

The densities and calorific values distribution of liquid products obtained at the atmospheric thermolysis process of the different level of feedstock contamination are shown in Table 1.

Table 1 Properties of obtained liquid products

Tire textile waste fractions	Calorific value (MJ/kg)	Density (kg/m ³)
Raw waste	40.1	928.5
Marginally polluted	39.5	954.3
Highly polluted	42.3	934.2

The data in the Table 1 shows that the density of liquid product obtained from the thermolysis of tire textile waste are between 928.5 and 954.3 kg/m³, which congruous with the density values (900–995 kg/m³) of tire thermolysis liquid products described in the literature [4]. The liquid density is closely related to the calorific value of the product. It is noted that, as the density of a liquid product increases, the calorific value of it decreases [3]. In this research the thermolysis oil with highest density obtained from marginally polluted textile waste also has less calorific value. In the case of tire thermolysis together with textile cord was obtained the highest heating value of thermolysis oil, which lay between 41.5 and 42.56 MJ/kg [3].

As observed in Table 1, that the lower contamination level of textile waste gives the lower calorific value of liquid product (40 MJ/kg) too.

CONCLUSION

The properties analysis of oils showed that the increases of the contamination level of tire textile waste gives a lower density of liquid product but the calorific value of it is higher (around 3 MJ/kg) compared with oil derived from marginally polluted tire textile waste.

REFERENCES

1. Molto J., *Energy & Fuels*, **2006**, 20, 1951-1958.
2. Ayanog˘lu A., *Energy Conversion and Management*, **2016**, 111, 261-270.
3. Jonusas A., *J. Energy and Fuels*, **2014**, 28, 2465-2471.
4. Martinez J. D., *J. Energy Fuels*, **2013**, 27, 3296-3305.

KEYWORDS (5 keywords)

Recycled tires textile waste, thermolysis, calorific, density

REPROCESSING OF TEXTILE WASTE FROM USED TIRE TO THE LIQUID PRODUCTS

Arunas JONUSAS; Daiva MILASIENE & Olga BELUKHINA

Abstract:

The thermolysis of tire textile waste was carried out in a semi-continuous distillation reactor. The aim of this research was to investigate the effect of tire textile purity on the yield (gas, liquid and char) and composition of liquid thermolysis product.

This work could be considered as a contribution for strengthening and encouraging the tire textile waste thermolysis for the production of liquid fuels, which could be used in industrial furnaces or can be refined as a crude oil for manufacture of conventional petroleum fuels and chemicals.

Keywords: Wastes, tires, textile, thermolysis.

Introduction

The increasing number of motor vehicles in the world is a major concern, because, every year, servicing this type of transport leaves a huge amount of scrap tires. A part of these tires are recycled into rubber crumbs, which are used for rubber roofs, roads and playgrounds surfaces [1,2]. Tire rubber is flexible and has hydrophobic (oil-philic) characteristics, making it a good candidate as an oil adsorbent [3,4]. However, during the separation of rubber from the scrap tire remains the textile wastes, which are polluted with different size of rubber pieces [5]. Landfilling and incineration of textile waste is not acceptable due to a detrimental impact on humans and the environment. Therefore, utilization of it is a major issue to maintain a cleaner and healthier environment [6-8].

A more attractive way of tire textile reprocessing is their decomposition to lower molecular weight products that have energetic value or other potential application. In this case, a simpler chemical destruction method of tire textile would be a moderate temperature (up to 600 °C) thermolysis [9,10].

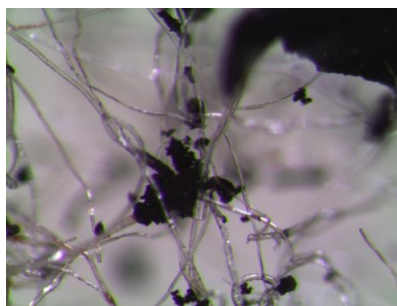
The process typically yields products of three states of aggregation: gaseous, liquid, and complex residue, char. The derived process gas is flammable, and its high calorific value (over 40 MJ/kg) lets it be used as the partial heating source for the same endothermic thermolysis process. The char can be used as a substitute for activated carbon. The main interest is devoted to a liquid product because of its convenient handling, transportation, high energy density, and possible future value upgrading. Tire thermolysis liquid has a high calorific value (over 41 MJ/kg), due to it could be used as a fuel in the industrial furnaces or can be refined as a crude oil for manufacture of conventional petroleum fuels and chemicals [8].

Materials and Methods

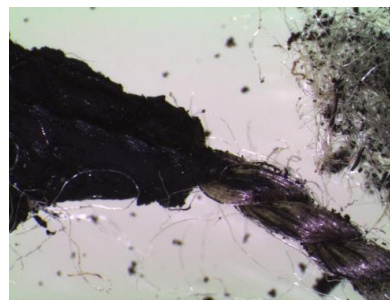
Textile waste from recycled tires are more or less contaminated with rubber crumbs (Figure 1, a).



a



b



c

Figure 1: Investigated textile waste: a – textile waste from recycled tires, b – small rubber crumb between textile fibers filaments scraps, c - non-degraded large rubberised yarns piece

Usually part of small rubber crumbs is not adhered with textile fibres filaments and intensively pours when waste is propelling or moving. In other hand there is no possibility to eliminate all rubber crumbs from textile waste because another part of it is firmly clinging between textile fibres filaments scraps (Figure 2, a). Also, quite huge rubber clumps adhered with fibres and non-degraded large rubberised yarns pieces may be found (Figure 1, b). Rubber crumbs were eliminated manually by sieving and sorting.

In this research, the feedstock was textile waste separated from the passenger car tires, which was distributed into two different fractions by the size of rubber pieces (Figure 2).

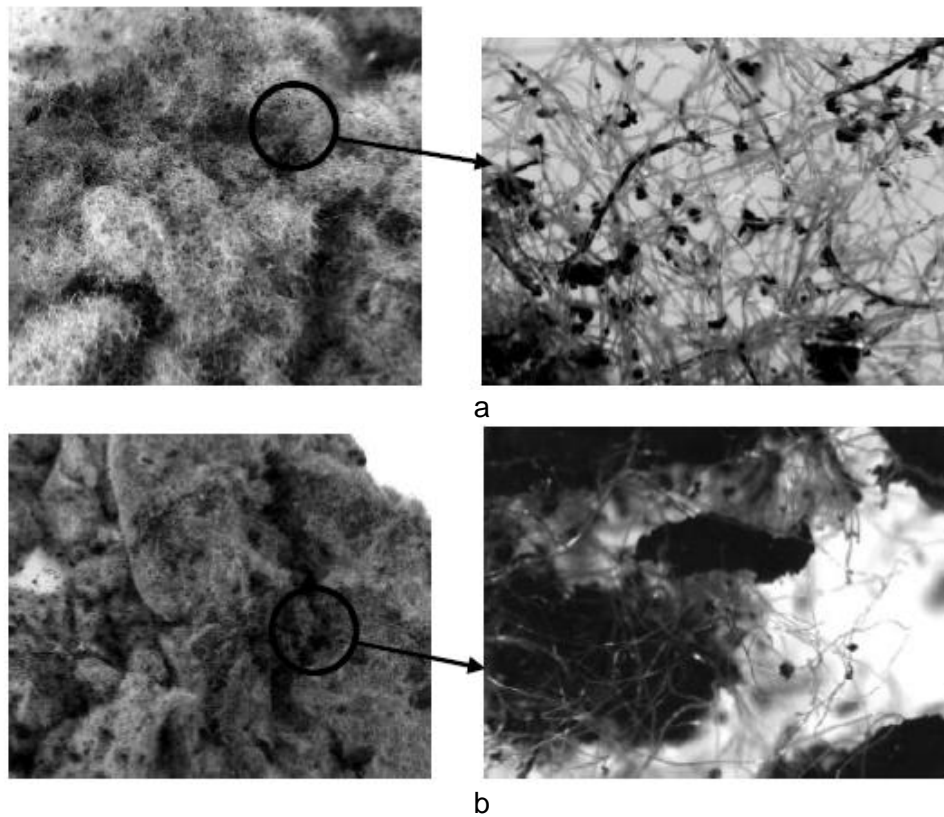


Figure 2: Investigated textile waste fractions: a – the first fraction of tire textile with removed the large crumbs of tire rubber, b – the second fraction of tire textile obtained from textile separation machine.

The thermolysis process of the separated textile waste was conducted in 3000 cm³ capacity semi-continuous vertical reactor, which was connected to cooling and condensation system of the reaction products and equipment for separation of liquid and gaseous products (Figure 3).

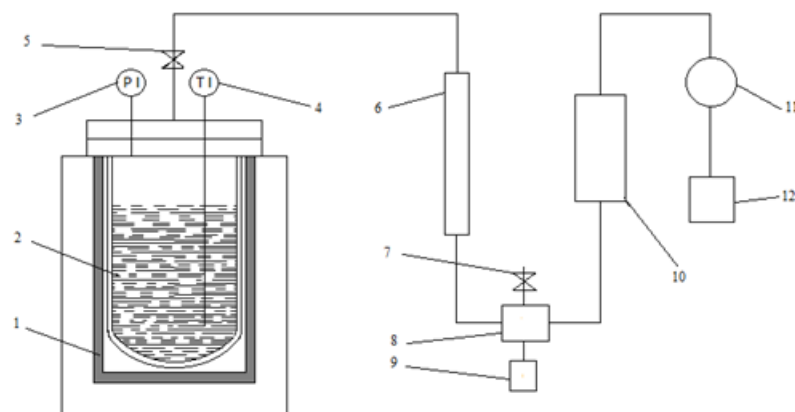


Figure 3: Schematic diagram of tires thermolysis unit: 1 – heating furnace, 2 – reactor, 3 – pressure transducer, 4 – thermocouple, 5 – valve, 6 – air condenser, 7 - safety-valve, 8 – separator, 9 – liquid product tank, 10 – water reflux condenser, 11 – gas meter, 12 – torch.

In all thermolysis experiments, the hermetically closed reactor loaded with 400 g of feedstock was heated by electrical muffle furnace, raising a temperature from 20 to 550 °C at a heating rate of 2.5 °C/min. Throughout the process, the furnace was transferring heat to the reactor at constant 3 kW power. In all cases, the thermolysis processes were carried out at atmospheric pressure.

During the tire textile thermolysis processes the vapor-phase products were released from the reactor through the open valve to cooling system. Afterwards, the gaseous and liquid products were separated in the separator. The thermolysis oil accumulated in a tank and non-condensable thermolysis components flowed through the gas meter to the burner. The solid phase product remained in the reactor, which was discarded after the system cool down.

Samples of the obtained liquid products were dissolved in methanol and analyzed using a Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra gas chromatograph, equipped with a Rtx-1 PONA capillary fused silica column (100 m × 0.25 mm i.d., film thickness – 0.5 µm), flame ionization and mass selective detectors and helium as carrier gas. The column temperature program was 30 °C for 3 min, followed by 2 °C/min heating rate to a final temperature of 160 °C and held at 160 °C for 2 min. The quadrupole mass spectrometer was set at the standard ionizing voltage of 70 eV with a mass range m/z of 10–500 and a scan speed of 2500 amu/s. The identification of the compounds was accomplished using a library search in a NIST database in combination with an evaluation of the mass fragmentation pattern.

Results and Discussion

The yield distribution of liquid, solid and gaseous products obtained at thermolysis process of waste tire textile under different pollution degree by the rubber crumbs is shown in Figure 4.

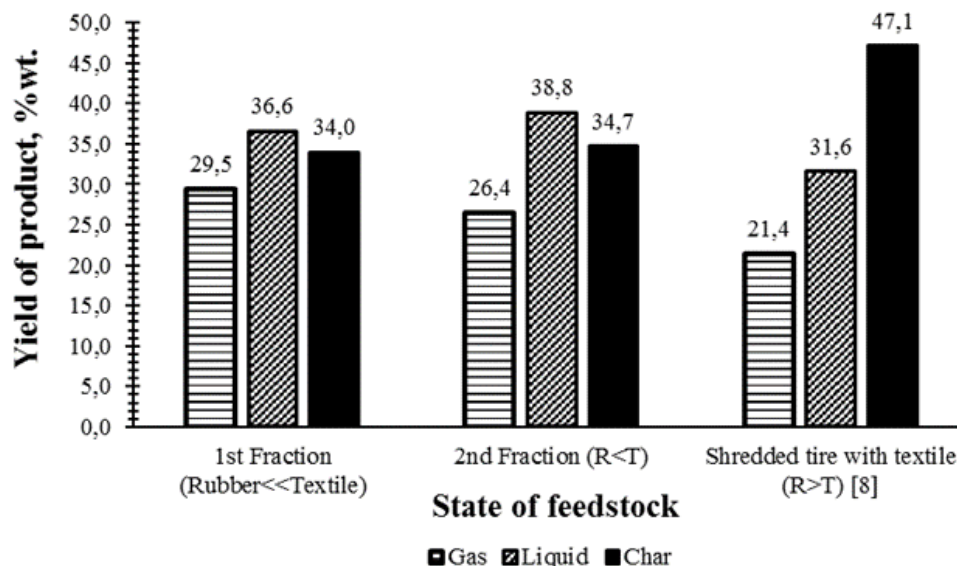


Figure 4: Yield distribution of thermolysis products by fraction of raw material.

As seen from the histogram, that higher quantity of rubber in the textile waste gave more liquid and solid products. However, comparing these results with the data, which was gotten in the thermolysis of shredded tires, we can see that the yield of liquid and gaseous product decreases by 5–7.2% and 5–8.1%, respectively, the amount of solid phase increases by 12.4–13.1%.

The results of GC/MS analysis are given in Table 1, where components are grouped into different classes of organic compounds. The data of gas chromatography show that the thermolysis oil is a very complex mixture of all classes of hydrocarbons.

Table 1: Amount of Compound Groups in Thermolysis oil

Organic compound class	State of feedstock		
	1st fraction	2nd fraction	Shredded tire [7]
Alkanes	2.65	3.76	23.51
Alkenes	11.04	13.20	23.92
Alkynes	1.35	1.48	0.31
Dienes	2.92	4.68	7.21
Trienes	0.10	0.19	1.49
Aromatic HCs	71.06	66.75	36.83
Ketones	8.82	7.04	1.00
Aldehydes	-	0.20	-
Thiophenes	0.05	-	0.05
Limonene	-	-	-
Alcohols	0.66	0.83	-
Other compounds	1.35	1.87	5.68
Total	100.00	100.00	100.00

In the case of atmospheric thermolysis of the tire textile (1st fraction), major compounds in liquid-phase products are arenes (71.06 %), alkenes (about 11.04 %) and ketones (8.82 %). The results (Table 1, third column) show that the higher amount of tire rubber in the textile waste generates a higher amount of alkanes, alkenes, dienes and trienes, whereas the yield of aromatic hydrocarbons and ketones reduces

Conclusion

Waste textile from the tires of passenger cars have been thermolyzed in a semi-continuous distillation reactor to determine the influence of the textile pollution of tire rubber crumbs on the yield, properties, and composition of the thermolysis products. The results showed that the lower amount of rubber crumbs in the textile generates more gaseous products. Increased amount of rubber crumbs in the raw material had a positive effect on the target product yield, except for the cases when the feedstock was shredded.

GC/MS analysis of the oils showed that oil is a very complex mixture of all classes of hydrocarbons from which aromatic compounds dominated in the oil products derived from textile of 1st fraction thermolysis under atmospheric pressure. The raw material with more rubber crumbs generated a smaller amount of ketones, and aromatic hydrocarbons, whereas the yield of alkanes, alkenes et al. increased with amount of rubber in the feedstock.

References

- [1] Kersevicius, V.: Gumos atliekos – statybinių medžiagų žaliava: techniniai ir ekonominiai utilizavimo aspektai. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*. Vol. 3 (2002), No. 21, p.p. 72-77.
- [2] Missouri Department of Natural Resources. Playground Scrap Tire Surface Material Grant, Available from <http://dnr.mo.gov/pubs/pub2425.pdf> Accessed: 2016-05-10.
- [3] Lin, C; Huang, C; Shern, C: Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills, *Elsevier*, Vol. 52 (2008), p.p. 1162-1166.
- [4] Kim, J. Y.; Park, J. K.; Edil, T. B.: Sorption of organic compounds in the aqueous phase onto tire rubber, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 123 (1997), p.p. 827-835.

- [5] Fernández, A. M.; Barriocanal, C. & Alvarez, R.: Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres, *Journal of Hazardous Materials*, **Vol.** 203-204. (2012), pp. 2036-243.
- [6] Ferreira, C. T.; Perez, C. A. B.; Hirayama, D.; Saon, C.: Recycling of polyamide (PA) from scrap tires as composites and blends, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **Vol.** 1 (2013), p.p. 762-767.
- [7] Alkhatib, R.; Loubar, K.; Awad, S.; Mounif, E.; Tazerout, M.: *Effect of heating power on the scrap tires pyrolysis derived oil*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **Vol.** 116 (2015), p.p. 10-17.
- [8] Jonusas, A.; Miknius, L. Effect of Pressure and Feedstock State on the Yield and Properties of Waste Tires Thermolysis Products, *Energy and Fuels*. **Vol.** 28 (2014), p.p. 2465–2471.
- [9] Molto, J.; Font, r. & Conesa, J. A.: Study of the Organic Compounds Produced in the Pyrolysis and Combustion of Used Polyester Fabrics, *Energy & Fuels*, **Vol.** 20 (2006), p.p. 1951-1958.
- [10] Ayanog˘lu, A.; Yumrutas, R. Rotary kiln and batch pyrolysis of waste tire to produce gasoline and diesel like fuels. *Energy Conversion and Management*. Vol. 111 (2016), p.p. 261-270.

Author(s):

Arunas JONUSAS, Ph. D.

Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Organic Chemistry

Radvilenu pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lithuania

Phone: +(370) (601) 57012

E-mail: arunasjonusas7@gmail.com or arunas.ionusas@ktu.lt

Daiva MILASIENE, Ph. D.

Kaunas University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering and Design, Department of Materials Engineering

Studentu str. 56, LT-51424 Kaunas, Lithuania

Phone: +(370) (688) 95644

E-mail: daiva.milasiene@ktu.lt

Olga BELUKHINA,.

Kaunas University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering and Design, Department of Materials Engineering

Studentu str. 56, LT-51424 Kaunas, Lithuania

Phone: +(370) (606) 96296

E-mail:

olga.belukhina@gmail.com

Jaunųjų mokslininkų konferencija

pažymėjimas

PRA MO inžinerija NĖS

2017

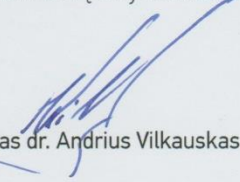
nr. V24-11-40

pažymime, kad 2017 m. 05 mėn. 11 d.

Olga Belukhina

Jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Pramonės inžinerija 2017“
pristatė standinį pranešimą ir konferencijos pranešimų leidiniui
pateikė straipsnį

„Naudotų padangų tekstilės atliekų perdirbimas į skystuosius
angliavandenilius“


MIFD Dekanas dr. Andrius Vilkauskas

Lietuvos aviacijos muziejus, Kaunas

organizatoriai



mechanikos
inžinerijos ir
dizaino fakultetas



partneriai



LASERPAS

AVIACIJOS
PASAULIS

UAB „Sportinė aviacija ir Ko“



Naudotų padangų tekstilės atliekų perdirbimas į skystuosius angliavandenilius

Olga Belukhina¹, Daiva Milašienė², Arūnas Jonušas³

¹KTU, Medžiagų inžinerijos katedra, Studentų g. 56, olga.belukhina@gmail.com

²KTU, Medžiagų inžinerijos katedra, Studentų g. 56, daiva.milasiene@ktu.lt

³UAB „Endobiotech“, Tunelio g. 60, arunasjonusas7@gmail.com

Raktiniai žodžiai: padangų perdirbimas, termolizė, padangų tekstilės atliekos

1. Įvadas

Nors šiuo metu pasaulyje daug dėmesio skiriama naudotų padangų tikslingam perdirbimui, tačiau dėl sparčiai augančio visuomenės urbanizacijos lygio vis labiau auga ir naudotų padangų kiekiai. Vienas padangų utilizacijos kelių yra jų perdirbimas smulkinant ir gautas gumos, tekstilės ir metalo frakcijas vėliau panaudojant kaip antrines žaliavas. Smulkinimo technologijos yra įvairios, tačiau visais atvejais perdirbant padangas apytiksliai gaunama apie 67 % – 72 % gumos regenerato trupinių ir miltų, 14 % – 30 % metalinių kordų laužo ir, priklausomai nuo padangų paskirties, nuo 3 % iki 19 % susmulkintų padangų tekstilės pluoštų mišinio, užteršto gumos regenerato trupiniais [1,2]. Metalo atliekos perdirbamos įprastiniais metodais, o padangų gumos trupiniai yra plačiai naudojami įvairiose srityse: tiesiant kelius, sporto ir žaidimų aikštelių paviršiams, stogų dangoms, pakrantės apsaugoms, parkavimo vietų žymekliams [3]. Padangų gumos trupiniai geba absorbuoti anliavandenilius (papildomai nemodifikuoti absorbuoja nuo 4 iki 6 kartų daugiau nei patys sveria) ir gali būti naudojami kaip naftos absorbentas [4]. Padangų tekstilės atliekos turi mažesnę pritaikymo sričių spektrą, tačiau yra naudojamos tokiose srityse, kaip betono gamyba [5], žirgynuose [6]. Ispanijos mokslininkai F. Parres, J. E. Crespo-Amoro' ir kt. ištyrinėjo savo šalies įmonėse perdirbamų padangų tekstilės atliekų mišinio sudėtį [7] ir galimybes pritaikyti šias atliekas kaip užpildą gipso kartono gamyboje [8]. Padangų tekstilės atliekų antrinį panaudojimą komplikuoja jų užterštumas prikibusiais ir nenusisijojančiais gumos regenerato trupiniais ir, norint panaudoti antrinį tekstilinį pluoštą, reikalingos papildomos išlaidos gumos trupinių pašalinimui. Dėl šių priežasčių padangų tekstilės atliekos dažai yra deginamos kaip kuras šilumos gamybai arba nepanaudojamos jos kaupiasi atliekų aikštelėse. Prieš porą metų Lietuvos įmonė „Akmenės Cementas“ atsisakė toliau deginti gumos trupiniais užterštas padangų tekstilės atliekas dėl susidarancio didelio neorganinių medžiagų kiekio (pelenų), kuris per daug užteršia deginimo sistemos įrenginius. To pasėkoje tokių atliekų panaudojimo Lietuvoje naujų galimybių ieškojimas yra svarbi nūdienos aktualija. Vienas plačiai taikomų polimerinių atliekų perdirbimo būdų yra termolizė (pirolizė), kurios metu sudėtingos žaliavos molekulės suskaldomos į mažesnės molekulines masės junginius, kurie gali būti naudojami kaip energinę vertę turinčios žaliavos. Šiuo atveju, cheminis skaidymas yra atliekamas specialiuose reaktoriuose esant 350 °C– 600 °C temperatūrai. Šiuo būdu yra perdirbamos ne tik naudotos padangos, bet ir kitokios polimerinės atliekos, o taip pat ir tekstilės atliekos, tokios kaip medvilnė [9, 10]. Proceso metu paprastai gaunama trijų tipų produktai: degios dujos, skystasis produktas – skystieji angliavandeniliai, tinkami kuro gamybai, ir neorganinių medžiagų kietasis likutis. Proceso metu gaunamas didelio šilumingumo (daugiau nei 40 MJ / kg) dujas galima naudoti kaip dalinį šilumos šaltinį tam pačiam termolizės procesui vykdyti [11]. Vertingiausias iš polimerinių atliekų termolizės produktų yra gaunami skystieji angliavandeniliai dėl savo aukšto kaloringumo, patogaus sandėliavimo ir transportavimo bei nesudėtingai pritaikomų žinomų tolimesnio apdorojimo technologijų tinkamo vartojimui kuro gamybai. Šio darbo tikslas – ištirti galimybes termolizės būdu perdirbti naudotų gumos regenerato trupiniais užterštas padangų tekstilės atliekas ir įvertinti gaunamų produktų savybes.

2. Medžiagos ir tyrimo metodika

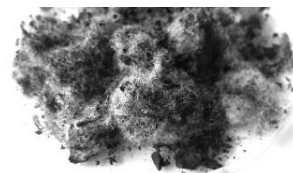
Darbe tiriamos naudotų lengvųjų automobilių padangų tekstilės susmulkintos atliekos. Vizualiai apžiūrint gautų padangų tekstilės atliekų skirtingų partijų pakuotes, nesunku pastebėti nevienodą smulkinto tekstilės pluoštų mišinio užterštumą padangų gumos regenerato trupiniais. Norint tyrimuose preliminariai įvertinti galimą gumos likučių kiekio įtaką gaunamiems termolizės produktams, atliekos buvo išrūšiuotos ir suskirstytos į 3 grupes (1 pav.).



a



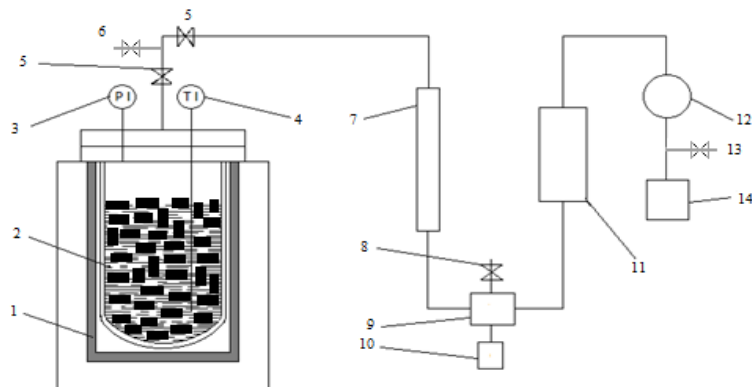
b



c

1 pav. Naudotų padangų tekstilės atliekos: a – mažai užterštos smulkiais gumos trupiniais, b – nerūšiuotos, c – gausiai užterštos gumos trupiniais

Tiriamų naudotu padangų kordų tekstilės atliekų termolizė (terminis skaidymas) buvo atliekama Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedros Naftos ir alternatyviųjų energijos išteklių perdirbimo technologijos laboratorijoje, naudojant 3000 cm³ tūrio pusiau nuolatinio veikimo vertikaliųjų reaktorių, sujungtą su reakcijos produkto šaldymo ir kondensavimo sistema bei įranga, skirta skystųjų produktų atskyrimui nuo dujinių (2 pav.).



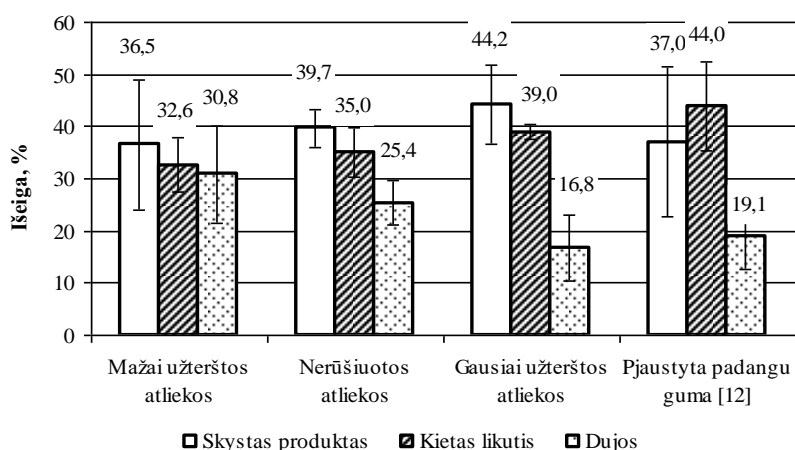
2 pav. Termolizės įrenginio schema: 1 – kaitinimo krosnis, 2 – reaktorius, 3 – slėgio daviklis, 4 – termopora, 5 – sklendė, 6 – vakuumavimo atvamzdis, 7 – orinis kondensatorius, 8 – apsauginis vožtuvas, 9 – separatorius, 10 – skystosios frakcijos rinktuvas, 11 – skystinis kondensatorius, 12 – dujų debito matuoklis, 13 – atvamzdis dujų mėginiams, 14 – degiklis [12]

Prieš vykdant termolizės procesą į reaktorių (2) sudedama 400 g perdirbamų padangų tekstilės atliekų. Sandariai uždarytas reaktorius kaitinamas elektrinėje kaitinimo krosnyje (1), keliant temperatūrą nuo 20 °C iki 550 °C 2,5 °C/min greičiu. Proceso metu slėgis reaktoriuje buvo palaikomas apie 0 bar. Prasidėjus termolizės procesui, susidarantys dujiniai ir skystieji produktai buvo atskiriami separatoriuje (8). Skystasis produktas buvo renkamas į specialią talpą (9), o susidariusios dujos buvo nukreipiamos per dujų debito matuoklį į deginimo fakelą. Pasibaigus procesui ir pilnai atvėsus termolizės proceso laboratorinei sistemai (~12 valandų), iš reaktoriaus kameros išimamas susidaręs kietasis likutis. Viso proceso metu sekami slėgio reaktoriuje manometrinio matavimo parodymai (3), o, esant reikalui, slėgis reguliuojamas sklende (5). Visų tirtų padangų tekstilės atliekų variantų termolizės procesai buvo kartojami po tris kartus ir apskaičiuojama vidutinė gautų rezultatų reikšmė. Pasibaigus termolizės procesui gautas skystasis produktas 24 val. buvo išlaikomas šaldytuve, kad atvėstų, vėliau centrifuguojant atskiriamas išsiskyres vanduo. Termolizės metu gauto skystojo produkto savybių rodiklių vertės nustatytos įprastiniais standartiniais metodais: tankis nustatytas naudojant stiklinį piknometrą su žyme, klampa naudojant kapiliarinį stiklinį a tipo viskozimetrą, šilumingumas nustatytas kalorimetru IKA C2000 (IKA, Vokietija) [13].

3. Naudotų padangų tekstilės atliekų termolizės rezultatų aptarimas

Kaip matyti 3 paveiksle pateiktuose rezultatuose, kai padangų tekstilės atliekos yra daugiau užterštos gumos regenerato trupiniais, termolizės metu skystojo produkto gauta daugiau nei perdirbant kitas atliekų grupes. Iš kitos pusės, įvertinant atskirų eksperimentų rezultatų sklaidą, galima teigti, kad visais šio tyrimo atvejais ir, lyginant su anksčiau gautais rankomis pjaustytos padangų gumos rezultatais, skystojo produkto išėiga kinta paklaidų ribose. Tuo tarpu taip pat vertingų degiųjų dujų daugiausia išsiskyrė perdirbant mažai

užterštas atliekas, o jų kiekis akivaizdžiai mažėja didėjant padangų gumos kiekiui atliekose [12]. Galima teigti, kad prieš perdirbimą termolizės būdu nėra tikslinga papildomai valyti ar rūšiuoti padangų tekstilės atliekas.



3 pav. Termolizės produktų išieiga

Taip pat matyti, kad tiriamų medžiagų termolizės metu susidarančio kietojo likučio kiekis didėja, didėjant gumos kiekiui atliekose ir yra didžiausias perdirbant tik padangų gumos atliekas. Nerūšiuotų atliekų atveju kietojo likučio susidaro apie 7 % daugiau nei perdirbant mažai užterštas atliekas, tačiau šiuo atveju nepageidaujamų pelenų gaunama ~10 % mažiau nei esant didesniai gumos kiekiui tekstilės atliekose.

Nors padangų gumos perdirbimas termolizės būdu yra plačiai tyrinėjamas daugelyje darbų, tačiau atskirai padangų tekstilės atliekų termolizės proceso ir rezultatų analizės publikuota nedaug. Ispanų mokslininkai atliko perdirbtų padangų tekstilės atliekų termolizę panašiomis sąlygomis ir gavo apie 10 % didesnę skystojo produkto išieigą, bet kartu didesnę ir kietojo likučio kiekį (~40 %) bei labai mažą dujų kiekį (~10 %) [14]. Šiuos rezultatus lyginti su aprašomo darbo rezultatais sudėtinga, kadangi minėti tyrimai buvo atlikti su labai mažais atliekų kiekiais (6 – 8 g), bet to nėra paminėta, koks slėgis kameroje buvo termolizės metu [14].

1 lentelė

Padangų tekstilės atliekų termolizės skystojo produkto savybės

Perdirbamų atliekų grupė	Kaloringumas (MJ/kg)	Tankis (kg/m ³)	Klampa (m ² /s)
Mažai užterštos atliekos	39,5±0,3	954,3±1,4	2,24±0,04
Nerūšiuotos atliekos	40,1±0,2	928,5±1,7	2,60±0,05
Gausiai užterštos atliekos	42,3±0,1	934,2±1,0	2,12±0,03
Pjaustyta padangų guma	41,9±0,8 [12]	904,3±9,8 [12]	2,37 – 2,60 [15]

Vienas iš labai svarbių įvairių kuro rūšių rodiklių yra jo šiluminė vertė (kaloringumas) [13]. Šis rodiklis priklauso nuo kuro prigimties, pavyzdžiui: durpių kuro šiluminė vertė 20 MJ/kg – 23 MJ/kg, vidutinis malkų (drėgnis 30 %) kaloringumas apie 9,2 MJ/kg, akmens anglies apie 25 MJ/kg, suskystintų dujų (50% butano/50% propano) ir dyzelino apie 43 MJ/kg [16]. Kaip matyti iš 1 lentelėje pateiktų rezultatų, padangų tekstilės termolizės metu gautas skystasis produktas turi pakankamai didelį kaloringumą, svyruojantį apie 39 – 42 MJ/kg, ir gali būti naudojamas kaip krosnių kuras arba perdirbamas į kitos paskirties degalus [12]. Visų tirtų atliekų grupių atvejais skystojo produkto tankis gautas šiek tiek didesnis, nei perdirbant vien padangų gumos atliekas, tačiau tarpusavyje skiriasi tik 2 % - 3 %. Didžiausia skystojo produkto kinematinė klampa esant 40 °C temperatūrai nustatyta nerūšiuotų atliekų atveju, tačiau jos vertės neviršija rezultatų gautų perdirbant rankiniu būdu pjaustytą padangą (1 lentelė).

4. Išvados

1. Smulkinimo būdu perdirbant naudotas lengvųjų automobilių padangas gautas gumos trupiniais užterštas padangų tekstilės atliekas darbe pasirinktomis termolizės sąlygomis (temperatūra 550 °C, slėgis 0 bar) galima perdirbti be

papildomo valymo ar kitokio rūšiavimo bei gauti apie 40 % skystojo produkto ir apie 25 % degių dujų, skaičiuojant nuo perdirbamų atliekų masės.

2. Padangų tekstilės atliekų užterštumo gumos trupiniais lygis neturi didelės įtakos gaunamo skystojo termolizės produkto kiekiui, tačiau didėjant gumos kiekiui atliekose susidarantių degių dujų dalis akivaizdžiai mažėja, o mažiausiai pageidaujamo kietojo likučio – pelenų kiekis didėja.
3. Gauta skystųjų angliavandenilių mišinio kaloringumas visais atvejais yra pakankamai didelis ir svyruoja apie 39 – 42 MJ/kg, tačiau šiek tiek didesnis gautas kai padangų tekstilės užterštumas gumos trupiniais buvo didesnis.

Literatūra

1. **Kersevicius V.**: Gumos atliekos – statybinių medžiagų žaliava: techniniai ir ekonominiai utilizavimo aspektai // Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba. **Vol. 3**, No. 21, (2002), p.p. 72-77.
2. **Landi D., Vitali S., Germani M.** Environmental analysis of different end of life scenarios of tires textile // 23rd CIRP Conference on Life Cycle Engineering, Procedia CIRP **Vol. 48** (2016), pp. 508 – 513.
3. Europos padangų perdirbimo asociacijos (ETRA) informacinis biuletėnis. Introduction to Tyre Recycling: 2013. Prieiga per internetą: < <http://www.etra-eu.org/> > [žiūrėta 2016-10-23].
4. **Wu B, Zhou M.** Recycling of waste tyre rubber into oil absorbent // Waste Management **Vol. 29** (2009), p.p. 355–359.
5. **Malaiškienė J., Nagrockienė D., Skripkiūnas G.** Possibilities to use textile cord waste from used tires for concrete // Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. **Vol. 23**(03) (2015) p.p 183–191, ISSN: ISSN 1648–6897 / eISSN 1822-4199.
6. **CEE Group. Recycled tires help sick children and horses** Prieiga per internetą: < <http://www.fcc-group.eu/en/FCC-CEE-Group/News-and-Media/News/Recycled-tires-help-sick-children-and-horses.html?ind=9> > [žiūrėta 2016-11-13].
7. **Parres F., Crespo-Amoro´ J. E., Nadal-Gisbert A.** Characterization of Fibers Obtained from Shredded Tires // Applied Polymer **Vol.113**(4), (2009), p.p. 2136 – 2142.
8. **Parres F., Crespo-Amoro´s J. E., Nadal-Gisbert A.** Mechanical Properties analysis of plaster with Fiber and microfiber obtained from shredded tyres // Constructuion and Building Materials **Vol. 23**(2009), p.p. 3182 – 3188.
9. **Martinez J. D., Puy N., Murillo R., Garcia T., Navarro M. V., Mastral A. M.** Waste tyre pyrolysis – A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews **Vol. 23**, (2013), p.p. 179–213.
10. **Zhu P., Sui S., Wang B., Sun K., Sun G.** A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY – GC – MS. // Journal of analytical and applied pyrolysis. **Vol. 71** (2004) p.p. 645 – 655.
11. **Fernández A., Barriocanal M.** Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres // Journal of Hazardous Materials, **Vol. 203-204**. (2012), pp. 2036-243.
12. **Jonusas A., Miknius L.** Effect of Pressure and Feedstock State on the Yield and Properties of Waste Tires Thermolysis Products // Energy and Fuels. **Vol. 28** (2014), p.p. 2465–2471.
13. **Barakauskas V., Mickevičius V., Miknius L.** Naftos ir jos produktų analizė, Mokomoji knyga. - Kaunas: Technologija, 2004. – 80. ISBN 9955 – 09 – 780 – 9.
14. **Fernández A., Barriocanal M.** Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres // Journal of Hazardous Materials, **Vol. 203-204**. (2012), p.p. 2036-243.
15. **Jonušas A., Miknius L.** Lengvųjų automobilių nudėvėtų padangų perdirbimas pirolizės būdu // Cheminė technologija. (2011) **Vol. 57**, No. 1-2, p.p 31-35.
16. **Kuro rūšių lyginamoji analizė.** Prieiga per internetą: <<http://remontogidas.lt/images/sildymas-kondicionavimas/Kuro%20rusiu%20lyginamoji%20analize.%20www.remontogidas.lt.pdf>> [žiūrėta 2017-04-10].

REPROCESSING OF USED TIRES TEXTILE WASTE INTO THE LIQUID HYDROCARBONS

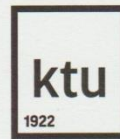
O. Belukhina, D. Milašienė, A. Jonušas

Summary

The rapid growth of the automotive industry is growing and the number of used tires. A part of these tires are recycled into rubber crumbs, which are used for rubber roofs, roads and playgrounds surfaces. However, during the separation of rubber from the scrap tire remains the textile wastes (~17 %), which are polluted with different size of rubber pieces. One of the ways of tire textile reprocessing is their decomposition to lower molecular weight products that have energetic value or other potential application.

In this research separated textile waste from the passenger car tires were investigated. In thermolysis experiments a 3000 cm³ capacity semi-continuous vertical reactor was used. The hermetically closed reactor loaded with 400 g of feedstock was heated by electrical muffle furnace, raising a temperature from 20 to 550 °C at a heating rate of 2.5 °C/min. The results showed that the higher quantity of rubber in the textile waste gave more liquid and solid products but in this case the generation of gaseous products is lower.

Key words: tire textile waste, thermolysis, reprocessing of tires



SERTIFIKATAS

Jaunųjų mokslininkų darbų parodoja-konkursas

04 27

Šiuo sertifikatu pažymima, kad

OLGA BELUKHINA

dalyvavo jaunųjų mokslininkų parodoje-konkurse
„Technorama 2017“, kurioje pristatė darbą

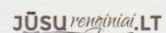
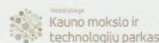
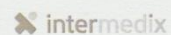
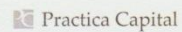
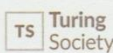
**naudotų padangų tekstilės atliekų perdirbimas
į skystuosius angliavandenilius**

„Technorama 2017“ darbų
vertinimo komisijos pirmininkė,
KTU Mokslo ir inovacijų
prorektorė

Asta Pundziienė

KTU „Santakos“ slėnis

T E C H
N O
R A 2017
M A



naudotų padangų tekstilės atliekų perdirbimas į skystuosius anliavandenilius



Autorė: Olga Belukhina

Vadovai: Vadovė Daiva Milašienė, konsultantas Arūnas Jonušas

Darbe tiriama galimybė padangų tekstilės atliekas termolizės būdu perdirbti į skystuosius anliavandenilius, tinkamus degalų gamybai.

Nors pastaraisiais dešimtmečiais pasaulyje daug dėmesio skiriama naudotų padangų perdirbimo klausimams spręsti, tačiau dėl sparčiai augančio visuomenės urbanizacijos lygio vis labiau auga ir naudotų padangų kiekiai. Vienas padangų utilizacijos kelių yra jų perdirbimas smulkinant ir gautas gumos, tekstilės ir metalo frakcijas vėliau panaudojant kaip antrines žaliavas. Smulkinimo technologijos yra įvairios, tačiau visais atvejais perdirbant padangas apytiksliai gaunama apie 67 % gumos

regenerato trupinių, ~ 14 % metalinių kordų laužo ir ~ 19 % susmulkintų tekstilinių kordų pluoštų mišinio, užteršto gumos regenerato trupiniais. Metalo atliekos perdirbamos įprastiniais metodais, o padangų gumos regenerato trupiniai yra plačiai naudojami įvairiose srityse: tiesiant kelius, stogu dangoms, žaidimų aikštelių paviršiams, parkavimo vietų žymeklių gamybai ir t.t. Padangų tekstilės atliekų antrinį panaudojimą komplikuoja jų užterštumas prikibusiais ir nenusisiojančiais gumos regenerato trupiniais ir, norint panaudoti antrinį tekstilinį pluoštą, reikalingos papildomos išlaidos gumos trupinių pašalinimui. Dėl šios priežasties padangų

tekstilės atliekos dažai yra deginamos kaip kuras šilumos gamybai arba nepanaudojamos jos kaupiasi atliekų aikštelėse. Prieš porą metų Lietuvos įmonė „Akmenės Cementas“ atsisakė toliau deginti gumos trupiniais užterštas padangų tekstilės atliekas dėl susidarancio didelio neorganinių medžiagų kiekio (pelenai), kuris per daug užteršia deginimo sistemos įrenginius, todėl tokių atliekų panaudojimo Lietuvoje naujų galimybių ieškojimas yra aktualus klausimas. Pristatomo darbo tikslas – ištirti galimybes perdirbti naudotų padangų tekstilės atliekas į skystuosius degalus. Termolizės procesas buvo atliekamas KTU Naftos ir alternatyviųjų energijos išteklių perdirbimo technologijos laboratorijoje pritaikant bendraautorius A. Jonušo disertaciniame darbe tyrinėtą padangų gumos perdirbimo metodiką. Nustatyta, kad pasirinktomis termolizės metodo sąlygomis padangų tekstilės atliekas galima perdirbti į skystuosius angliavandenilius be jokių papildomų valymo nuo gumos trupinių ar kitokio apdorojimo kaštų. Termolizės metu gaunama apie 40 % skystojo produkto, skaičiuojant nuo perdirbamo atliekų kiekio masės, išsiskiria apie 35 % dujų, kurias taip pat galima deginti šilumos gavimui. Nustatyta, kad gaunamo produkto kaloringumas svyruoja apie 40 – 42 MJ/kg. Tolimesnis šio darbo rezultatų pritaikymas galimas išsprendus aplinkosauginius klausimus.



1 pav. Padangų tekstilės atliekos



2 pav. Padangų tekstilės atliekos



3 pav. Gautasis skystasis produktas