

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS
JŪROS TECHNOLOGIJŲ IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS
INŽINERIJOS KATEDRA

JMNNF19 gr. studento
EUGENIJUS BERTAŠIUS

**PANAUDOTŲ PADANGŲ PIROLIZĖS ALYVOS NUSIERINIMAS
HIDRODINAMINĖS KAVITACIJOS REAKTORIUJE**

NAFTOS IR DUJŲ TECHNOLOGINIŲ PROCESŲ STUDIJŲ PROGRAMOS
MAGISTRANTO BAIGIAMASIS DARBAS

Vadovas: lekt. dr. Žilvinas Kryževičius

Klaipėda, 2021

MAGISTRO BAIGIAMŲJŲ DARBŲ LYDRAŠTIS

Pildo magistro baigiamojo darbo autorius

Bertašius Eugenijus

(magistro baigiamojo darbo autoriaus vardas, pavardė)

Panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimas hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje

(magistro baigiamojo darbo pavadinimas lietuvių kalba)

Patvirtinu, kad magistro baigiamasis darbas parašytas savarankiškai, nepažeidžiant kitiems asmenims priklausančių autorių teisių, visas baigiamasis magistro darbas ar jo dalis nebuvo panaudotas Klaipėdos universitete ir kitose aukštosiose mokyklose.

Bertašius Eugenijus

(magistro baigiamojo darbo autoriaus ir parašas)

Sutinku, kad magistro baigiamasis darbas būtų naudojamas neatlygintinai 5 m. Klaipėdos universiteto studijų procese.

Bertašius Eugenijus

(magistro baigiamojo darbo autoriaus ir parašas)

Pildo magistro baigiamojo darbo vadovas

Magistro baigiamąjį darbą ginti

(įrašyti – leidžiu arba neleidžiu)

2020 12 29

(data)

lekt. dr. Ž. Kryževičius

(magistro baigiamojo darbo vadovo vardas, pavardė ir parašas)

Pildo katedros, kuruojančios studijų programą, administratorius (sekretorius)

Baigiamasis darbas įregistruotas katedroje.....61JG-M-BD-I-.....

2021 01 08

(data)

A. Klemanskytė

(katedros sekretorės vardas, pavardė ir parašas)

Pildo katedros, kuruojančios studijų programą, vedėjas

Magistro baigiamąjį darbą ginti

2020 12 29

(data)

doc. dr. A. Senulis

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

Recenzentu(-ais) skiriu Prof. dr. A. Žukauskaitė, prof. dr. T. Paulauskienė.....

(įrašyti recenzento(ų) vardą, pavardę)

2020 12 29

(data)

doc. dr. A. Senulis

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO LYDRAŠTIS

2021-01-07

Patvirtinu, kad mano Magistro baigiamojo darbo tema *Panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimas hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje* bendraautorius yra mano darbo vadovaslekt. dr. Ž. Kryževičius ir kartu dirbę asmenys. Sutinku, kad darbo rezultatai gali būti publikuojami ir naudojami tolimesniuose tyrimuose.

Studentas

(parašas)

Bertašius Eugenijus

TVIRTINU:

JTGMF Inžinerijos katedros vedėjas

(parašas)

Audrius Senulis

Klaipėdos Universitetas
Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos magistranto baigiamasis darbas

PANAUDOTŲ PADANGŲ PIROLIZĖS ALYVOS NUSIERINIMAS HIDRODINAMINĖS KAVITACIJOS REAKTORIUJE

Autorius: Eugenijus Bertašius

Darbo vadovas: lekt. dr. Žilvinas Kryževičius

ANOTACIJA

Pasaulyje kiekvienais metais pagaminama daugiau nei 1,5 mlrd. padangų, iš kurių daugiau nei 1 mlrd. padangų po panaudojimo tampa atliekomis ir kelią didelę aplinkos taršą. Siekiant sumažinti aplinkos taršos mastą būtina naudoti tvarius padangų perdirbimo metodus, o vienas iš jų yra padangų pirolizė. Iš padangų išgautos pirolizės alyvos energetinė vertė yra artima dyzelino ir benzino vertei, tačiau dėl joje esančio per didelio sieros kiekio panaudotų padangų pirolizės alyvą būtina nusierinti iki leistinų normų. Vienas paprasčiausių, tačiau mažai ištirtas nusierinimo metodas yra hidrodinaminė kavitacija.

Įvertintas pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykio, proceso slėgio ir laiko poveikis pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumui ir nustatytos optimalios hidrodinaminės kavitacijos sąlygos pirolizės alyvos nusierinimo procesui.

Baigiamąjį darbą sudaro: 43 puslapiai, 2 lentelės, 25 paveikslai.

Raktiniai žodžiai: hidrodinaminė kavitacija, nusierinimas, oksidacija, panaudotos padangos, pirolizė, pirolizės alyva.

TURINYS

| | |
|--|-----------|
| ĮVADAS | 6 |
| I. LITERATŪROS APŽVALGA | 7 |
| 1.1. Netinkamos naudoti padangos ir jų sudėtis..... | 7 |
| 1.2. Netinkamų naudoti padangų perdirbimo būdai..... | 8 |
| 1.3. Pirolizė..... | 10 |
| 1.4. Pirolizės alyva ir jos savybės..... | 13 |
| 1.5. Pirolizės alyvos nusierinimo metodai..... | 14 |
| 1.6. Hidrodinaminė kavitacija..... | 16 |
| 1.6.1. Hidrodinaminės kavitacijos reaktorius..... | 18 |
| 1.6.2. „Venturi“ vamzdelis..... | 20 |
| 1.6.3. Naftos produktų nusierinimas, naudojant hidrodinaminę kavitaciją..... | 21 |
| II. TYRIMO METODAI | 24 |
| 2.1. Eksperimento atlikimo etapai..... | 24 |
| 2.2. Kokybiniai pirolizės alyvos tyrimo metodai..... | 27 |
| III. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS | 30 |
| 3.1. Panaudotų padangų pirolizės rezultatai..... | 30 |
| 3.2. Pirolizės alyvos nusierinimo rezultatai..... | 31 |
| 3.3. Nusierintos alyvos tankio tyrimo rezultatai..... | 37 |
| 3.4. Nusierintos alyvos klampos tyrimo rezultatai..... | 38 |
| 3.5. Rezultatų aptarimas..... | 40 |
| LITERATŪROS SĄRAŠAS | 42 |
| SUMMARY | 45 |

IVADAS

Šiai laikais, kai mokslas ir technologijos sparčiai progresuoja, o gyvenimas tampa vis patogesnis ir naudojami daiktai yra lengviau prieinami, susiduriama su kita problema – itin dideliu vartojimu. Per didelį vartojimą, kaip problemą galima vadinti tada, kai daiktai, produktai, jų dalys ir pakuotės yra neperdirbamos ir kelia neigiamą poveikį aplinkai. Yra nustatyta, kad visame pasaulyje kiekvienais metais susidaro apie 1,5 mlrd. vienetų panaudotų padangų, kurių bendra masė siekia 17 mln. tonų. Tik dalis šių padangų yra perdirbamos, o kitos yra šalinamos sąvartynuose. Atsižvelgiant į besivystančių šalių augančius poreikius ir vertinant prognozes, kuriose teigiama, kad 2030 metais panaudotų padangų atliekų bus per 5 mlrd. vienetų – matomas tik didėjantis panaudotų padangų atliekų susidarymo mastas. Vienas daug žadantis procesas, kurio dėka panaudotas padangas galima paversti aukštesnės pridėtinės vertės produktu yra pirolizė. Pirolizės proceso metu gautą skystą fazę – alyvą, galima prilyginti naftos produktams, tačiau šios alyvos pritaikymas tiesioginiam vartojimui, degalams yra ribotas dėl didelės sieros koncentracijos.

Pramonėje populiariausias nusierinimo būdas yra hidrovalymas, šis procesas yra labai efektyvus ir šiuo būdu sieros kiekį galima sumažinti iki 350 ppm. Tačiau šio proceso vykdymui reikalinga aukšta temperatūra, didelis slėgis bei pastovus ne tik regeneruoto, bet ir naujo katalizatoriaus tiekimas. Siekiant dar labiau sumažinti sieros kiekį degaluose, kad jie atitiktų Euro 6 standarte keliamus reikalavimus t. y. sieros kiekis negali viršyti 10 ppm, yra pasitelkiami oksidacijos ir adsorbcijos procesai, kurie sumažina sieros koncentraciją iki minėtos vertės.

Hidrodinaminė kavitacija yra oksidacijos procesas, kadangi šio proceso metu yra generuojami OH^- ir H^+ radikalai, nes hidroksilo radikalas pasižymi stipriomis oksidacijos savybėmis. Dėl šios priežasties hidrodinaminę kavitaciją yra siekiama panaudoti nusierinimo tikslams.

Darbo tikslas – įvertinti skirtingų proceso sąlygų hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje įtaką panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimui.

Darbo uždaviniai:

1. Nustatyti panaudotų padangų pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykio ir slėgio įtaką alyvos nusierinimo efektyvumui.
2. Nustatyti proceso trukmės įtaką panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimo procesui hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje.
3. Pateikti optimalias pirolizės alyvos nusierinimo proceso hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje atlikimo sąlygas.

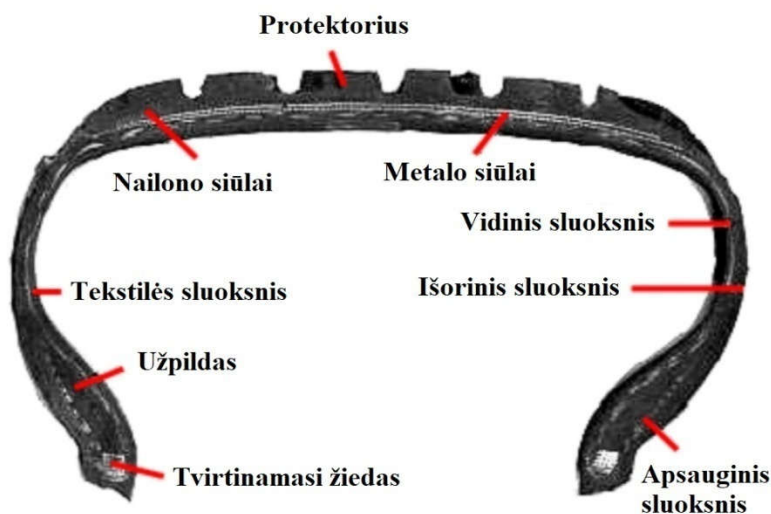
I. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Netinkamos naudoti padangos ir jų sudėtis

Remiantis vertinimais, metinė pasaulinė padangų gamyba yra apie 1,5 mlrd. vienetų, tai yra apie 17 mln. tonų naudotų padangų, jų gamybos rodikliai toliau auga, nes jų paklausa besivystančiose šalyse greitai didėja. Norint išspręsti aplinkos apsaugos problemas susijusias su netinkamomis eksploatuoti padangomis, turi būti rastas ekologiškas jų perdirbimo būdas. Tai galėtų sumažinti priklausomybę nuo iškastinio kuro ir tapti alternatyviu energijos ir kuro šaltiniu, ypač kai šių dienų poreikiai vis auga. (Arabiourrutia et al. 2020)

Kasmet milijonai padangų išmetamos ar užkasamos visame pasaulyje, o tai kelia labai didelę grėsmę ekologijai. Manoma, kad 2030 m. bus išmesta per 5000 mln. padangų (Thomas et al. 2016)

Išmestos padangos dažnai sukelia „juodąją taršą“, nes jos nėra biologiškai skaidomos ir kelia potencialią grėsmę aplinkai (Nehdi and Khan, 2001). Padangos be tinkamos priežiūros ar perdirbimo užteršia gruntą, kelia gaisro pavojų (Brandsma et al. 2019). Sąvartynuose guminės padangos lengvai nesuyra (Juma et al. 2006).



1 pav. Tipinė padangų struktūra (Dobrota et al. 2020)

Tipinė padangos struktūra parodyta 1 paveiksle. Padangos, priklausomai nuo gamintojų, turi skirtingas procentines medžiagų vertes juose, vidutinės panaudotų medžiagų vertės skirtingų tipų padangos pateiktos 1 lentelėje. Tačiau pagal 1 lentelėje pateiktus duomenis gali skirtis dėl sudėties, nes padangose gali būti daugiau elementų, tačiau pagrindiniai elementai yra guma, anglis, metaliniai įdėklai ir tekstilės įdėklai. (Dobrota et al. 2020)

1 lentelė. Vidutinė padangos sudėtis, masės procentais (Dobrota et al. 2020)

| Sudėtis | Guma | Anglis | Metalai | Tekstilė | Cinko oksidai | Kita |
|------------------------|------|--------|---------|----------|---------------|------|
| Lengvieji automobiliai | 48 | 21,4 | 15,6 | 5,5 | 1 | 8,5 |
| Sunkvežimiai | 45 | 22 | 23 | 3 | 2 | 5 |
| Bekelės transportas | 47 | 22 | 12 | 10 | 2 | 7 |

Vidutiniškai viena lengvojo automobilio padanga turi nuo 30 iki 35 MJ kg⁻¹ potencialios energijos. Šios vertės, yra kur kas didesnės nei akmens anglies, kurios šiluminė vertė yra nuo 16,077 iki 33,412 MJ kg⁻¹, todėl sudeginus tokį patį kiekį panaudotų padangų yra gaunamas mažesnis nesudegusio likučio kiekis nei deginant akmens anglį. (Ruwona et al. 2019).

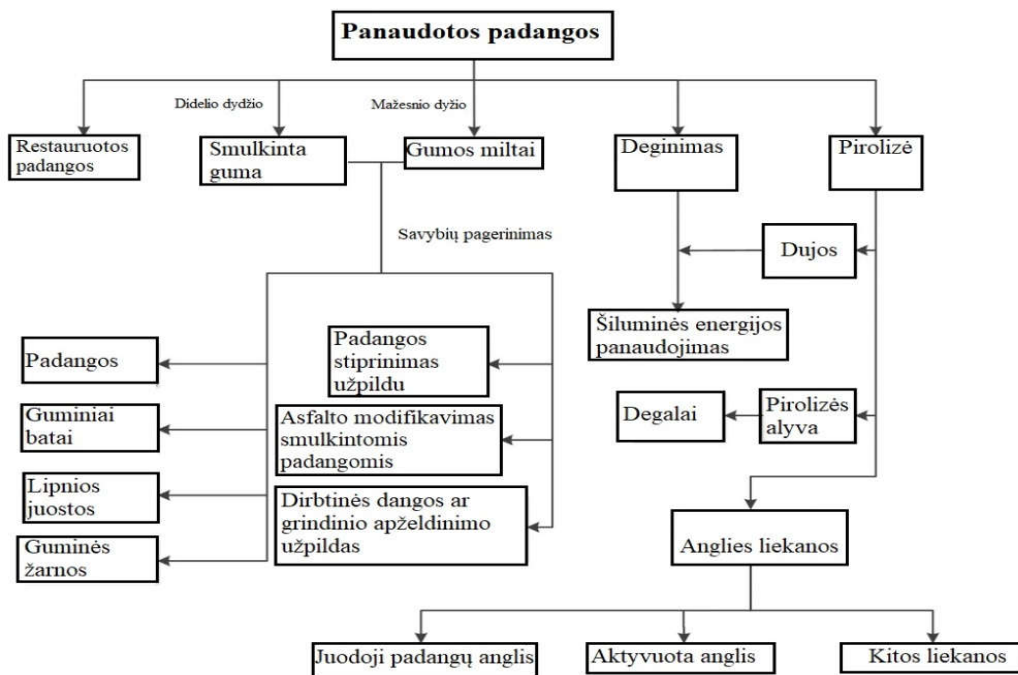
1.2. Netinkamų naudoti padangų perdirbimo būdai

Dėl didelio padangų kiekio teršiančio aplinką padangų atliekų perdirbimas tapo pasauliniu prioritetu. Didžiausią padangų atliekų perdirbimo proceso problema yra jų komponentų atskyrimas (guma, tekstilė įdėklai ir metaliniai įdėklai). (Dobrota et al. 2020)

Deginant padangas galima perdirbti dalį energijos, tačiau deginimo metu susidaro toksiškos dujos, kurioms reikalingos brangios išmetamųjų teršalų kontrolės sistemos. Pagal „Xinhua News Agency“, autoritetingos žiniasklaidos priemonės Kinijoje, ataskaitą, metinis padangų atliekų kiekis Kinijoje viršija 13 mln. tonų, o jų kiekio tempas augimas nuo 6 iki 8 proc. per metus. (Xu et al. 2020)

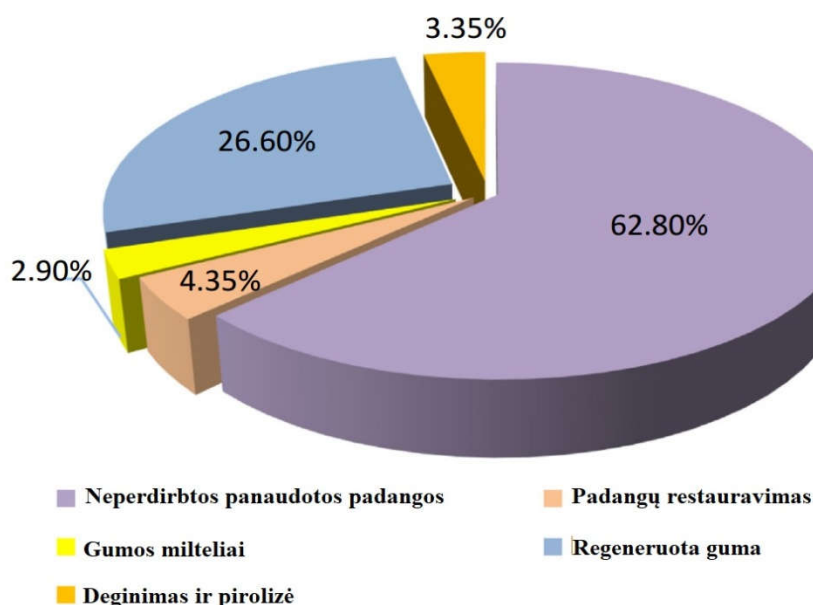
Padangų atliekų apdorojimas yra pasaulinė problema. Didesnį dėmesį reikia skirti jų perdirbimo procesui ir pakartotiniam jų medžiagų panaudojimui. Pagrindiniai visapusiško padangų atliekų panaudojimo veiksniai apima: išvestinį kurą, padangų restauravimą, gamybą iš perdirbto kaučiuko ir terminį skaidymą. Iki šiol pagrindinis padangų atliekų tvarkymas buvo šalinimas sąvartyne ir deginimas. (Wang et al. 2020)

Keletas padangų naudojimo būdų yra parodyta 2 paveiksle. Kai kuriose šalyse netinkamos naudoti padangos vis dar yra traktuojamos, kaip bendros atliekos. Padangos pagamintos iš netirpių ar ugniai atsparių polimerinių elastomerų, kuriems suskaidyti prireikia šimtų metų. (Xu et al. 2020)



2 pav. Padangų atliekų naudojimo būdai ir jų taikymas (Xu et al. 2020)

3 paveiksle parodyta, kad padangų atliekos yra daugiausia panaudojamos padangoms restauruoti ir gaminti regeneruotą kaučiuką ir gumos miltelius. Perdirbtų ir pakartotinai panaudotų produktų praktinė nauda nėra didelė, gumos miltelių panaudojimo galimybės be antrinės taršos, šiuo metu yra tik 2,9 proc. Susiję tyrimai rodo, kad padangų atliekų perdirbimo lygis buvo didžiausias 2015 m. – apie 45,9 proc. Gumos miltelių gamyba siekė 350 tūkst. tonų, o iš jų tik 150 tūkst. tonų buvo panaudojama gaminant asfaltą, kuris sudarė 42,86 proc. smulkintos gumos produkcijos. (Wang et al. 2020)



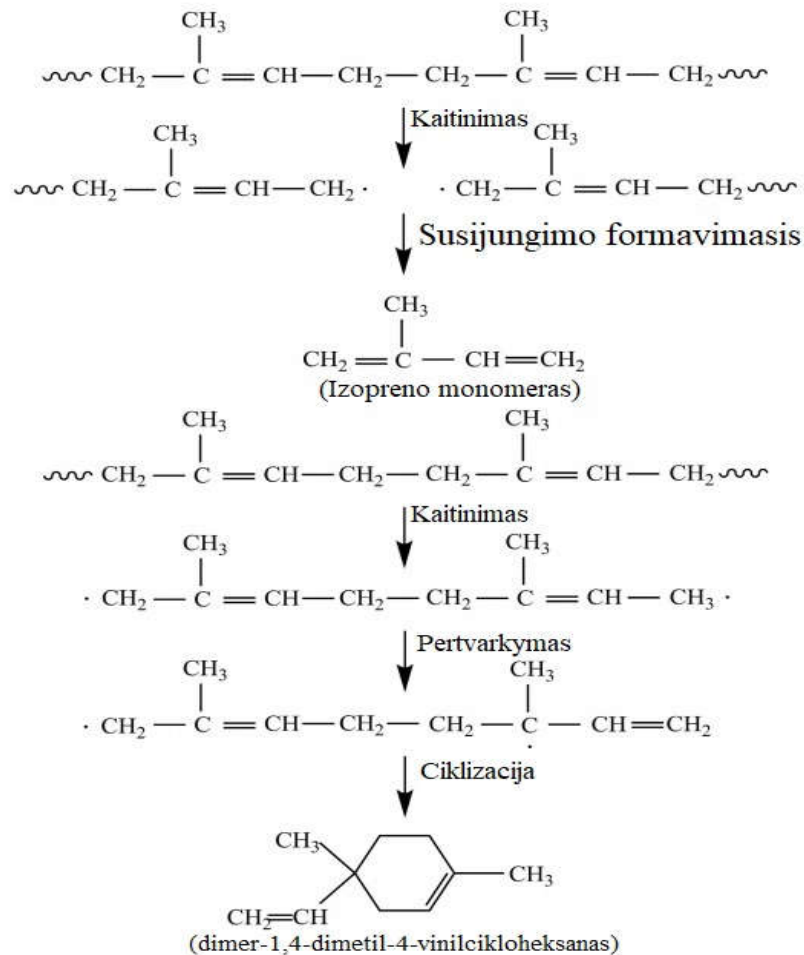
3 pav. Panaudotų padangų utilizavimas (Wang et al. 2020)

Tarp daugybės panaudotų padangų perdirbimo metodų pirolizė yra laikoma perspektyviu termocheminiu atliekų šalinimo procesu. (Xu et al. 2020)

1.3. Pirolizė

Pirolizė yra termocheminis procesas, kai tam tikra žaliava kaitinama esant vidutinei temperatūrai, paprastai tarp 400 ir 800 °C, esant atmosferos slėgiui. Šiomis sąlygomis žaliava paverčiama lengvosiomis dujomis, skysta ir anglies pavidalo kieta medžiaga arba anglimi. Taigi šis procesas padangų atliekas paverčia naujais pridėtinės vertės produktais. Jeigu guma, gaunama iš padangų atliekų, yra reikšminga medžiagos dalis susidedanti iš suodžių (apie 40 proc.), kurias galima pakartotinai naudoti naujų padangų gamyboje. Kitas pagrindinis pirolizės produktas yra padangų pirolizės alyva – skysta frakcija. Padangų pirolizės skystis daugiausia naudojamas šilumos ir elektros gamybai, todėl sumažėja iškastinio kuro poreikis. Atsižvelgiant į didžiulį kasmet šalinamų padangų atliekų kiekį ir didelį kaloringumą (šiluminė vertė), padangų pirolizės skysčio šiluminė vertė yra apie 40–44 MJ kg⁻¹, o tai rodo, didelį potencialą siekiant sumažinti iškastinio kuro poreikį. Galiausiai nekondensuojamos dujos, kurios yra naudojamas *in situ* pirolizės procesui reikalingos energijos tiekimui. (Muelas et al. 2019)

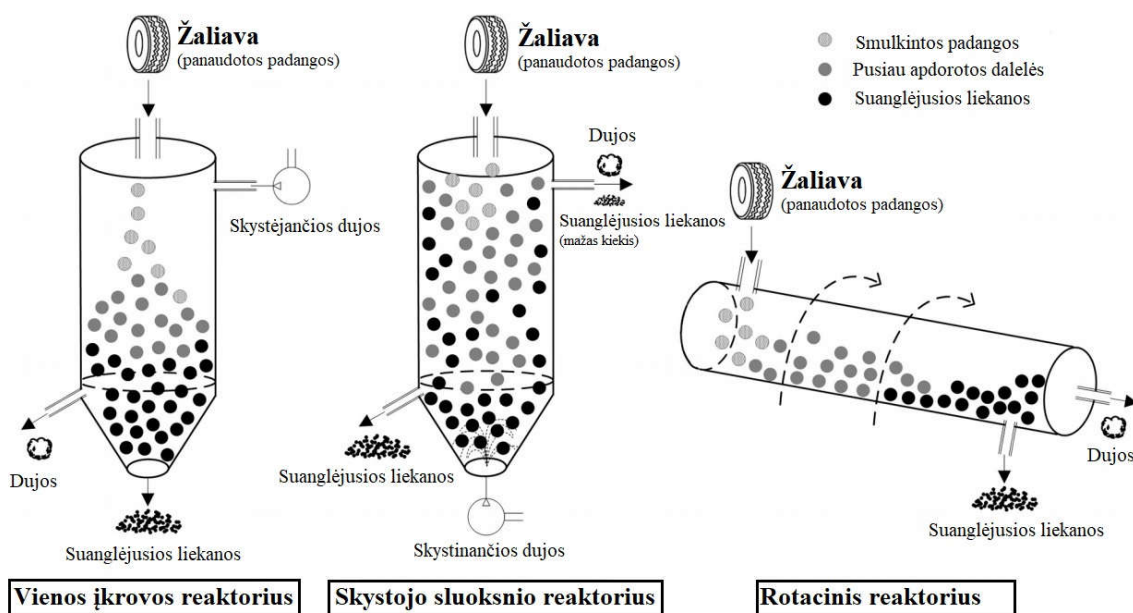
Dauguma padangų pirolizės procesų veikia 250–500 °C temperatūros diapazone, nors kai kurie procesai veikia iki 900 °C. Esant aukštesnei temperatūrai apie 250 °C, susmulkintos padangos išskiria didesnį kiekį alyvos ir dujų, tuo tarpu esant aukštesnei kaip 400 °C, alyvos išėiga ir kietosios padangos pagamintos anglies gali sumažėti palyginti su dujų gamyba. Pirolizė gali būti klasifikuojama kaip atmosferinė, vakuuminė, katalizinė, greita arba lėta pagal taikomus veikimo parametrus. Pagal taikomą slėgį pirolizė gali būti atmosferos arba vakuumas. Vakuuminės pirolizės privalumai yra susiję su inertinių dujų srauto sumažėjimu reaktoriuje, o tai lemia reakcijų greitį ir buvimo laiką. Todėl patiriamos mažesnės energijos sąnaudos ir gaunama didesnė skystos frakcijos išėiga bei geresnė jos komponentinė sudėtis. Tai teigiamas aspektas siekiant gaminti degalus, kurių naudojimas išskirs mažiau taršias emisijas. Norint padidinti skystų produktų išėigą arba greitį gali būti naudojama katalizinė pirolizė. Vandenilis gali būti naudojamas anksčiau nurodytam tikslui (vandenilinė pirolizė). Yra ištirta alternatyva, kurią galima vadinti klasikine, tai yra, kai terpe padangų pirolizei yra naudojamas vandenilis. Vandenilinė pirolizė galima atlikti skystoje fazėje. Pagrindiniai privalumai yra šie: 1) mažesnė galutinė temperatūra (350–400 °C), 2) maksimali skystos fazės išėiga ir aukštos kokybės produktai dėl jų nebuvimo kokso ir repolimerizacijos reakcijų. (Antoniou et al. 2013)



4 pav. Po pirolizės natūralaus kaučiuko suskaidymas iš pagrindinės grandinės į izopreno monomeras ir dvigubos masės dimerus (arba jo izomeras). (Xu et al. 2020)

Termocheminis organinių medžiagų skaidymas vyksta padidėjusioje temperatūroje be deguonies. Tai reiškia, kad tuo pačiu metu keičiama cheminė sudėtis ir fizinė būseną ir yra negrįžtama. Pirolizės reakcijos procesas prasideda silpnosiose molekulės vietose, ypač tretiniuose ir antriniuose anglies atomuose, kaip parodyta 4 paveiksle. Natūralaus kaučiuko krekingas daugiausia prasideda nuo pagrindinės grandinės anglies atomų. Tai yra daugiausia todėl, kad C–C jungties disociacijos energija yra mažesnė nei C–H ryšys. C–C ryšys yra linkęs nutrūkti. Tada po kaitinimo susiformuoja laisvieji radikalai. Susiformavus laisviesiems radikalams C–H ir greta esančių laisvųjų radikalų atomai gali būti jungiami C–C jungtimi, dėl kurio atsiranda grandininė prarastų monomerų reakcija. Makrolygiu pirolizė gali atskirti kietąsias medžiagas padangoje, pvz.: plieno viela ir suodžius iš lakiųjų skystų ir dujinių junginių, kurie gali būti naudojami kaip kuras. Reaktoriuje guma suminkštėja po to kaučiuko polimerai nuolat skyla į mažesnius molekules. Šios mažesnės molekulės ilgai išgaruoja ir išsina iš reaktoriaus. Šie garai gali būti deginami tiesiogiai, kad būtų sukurta galia arba kondensuotas į skystą tipo fazę, kuri paprastai naudojama kaip kuras. Kai kurios molekulės yra per mažos kondensuotis. Jos lieka dujomis, kurios gali būti sudegintos kaip kuras.

Medžiagos, kurios buvo padangos dalis, apie 40 proc. masės, pašalinamos kaip kietos medžiagos. Gerai atliktas padangų pirolizės procesas yra labai švarus, beveik neišmetama atliekų. (Xu et al. 2020)



5 pav. Trys pagrindiniai reaktorių tipai panaudotų padangų pirolizei. (Xu et al. 2020)

Šiuo metu pagrindiniai reaktorių tipai yra: vienos įkrovos reaktoriai, skystojo sluoksnio reaktoriai ir rotaciniai reaktoriai (5 pav.). Vienos įkrovos reaktoriuje talpa stovi ir skystis reaguoja per įkrovos talpą. Reaktorius turi mažesnę mechaninį katalizatoriaus nusidėvėjimą, o tai leidžia sumažinti reaktoriaus tūrį ir taip galima išgauti didesnius gamybos pajėgumus nedidinant eksploatacinių sąnaudų. Medžiagos buvimo laikas gali būti tiksliai kontroliuojamas, o temperatūros pasiskirstymą galima tinkamai reguliuoti ir taip pasiekti aukštą bei naudingą selektyvumą. Vienas iš šio tipo reaktoriaus trūkumų yra mažas šilumos perdavimo efektyvumas. Skystojo sluoksnio reaktorių naudoja dujas arba skystį, kad galėtų praeiti per granules kietajame sluoksnyje ir taip sukelia kietąsias daleles suspenduotoje judėjimo būsenoje. Skystojo sluoksnio reaktorių privalumas yra tas, kad srauto kietosios fazės ribinis plotas yra didelis, o tai naudinga heterogeninei reakcijai ir gali pagerinti katalizatoriaus naudojimo greitį. Trūkumas yra, kad dujos gali praeiti per talpą išilgai, o esant dideliame burbuliukų kiekiui suprastėja dujų ar skysčių kontaktas su įkrova. Todėl verdančio sluoksnio reakcijos greitis yra mažesnis nei vienos įkrovos reaktoriaus. Tuo pat metu sustiprėja katalizatoriaus dalelių susidūrimų skaičius, todėl padidėja katalizatoriaus nuostoliai, apsunkinamas dulkių pašalinimo ir padidėja vamzdelių ir talpyklos nusidėvėjimas. Nuolatinį būgnų sukimasis skatina medžiagų maišymąsi ir padidina naudingą masės perkėlimo efektyvumą rotaciniame reaktoriuje ir šilumos perdavimą pirolizės procese. Tuo pat metu yra lengviau kontroliuoti buvimo laiką reaktoriuje, o nuolatinis žaliavos papildymas gali palengvinti pirolizės

reakciją, ją vykdant pramoniniu mastu. Tačiau šio tipo reaktoriaus pelenų ir šilumos nuostoliai yra didesni, o žaliavos ir energijos sunaudojama daugiau lyginant išgaunamo produkto. (Xu et al. 2020)

1.4. Pirolizės alyva ir jos savybės

Padangos gaminamos taip, kad atlaikytų didelias apkrovas ir daugiausia susideda iš trijų rūšių medžiagų, tokių kaip: gumos mišiniai, plienas ir audiniai. Kiekviena medžiaga atlieka savo vaidmenį tinkamai veikiant padangai – tvirtumas, lankstumas ar ilgaamžiškumas. Skirtingų mokslininkų atlikta padangų sudėties analizė rodo, kad sieros kiekis padangose vidutiniškai yra 1,6 proc.; kaip parodyta 2 lentelėje.

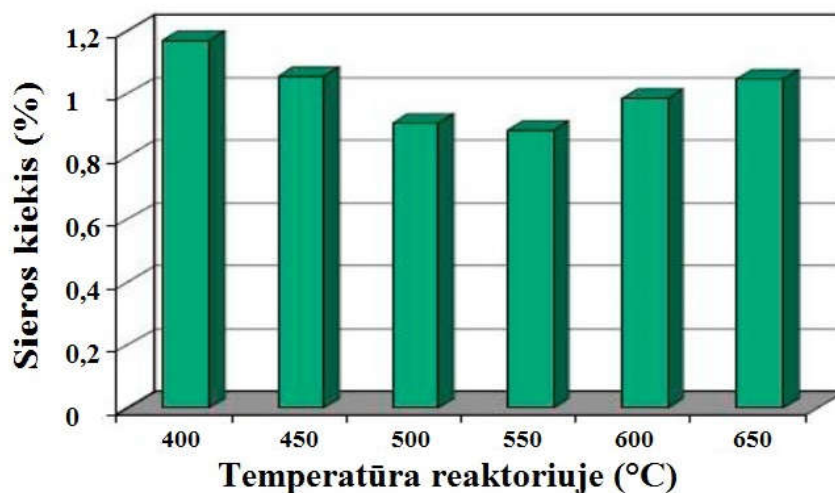
2 lentelė. Padangų cheminė sudėtis (Serefentse et al. 2019)

| Cheminė padangų sudėtis | 1 analizė | 2 analizė | 3 analizė | 4 analizė | 5 analizė | 6 analizė |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| C | 88,5 | 80,4 | 84,8 | 83,2 | 86,4 | 88,6 |
| H | 6,6 | 8,7 | 8,6 | 8,9 | 8,6 | 8,3 |
| N | 0,4 | 0,3 | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |
| S | 1,6 | 1,6 | 1,4 | 1,6 | 1,6 | 1,4 |
| O | 2,9 | 9 | 4,6 | 6 | 3,1 | 1,3 |

Siera gaunama iš kaučiuko vulkanizavimo būdu, padangų gamybos procese, kuris iš esmės yra kryžminis guminių monomerų sujungimas su siera, kuri yra kryžminio susiejimo agentas. Šis kryžminis sujungimas su siera suteikia gumai mechaninį stiprumą. Pirolizuojant padangų atliekas, skilimas paprastai prasideda apie 200 °C temperatūroje ir baigiasi 500 °C temperatūroje. Tada gaunami trys produktai, kurių kiekvieno išeiga priklauso nuo pirolizės proceso sąlygų. Taip yra, nes pirolizės produktai svyruoja nuo lengvųjų alkanų iki kokso ir todėl priklauso nuo galutinio pirolizės proceso tikslo, svarbu nustatyti optimalias pirolizės proceso sąlygas, tokias kaip temperatūra, įkrovos dydis, pirolizės proceso laikas, slėgis ir priklausomai nuo reaktoriaus tipo – žaliavos tiekimo greitis. Skirtingi tyrimai rodo skirtingą pirolizės veikimo temperatūrą padangų atliekoms. Pirolizės alyvos savitasis svoris yra tarp 0,90–0,98 kg L⁻¹, sieros kiekis tarp 1–1,5 proc. ir kinematinė klampa, kuri svyruoja tarp 2,5–5,5 cSt (mm² s⁻¹). Tai reiškia, kad tai yra skystis, o padangos pirolizės alyvos kalingumas yra tarp 41–44 MJ kg⁻¹, kuris yra panašus į dyzelino ir benzino. Dėl to pirolizės alyva, kaip žaliava yra tinkama vystyti jos kokybinius tyrimus ir taikyti daugybę valymo būdų. (Muelas et al. 2019)

1.5. Pirolizės alyvos nusierinimo metodai

Plačiausiai naudojamas sieros šalinimo būdas yra vandenilinis nusierinimas, kuris vis dėl to daugeliui tyrinėtojų pasirodė per brangus ir todėl nėra laikomas tvariu mažoms ir vidutinėms pirolizės atliekančioms įmonėms. Kitas sieros pašalinimo būdas yra virimo temperatūros pakeitimas per alkilinimą. Tai yra tas atvejis, kai junginių, turinčių sieros, virimo temperatūra yra aukštesnė ir kai taip atsitinka, lengvosios sieros turinčių junginių, frakcijos galima pašalinti distiliuojant. Eksperimentai buvo vykdomi ir su temperatūros poveikiu sieros pašalinimui pirolizės metu. 6 paveikslas rodo jų rezultatus, kuriame galima pastebėti, kad sieros kiekis skystame produkte kinta priklausomai nuo temperatūros. Sieros kiekis panaudotų padangų pirolizės alyvoje iš esmės sumažėjo pakilus pirolizės proceso temperatūrai iki 550 °C, o vėliau vėl padidėjo. (Serefentse et al. 2019)



6 pav. Reakcijos temperatūros poveikis sieros kiekiui skystame produkte (Serefentse et al. 2019)

Vandenilinis nusierinimas yra įprastas naftos perdirbimo pramonėje naudojamas metodas, pasiekiamas reaguojant alyvai ir vandenilio dujoms. Nors šis metodas yra dažniausiai naudojamas, jis yra brangiausias. Tinkamoms reakcijos sąlygoms sukurti reikalinga aukšta, nuo 320 iki 450 °C temperatūra, didelis vandenilio dujų slėgis (>20 barų ir iki 200 barų) ir katalizatorius. Daugeliu atveju šis metodas atliekamas vienu metu naftos ir vandenilio tiekimas į fiksuoto sluoksniu reaktorių su katalizatoriumi. Tam naudojami standartiniai katalizatoriai NiMo/Al₂O₃ ir CoMo/Al₂O₃, tačiau yra daug daugiau tipų. Kai vandenilio srautas yra pakankamas, tačiau yra kontakto trukmės apribojimų, kurie paprastai būna nepertraukiamo srauto reaktoriuose NiMo katalizatoriai yra idealūs, o CoMo katalizatoriai yra efektyvesni vienkartinės įkrovos reaktoriuose. Šiuo nusierinimo metodu, norimą sieros kiekio pašalinimo vandeniliu, metu reikia daugiau nei tris kartus padidinti katalizatoriaus tūrį, lyginant su reaktoriaus dydžiu santykiu. (Ali et al. 2006)

Nusierinimas oksidacijos būdu apima sieros turinčių junginių pavertimą atitinkamais sulfoksidais (kur vienas deguonis yra prijungtas prie sieros atomo) ir tada prie sulfonų (kur du oksigenai pritvirtinti prie sieros atomo). Šie junginiai yra poliariniai, todėl dėl padidėjusio selektyvumo gali būti pašalinti adsorbuojant arba ekstrahuojant. Be to, S–C jungties energija sumažėja oksiduojant junginį. Šios reakcijos būna atliekamos esant ne per didelei temperatūrai (nuo 50 iki 100 °C) ir tai yra viena iš priežasčių, dėl kurių šis metodas yra patrauklesnis dėl to, kad jis yra pigesnis už vandenilio nusierinimą. Tačiau renkantis oksiduojantį agentą reikia gerai jį įvertinti, nes kai kurie oksidatoriai nėra selektyvūs ir linkę sukelti šalutines reakcijas, kurios keičia alyvos kokybę ir kiekį. Oksidacinį nusierinimo metodą sierai pašalinti iš žaliavinės pirolizės alyvos buvo bandoma naudoti, kaip penkių pakopų valymo proceso dalis: 1) Apdorojimas vandenilio ir sieros rūgštimi, 2) Aktyvuotas bentonito – kalcio oksidas, 3) Vakuuminė distiliacija, 4) Oksidacinis nusierinimas, 5) Plovimas ir džiovinimas. Vykdydami šį procesą, sieros kiekis sumažintas nuo 1,13 iki 0,43 proc. (Dogan et al. 2012). Dar buvo taikomi du oksidacinio nusierinimo metodai: a) nusierinimas oksidacijos būdu ir ekstrahavimas metanoliu, b) oksidavimas naudojant Fenton katalizatorius, veikiant ultragarsu ir adsorbuojant. Taikant a) metodą: 100 ml padangų atliekų pirolizės alyvos (kurių siera = 8700 mg kg⁻¹), 14 ml skruzdžių rūgštis (85 proc. masės) ir 6 ml vandenilio peroksido (50 proc. masės) buvo sumaišytos kartu, kaitinami 30 min. ultragarso vonioje 70 °C temperatūroje, 400 sūkių per minutę. Po to seka trys nuoseklios ekstrakcijos, naudojant metanolį santykiu 1 pirolizės alyvos ir 1 metanolis. Nusierinimas buvo pasiektas 53 proc. Antruoju metodu – 100 ml pirolizės alyvos, 50 ml 3 proc. vandenilio peroksido ir 1 g kietas katalizatorius buvo sumaišytas ir mišinys pašildytas iki 90 °C maišant 400 apsisukimams per minutę ir švitinant ultragarsu 200 W. Kietasis katalizatorius buvo filtruojamas ir skystis dekantuojamas daugiau nei 30 minučių. Viršutinių fazių angliavandeniliai buvo praleisti per koloną su silikagelio adsorbentu. Užfiksuoti geriausi nusierinimo rodikliai geležies (II) ir geležies (III) chlorido kaip katalizatorių, kurių nusierinimo rodikliai yra atitinkamai 57,1 ir 64,0 proc. (Al-Lal et al. 2015)

Nusierinimas ekstrahuojant – tai skystų mišinių (tirpalų) arba kietųjų medžiagų atskyrimo į sudedamąsias dalis procesas. Sieros organiniai junginiai lengviau tirpsta poliniuose tirpikliuose nei angliavandeniliai. Dėl savo pritaikomumo žemoje temperatūroje ir slėgyje šis metodas gali būti atliekamas santykinai žemomis sąlygomis ir yra lengviau įgyvendinamas. Dažniausiai šio metodo metu naudojami tirpikliai yra acetonas, metanolis, polietilenglikolis, etanolis ir azoto pagrindu pagaminti tirpikliai ir tai parodė, kad sieros pašalinimo rodikliai svyruoja nuo 50 iki 80 proc. Pašalinimo greitis priklauso nuo atliktų ciklų skaičiaus, kuo didesnis ekstrahavimo ciklų skaičius – tuo didesnė nusierinimo norma. Tam, kad būtų išpildytas šis nusierinimo metodas, reikia:

- Tinkamo tirpiklio, galinčio veiksmingai ištirpinti sieros organinius junginius;

- Pirolizės alyvos ir tirpiklio klampa turėtų būti maža, kad būtų galima glaudžiau kontaktuoti tarp dviejų skysčių, siekiant pagerinti ekstrahavimą;
- Kad tinkamai fiziškai atsiskirtų komponentai, tirpiklis ir alyva turi būti nesimaišantys. (Ali et al. 2006)

Šis metodas taikomas oksidaciniam nusierinimui, nes atskirai sieros pašalinimo greitis yra apie 45 proc.; naudojant oksidaciją, sieros pašalinimo efektyvumas gali padidėti iki 95 proc. (Gao et al. 2009)

Nusierinimas adsorbcijos metodu, šis metodas priklauso nuo to, kiek alyvoje gali būti sieros organinių junginių selektyviai adsorbuotų kietu sorbentu. (Javadli et al. 2012) Kaip ir ekstrahavimo metodu, sierapašalinama adsorbcijos metodu, po to seka pirolizės alyvos oksidacija. Metodas turi pranašumą, nes jį galima atlikti esant žemai temperatūrai ir sieros pašalinimo greitis, kurį galima pasiekti naudojant šį metodą, gali būti didelis. (Ke and Xin, 2010)

Nusierinimas nusodinant, šis metodas pagrįstas formavimu, po kurio pašalinami netirpūs, labiausiai ugniai atsparūs sieros junginiai ir kurių negalima nusierinti vandens pagalba. Iš esmės sieros junginiai angliavandenilių srautuose sudaro netirpius junginius, kurių negalima atskirti filtruojant. Reaktoriuje sumaišius 2, 4, 5, 7-tetranitro-9 fluorenoną su 4, 6-dimetilbenzotiofenu ir gauta suspensija šešias dienas maišyta kambario temperatūroje naudojant magnetinį maišytuvą. Tai paskatino susiformuoti netirpų mišinį. Taikant šį metodą buvo pasiekta, kad siera sumažėjo tik 16 proc. (860 ppm) sieros pradinėje alyvoje ir 14 proc.; kai pradinė sieros koncentracija yra 11300 ppm. Šio metodo efektyvumas yra gana žemas, nes mišinį sudaro daug įvairių aromatinių medžiagų junginių. (Milenkovic et al. 1999)

Įvairių bandymų metu yra apžvelgti skirtingi panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimo metodai, atlikta daugybė tyrimų apie žaliavinės naftos ir jos gaminių, daugiausia dyzelino, nusierinimą. Kadangi pirolizės alyva savo savybėmis yra panaši įdyzeliną, todėl naudojamus metodus galima taikyti valant ir pirolizės alyvą. (Serefentse et al. 2019)

Kaip mažiausiai ištyrinėtą ir nagrinėtą nusierinimo metodą galima vadinti hidrodinaminę kavitaciją, šis nusierinimo metodas buvo taikomas nusierinant dyzeliną, atitinkamai naudojant vandenilio peroksidą ir skruzdžių rūgštį kaip oksidatorių ir katalizatorių.

Skystojo kuro oksidacinis sieros pašalinimas sulaukė dėmesio dėl mažų eksploatacijos kaštų, lengvų sąlygų ir paprastumo. Taigi hidrodinaminį nusierinimo metodą galima laikyti perspektyviu nusierinimo procesu. (Baradaran and Sadeghi 2019)

1.6. Hidrodinaminė kavitacija

Hidrodinaminė kavitacija apibrėžiama kaip mikroburbuliukų susidarymas, jų augimas ir

išnykimas dėl mažo vietinio slėgio skystyje. Hidrodinaminė kavitacija plačiai naudojama hidraulinėse mašinose, tokiose kaip siurbliai, povandeniniai laivai, angos plokštės, sraigčiai, reaktyviniai siurbliai ir „Venturi“ vamzdeliai. Apskritai hidrodinaminė kavitacija gali sukelti daug nepageidaujamų reiškinių pavyzdžiui, medžiagos erozija, prastas veikimas, triukšmas ir vibracija. Tačiau hidrodinaminė kavitacija taip pat sukelia vietinę aukštą temperatūrą ir slėgį. Dėl kavitacijos poveikio, hidrodinaminė kavitacija plačiai naudojama kaip veiksminga priemonė arba kartu su kitomis cheminėmis, fizinėmis ir terminėmis priemonėmis kartu. Daugeliu atvejų, tai atliekama vandens valymo srityje. Dėl savo mechaninio ir cheminio poveikio hidrodinaminė kavitacija sėkmingai naudojama dumblo tirpinimo, ląstelių lizės, aerobinio ir anaerobinio dumblo padidėjimo biologiniam skaidymui, dumblo mažinimui. Jo mechaninis ir cheminis poveikis taip pat gali prisidėti prie mikroorganizmų ląstelės skilimo, tokio kaip vandens dezinfekcija ir dumblių pašalinimas. Hidrodinaminė kavitacija taip pat taikoma organinių teršalų oksidacijai vandens nuotekose, tokių kaip antibiotikai ir toksiški dažikliai. Tačiau hidrodinaminė kavitacija yra labai komplikauta ir nėra iki galo supastas reiškinys, todėl norint geriau pritaikyti kavitaciją, reikia atlikti daugiau praktinių tyrimų poveikiui iširti. „Venturi“ vamzdelis yra įprasta hidraulinė priemonė, plačiai naudojama daugelyje sričių, pavyzdžiui, metalurgijoje, srauto matavime, naftos chemijos pramonėje ir kitose srityse. Kavitacija vyksta lengvai „Venturi“ vamzdelio pagalba dėl savo formos ir struktūros, taigi „Venturi“ vamzdelis yra taip pat naudojamas, kaip kavitacinis reaktorius vandens valymui. (Xu et al. 2020)

Hidrodinaminė kavitacija, kaip technologija, turi privalumų energijos vartojimo aspektu – energijos sąnaudos yra mažesnės. Šios technologijos sistema yra paprasta ir turi potencialo būti plėtojama įvairiose srityse, tokiuose kaip: mineralų plūduriavimas, nuotekų valymas, maisto perdirbimas ir cheminę reakciją. Mineralų perdirbimo metu naudojant hidrodinaminę kavitaciją nustatyta, kad tai labai perspektyvu padidinti smulkiųjų dalelių atgavimą. Kaip du iš labiausiai paplitusių hidrodinaminės kavitacijos prietaisų, angos plokštelės ir „Venturi“ vamzdelis, jų geometrija yra panaši, tačiau skirtingos struktūros. „Venturi“ vamzdelis yra pranašesnis nei angos plokštelės pramoniniuose procesuose dėl mažesnio energijos suvartojimo ir intensyvesnio burbulų susidarymo. „Venturi“ vamzdelio geometrinė sandara gali reikšmingai paveikti slėgį ir kavitacijos efektyvumą. Didėjantis vamzdelio ir kaklelio ilgiui nėra akivaizdus poveikio vamzdžio slėgio nuostoliams, tačiau tai padidina kavitacijos burbuliukų dydį. Didėjant išleidimo angos ir kaklelio skersmens santykiui – didėja slėgio skirtumas, dėl kurio didėja kavitacijos intensyvumas esant vienodam srautui. Kai išėjimo kampas tampa didesnis, neigiamas slėgis esantis kaklelyje mažėja, o burbulų išnykimo intensyvumas didėja, tai yra sukeliantis mažą burbuliukų susidarymo efektyvumą. (Li et al. 2019)

Hidrodinaminės kavitacijos proceso metu išnykstantys kavitaciniai burbuliukai į aplinką

išskiria didžiulę koncentruotą energiją aplinkiniam skysčiui. Susidariusius burbuliukus lydi vietiniai karštieji taškai, kurių temperatūra siekia keletą tūkstančių Kelvinų taip pat intensyvios smūginės bangos ir mikrotrūkliai su kelių tūkstančių atmosferos slėgiu ir labai reaktyvūs laisvieji radikalai. Tokio tipo milžiniška energija dažniausiai sukelia nepalankų poveikį, pvz.: papildomas slėgio nuostolis, vibracija, triukšmas ir erozijos pažeidimas skysčių mašinose. Kita vertus kavitacija yra veiksminga priemonė daugeliui aplinkos, cheminės ir biologinės pramoninės paskirties, tokios kaip cheminių reakcijų spartinimas ir maišymas, sterilizavimas, ląstelių suardymas, vandens valymas ir šilumos gamyba. (Sun et al. 2018)

1.6.1. Hidrodinaminės kavitacijos reaktorius

Apskritai kavitaciją galima lengvai sukelti ultragarsu (akustinė kavitacija) arba žemu vietiniu statiniu slėgiu skystyje (hidrodinaminė kavitacija).

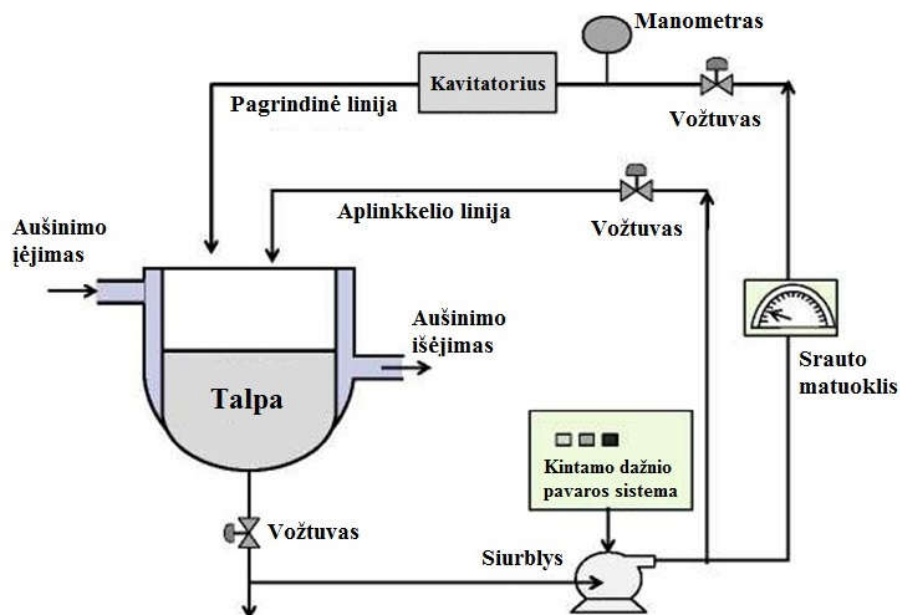
Akustinis kavitacinis reaktorius sėkmingai ir plačiai taikomas laboratorijose ir mažoms komercinėms programoms. Tačiau didelė kaina ir santykinai mažas šiluminis efektyvumas apsunkina akustinio kavitacijos reaktoriaus matmenų didinimą ir pritaikymą didesnės apimties programoms. Palyginti su akustinės kavitacijos reaktoriumi, hidrodinaminis kavitacinis reaktorius turi paprastesnę struktūrą, jo geras ekonomiškumas, didelis šiluminis efektyvumas, paprastesnės didinimo galimybės ir turi didelį realų potencialą būti taikomas pramoniniu mastu.

Hidrodinaminis kavitacinis reaktorius galima suskirstyti į du tipus: nesisukantys ir rotaciniai. Nesisukančiais hidrodinaminės kavitacijos reaktoriais galima vadinti – angos plokšteles ir „Venturi“ vamzdelius. Jais skysčiai praeina per sutraukiančius srauto kelius ir yra suspausti ir pagreitinti prieš eidamas per atskyrimo ruožą. Šio proceso metu, kai statinis slėgis nukrenta žemiau vietinio sočiųjų garų slėgio, sukeliama kavitacija. Yra įrodyta, kad nesisukantys reaktoriai turi paprastą konstrukciją ir sugeba sukurti kavitaciją, tačiau šio tipo reaktoriams būdingi fiziniai apribojimai, turintys įtakos pasiekiamam kavitacijos intensyvumui ir šiluminiam efektyvumui. Mažo intensyvumo kavitacijai reikalingas ilgas proceso laikas (keliasdešimt minučių), kad būtų pasiektas norimas apdorojimo efektas. Nesisukantys hidrodinaminės kavitacijos reaktoriai yra nepraktiški naudoti didelio masto pramonėje. (Sun et al. 2018)

Palyginant kavitacijos proceso efektyvumą ir dviejų tipų kavitacijos įtaisų išeią – vienas, naudojant angos plokšteles generuoti linijinį srautą, o kitas naudojant sūkurinį srautą. Procesas apima išanksto užprogramuotą organinių ir vandeninių fazių maišymą ir gali būti atliekamas naudojant paprastus mechaninius kavitacinius įtaisy, tokius kaip anga arba sūkurinis elementas. Procesas iš esmės naudoja oksidatorių, skirtą oksidaciniam sieros pašalinimui. Proceso efektyvumas labai priklauso nuo prietaiso techninių parametrų. Kavitacijos išeią sūkuriniame elemente yra

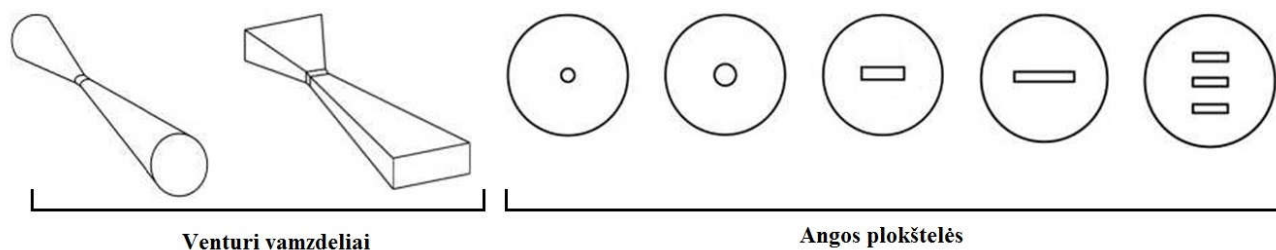
žymiai didesnė, palyginti su vamzdeliu. (Suryawanshi et al. 2017)

Manoma, kad hidrodinaminės kavitacijos metodas turi didelį potencialą daugeliui aplinkosaugos, cheminių ir biologinių pramoninių pritaikymų. Rezultatai parodė, kad didinant sukimosi greitį, srauto greitį ir siurblio slėgį nustatant padidėjo šilumos gamybos greitis ir hidrodinaminės kavitacijos reaktoriaus šiluminis efektyvumas. Be to, terminis našumas sumažėjo didėjant vandens temperatūrai. (Sun et al. 2018)



7 pav. Hidrodinaminės kavitacijos reaktoriaus schema (Carpenter et al. 2017)

Hidrodinaminės kavitacijos reaktoriaus schema, parodyta 7 paveiksle. Įrenginį sudaro talpa, hidraulinis siurblys, manometras ir valdymo vožtuvai, kurie buvo prijungti pagrindinėje ir aplinkkelio linijose. Indo pagrindas buvo prijungtas prie siurblio siurbiamosios pusės, kuri tirpalą iš indo išleido dviem linijomis – magistraline ir aplinkkelio linija. Skystas mišinys cirkuliuoja pagrindine linija, kurioje yra kavitacinis įtaisas. Naudojami kavitacijos įtaisai, tokie kaip skirtingų konstrukcijų ir formų „Venturi“ vamzdeliai ir angų plokštelės pateikti 8 paveiksle.



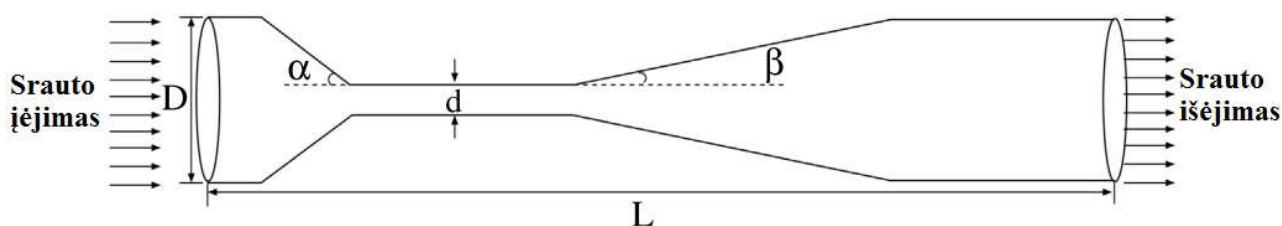
8 pav. Geometrinė hidrodinaminių kavitacijos įtaisų konfigūracija ir matmenys. (Carpenter et al. 2017)

Pagrindinės linijos srautas yra valdomas keičiant siurblio stūmoklio judesių skaičių per laiko vienetą. Kintamo dažnio pavaros sistema naudojama, laikant aplinkkelio liniją visiškai uždarytą. Aplinkkelis yra numatytas tik srautui per pagrindinę liniją valdyti sugedus kintamo dažnio pavarai. Talpyklą supa aušinimo sluoksnis, skirtas kontroliuoti skysčio temperatūrą, cirkuliuojant šaltu vandeniu per aušinimo sluoksnį. Hidrodinaminės kavitacijos reaktorių galima naudoti esant skirtingam įėjimo slėgiui, svyruojančiam nuo 5 iki 15 barų. Įleidimo slėgis yra stebimas naudojant manometrą, kuris yra sumontuotas prie kavitacijos įtaiso įleidimo angos pagrindinėje linijoje. Srauto greitis yra matuojamas naudojant srauto matuoklį, kuris yra įdėtas į pagrindinę liniją. Skysčio pratekėjimo skaičius yra keičiamas keičiant srautą per pagrindinę liniją ir yra apskaičiuojamas pagal lygtį:

Pratekėjimų skaičius = (tūrinis srautas / bendras emulsijos tūris) x apdorojimo laikas.
(Carpenter et al. 2017)

1.6.2. „Venturi“ vamzdelis

„Venturi“ vamzdelis, tai vamzdelis, kuriame tekančio skysčio slėgis yra mažesnis už garų slėgį, tekėjimo pro kaklelį (susiaurėjimą) momentu, tuo metu įvyksta greitas fazės perėjimas nuo skysčio prie garų. 9 paveiksle parodytame „Venturi“ vamzdelyje vyksta kavitacija, kurios metu susidaro mikro burbuliukai. „Venturi“ vamzdelio efektyvumas daugiausia priklauso nuo srauto, kuris savo ruožtu priklauso nuo „Venturi“ vamzdelio geometrijos. (Shiet al. 2019)

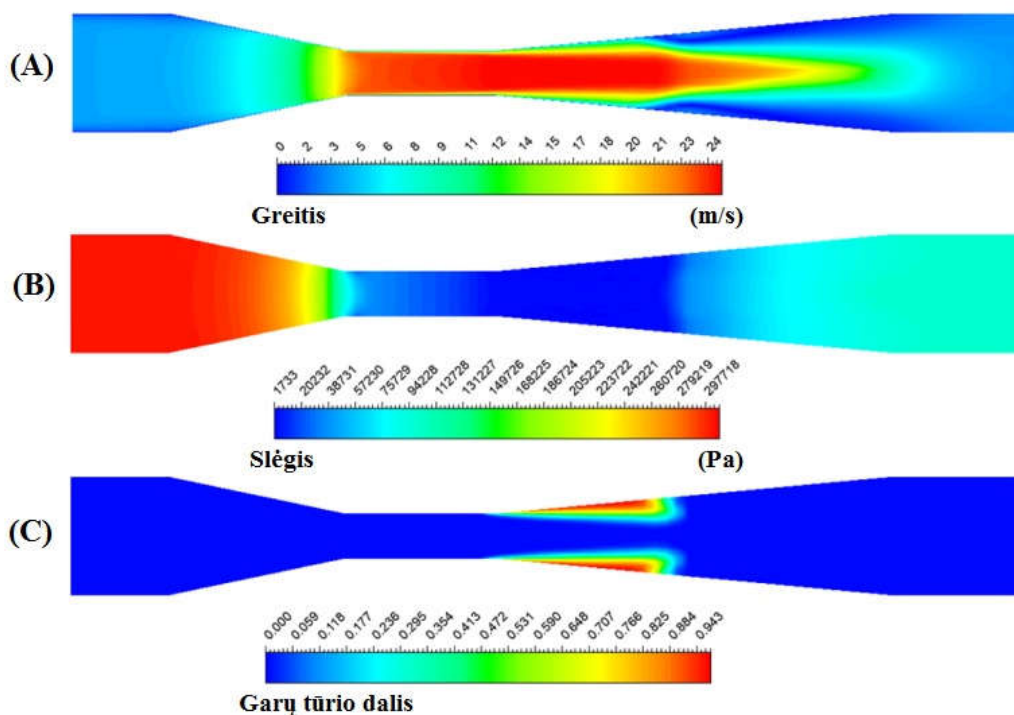


9 pav. Kavitacinio įtaiso schema – „Venturi“ vamzdelis. D – vamzdžio diametras, α – susiaurėjimo kampas, d – siauriausios vietos diametras, β – išplatėjimo kampas ($\alpha > \beta$), L – viso vamzdelio ilgis.

(Shiet al. 2019)

Analizuojant „Venturi“ vamzdelio geometrinę sandarą yra apskaičiuotas tekančio skysčio greitis, slėgis ir susidariusių garų tūris. 10 paveiksle (A) greitis šalia kavitacinio įtaiso, esant nustatytam įėjimo slėgiui (300 kPa) yra $3,18 \text{ m s}^{-1}$. Kai srautas patenka per susiaurėjimo zoną, jis dėl žemo slėgio pagreitėja kaklelio zonoje, o pasiektas greitis šiame ruože yra $24,8 \text{ m s}^{-1}$. Šalia sienelių matomi nedideli greičiai, o nulinis greitis matomas labai arti sienelės dėl trinties su ja. Vidutinis greičio srautas suformavo srovės formą, kuri yra slopinama kol slėgis susivienodina. 10

paveiksle (B) galima pamatyti slėgių pokytį išilgai kavitacijos įtaiso, kur 300 kPa įleidimo slėgis nukrenta iki 1733 Pa nuo paskutinės kaklelio dalies iki išplatėjimo zonos vidurio. Slėgio kritimas žemiau vandens garų slėgio kaklelio zonoje sukelia garų ertmių susidarymą, o tai patvirtina 10 paveikslas (C). Garų tūris svyruoja nuo 0,082, iki didžiausios vertės, netoli išplatėjimo zonos vidurio, 0,943, labai arti sienos. (Bimestreet al. 2020)



10 pav. (A) greičio, (B) slėgio ir (C) garų tūrio dalies pasiskirstymai išilgai „Venturi“ vamzdelio ilgio. (Bimestreet et al. 2020)

1.6.3. Naftos produktų nusierinimas, naudojant hidrodinaminę kavitaciją

Oro tarša dėl iškastinio kuro deginimo yra didelis iššūkis ir sieros pašalinimas iš transporto degalų yra būtina operacija. Transporto priemonių tarša daugelyje didžiųjų miestų, daugelyje pasaulio šalių pasiekė nerimą keliančią ribą ir privertė viso pasaulio vyriausybes nuolat vykdyti vis griežtesnes kure esančias sieros kiekio normas siekiant geresnio aplinkos tvarumo. Euro 6 normos riboja sieros koncentraciją dyzeline ir benzine, kuri yra mažesnė nei 10 ppm, palyginti su ankstesnėmis 350 ir 500 ppm normomis dyzeline ir benzine, vėliau sumažinta iki 15 ppm ir 30 ppm dyzelino ir benzino atitinkamai. (Bhandri et al. 2006) Dabartinių naftos perdirbimo įmonių operacijos ne visiškai patenkina sieros pašalinimą. Kuruose yra daug sieros junginių, kurių koncentracijos skiriasi ir svarbiausia jų reaktyvumas skiriasi tiek, kiek reikalingas katalizinis sieros pašalinimas, reikalaujantis sunkių proceso sąlygų, kalbant apie aukštą temperatūrą, slėgį arba naujesnius katalizatorius. Įprastas hidronusierinimas, nors ir tinkamas sumažinti sieros kiekį, tačiau

reikalauja papildomų procesų, tokių kaip oksidacija, adsorbicija ar naujesnės procesų formos, galinčios pašalinti likusius ugniai atsparius junginius iki norimo lygio. Taigi akivaizdu, kad tinkamesnė praktika būtų naudoti ekologiškesnius metodus, tai yra į esamą gamyklą būtų galima integruoti geresnio ekonominio ir techniškai įgyvendinamus ir tvarius metodus. (Ma et al. 2016)

Skirtingų kuro frakcijų, tokių kaip benzino, reaktyvinio kuro ir dyzelino junginiai skaidosi iš sulfidų, disulfidų, merkaptanų junginių į ugniai atsparius junginius, tokius kaip tiofenas, benzotiofenas, dibenzotiofenas ir kiti alkilinti tiofeno dariniai. Skirtingi nusierinimo procesai nevienodai sėkmingai pašalina šias įvairias sieros junginių formas ir sunkiai ir gan neefektyviai pašalina ugniai atsparius sieros junginius. Tiofenas yra vienas iš sunkiausių organinis sieros junginys. Nekataliziniame giluminiam sieros pašalinimui iš kuro procesui yra naudojama hidrodinaminė kavitacija su sukuriniu elementu, kuris sukurdamas sukurinį srautą kavitacijai pašalina labai didelį sieros (tiofeno) kiekį. (Suryawanshi et al. 2017)

Kuro, kuriame yra mažai sieros, poreikis užtikrinamas nustatant aplinkos apsaugos apribojimus. Skystajame kure esant įvairių rūšių sieros junginių, jam degant yra išmetama sieros dioksido ir kiti su degimu susiję teršalai. Naftos perdirbimo gamykloms yra didelis iššūkis užtikrinti ne didesnę nei leistiną sieros kiekį pagal standartų reikalavimus. Skystojo kuro oksidacinis sieros pašalinimas sulaukė dėmesio dėl mažų eksploatacijos išlaidų, paprastumo, palyginti suįprastai naudojamu hidronusierinimo procesu. Tokiam procesui – skruzdžių rūgšties ir vandenilio mišinys (peroksidas) yra veiksmingas agentas oksiduoti esamus sieros junginius skystajame kure. Remiantis dvifazės oksidacijos reakcijos pobūdžiu, proceso intensyvinimas galėtų būti vykdomas ultragarsiniu oksidaciniu nusierinimo proceso būdu. Akustinė kavitacija naudojant ultragarsą gali būti naudojama įvairių žaliavų nusierinimui. Fizinį šio proceso poveikį lemia smūgių bangos ir mikroturbulencijos generavimas. Todėl cheminis poveikis leidžia sukurti laisvųjų radikalų rūšis, kurios sustiprina sieros pašalinimo kinetiką. Procese svarbų vaidmenį vaidina skruzdžių rūgšties ir vandenilio peroksido reakcijos su siera turinčiais junginiais. Kita vertus, hidrodinaminė kavitacija buvo tyrimais plačiai ištyrta kaip perspektyvi intensyvinimo technika organinių teršalų skaidymui nuotekose. Didelis iššūkis tyrimams yra hidrodinaminės kavitacijos susidarymas ir tolesnis jo poveikis nevandeninėse terpėse. (Baradaran and Sadeghi, 2019)

Atliekant hidrodinaminę kavitaciją oksidacijai laikas daro teigiamą įtaką, dėl kurios padidėja sieros pašalinimas. Proceso laikui kitimas nuo 10 iki 30 min.; esant 4,5 baro slėgiui, o oksidatoriaus moliniam santykiui esant – 3, sieros kiekio pašalinimas padidėja nuo 81 iki 95 proc. Pokytis siejamas su padidėjusiu dviejų nesimaišančių fazių sąveika, sukeliančią oksidacijos reakciją ir taip palengvina polinių oksiduotų sieros junginių perdavimą į vandeninės fazės (Ja'fari et al. 2018) Padidinus slėgį iki 4,8 bar sieros pašalinimas padidėja nuo 71 proc. iki 90 proc. Geresnis emulsijos susidarymas, skatina sieros junginių peroksiforminį susidarymą ir intensyvinimą oksidaciją.

Pastebėta neigiama tendencija, kai esant didesniai nei 4,8 bar slėgiui hidrodinaminės kavitacijos proceso metu susidaro vadinama „super kavitacija“. Esant tokiam reiškiniai susidariusios ertmės yra užpildomos – užkišamos vandens garais ar kita skysta medžiaga. Tai lemia mažėjančią kavitacijos metu susidarančių burbuliukų skaičių, o didėjantys kavitaciniai procesai atsiranda dėl padidėjusio slėgio. (Gaḡol et al. 2018)

Oksidaciniame sieros pašalinime vandenilio peroksidas yra ribojamasis reagentas, o oksidatoriaus dalies didinimas daro įtaką peroksidacijos susidarymo mastui ir tolesniam jo skaidymui į aktyvius radikalus stechiometrijos santykiu. Šiuo atveju esamus radikalus pašalina pats oksidantas. Rūgšties santykio didinimas sustiprina oksidanto naudojimą peroksidacijos susidarymui, kuris riboja valymo aktyvumą ir dėl to padidina sieros pašalinimą. (Jalali and Sobati, 2017).

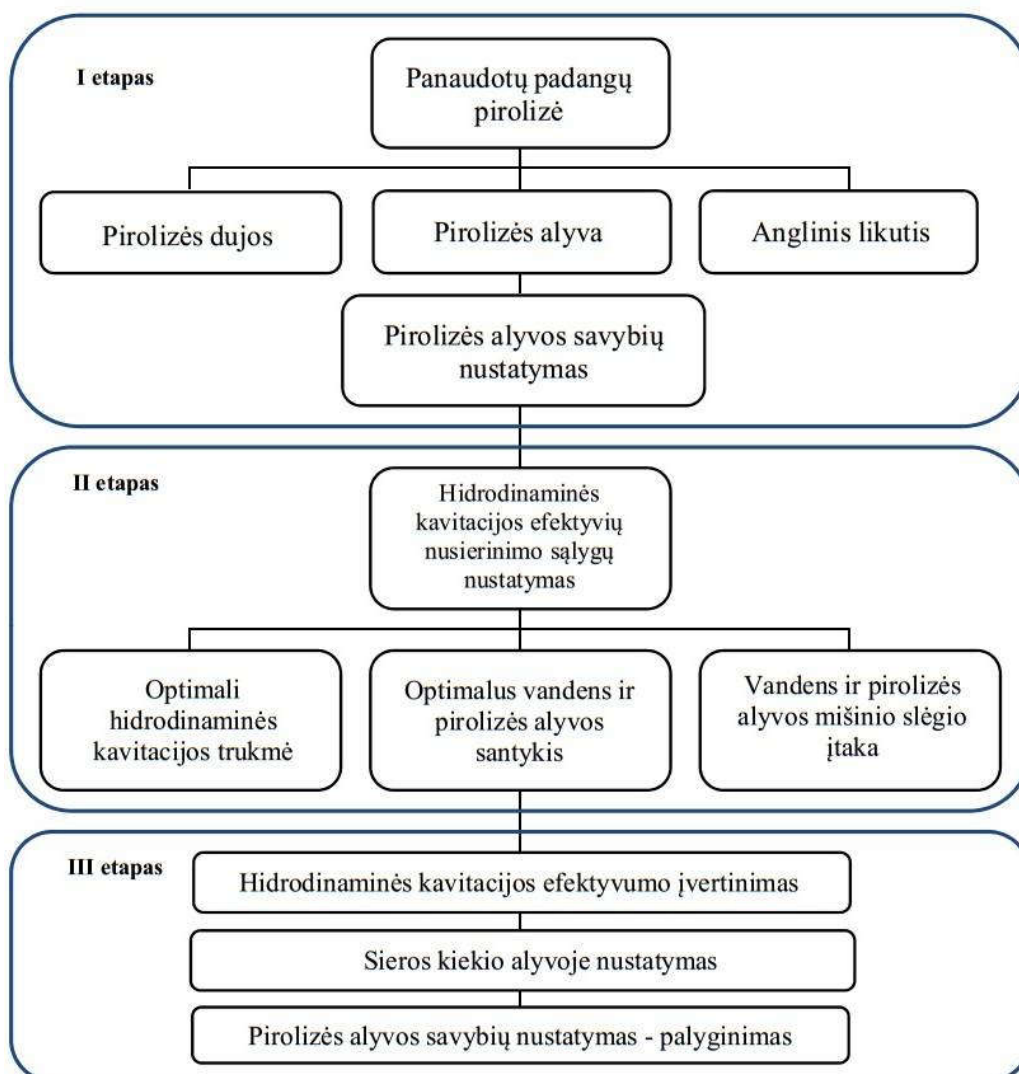
Giluminio sieros pašalinimo procese naudojamas naujas būdas – naudojant hidrodinaminę kavitaciją. Yra ištirtos sieros oksidavimo galimybės per angliavandenilių (n – oktanas, toluenas, n – oktanolis ir komercinis dyzelinas) ir vandens mišinį naudojant hidrodinaminę kavitaciją ir naudojant sūkurinį elementą, kaip kavitacijos įtaisą. Hidrodinaminės kavitacijos procesai gali paskatinti ekologišką požiūrį degalų sieros pašalinimui nenaudojant katalizatorių, išorinių chemikalų ar reagentų, ir atrodo, kad tai ekonomiškai tvaru. (Baradaran and Sadeghi 2019)

Padangų pirolizės alyva yra panašių savybių kaip dyzelinas ir todėl sieros pašalinimo metodai yra tokie pat, kaip ir žaliavinei naftai. Hidronusierinimas yra vienas brangiausių procesų, todėl būtų greitai pakeičiamas į mažiau energijos reikalaujančius ir efektyvesnius metodus, tokius kaip oksidacinis sieros pašalinimas. Pagrindinis trūkumas, kai nusierinama padangų atliekų pirolizės alyva, yra ta, kad esama pirolizės pramonė nėra pakankamai didelė, kad būtų ekonomiškai naudinga taikyti nusierinimo metodus. (Serefentse et al. 2019)

II. TYRIMO METODAI

2.1. Eksperimento atlikimo etapai

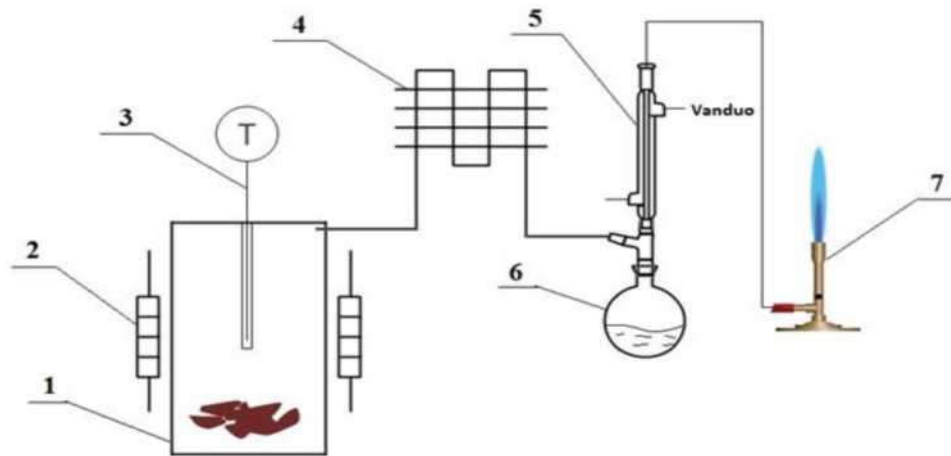
Hidrodinaminės kavitacijos nusierinimo procese buvo naudojama panaudotų padangų pirolizė. Atliekant eksperimentus yra siekiama iširti hidrodinaminės kavitacijos nusierinimo galimybes esant skirtingiems alyvos ir vandens mišinio santykiams, slėgiui bei proceso trukmės įtaka. Eksperimento atlikimo etapai yra pavaizduoti 11 paveiksle.



11 pav. Eksperimento atlikimo etapai

Tyrimai buvo atliekami 3 etapais:

I etapas. Panaudotų padangų pirolizė. Pirolizės procesui buvo naudojamas vienkartinės įkrovos periodinio veikimo reaktorius prijungtas prie garų kondensatoriaus. Šis reaktorius pavaizduotas 12 paveiksle. Procesas vyko iki 400 °C, esant atmosferiniam slėgiui.



12 pav. Procese naudoto reaktoriaus sistemos schema: 1 – pirolizės reaktorius, 2 – kaitinimo elementai, 3 – termopora, 4 – oru vėsinamas kondensatorius, 5 – vandeniū aušinamas šaldytuvas, 6 – kondensato surinkimo tara, 7 – degiklis

Eksperimentui buvo naudojamos susmulkintos panaudotos padangos kaip žaliava, pavaizduota 13 paveiksle. Šia žaliava užpildytas ir sandariai uždarytas reaktorius yra patalpinamas krosnyje ir prie reaktoriaus yra prijungiamas kondensatorius. Nesusikondensavę garai yra sudeginami. Viso proceso metu yra palaikomas kaitinimas. Bandymas yra laikomas baigtu kai iškrenta paskutinis lašas ir pirolizės dujos nebesiskiria. Tolimesniems tyrimams yra naudojama tik pirolizės alyva. Kito etapo metu alyva yra filtruojama, siekiant pašalinti kietas daleles.

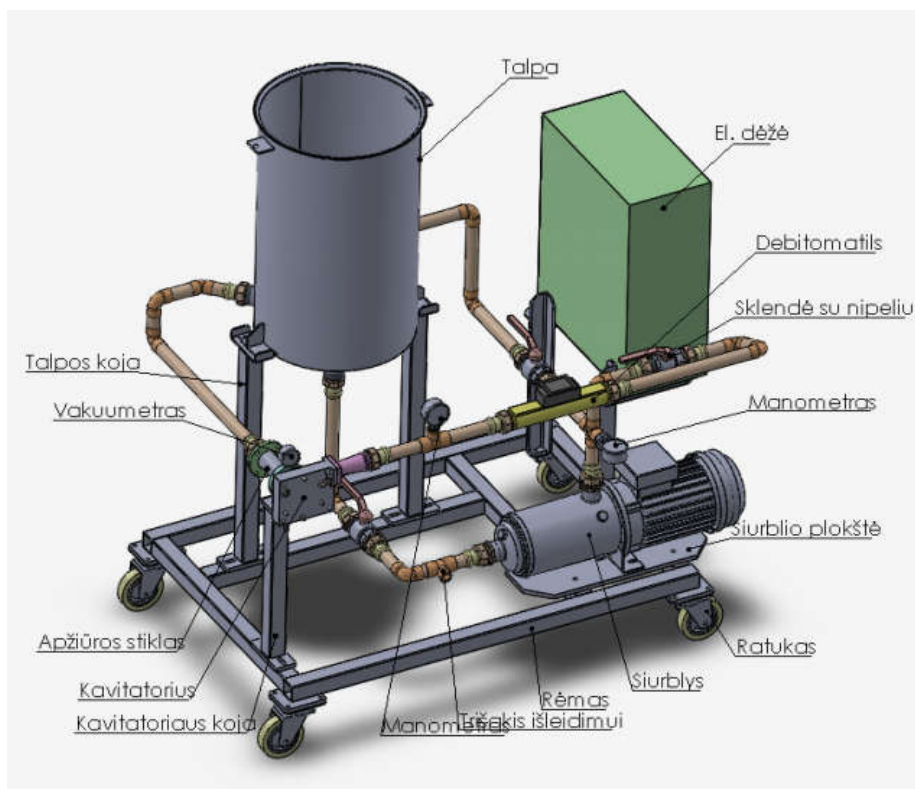


13 pav. Susmulkintos panaudotos padangos – žaliava pirolizei, matmenys 2×2×2 mm

II etapas. Hidrodinaminės kavitacijos nusierinimas. Hidrodinaminės kavitacijos nusierinimas buvo atliktas naudojant hidrodinaminės kavitacijos reaktorių. Šis reaktorius pavaizduotas 14 ir 15 paveiksle.

Hidrodinaminės kavitacijos reaktorių sudaro – išcentrinis siurblys, debito matavimo prietaisas, kavimatorius („Veturi“ tipo, sūkurinis), manovakuometras, kuris sumontuotas ties vamzdelio išplatėjimu, cirkuliuojančio skysčio apžiūros stiklas, talpa, elektros dėžė su siurblio

sukimosi dažnio keitikliu, du manometrai: 1 – yra tarp siurblio ir sklendės srauto keitimui (pagrindinė linija), 2 – yra tarp sklendės srauto keitimui (pagrindinė linija) ir kavatoriaus, keturios rutulinės sklendės – vožtuvai: 1 – yra tarp talpos ir siurblio, 2 – yra tarp siurblio ir talpos (aplinkkelio linija), 3 – yra tarp siurblio ir kavatoriaus (srauto keitimui, pagrindinė linija), 4 – išleidimo (žemiausias reaktoriaus taškas).



14 pav. Bendras hidrodinaminės kavitacijos reaktoriaus vaizdas. Pagrindiniai reaktoriaus elementai: išcentrinis siurblys, manometrai (2 vnt.), debito matavimo prietaisas, kavimatorius („Veturi“, sūkurinis), manovakuometras, talpa, elektros dėžė su siurblio sukimosi dažnio keitikliu, sklendės – vožtuvai (4 vnt.)

Pateikto hidrodinaminio kavitacijos reaktoriaus veikimo principas: iš talpos siurbliu yra tiekiamas alyvos ir vandens mišinys, reguliuojamas slėgis ir debitas, srautas vamzdynu patenka į kavimatorių, kuriame, esant tinkamiems darbo režimams susižadina kavitacijos reiškinys. Esant kavitaciniam režimui, siera oksiduoja ir iš alyvos pereina į vandenį. Sistemoje įmontuoti matavimo prietaisai, parodantys debito ir slėgio parametrus realiu laiku. Iš kavatoriaus alyvos ir vandens mišinys grįžta atgal į talpą, kurioje yra papildomas maišymas, kad nesusidarytų pirolizės alyvos sluoksnis paviršiuje, po keleto kavitacijos ciklų, mišinys išleidžiamas nusistovėjimui.

Hidrodinaminės kavitacijos nusierinimui buvo naudotas panaudotų padangų pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinys. Pirolizės alyva kartu su vandeniu buvo sumaišoma skirtingais tūriniais santykiais: 2,5:97,5; 5:95 ir 7,5:92,5. Hidrodinaminės kavitacijos procesas buvo vykdomas

esant 3; 4 ir 5 bar slėgiui hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje. Nusierinimo procesas hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje buvo vykdomas 60 minučių. Mėginiai periodiškai buvo imami kas 10 min. nestabdant proceso reaktoriuje, siekiant nustatyti proceso trukmės poveikį.



15 pav. Hidrodinaminės kavitacijos reaktorių

III etapas. Kokybiniai pirolizės alyvos tyrimai. Baigus vykdyti hidrodinaminės kavitacijos nusierinimą, pirolizės alyva nuo vandens atskiriama 15 minučių centrifuguojant 3000 apsisukimų per minutę greičiu. Toliau atliekami kokybiniai pirolizės alyvos tyrimai, nustatomas sieros kiekis, tankis ir klampis.

2.2. Kokybiniai pirolizės alyvos tyrimo metodai

Sieros koncentracijos nustatymas. Sieros kiekis panaudotų padangų pirolizės alyvoje nustatomas naudojantis: ASTM D4294 standartu. Mėginių sieros koncentracijos nustatomos naudojant fluorescencinį elementų analizatorių, kuris parodytas 16 paveiksle.

Šiame prietaise iš rentgeno spindulių vamzdelio yra sklaidžiami mažos energijos rentgeno spinduliai (1–50 keV). Šie rentgeno spinduliai patenka į mėginį ir verčia mėginio atomus fluorescuoti nuosavus charakteringus mažos energijos rentgeno spindulius. Fluorescencinius rentgeno spindulius fiksuoja detektorius ir skaičiuoja daugiakanalis analizatorius. Tada programinė įranga apskaičiuoja kiekvieno mėginyje esančio elemento koncentraciją. Prietaisas sieros kiekį panaudotų padangų pirolizės alyvos tyrimuose išreiškia milijoninėmis dalimis (ppm).



16 pav. Rentgeno fluorescensinis elementų analizatorius

Pastebėjus, kad mėginių po nusierinimo tūris sumažėjo, mėginių koncentracijos perskaičiuojamos į pradinį tūrį pagal 1 formulę:

$$C_x \times V = C_n \times V_n \quad (1)$$

Čia C_n – sieros junginių koncentracija mėginyje, ppm;

C_x – sieros junginių koncentracija perskaičiuota pagal tūrį, ppm;

V_n – pirolizės alyvos tūris po nusierinimo, ml;

V – pirolizės alyvos tūris prieš nusierinimą, ml.

Norint gauti panaudotų padangų pirolizės alyvos procentinį nusierinimo efektyvumą, naudojama 2 formulė:

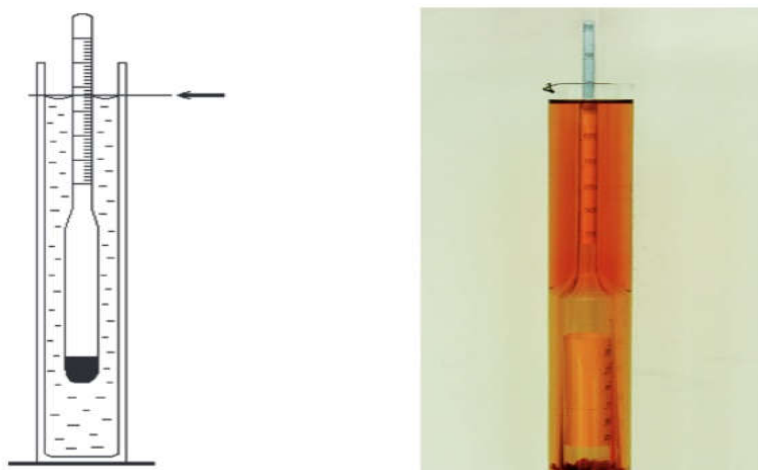
$$\text{Procentinis nusierinimo efektyvumas} = \frac{(C - C_x)}{C} \times 100 \text{proc.} \quad (2)$$

Čia: procentinis nusierinimo efektyvumas – sieros koncentracijos procentinis pašalinimas, proc.;

C – sieros junginių koncentracija prieš nusierinimą, ppm;

C_x – sieros junginių koncentracija po hidrodinaminės kavitacijos nusierinimo (perskaičiuota pagal tūrį), ppm.

Tankio nustatymas. Tankis buvo nustatytas naudojantis: EN ISO 3675 standartu. Tiriamas produktas yra supilamas į matavimo cilindrą ir pamatuojama mėginio temperatūra. Areometrai yra leidžiami į cilindrą pradedant nuo lengviausio, baigiant sunkiausiu. Kai areometras įmerktas į mėginį nusistovi yra pažymima tankio vertė, pavaizduota 17 paveiksle.



17 pav. Alyvos tankio nustatymas areometru. (Sokolovskij ir Matijošius, 2012)

Gauti rezultatai perskaičiuojami į tankio reikšmes esant 20 °C temperatūroje:

$$\rho_{20} = \frac{\rho_t}{1 - 23 \cdot 10^{-6}(t-20) - 2 \cdot 10^{-8}(t-20)^2} \quad (3)$$

Čia: ρ_{20} – tankis 20 °C temperatūroje, kg m^{-3} ;

ρ_t – tankis t °C temperatūroje, kg m^{-3} ;

t – skystio temperatūra eksperimento metu, °C.

Klampos nustatymas. Klampa buvo nustatyta naudojantis: LST EN ISO 3104 standartu. Kapiliarinis viskozimetras buvo naudojamas nustatinėjant klampą. Ant kapiliarinio vizkozimetro storesnio vamzdelio atšakos užmaunama guminė žarnelė su pritvirtinta gumine kriaušė. Storesnis vamzdelis yra užkemšamas pirštu ir likęs viskozimetro vamzdelis yra panardinamas į tiriamąjį tirpalą ir pritraukiamas mėginio naudojant kriaušę. Toliau viskozimetras yra patalpinamas vertikaliai į termostatą, kuriame jau yra nustatyta reikiama temperatūra. Kriaušė yra perdedama ant viskozimetro plonesniojo vamzdelio ir sudaromas vakuumas, kol mėginys pakyla aukščiau antros žymos. Nuėmus guminę kriaušę yra matuojamas laiko tarpas per, kurį skystis išteka nuo viršutinės iki apatinės žymos. Kinematinis klampis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$v = C \times t \quad (4)$$

Čia: C – viskozimetro konstanta, $\text{cSt s}^{-1} (\text{mm}^2 \text{s}^{-1})$;

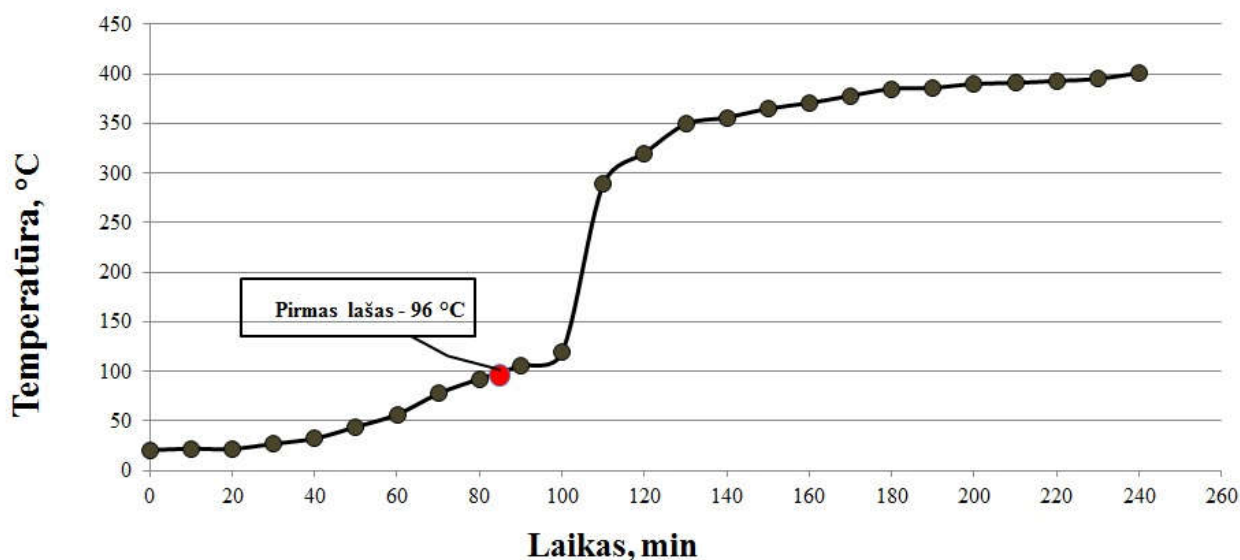
t – laikas per, kurį išteka skystis, s.

TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Panaudotų padangų pirolizės rezultatai

Atlikus panaudotų padangų pirolizę buvo gauti trys produktai: pirolizės alyva, anglinis likutis bei pirolizės dujos. Tyrimams buvo naudota tik pirolizės alyva dėl potencialios galimybės pritaikyti degalų gamyboje.

18 paveiksle pavaizduota susmulkintų panaudotų padangų pirolizės temperatūros priklausomybė nuo laiko. Pirolizė buvo vykdoma iki 400 °C, procesas truko 4 valandas, kol iškrito paskutinis lašas ir daugiau skystas produktas nebesusikondensavo. Pirmas lašas iškrito 85 minutę esant 96 °C temperatūrai.

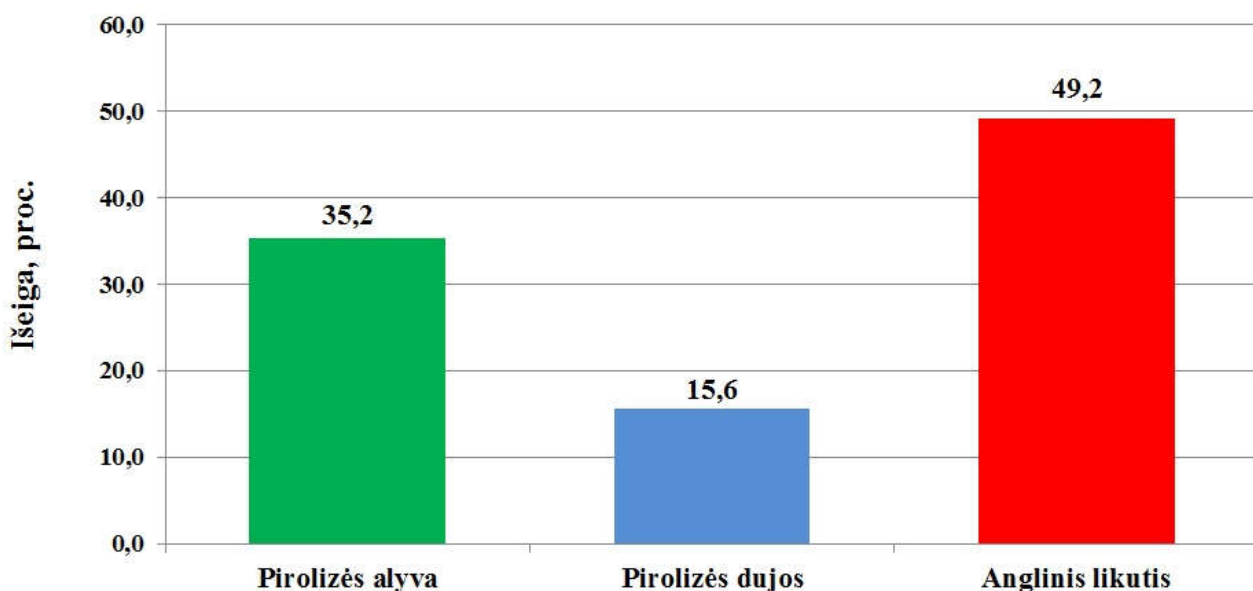


18 pav. Pirolizės proceso temperatūros priklausomybė nuo laiko

Viso pirolizės proceso metu temperatūra kilo $1,67\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, prieš iškrentant pirmajam lašui temperatūros kilimo greitis buvo $1,13\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, o iškritus pirmajam lašui – $1,96\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Panaudotų padangų pirolizė produktų išeigos yra pavaizduotos 19 paveiksle. Pirolizės proceso metu apskaičiuotus gautų produktų išeigas (atlikta 11 pirolizių) buvo nustatyta, jog pirolizės alyva sudaro 35,2 proc.; pirolizės dujos 15,6 proc.; o anglinis likutis 49,2 proc.

Aydin ir kt. (2012) nustatė, kad papildomai į pirolizės reaktorių tiekiant N_2 dujas geriausi pasiekti išeigų rezultatai buvo – anglinis likutis 47,67 proc.; pirolizės dujos – 12,13 proc.; o pirolizės alyva – 40,2 proc. Antoniou ir kt. (2013) nustatė, kad atliekant panaudotų padangų pirolizę, jų išeigas galima suskirstyti: pirolizės alyva (33–47 proc.), pirolizės dujos (9–25 proc.) ir anglinis likutis (28–33 proc.).



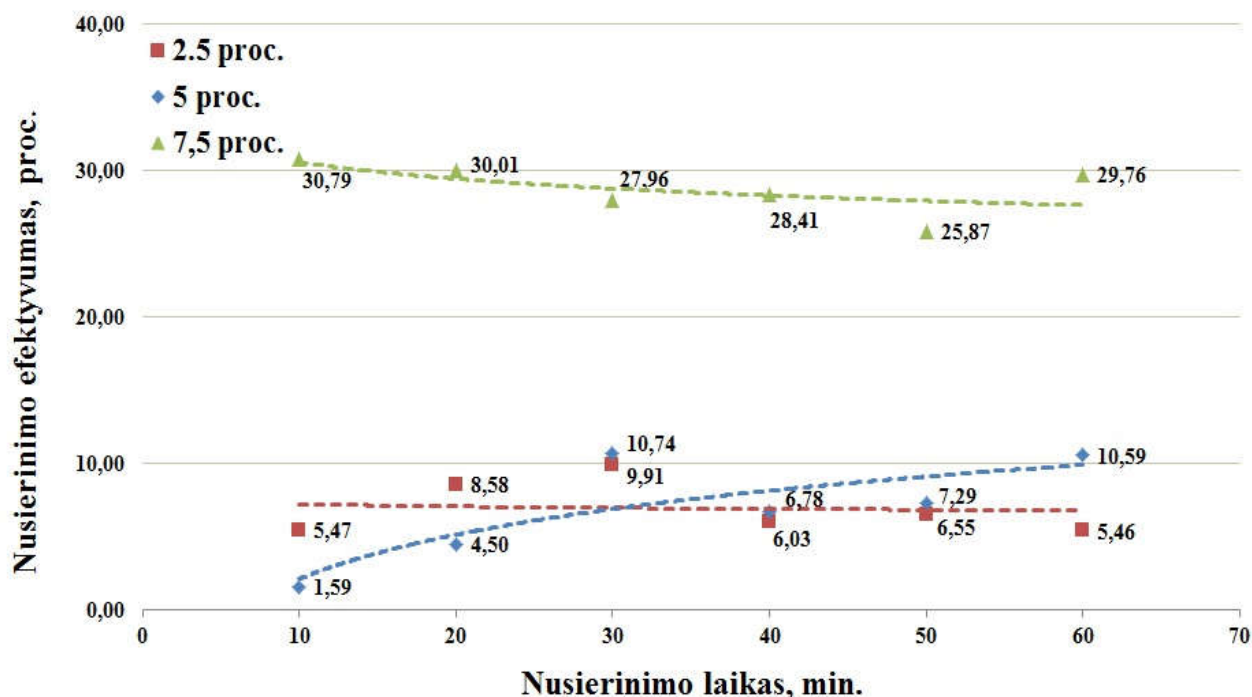
19 pav. Panaudotų padangų pirolizės produktų išėigos

Naudojant rentgeno fluorescencinį spektrometrą buvo nustatyta, kad panaudotų padangų pirolizės alyvoje sieros koncentracija siekia 10538 ppm. Toliau tyrimuose šis sieros koncentracijos dydis yra lyginamas su nusierintos pirolizės alyvos sieros koncentracijomis. Muelas ir kt. (2019) nustatė, kad panaudotų padangų pirolizės alyvoje sieros koncentracija siekia 10000–15000 ppm, priklausomai nuo panaudotų padangų sudėties.

3.2. Pirolizės alyvos nusierinimo rezultatai

Panaudotų padangų pirolizės alyvos hidrodinaminės kavitacijos nusierinimo metu buvo tiriamas laiko, slėgio bei alyvos ir distiliuoto vandens mišinio tūrinio santykio įtaka nusierinimo efektyvumui. Temperatūra ir jos pokytis vykstant hidrodinaminės kavitacijos procesui reaktoriuje nebuvo matuojamas ir vertinamas.

Siekiant nustatyti nusierinimo efektyvumą naudojant hidrodinaminės kavitacijos reaktorių tyrimams buvo naudojami alyvos ir distiliuoto vandens mišiniai, kurių alyvos ir vandens mišinio santykis buvo 2,5:97,5, 5:95 ir 7,5:92,5 pagal tūrį. Tyrimai su pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišiniais pagal atitinkamą tūrinį santykį buvo atliekami esant 3, 4 ir 5 bar slėgiui. Mėginiai periodiškai buvo imami kas 10 minučių, o procesas buvo vykdomas 60 minučių. Gauti tyrimo rezultatai yra pavaizduoti 20–22 paveiksluose.



20 pav. Panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje, esant 3 bar alyvos ir distiliuoto vandens mišinio slėgiui

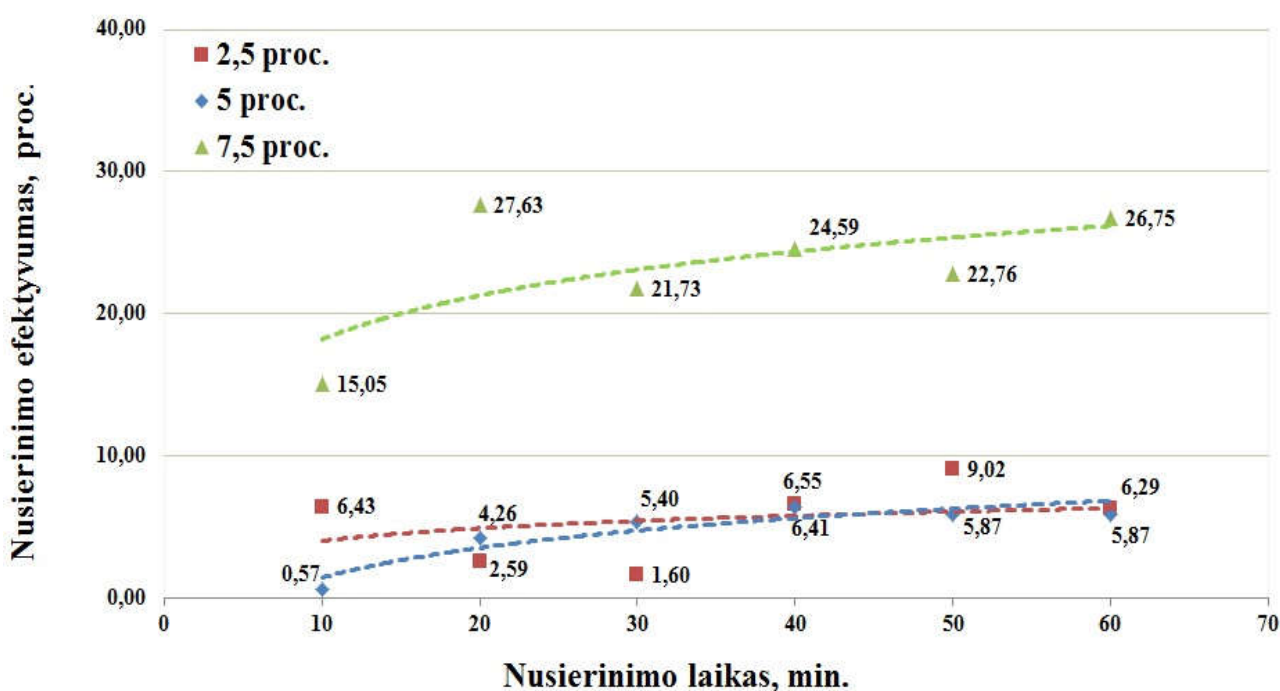
Tyrimo rezultatai atskleidė (20 pav.), kad nusierinimo efektyvumui hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje, esant 3 bar slėgiui, turi įtakos padangų pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykis. Didžiausias pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas buvo nustatytas, kai pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykis buvo 7,5:92,5 ir kito nuo 25,87 iki 30,79 proc. Kai pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykiai buvo 2,5:97,5 ir 5:95, buvo gautas atitinkamai mažesnis pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas, kuris atitinkamai sumažėjo iki 5,46–9,91 proc. ir 1,59–10,74 proc. Palyginus su pirolizės alyvos ir vandens santykiu 7,5:92,5 nusierinimo efektyvumas buvo mažesnis 75,69 proc.; kai alyvos ir vandens santykis buvo 2,5:97,5, o kai santykis 5:95 – 75,97 proc.

Pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumui turi įtakos ne tik pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens santykis, tačiau, kaip rodo 20 paveiksle pateikti duomenys, ir hidrodinaminės kavitacijos vykdymo laikas. Efektyviausias nusierinimo vykdymo sąlygas galima išskirti dešimtąją nusierinimo minutę, tuo laiku buvo pasiektas 30,79 proc. nusierinimo efektyvumas (alyvos ir vandens mišinio santykis 7,5:92,5). Kai pirolizės alyvos ir vandens santykis yra 7,5:92,5, pirolizės alyvos efektyvumas laiko atžvilgiu keičiasi mažai (25,87–30,79 proc.).

Vertinant pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumą, kai alyvos ir vandens santykis – 5:95, laiko atžvilgiu, efektyvumas didėjo nuo 1,59 proc. (po 10 min.) iki 10,74 proc. (po 30 min). Šie duomenys parodo, kad nusierinimo efektyvumas tolygiai didėja, kad jei alyvos ir vandens mišinio santykis yra 5:95 nusierinimo efektyvumas nuosekliai didėja iki 60 minutės, išskyrus 30 minutę

paimto mėginio, kurio efektyvumas siekia 10,74 proc. Kai alyvos ir vandens mišinio santykis buvo 2,5:97,5, nusierinimo efektyvumas mažėjo proceso laikui ilgėjant ir 60 min. alyvos nusierinimo efektyvumas siekė tik 5,46 proc., kai po 30 min. siekė 9,91 proc.

Apibendrinant pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumo rezultatus, naudojant hidrodinaminės kavitacijos reaktorių, įvertinus proceso trukmės įtaką (nusierinimo vykdymo trukmę), esant skirtingiems pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiams pagal tūrį ir esant vienodam 3 bar slėgiui, galima teigti, kad didžiausią įtaką nusierinimo efektyvumui turi pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykis.



21 pav. Panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje, esant 4 bar alyvos ir distiliuoto vandens mišinio slėgiui

Tyrimo rezultatai atskleidė (21 pav.), kad didžiausias pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas buvo nustatytas, kai pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykis buvo 7,5:92,5 bei 4 bar slėgiui ir kito nuo 15,05 iki 27,63 proc. Didžiausią poveikį nusierinimo efektyvumui turi pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens santykis ir tai pagal pateiktus rezultatus yra lemiantis faktorius, kai slėgis visų mėginių paėmimo metu buvo 4 bar. Vertinant proceso vykdymo laiką, nustatyta, kad laikas neturi tokios įtakos, kokia susidaro dėl skirtingo pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykio.

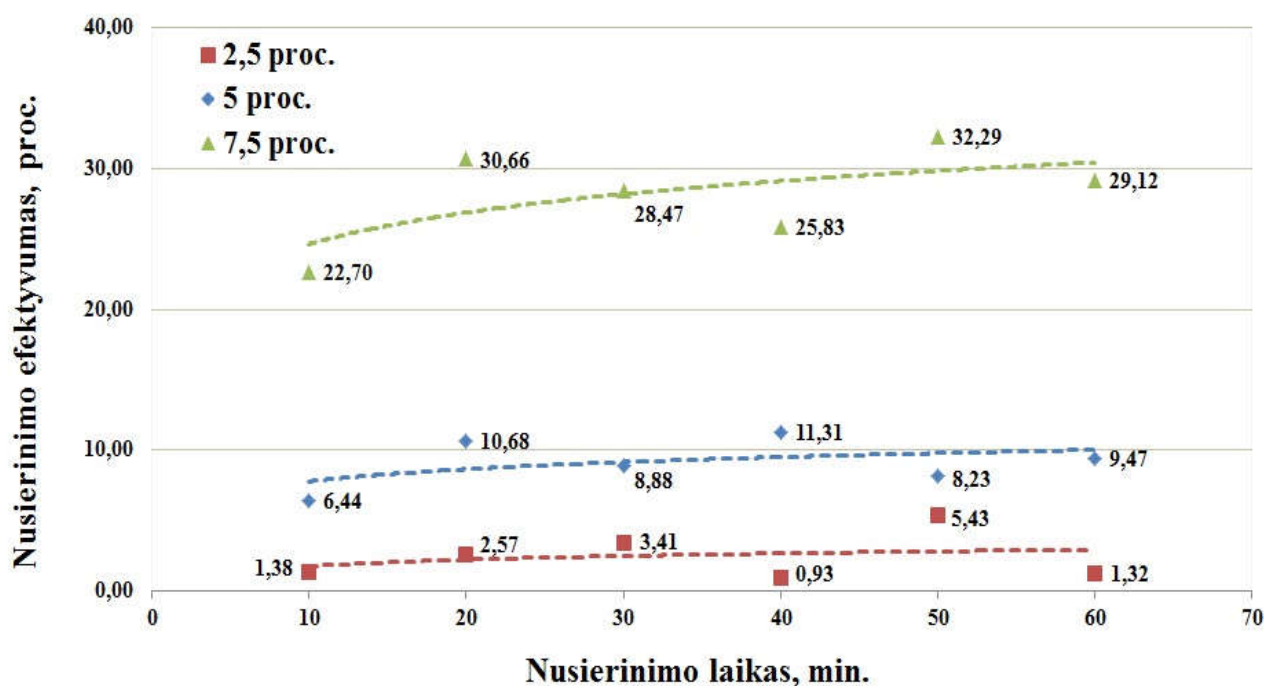
Kai pirolizės alyvos ir vandens santykiai buvo 2,5:97,5 ir 5:95, buvo gautas atitinkamai mažesnis pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas, kuris atitinkamai sumažėjo iki 4,26–9,02 proc. ir 0,57–6,41 proc. Palyginus su pirolizės alyvos ir vandens santykiu 7,5:92,5 nusierinimo efektyvumas sumažėjo 76,64 proc.; kai alyvos ir vandens santykis buvo 2,5:97,5, o kai santykis

5:95 – 79,58 proc.

Pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumui turi įtakos ne tik pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykis, tačiau, kaip rodo 21 paveiksle pateikti duomenys, ir hidrodinaminės kavitacijos atlikimo laikas. Po 20 min. hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje buvo pasiektas didžiausias 27,63 proc. nusierinimo efektyvumas esant 4 bar slėgiui ir alyvos ir vandens mišinio santykiui 7,5:92,5. Kai pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykis yra 7,5:92,5, pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas laiko atžvilgiu keitėsi nuo 15,05 iki 27,63 proc.; t. y. tolygiai didėjo.

Vertinant pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumą, kai alyvos ir vandens mišinio santykis – 5:95, laiko atžvilgiu, efektyvumas didėjo nuo 0,57 proc. (po 10 min.) iki 6,41 proc. (po 40 min.).

Apibendrinant pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumo rezultatus, vertinant hidrodinaminės kavitacijos proceso trukmę, esant skirtingiems pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiams pagal tūrį ir esant vienodam 4 bar slėgiui, galima teigti, kad taip pat kaip ir esant 3 bar slėgiui, didžiausią įtaką nusierinimo efektyvumui turi pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens santykis mišinyje.



22 pav. Panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje, esant 5 bar alyvos ir distiliuoto vandens mišinio slėgiui

Tyrimo rezultatai parodė (22 pav.), kad nusierinimo efektyvumui hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje, esant 5 bar slėgiui, turi įtakos padangų pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykis. Didžiausias pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas buvo nustatytas, kai pirolizės alyvos ir vandens santykis buvo 7,5:92,5 ir kito nuo 22,07 iki 32,29 proc. Kai pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykiai buvo 2,5:97,5 ir 5:95, buvo gautas atitinkamai mažesnis pirolizės alyvos

nusierinimo efektyvumas, kuris atitinkamai sumažėjo iki 6,44–11,31 proc. ir 0,93–5,43 proc. Palyginus su pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykiu 7,5:92,5 nusierinimo efektyvumas sumažėjo 91,09 proc.; kai alyvos ir vandens mišinio santykis buvo 2,5:97,5, o kai santykis 5:95 – 67,46 proc.

Pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumui turi įtakos ne tik pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykis, tačiau, kaip rodo 22 paveiksle pateikti duomenys, ir hidrodinaminės kavitacijos vykdymo laikas. Efektyviausias nusierinimo sąlygas galima išskirti penkiasdešimtąją nusierinimo minutę, tuo laiku buvo pasiektas 32,29 proc. nusierinimo efektyvumas (alyvos ir vandens mišinio santykis 7,5:92,5).

Apibendrinant nusierinimo efektyvumo rezultatus hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje, proceso trukmės įtaką, esant skirtingiems pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiams pagal tūrį ir esant vienodam 5 bar slėgiui, galima teigti, kad didžiausią įtaką nusierinimo efektyvumui turi pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykis.

Baradaran ir Sadeghi (2020) nustatė, kad didžiausias nusierinimo efektyvumas naudojant hidrodinaminės kavitacijos reaktorių ir vandenilio peroksidadą, kaip oksidatorių, vertinant pagal mišinio slėgį proceso metu buvo pasiektas esant 5 bar slėgiui – 95,8 proc.; o nusierinimas tomis pačiomis sąlygomis, tačiau slėgiui esant 3, 4 ir 6 bar buvo mažiau efektyvus, atitinkamai – 72,5, 86 ir 90 proc.

Atlikus visus eksperimento – nusierinimo, naudojant hidrodinaminės kavitacijos reaktorių esant įvairioms sąlygoms, t. y. skirtingiems panaudotų padangų pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiams – 2,5:97,5; 5:95 ir 7,5:92,5, skirtingiems slėgiams – 3, 4 ir 5 bar ir proceso vykdymo laiką (vertinant nusierinimo efektyvumą – kas 10 minučių) išryškėjo tendencijos, kad mažiausios pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumo vertės yra pasiekiamos pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiui esant 2,5:97,5. Nusierinimo efektyvumas esant minėtam santykiui siekia nuo 0,93 proc. esant 5 bar slėgiui (40 min.) iki 9,91 proc. esant 3 bar slėgiui (30 min.). Vertinant visus panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumo rezultatus didesnes nusierinimo vertes galima pasiekti, kai mišinį sudaro 5 proc. pirolizės alyvos ir 95 proc. distiliuoto vandens mišinys. Šio mišinio nusierinimo efektyvumas kito nuo mažiausio nustatyto viso tyrimo metu – 0,57 proc. esant 4 bar slėgiui reaktoriuje (10 min.) iki didžiausio – 11,31 proc. esant 5 bar slėgiui (40 min.). Pagal pateiktus duomenis (20–22 pav.) galima teigti, kad pats didžiausias efektyvumas pasiektas, kai hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje nusierinimo procesas buvo vykdomas pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiui esant 7,5:92,5. Mišinio santykiui esant 7,5:92,5 nusierinimo efektyvumas kito nuo 15,05 proc. esant 4 bar slėgiui reaktoriuje (10 min.) iki didžiausio pasiekto visų bandymų metu – 32,29 proc. esant 5 bar slėgiui (50 min.). Apskritai vertinant didžiausiojo santykio mišinio vidutinį nusierinimo efektyvumą ir jį palyginus

pagal slėgį reaktoriuje matome, kad mažiausias efektyvumas buvo nustatytas esant 4 bar slėgiui – 23,16 proc.; esant 5 bar siekė – 28,18 proc.; o didžiausias efektyvumas buvo gautas slėgiui esant 3 bar – 28,8 proc. Verta pažymėti, kad mažiausias efektyvumas, kuris buvo pasiektas mišinio santykiui esant 7,5:92,5 (15,05 proc.) vis tiek buvo didesnis už visų kitų mėginių didžiausius pasiektus efektyvumo rodiklius – 11,31 proc. (5:95) ir 9,91 proc. (2,5:97,5).

Įvertinus gautus rezultatus, galima teigti, kad hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje didžiausios pirolizės alyvos nusierinimo vertės buvo pasiektos esant 7,5:92,5 panaudotų padangų pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiui, o tai reiškia, kad reaktoriui veikiant tomis pačiomis sąlygomis, tačiau mažesniu mišinio santykiu galima labiau sumažinti sieros junginių koncentraciją alyvoje, be to procese panaudojama didesnis kiekis alyvos (galima nusierinti didesnę kiekį greičiau). Tai pat nusierinimas vyksta 33,07 proc. efektyviau lyginant geriausią nusierinimo efektyvumo vertę, kuris buvo pasiektas mišinio santykiams esant 2,5:97,5 ir 5:95 su mažiausiu nusierinimo efektyvumo rezultatu, kuris buvo pasiektas mišinio santykiu esant 7,5:92,5.

Apibendrinant gautus pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumo rezultatus ir palyginus jų priklausomybę nuo slėgio hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje proceso metu, matoma, kad esant pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykiui 2,5:97,5 efektyvumas mažėja didinant proceso slėgį nuo 3 iki 5 bar, o įvertinus skaitine verte efektyvumas sumažėja pakėlus proceso slėgį per 1 bar 19,58 proc.; o per 2 bar – 2,15 proc.

Tačiau esant 3, 4 ir 5 bar proceso slėgiui ir pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykiui 5:95 tendencija keičiasi ir efektyviausiai nusierinimo procesas vyksta esant 5 bar proceso slėgiui (6,44–11,31 proc.). Kai proceso slėgis 4 bar gaunamas mažiausias nusierimo efektyvumas 0,57–6,41 proc.; o esant 3 bar proceso slėgiui efektyvumas yra didesnis nei 4 bar ir siekia 1,59–10,74 proc. Vertinant proceso slėgį 3 ir 5 bar, kai pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykis 5:95, po 60 min. gaunamas beveik vienodas nusierimo efektyvumas (3 bar – 10,59 proc.; o 5 bar – 9,47 proc.).

Proceso slėgiui esant 3 bar, nusierinimo efektyvumas mažėja (nuo 30,79 iki 25,87 proc.) proceso eigoje (per 60 min.), priešingai, kai proceso slėgis 4 ir 5 bar efektyvumas tik didėja proceso eigoje (atitinkamai nuo 15,05 iki 26,75 proc. ir nuo 22,70 iki 29,76 proc.).

Vertinant proceso slėgio poveikį nusierinimo efektyvumui hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje, nustatyta, kad mažiausias slėgio poveikis yra esant pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykiui 7,5:92,5, o didžiausias esant pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykiui 2,5:97,5 ir 5:95.

Analizuojant šio eksperimento metu naudojamo hidrodinaminės kavitacijos reaktoriaus, kuriame nusierinama panaudotų padangų pirolizės alyva, nusierinimo efektyvumą pagal vykdymo laiką ir jo įtaką rezultatams nustatyta, kad visų mėginių, kurie buvo paimti po 10 min, vertės buvo nuo 29,17 proc. (40 min.) iki 37,79 proc. (60 min.) mažesnės. Nors anksčiau aptartuose vertinimuose pateikta ir 22 paveiksle pavaizduota, kad atliekant eksperimentą didžiausias

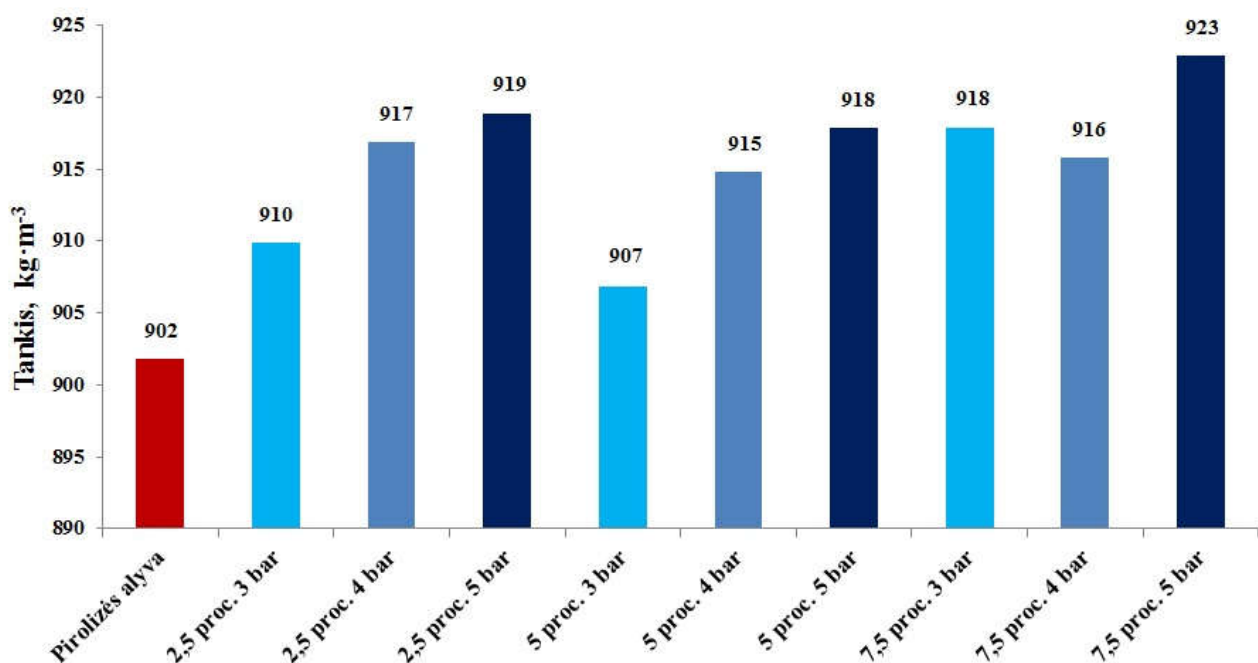
nusierinimo efektyvumas buvo nustatytas po 50 min. vykdymo, kai pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykis buvo – 7,5:92,5 ir slėgis reaktoriuje buvo 5 bar, tačiau vertinant apibendrintus rezultatus ir susidariusias tendencijas didžiausi efektyvumo rodikliai buvo pasiekti praėjus 60 minučių nuo nusierinimo proceso pradžios.

Suryawanshi ir kt. (2017) didžiausius nusierinimo rezultatus 87 ir 85 proc. nusierinant dyzeliną pasiekė atitinkamai esant 2 ir 5 bar slėgiui ir nusierinimo procesui nuo jo pradžios praėjus 120 minučių.

Baradaran ir Sadeghi. (2020) naudojant hidrodinaminės kavitacijos reaktorių ir vandenilio peroksidadą, kaip oksidatorių, didžiausias nusierinimo efektyvumo vertes (95,8 proc.) pasiekė po 30 minučių nuo nusierinimo pradžios. Efektyvumas iki 20 minutės kas minutę tolygiai augo po 4,6 proc.; o nuo 20 iki 30 min. – 0,38 proc.

3.3. Nusierintos alyvos tankio tyrimo rezultatai

Po panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimo hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje buvo nustatytas gautos alyvos tankis, remiantis EN ISO 3675 standartu. Tankio vertės po pirolizės alyvos nusierinimo yra pateiktos 23 paveiksle.



23 pav. Panaudotų padangų pirolizės alyvos tankio vertės po nusierinimo hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje

Tyrimų rezultatai parodė, kad hidrodinaminės kavitacijos nusierinimas panaudotų padangų pirolizės alyvos tankiui turi įtakos. Visos tankio vertės po pirolizės alyvos nusierinimo buvo gautos didesnės (daugiau nei 0,55 proc.) nei pirolizės alyvos prieš nusierinimą. Kai pirolizės alyvos ir

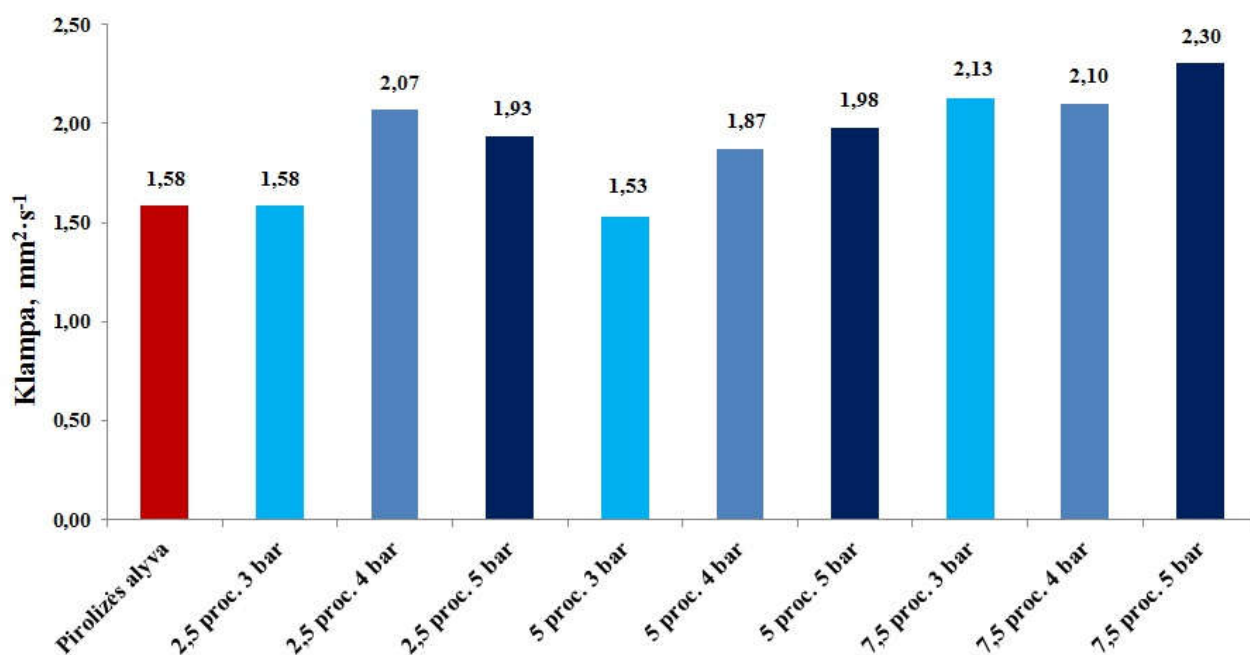
vandens mišinio santykis 7,5:92,5 ir slėgis hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje 5 bar tankio vertė yra pati didžiausia, siekianti 923 kg m^{-3} , o mažiausia gauta tankio vertė siekia 907 kg m^{-3} , kai mišinio santykis 5:95 ir slėgis 5 bar.

Panaudotų padangų pirolizės alyvos ir vandens mišinio santykis neturėjo įtakos tankio vertėms po nusierinimo. Kai alyvos ir vandens mišinio santykis buvo 2,5:97,5, tankis kito 910–919 kg m^{-3} , mišinio santykis 5:95 – 907–918 kg m^{-3} , o kai didžiausias mišinio santykis 7,5:92,5 – 916–923 kg m^{-3} . Vertinant efektyviausias pirolizės alyvos nusierinimo rezultatus ir juos lyginant su tankio rezultatais, matoma, kad alyvos ir vandens mišinio santykiui esant 7,5:92,5 ir nusierinimą atliekant 5 bar slėgiui, nustatytas tankis atitinka sunkiosios žaliavinės naftos tankį. Sunkiąja žaliavine nafta galima vadinti naftą, kurios tankis yra didesnis, nei 910 kg m^{-3} . Tačiau atlikti matavimai parodė, kad didžiausią įtaką pirolizės alyvos tankiui turi hidrodinaminės kavitacijos nusierinimo slėgis.

Analizuojant slėgio įtaką nusierinimo efektyvumui, nustatyta tendencija, kad didėjant nusierinimo slėgiui hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje – didėja ir tankio vertės.

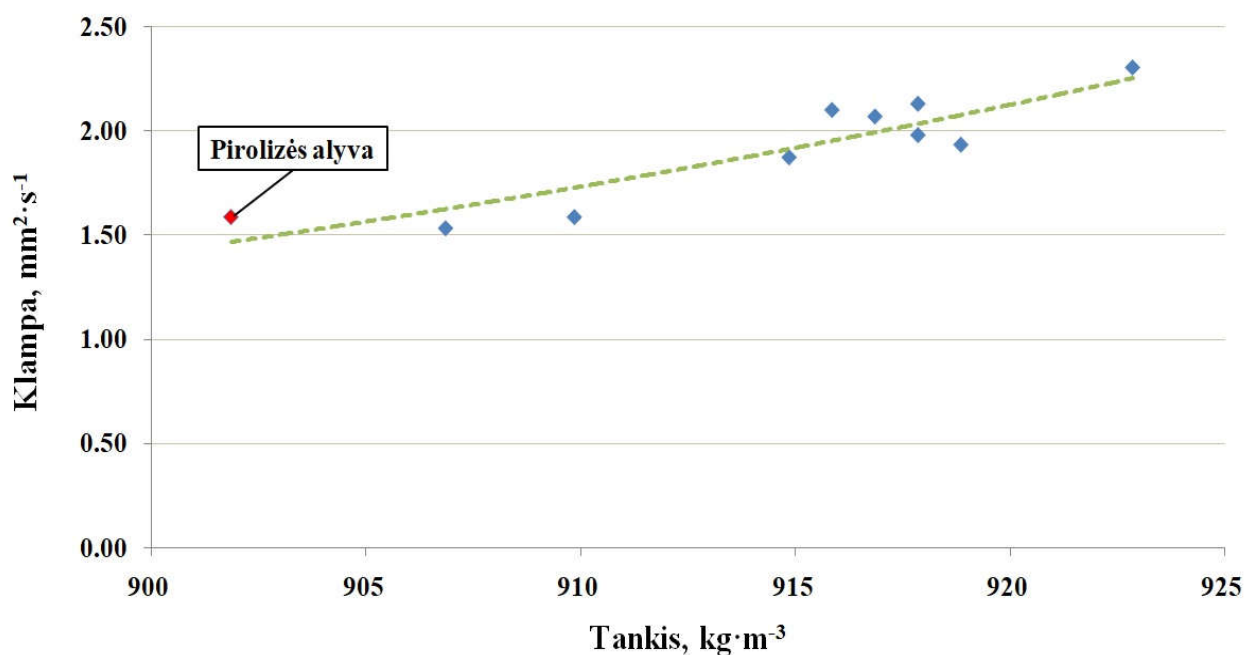
3.4. Nusierintos alyvos klamos tyrimo rezultatai

Mėginių kinematinės klamos vertės buvo nustatytos pagal LST EN ISO 3104 standartą. Kinematinės klamos rezultatai apskaičiuoti pagal 4 formulę, gauti rezultatai yra pateikti 24 paveiksle.



24 pav. Panaudotų padangų pirolizės alyvos klamos rezultatai po nusierinimo hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje

Kinematinės klamos rezultatai parodė, kad pirolizės alyvos kinematinis klampis po nusierinimo hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje 7 iš 9 skirtingų proceso atlikimo sąlygų padidėjo nuo 18,35 iki 45,57 proc. palyginus prieš nusierinimą. Esant pirolizės alyvo ir vandens mišinio santykiui 2,5:9,75 ir proceso slėgiui 3 bar kinematinis klampis po nusierinimo buvo lygus pirolizės alyvos kinematiniam klampiui, o esant mišinio santykiui 5:95 ir proceso slėgiui 3 bar sumažėjo 3,16 proc. Pirolizės alyvos po nusierinimo kinematinio klampio vertės didėjo, didėjant pirolizės alyvos kiekiui mišinyje, atitinkamai esant mišinio santykis 2,5:97,5 padidėjo 0,35–0,49 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$, santykiui 5:9,5 – 0,29–0,40 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$, o 7,5:92,5 – 0,52–0,72 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$. Tačiau hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje esant skirtingam proceso vykdymo slėgiui taip pat nustatyta, kad didėjant proceso vykdymo slėgiui, alyvos kinematinės klamos vertės po nusierinimo taip pat padidėja. Lyginant skirtingomis sąlygomis nusierintų pirolizės alyvų rezultatus, matoma, jog gautos kinematinės klamos vertės esant didesniems slėgiams ir mažesniems pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiams rodo didžiausias klampumo vertes. Esant 5 bar proceso slėgiui, o pirolizės alyva pagal tūrį sudaro 7,5 proc., nusierinimo sąlygomis hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje kinematinė klampa yra didžiausia – 2,30 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$. Mažiausia kinematinė klampa pasižymėjo alyva po nusierinimo esant 3 bar proceso slėgiui, o pirolizės alyva pagal tūrį sudarė 5 proc. – 1,53 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$.



25 pav. Panaudotų padangų pirolizės alyvos tankio ir klamos tarpusavio priklausomybė po nusierinimo hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje

Apibendrinant panaudotų padangų pirolizės alyvos po nusierinimo naudojant hidrodinaminės kavitacijos reaktorių tankio ir klampio vertes (25 pav.) nustatyta, kad tankio ir klampio tarpusavio priklausomybė: didėjant tankiui didėja kinematinio klampio vertė.

3.5. Rezultatų aptarimas

Atlikto eksperimentinio tyrimo rezultatai atskleidė, kad panaudotų padangų pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens santykio pokytis nuo 2,5:97,5 iki 7,5:92,5 ir nusierinimo proceso trukmė turi teigiamą įtaką nusierinimo efektyvumui. Proceso slėgio įtaka nusierinimo efektyvumui kito nuo 23,16 proc. esant 4 bar ir 7,5:92,5 mišinio santykiui iki 28,80 proc. esant 3 bar ir 7,5:92,5 mišinio santykiui, o tokio pat mišinio santykio nusierinimo efektyvumas esant 5 bar siekė 28,18 proc.

Pačios didžiausios nusierinimo efektyvumo vertės buvo pasiektos procesui vykstant 60 minučių esant 3 bar slėgiui ir kai pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykis buvo 7,5:92,5. Vis dėl to, kaip reikšmingiausią faktorių nusierinimo efektyvumui privalu išskirti, tai alyvos ir vandens mišinio tūrinį santykį, nes sumažinus santykį nuo 2,5:97,5 ir 5:95 esant 3 bar slėgiui efektyvumas padidėjo labiausiai – atitinkamai 75,69 ir 75,97 proc.

Apžvelgiant atlikus tankio ir klampos rezultatus labiausiai išryškėja slėgio daroma įtaka, atliekant nusierinimą hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje. Nusierinimo proceso metu slėgiui reaktoriuje esant 4 bar nusierintos pirolizės alyvos tankis nustatytas 15,19 proc. didesnis nei slėgiui esant 3 bar, o reaktoriui veikiant 5 bar slėgiui – tankio vertės padidėjo 18,53 proc. Kinematinės klampos rezultatų vertės taip pat padidėjo, kai hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje nusierinimas buvo vykdomas didesniame slėgyje. Esant 4 bar slėgiui kinematinės klampos vertės buvo 15,04 proc. didesnės nei po nusierinimo 3 bar slėgyje, atitinkamai ir 5 bar slėgis nulėmė 18,39 proc. didesnę klampą.

IŠVADOS

1. Eksperimentinio tyrimo rezultatai atskleidė, kad panaudotų padangų pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumas, naudojant hidrodinaminės kavitacijos reaktorių, didėjo mažėjant alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiui ir didžiausias nusierinimo efektyvumas buvo pasiektas esant santykiui 7,5:92,5 – 28,80 proc., o 5:95 – 9,17 proc. bei 2,5:97,5 – 7 proc.
2. Tyrimo rezultatai parodė, kad proceso slėgis turi įtakos pirolizės alyvos nusierinimo efektyvumui hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje, t. y. proceso slėgiui esant 3 bar – 14,24 proc. ir mažėja jam didėjant – 11,08 proc. (4 bar) ir 13,28 proc. (5 bar).
3. Įvertinus tyrimo rezultatus, nustatyta, kad alyvos nusierinimo efektyvumui proceso trukmė hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje turi teigiamą poveikį. Nusierinimo efektyvumo vertės keitėsi nuo mažiausio – 10,05 proc. (10 min.) iki didžiausio – 13,85 proc. (60 min.), t. y. didesnis 37,79 proc.
4. Išanalizavus kokybinius nenusierintos panaudotų padangų pirolizės alyvos rezultatus nustatyta, kad po nusierinimo hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje alyvos tankio ir kinematinio klampio vertės didėjo didėjant proceso slėgiui ir alyvos kiekiui mišinyje. Labiausiai padidėjo esant pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykiui 7,5:92,5 ir 5 bar slėgiui tankis 923 kg m^{-3} ir kinematinė klampa $2,30 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, palyginus su pirolizės alyva atitinkamai 902 kg m^{-3} ir $1,58 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.
5. Remiantis tyrimo rezultatais, padangų pirolizės alyvos nusierinimui optimalios sąlygos yra 7,5:92,5 panaudotų padangų pirolizės alyvos ir distiliuoto vandens mišinio santykis, proceso slėgis 3 bar ir proceso trukmė 60 min. hidrodinaminės kavitacijos reaktoriuje, šiomis sąlygomis nusierinimo efektyvumas siekia 29,7 proc.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Ahmad S.; Ahmad M. I.; Naem K.; Humayun M.; Zaem S. E.; and Faheem F. 2016. Oxidative desulfurization of tire pyrolysis oil, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 3: 249–254.
- Aydin H.; Ilkilic C. 2012. Optimization of feul production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. *Feul* 102: 605–612.
- Aysu T.; Sanna A. 2015. Nannochloropsis algae pyrolysis with ceria – based catalysts for production of high – quality bio – oils. *Bioresource Technology* 194: 108–116.
- Al–Lal A. M.; Bolonio D.; Llamas A.; Lapuerta M.; and Canoira L. 2015. Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics, *Fuel*, 150: 208–216.
- Ali M. F.; Al–Malki A.; El–Ali B.; Martinie G.; and Siddiqui M. N. 2006. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using nonhydrogen consuming techniques, *Fuel*, 85: 1354–1363.
- Anand V.; Sunjev V.; Vinu R. 2016. Catalytic fast pyrolysis of *Arthrospira platensis* (spirulina) algae using zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 118: 298–307.
- Antoniou N.; Zabaniotou A.. 2013. Features of an efficient and enviromentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20: 539–558.
- Arabiourrutia M.; Lopez G.; Artetxe M.; Alvarez J.; Bilbao J.; Olazar M. 2020. Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 129: 109932.
- Avvaru B.; Venkateswaran N.; Uppara P.; Iyengar S. B.; Katti S. S. 2018. Current knowledge and potential applications of cavitation technologies for the petroleum industry. *Ultrasonics – Sonochemistry* 42: 493–507.
- Baradaran S.; Sadeghi M. T. 2019. Intensification of diesel oxidative desulfurization via hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics – Sonochemistry* 52: 104698.
- Baradaran S.; Sadeghi M. T. 2020. Desulfurization of non – hydrotreated kerosene using hydrodynamic cavitation assisted oxidative desulfurization (HCAOD) process. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8: 103832.
- Bhandari V. M.; Ko C. H.; Park J. G. , Han S. S.; Cho S.H.; Kim J.N. 2006. Desulfurization of diesel using ion – exchanged zeolites. *Chem Eng Sci* 61: 2599–608.
- Bimestre T. A.; Mantovani Júnior J. A.; Botura C. A.; Canettieri E. V.; Tuna C. E. 2020. Theoretical modeling and experimental validation of hydrodynamic cavitation reactor with a „Venturi“ tube for sugarcane bagasse pretreatment. *Bioresource Technology* 311: 123540.
- Bowles A. J.; Fowler G. D.; O’Sullivan C.; Parker K. 2020. Sustainable rubber recycling from waste tyres waterjet: A novel mechanistic and practical analysis. *Sustainable Materials and Technologies* 2: e00173.
- Carpenter J.; George S.; Kumar Saharan V. 2017. Low preasure hydrodynamic cavitating device for producing highly stable oil in water emulsion: Effect of geometry and cavitation number. 2017. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 116: 97–104.
- Dobrota D.; Dobrota G.; Dobrescu T. 2020. Improvement of waste tyre recycling technology based on a new tyre markings. *Journal of Cleaner Production* 260: 121141.
- Gągól M.; Cako E.; Fedorov K.; Darvishi Cheshmeh Soltani R.; Przyjazny A.; Boczkaj G. 2020. Hydrodynamic cavitation based advanced oxidation processes: Studies on specific effects of inorganic acids on the degradation effectiveness of organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids* 307: 113002.
- Gągól M.; Darvishi Cheshmeh Soltan R.; Przyjazny A.; Boczkaj G. 2019. Effective degradation of sulfide ions and organic sulfides in cavitation–based advanced oxidation processes (AOPs). *Ultrasonics – Sonochemistry* 58: 104610.
- Gągól M.; Przyjazny A.; Boczkaj G. 2018. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – a review, *Chem. Eng. J.*
- Gao H.; Xing J.; Li Y.; Li W.; Liu Q.; and Liu H. 2009. Desulfurization of diesel fuel by

extraction with lewisacidic ionic liquid, *Sep. Sci. Technol.*; vol. 44, no. 4: 971 – 982.

Hilares R. T.; Medeiros Dionízio R.; Sánchez Muñoz S.; Prado C. A.; de Sousa Júnior R.; da Silva S. S.; Santos J. C.. 2020. Hydrodynamic cavitation – assisted continuous pre – treatment of sugarcane bagasse for ethanol production: Effects of geometric parameters of the cavitation device. *Ultrasonics – Sonochemistry* 63: 104931.

Hu Q.; Tang Z.; Yao D.; Yang H.; Shao J.; Chen H. 2020. Thermal behavior, kinetics and gas evolution characteristics for the co – pyrolysis of real world plastic and tyre wastes. *Journal of Cleaner Production* 260: 121102.

Yan J.; Ai S.; Yang F.; Zhang K.; Huang Y. 2020. Study on mechanism of chitosan degradation with hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics – Sonochemistry* 64: 105046.

Yar Shah S. A.; Zeeshan M.; Farooq M. Z.; Ahmed N.; Iqbal N. 2019. Co – pyrolysis of cotton stalk and waste tire with a focus on liquid yield quantity and quality. *Renewable Energy* 130: 238–244.

Yu H.; Chen Y.; Wu Q.; Zhang L.; Zhang J.; Mijlkovic M.; Oeser M. 2020. Dscision support for selecting optimal method of recycling waste tire rubber into wax – base earm mix asphalt based on fuzzy comprehensive evaluation. *Journal of Cleaner Production* 265: 121781.

Ja'fari M.; Ebrahimi S. L.; Khosravi–Nikou M. R. 2018. Ultrasound – assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: a critical review, *Ultrason. Sonochem.* 40: 955–968.

Jalali M. R.; Sobati M. A. 2017. Intensification of oxidative desulfurization of gas oil by ultrasound irradiation: optimization using Box-Behnken design (BBD), *Appl. Therm. Eng.* 111: 1158–1170.

Javadli R. and de Klerk A.; 2012 Desulfurization of heavy oil, *Appl. Petrochemical Res.*; 4: 3–19.

Kang J.; Sim S.; Jung H.; Han B.; Lee Y. W. 2020. Desulfurization of hexyl sulfide and hexanethiol using supercritical water. *The Journal of Supercritical fluids* 158: 104734.

Ke T. and Xin H. 2010. Deep desulfurization of model gasoline by adsorption on mesoporous CeMCM–41, *Pet. Sci. Technol.*; 6: 573–581.

Li M.; Bussonnière A.; Bronson M.; Xu Z.; Liu Q. 2019. Study of „Venturi“ tube geometry on the hydrodynamic cavitation for the generation of microbubbles. *Minerals Engineering* 132: 268–274.

Liu X. J.; Wang F.; Zhai L. L.; Xu Y. P.; Xie L. F.; Duan P. G.. 2019. Hydrotreating a waste engine oil and scrap tire oil blend for production of liquid fuel. *Fuel* 249: 418–426.

Ma H, Addy M.M.; Anderson E, Liu W, Liu Y, Nie Y, et al. 2016. A novel process for lowsulfur biodiesel production from scum waste. *Bioresour Technol* 214: 826–35.

Ma S.; Leong H.; He L.; Xiong Z.; Han H.; Jiang L.; Wang Y.; Hu S.; Su S.; Xiang J. 2020. Effects of pressure and residence time on limonene production in waste tires pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 151: 104899.

Mguni L.; Yao Y.; Liu X.; Yuan Z.; Hildebrandt D. 2019. Ultra – deep desulphurization of both model and commercial diesel fuels by adsorption method. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7: 102957.

Milencovic A. et al. 1999. Selective elimination of alkyldibenzothiophenes from gas oil by formation of insoluble charge – transfer complexes, *Energy and Fuels*, 4: 881–887.

Muelas Á.; Callén M. S.; Murillo R.; Ballester J. 2019. Production and droplet combustion characteristics of waste tire pyrolysis oil. *Fuel Processing Technology* 196: 106149.

O. Doğan, M. B. Elik, and B. Özdalyan. 2012. The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions, *Fuel*, vol. 95: 340–346.

Petkovšek M.; Hočevár M.; Gregorčič P. 2020. urface functionalization by nanosecond-laser texturing for controlling hydrodynamic cavitation dynamics. *Ultrasonics – Sonochemistry* 67: 105126.

Rigaku foto. Prieiga per internetą: <https://www.environmental-expert.com/products/rigaku-odel-nex-qc-energy-dispersive-x-ray-fluorescence-analyzer-712078>, [Žiūrėta 2020–11-29];

- Serefentse R.; Ruwona W.; Danha G. and Muzenda E. 2019. A review of the desulphurization methods used for pyrolysis oil. *Procedia Manufacturing* 35: 762–768.
- Shi H.; Li M.; Liu Q.; Nikrityuk P. 2020. Experimental and numerical study of cavitating particulate flows in a „Venturi“ tube. *Chemical Engineering Science* 219: 115598.
- Shi H.; Li M.; Nikrityuk P.; Liu Q. 2019. Experimental and numerical study of cavitation flows in „Venturi“ tubes: From CFD to an empirical model. *Chemical Engineering Science* 207: 672–687.
- Sikandar Shah S.; Ahmad I.; Ahmad W. 2016. Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials* 304: 205–213.
- Sikandar Shah S.; Ahmad I.; Ahmad W.; Ishaq M.; Gul K.; Khan R.; Khan H. 2018. Study on adsorptive capability of acid activated charcoal for desulphurization of model and commercial fuel oil samples. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6: 4037–4043.
- Sokolovskij E.; Matijošius J. 2012. *Transporto priemonių konstrukcinės ireksploatacinės medžiagos*, 17.
- Song L.; Yang J.; Yu S.; Xu M.; Liang Y.; Pan X.; Yao L.. 2019. Ultra – high efficient hydrodynamic cavitation enhanced oxidation of nitric oxide with chlorine dioxide. *Chemical Engineering Journal* 373: 767–779.
- Sun X. L.; Liu Z.; Cheng Z. L. 2020. Electrospinning fabrication for cloth – like carbon nanofiber films with hierarchical porous structure and their application in deep desulfurization. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 196: 110555.
- Sun X.; Kang C. H.; Park J. J.; Kim H. S.; Om A. S.; Yoon J. Y. 2018. An experimental study on the thermal performance of a novel hydrodynamic cavitation reactor. *Experimental Thermal and Fluid Science* 99: 200–210.
- Suryawanshi N. B.; Bhandari V. M.; Gayatri Sorokhaibam L.; Ranade V. V. 2017. Developing techno-economically sustainable methodologies for deep desulfurization using hydrodynamic cavitation. *Feul* 210: 482–490.
- Taleb D. A.; Hamid H. A.; Raja Deris R. R.; Zulkifli M.; Khalil N. A.; Yahaya A. N. A.. 2020. Insights into pyrolysis of waste tire in fixed bed reactor: Thermal behavior. *Materials Today: Proceedings*.
- Xu J.; Yu J.; Xu J.; Sun C.; He W.; Huang J.; Li G. 2020. High – value utilization of waste tires: A review with focus on modified carbon black from pyrolysis. *Science of the Total Environment* 742: 140235.
- Xu S.; Wang J.; Cheng H.; Ji B, Long X. 2020. Experimental study of the cavitation noise and vibration induced by the choked flow in a „Venturi“ reactor. *Ultrasonics – Sonochemistry* 67: 105183.
- Wang K.; Xu Y.; Duan P.; Wang F.; Xu Z. X. 2019. Thermo – chemical conversion of scrap tire waste to produce gasoline fuel. *Waste Management* 86: 1–12.
- Wang Q. Z.; Wang N. N.; Tseng M. L.; Huang Y. M.; Li N. L. 2020. Waste tire recycling assessment: Road application potential and carbon emissions reduction analysis of crumb rubber modified asphalt in China. *Journal of Cleaner Production* 249: 119411.

DESULPHURIZATION OF PYROLYSIS OIL FROM WASTE TYRES BY HIDRODYNAMIC CAVITATION REACTOR

E. Bertašius

SUMMARY

Nowadays, when science and technology are advancing rapidly and life is becoming more and more convenient and the things used are more readily available, another problem is faced: extreme consumption. It is estimated that about 1.5 billion is produced worldwide each year and units of used tires with a total mass of 17 million tones. Only some of these tires are recycled and others are disposed of in landfills. Taking into account the growing needs of developing countries and assessing projections that there will be over 5 billion used tires in 2030. One promising process by which used tires can be turned into a higher value – added product is pyrolysis. The liquid phase obtained during the pyrolysis process – oil, can be equated to petroleum products, but the application of this oil for direct consumption, fuel is not possible due to the high sulfur concentration.

Hydrodynamic cavitation is an oxidation process because OH^- and H^+ radicals are generated during this process because the hydroxyl radical has strong oxidation properties. For this reason, hydrodynamic cavitation is intended to be used for desulfurization purposes.

The results of the performed experimental study revealed that the change of the ratio of pyrolysis oil and distilled water in the used tires and the lengthening of the desulphurisation time have a positive effect on the desulphurisation efficiency. The influence of process pressure on the desulphurisation efficiency changes with the change of the desulphurisation process pressure. The highest desulphurisation efficiency values were achieved during the process for 60 minutes at a pressure of 3 bar and when the ratio of pyrolysis oil to distilled water mixture was 7,5:92,5.

After desulphurisation in the hydrodynamic cavitation reactor, the values of oil density and kinematic viscosity were found to increase with increasing process pressure and pyrolysis oil content in the mixture.

Key words: desulphurization, hydrodynamic cavitation, oxidation, pyrolysis, pyrolysis oil, waste tyres.