ΕΠΑνΕΚ 2014-2020 ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ• ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ• ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ

ΔΡΑΣΗ ΕΘΝΙΚΗΣ ΕΜΒΕΛΕΙΑΣ: <u>« ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ»</u>

Έργο: Παραγωγή τροποποιημένης ασφάλτου και αύξηση ποσοστού ανακύκλωσης ασφαλτικού σκυροδέματος χρησιμοποιώντας ανακυκλωμένο ελαστικό (RAP-ELT)

Κωδικός Έργου: Τ1ΕΔΚ-01656

<u>Π 2.2</u> Δειγματοληψία και αναλύσεις τρίμματος και πούδρας ελαστικού για αξιοποίηση σε τροποποίηση ασφάλτου.

Υπεύθυνος δράσης:



RETIRE ABEE

ΒΙ.ΠΕ. Δράμας

Tηλ. 25210.81586, fax 25210.81596

Υπεργολάβος:



ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΕΡΕΥΝΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ Υποκατάστημα: 4° χλμ. Πτολεμαΐδας-Μποδοσακείου Νοσοκομείου (περιοχή Κουρί) • 502 00 Πτολεμαΐδα • Τηλ.: 24630-55300





ΑΘΗΝΑ ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2019















Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Πίνακας Περιεχομένων

1. Εισ	αγωγή5
1.1.	Σκοπός παραδοτέου5
1.2.	Παραγωγή τρίμματος ελαστικού από την εταιρία RETIRE ABEE5
2. Avč	άλυση πρωτοκόλλου δειγματοληψίας7
2.1.	Αναγνώριση υλικού7
2.2.	Σχεδιασμός δειγματοληψίας8
2.2.	1. Στόχοι δειγματοληψίας9
2.2.	2. Καθορισμός Lot και μεγέθους Lot9
2.2.	3. Καθορισμός δειγματοληπτικής διαδικασίας10
2.2.	4. Καθορισμός ελάχιστου αριθμού increments10
2.2.	5. Καθορισμός ελάχιστου μεγέθους increment11
3. Διε	ξαγωγή αναλύσεων12
3.1.	Προετοιμασία εργαστηριακού δείγματος και δείγματος δοκιμής12
3.2.	Σύγκριση με βιβλιογραφικές αναφορές14
3.3.	Άμεση ανάλυση15
3.4.	Στοιχειακή ανάλυση15
3.5.	Ανάλυση Βιογενούς κλάσματος16
3.5.	1. Πυρόλυση-GC / MS17
3.5.	2. Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA)18
3.5.	3. Μέθοδος ¹⁴ C 21
3.6.	Υπολογισμός αναλογίας φυσικού και τεχνητού πολυμερούς22
3.7.	Ανάλυση κατανομής μεγέθους σωματιδίων25
3.8.	Φαινόμενη πυκνότητα25
4. Απο	οτελέσματα αναλύσεων27
4.1.	Άμεση ανάλυση27
4.2.	Στοιχειακή ανάλυση27

Σελίδα 2|36

RAP-ELT

4.3.	Υπολογισμός αναλογίας φυσικού και τεχνητού πολυμερούς	28
4.4.	Ανάλυση κατανομής μεγέθους σωματιδίων	29
4.5.	Φαινόμενη πυκνότητα	31
4.6.	Θερμογόνος Δύναμη	32
5. Συ	μπεράσματα	33
Βιβλιογ	ραφία	34
ΠΑΡΑΡΤ	ΤΗΜΑ Ι -Πλάνα δειγματοληψίας	36

<u>Λίστα εικόνων</u>

Εικόνα 1: Διαχωρισμός ελαστικού στα δομικά του υλικά[1]7
Εικόνα 2: Increments
Εικόνα 3: Δοχεία δειγματοληψίας
Εικόνα 4: Κρυογονική μέθοδος άλεσης στο εργαστήριο του ΕΚΕΤΑ (χρήση υγρού
αζώτου)12
Εικόνα 5: Άλεση υλικού
Εικόνα 6: Διαχωρισμός μετάλλου και λινού από ελαστομερές
Εικόνα 7: Στοιχειακός αναλυτής Perkin Elmer Series II CHNS/O
Εικόνα 8: Απώλεια βάρους και παράγωγη καμπύλη απώλειας βάρους για μίγμα
πολυμερών (NR75% / SBR25%) [3]
Εικόνα 9: Σχέδιο r (NR / (NR + SBR)%) έναντι του λόγου ύψους κορυφής (HNR / HSBR)
για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε βιομάζα στα ελαστικά που
μελετήθηκαν [3]20
Εικόνα 10: Φυσικό ελαστικό – πολύ ισοπρένιο
Εικόνα 11: Μονομερές Βουταδιενίου23
Εικόνα 12: Μονομερές στυρενίου23
Εικόνα 13: Μονομερές Στυρενίου – Βουταδιενίου23
Εικόνα 14: Τάρακτρο με σειρά κόσκινων για την ανάλυση κατανομής μεγέθους
σωματιδίων25
Εικόνα 15: Θερμιδόμετρο οβίδας PARR 6400CL26

<u>Λίστα Πινάκων</u>

Πίνακας 1: Τυπική σύσταση ελαστικών [3]	14
Πίνακας 2: Χρόνοι ανάλυσης για διάφορες μεθόδους ανάλυσης	βιογενούς
κλάσματος	17
Πίνακας 3: Παράμετροι πολυμερών	23
Πίνακας 4: Άμεση ανάλυση δειγμάτων	27
Πίνακας 5: Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων	28
Πίνακας 6: Ποσοστά φυσικού ελαστικού και τεχνητών πολυμερών για	α ελαστικά

αυτοκινήτων και φορτηγών	28
Πίνακας 7: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Τρίμμα 2-5 mm -	- ελαστικά
αυτοκινήτου	29
Πίνακας 8: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Πούδρα 0,8-2 mm -	- ελαστικά
αυτοκινήτου	29
Πίνακας 9: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Τρίμμα 2-5 mm -	- ελαστικά
φορτηγού	
Πίνακας 10: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Πούδρα 0,8-2 mm -	– ελαστικά
φορτηγού	
Πίνακας 11: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Τρίμμα 2-5 mm	
Πίνακας 12: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Πούδρα 0,8-2 mm	
Πίνακας 13: Φαινόμενη πυκνότητα δειγμάτων	
Πίνακας 14: Θερμογόνος δύναμη δειγμάτων	

1. Εισαγωγή

1.1. Σκοπός παραδοτέου

Στόχος του Παραδοτέου 2.2 «Δειγματοληψία και αναλύσεις τρίμματος και πούδρας ελαστικού για αξιοποίηση σε τροποποίηση ασφάλτου» είναι να αποτυπώσει την μέθοδο δειγματοληψίας και τα αποτελέσματα των αναλύσεων τρίμματος και πούδρας ελαστικού που παράγονται από την εταιρία RETIRE ABEE και πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της Δράσης 2.2.

1.2. Παραγωγή τρίμματος ελαστικού από την εταιρία RETIRE ABEE

Η διαδικασία που ακολουθείται από την εταιρία RETIRE ABEE για την παραγωγή τρίμματος ελαστικού από ελαστικά τέλους κύκλου ζωής έχει περιγραφεί αναλυτικά στο Παραδοτέο 2.1 «Παραγωγή και προετοιμασία τρίμματος ελαστικού – Βέλτιστες πρακτικές». Συνοπτικά αναφέρεται ότι το τρίμμα παράγεται με μηχανική ανακύκλωση σε συνθήκες περιβάλλοντος και οι κοκκομετρίες που παράγονται είναι οι ακόλουθες:

- Πούδρα 0.01 0.1mm
- Πούδρα 0.2 0.8mm
- Πούδρα ο.8 2mm
- Τρίμμα 1 3 mm
- Τρίμμα 2 5mm
- Τρίμμα 3 7 mm

Πολύ καθαρή πούδρα ελαστικού	0	Τρίμμα ελαστικού 2mm - 5mm	
Πούδρα ο,2mm - ο,8mm		Τρίμμα ελαστικού 3mm - 7mm	
Πούδρα ελαστικού ο,8 mm – 2 mm		Chips ελαστικού	
Τρίμμα ελαστικού 1mm - 3mm		Κομμάτια ελαστικού	

2. Ανάλυση πρωτοκόλλου δειγματοληψίας

2.1. Αναγνώριση υλικού

Το υπό εξέταση παραγόμενο ελαστομερές, διαφέρει ανάλογα με το είδος των ελαστικών (αυτοκινήτου, φορτηγού, μοτοσυκλέτας κλπ), καθώς διαφέρουν στην ποιότητα κατασκευής τους και στα χαρακτηριστικά που ενδεχομένως να αποδώσουν στο τρίμμα ελαστικού το οποίο θα παραχθεί από αυτά.

Οι μονάδες μηχανικής επεξεργασίας ελαστικών έχουν την δυνατότητα να τεμαχίζουν τα ελαστικά σε μικρότερα κομμάτια και κατόπιν επεξεργασίας να παράγουν τρίμμα ελαστικού, λινό και σύρμα όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Διαχωρισμός ελαστικού στα δομικά του υλικά[1]

2.2. Σχεδιασμός δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία σχεδιάστηκε και εκτελέστηκε σύμφωνα με το πρότυπο ΕΝ 14243:2010[2].

Στο σημείο αυτό θεωρείται σκόπιμο να παρατεθούν οι ορισμοί που χρησιμοποιούνται ευρέως στη διαδικασία δειγματοληψίας.

Lot: Ορισμένη ποσότητα υλικού του οποίου η ποιότητα πρόκειται να προσδιοριστεί

Increment: Ποσότητα του υλικού που εξάγεται σε μια μονάχα χρήση της δειγματοληπτικής συσκευής

Δ*είγμα*: Ποσότητα υλικού, αντιπροσωπευτικού μιας μεγαλύτερης μάζας/ ποσότητας του οποίου η ποιότητα πρόκειται να προσδιοριστεί

Πλάνο δειγματοληψίας: Προκαθορισμένη διαδικασία για την επιλογή, λήψη, συντήρηση, μεταφορά και προετοιμασία των τμημάτων που θα ληφθούν από το lot ως δείγμα

Για τον σχεδιασμό της δειγματοληψίας ακολουθούνται οι οδηγίες του προτύπου ΕΝ 14243:2010. Βάσει του προτύπου, ένα πλάνο δειγματοληψίας θα πρέπει να περιλαμβάνει:

- Το όνομα του παραγωγού
- Μοναδικό κωδικό αναγνώρισης δείγματος
- Το όνομα αυτού που πραγματοποιεί την δειγματοληψία
- Το μέρος, την ημερομηνία και την ώρα της δειγματοληψίας
- Το ονομαστικό μέγιστο μέγεθος του υλικού
- Το lot που θα εξεταστεί
- Αναφορά στο πρότυπο ΕΝ 14243:2010
- Κάθε παρέκκλιση από το πρότυπο

Στο πλαίσιο της Δράσης 2.2 του παρόντος έργου πραγματοποιήθηκαν συνολικά οι ακόλουθες έξι δειγματοληψίες:

- δειγματοληψία πούδρας ελαστικού από ανακύκλωση ελαστικών αυτοκινήτων
- δειγματοληψία κόκκων ελαστικού 2-5 mm από ανακύκλωση ελαστικών αυτοκινήτων
- δειγματοληψία πούδρας ελαστικού από ανακύκλωση ελαστικών φορτηγών
- δειγματοληψία κόκκων ελαστικού 2-5 mm από ανακύκλωση ελαστικών φορτηγών
- δειγματοληψία πούδρας ελαστικού από ανακύκλωση ελαστικών και των δυο ειδών (μίγματος)
- δειγματοληψία κόκκων ελαστικού 2-5 mm από ανακύκλωση ελαστικών και των δυο ειδών (μίγματος)

Η διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω ακολουθήθηκε ξεχωριστά για την κάθε δειγματοληψία, και τα αντίστοιχα πλάνα δειγματοληψίας παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι.

2.2.1. Στόχοι δειγματοληψίας

Ο κύριος στόχος της δειγματοληψίας είναι η παραλαβή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων τρίμματος/πούδρας ελαστικού προς ανάλυση, τα οποία παράγονται στο εργοστάσιο της RETIRE ABEE στην Δράμα. Τελικός στόχος είναι η ανάλυση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων τα οποία προορίζονται για τελικές χρήσεις.

2.2.2. Καθορισμός Lot και μεγέθους Lot

Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΝ 14243:2010 [2] σαν lot ορίζεται είτε μια καθορισμένη ποσότητα ανάμεσα σε αλλαγές ρύθμισης μηχανημάτων είτε η καθορισμένη παραγωγή μιας ημέρας/βάρδιας είτε τέλος μια ελάχιστη ποσότητα 100 t (10 t για πούδρες). Καθώς η επιχείρηση δεν ανακυκλώνει, υπό συνήθεις συνθήκες, ξεχωριστά

τα ελαστικά αυτοκινήτων και φορτηγών, οι ποσότητες που παρήχθησαν ήταν μικρές. Σε όλες τις περιπτώσεις το lot θεωρήθηκε ίσο με περίπου 10 t.

2.2.3. Καθορισμός δειγματοληπτικής διαδικασίας

Το πρότυπο ΕΝ 14243:2010 [2] επιτρέπει την δειγματοληψία είτε από χώρους αποθήκευσης του υλικού (σωρούς ή big bag) είτε από κινούμενο υλικό. Όπου είναι εφικτό, η δειγματοληψία από κινούμενο υλικό θα πρέπει να προτιμάται, όπως στην προκειμένη περίπτωση.

Όλες οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν από σταθερό σημείο με χρήση δοχείου δειγματοληψίας το οποίο περνά από την ροή του υλικού κατά την πτώση του.

2.2.4. Καθορισμός ελάχιστου αριθμού increments

Βάσει του προτύπου ο ελάχιστος αριθμός increments που λαμβάνονται για τα συγκεκριμένα lot είναι 4 και επιλέγονται με βάση την σχέση:

$$n = 3 + 0.025 M_{lot}$$

όπου n ο ελάχιστος αριθμός increments και M_{lot} η μάζα του lot. Η παραπάνω σχέση ισχύει για υλικά με διαστάσεις <10 mm.

Στις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν, για λόγους καλύτερης αντιπροσωπευτικότητας του δείγματος, επιλέχθηκε να ληφθούν 10 increments.



Εικόνα 2: Increments

2.2.5. Καθορισμός ελάχιστου μεγέθους increment

Για τον καθορισμού του ελάχιστου μεγέθους increment για υλικά με διαστάσεις <10 mm, το πρότυπο ορίζει πως το δοχείο δειγματοληψίας θα πρέπει να έχει ελάχιστο όγκο 0,5 dm³.

Στις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν δοχεία όγκου 0,6 dm³ όπως φαίνονται και στην παρακάτω φωτογραφία.



Εικόνα 3: Δοχεία δειγματοληψίας

Σελίδα 11 | 36

3. Διεξαγωγή αναλύσεων

3.1. Προετοιμασία εργαστηριακού δείγματος και δείγματος δοκιμής

Η προετοιμασία του δείγματος δοκιμής (test sample) εκ του εργαστηριακού δείγματος (laboratory sample) συνίσταται σε μια μείωση της μάζας του δεύτερου που πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια διαχωρισμού μέχρι να ληφθούν οι διάφοροι υποπληθυσμοί (ελαστικά, μεταλλικά σύρματα, λινό). Τα πρότυπα μέσα (EN 14243:2010 [2]) και οι διαδικασίες για τη μείωση της μάζας των δειγμάτων δοκιμής διεξάγονται στο εργαστήριο του ΕΚΕΤΑ με τον κατάλληλο εξοπλισμό (διαίρεση δείγματος, μύλος άλεσης με κρυογονική μέθοδο, κ.α.).



Εικόνα 4: Κρυογονική μέθοδος άλεσης στο εργαστήριο του ΕΚΕΤΑ (χρήση υγρού αζώτου)



Εικόνα 5: Άλεση υλικού



Εικόνα 6: Διαχωρισμός μετάλλου και λινού από ελαστομερές

Σελίδα 13 | 36

3.2. Σύγκριση με βιβλιογραφικές αναφορές

Τα ελαστικά όπως έχει αναφερθεί στην ΕΕ1, είναι σύνθετα υλικά, κατασκευασμένα ουσιαστικά από καουτσούκ, μεταλλικό σύρμα και υφαντικές ίνες (λινό). Το ελαστικό συστατικό βασίζεται σε βουλκανισμένο μείγμα ελαστομερών με διαφορετικές χημικές ουσίες (βλ.Πίνακας 1), όπως carbon black, διοξείδιο του πυριτίου και έλαια αραίωσης, τα οποία αποτελούν επίσης υψηλό ποσοστό των ελαστικών. **Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα (60-70%)**, έχουν γίνει ένα ενδιαφέρον εναλλακτικό καύσιμο με καθαρή θερμογόνο δύναμη στην περιοχή 26,4-30,2 MJ / kg (6.305,5 - 7213,1 kcal/kg).

Συστατικό	Ελαστικά αυτοκινήτων (%)	Ελαστικά φορτηγών (%)
Καουτσούκ/Ελαστομερές	43	42
Carbon Black και πυρίτιο	28	24
Μέταλλο	13	25
Λινό	5	-
Οξείδιο του ψευδαργύρου	2	2
Θείο	1	1
Πρόσθετα	8	-
Στεαρικό οξύ	1	Μη διαθέσιμο
Έλαια	7	Μη διαθέσιμο

Πίνακας 1: Τυπική σύσταση ελαστικών [3]

Πίνακας 2: Κύρια στοιχεία στα ελαστικά [3]

Περιεχόμενο % κ.β. / Κύρια στοιχεία	Ελαστικά αυτοκινήτων (%)	Ελαστικά φορτηγών (%)
Άνθρακας (C)	68-70	60-63
Σίδηρος (Fe)	11-12	25-27
Υδρογόνο (Η)	6-6.3	5.3-5.6
Οξυγόνο (Ο)	3.3-3.8	1.5-2.2
Πυρίτιο (Si)	1.5-1.9	0.3-0.5
Ψευδάργυρος (Zn)	1.3-1.5	1.3-1.8
Θείο (S)	1-1.5	1.2-1.6
KΘΔ (MJ/kg)	30.2	26.4
Βιογενές κλάσμα (% κ.β.)	18.3	29.1

Σελίδα 14|36

3.3. Άμεση ανάλυση

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού υγρασίας χρησιμοποιείται μια απλοποιημένη μέθοδος ξήρανσης σε φούρνο. Αυτή η μέθοδος περιγράφεται από το πρότυπο ΕΝ 15414-1: 2011 «Στερεά ανακτηθέντα καύσιμα – Υπολογισμός συγκέντρωσης υγρασίας με την μέθοδο της ξήρανσης με φούρνο – Μέρος 1: Υπολογισμός με μέθοδο αναφοράς» [4]. Το δείγμα προς ανάλυση τοποθετείται σε κάψα και εισάγεται στον φούρνο, όπου παραμένει σε θερμοκρασία 105 °C για μια περίοδο η διάρκεια της οποίας δεν υπερβαίνει τις 2 ώρες. Το ποσοστό υγρασίας εξάγεται με την ζύγιση του υλικού.

Για την πραγματοποίηση της μέτρησης των υπόλοιπων παραμέτρων και για τον καθορισμό της περιεκτικότητας σε πτητικά, χρησιμοποιείται το πρότυπο EN 15402: 2011 [5]. Για το σκοπό αυτό, το δείγμα καλύπτεται και στη συνέχεια θερμαίνεται σε κλίβανο σε θερμοκρασία 900 °C για 7 λεπτά. Όταν η θερμοκρασία χαμηλώσει αρκετά, το δείγμα εισάγεται σε ξηραντήρα, έτσι ώστε η απώλεια των πτητικών ουσιών να μπορεί να υπολογιστεί από την διαφορά των ζυγίσεων.

Η τέφρα μετρείται σύμφωνα με τη μέθοδο του προτύπου ΕΝ 15403:2011 [6]. Ακολουθώντας τις δοθείσες οδηγίες, τα δείγματα εισάγονται σε κλίβανο στον οποίο η θερμοκρασία αυξάνεται στους 250 °C (με ρυθμό 5 °C/min). Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή για 60 λεπτά και στη συνέχεια αυξάνεται και πάλι μέχρι να φτάσει τους 550 °C, όπου και παραμένει σταθερή επί 120 λεπτά. Η τέφρα λαμβάνεται μέσω της διαφοράς των ζυγίσεων.

Το ποσοστό του εξανθρακώματος προσδιορίζεται από τη διαφορά από το 100, λαμβάνοντας υπόψη τα ποσοστιαία ποσά των πτητικών ουσιών και της τέφρας.

3.4. Στοιχειακή ανάλυση

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται σε αυτά τα πειράματα είναι ένας στοιχειακός αναλυτής (μοντέλο 2400 CHNS σειράς ΙΙ της εταιρίας Perkin Elmer) με την επιλογή της ταυτόχρονης ανάλυσης των στοιχείων C,H,N,S. Για τον προσδιορισμό σε περιεκτικότητα των στοιχείων C,H,N,S χρησιμοποιείται το πρότυπο EN 15407:2011

«Στερεά ανακτηθέντα καύσιμα – Μέθοδοι για τον υπολογισμό συγκέντρωσης άνθρακα (C), υδρογόνου (H) και αζώτου (N)» [7] καθώς για τον προσδιορισμό του Cl χρησιμοποιούνται οι οδηγίες του προτύπου EN 15408: 2011 [8]. Η συγκέντρωση του οξυγόνου υπολογίζεται ποσοστιαία από την αφαίρεση του αθροίσματος των C, H, N, S, Cl και της τέφρας.



Εικόνα 7: Στοιχειακός αναλυτής Perkin Elmer Series II CHNS/O

3.5. Ανάλυση Βιογενούς κλάσματος

Στη βιβλιογραφία έχουν προσδιοριστεί διαφορετικές μέθοδοι δοκιμής για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε φυσικά καουτσούκ σε μείγματα που μπορούν έτσι να χρησιμοποιηθούν έμμεσα για τον ποσοτικό προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε βιομάζα στα ελαστικά [3].

Ορισμένες από αυτές τις μεθόδους βασίζονται στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε βιομάζα των ελαστομερών και είναι ιδιαίτερα ικανές να διακρίνουν την παρουσία ισοπρενίου, το κύριο συστατικό του φυσικού καουτσούκ, μεταξύ άλλων διαφορετικών ελαστομερών του μίγματος καουτσούκ. Αυτό το φυσικό καουτσούκ έχει αναγνωριστεί ως η κύρια πηγή βιογενούς άνθρακα σε ένα ελαστικό. Ωστόσο, αυτή η συνιστώσα δεν είναι η μόνη βιολογική βάση. Έτσι, ορισμένες από τις μεθόδους δοκιμών που προσδιορίζονται δεν είναι πραγματικά καθοριστικές όσον αφορά το συνολικό περιεχόμενο της βιομάζας στα ελαστικά. Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στον χρόνο για την ανάλυση των δειγμάτων.

	тсл	Py – GC/MS	¹⁴ C	
	IGA		¹⁴ C (LSC)	¹⁴ C (BI)
Διάρκεια	Ορισμένες	Ορισμένες	2 μήνες	Ορισμένες
Δοκιμών	ώρες	ημέρες		ημέρες

Πίνακας 2: Χρόνοι ανάλυσης για διάφορες μεθόδους ανάλυσης βιογενούς κλάσματος

3.5.1. Πυρόλυση-GC/MS

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αποικοδόμηση ενός δείγματος σε έναν ηλεκτρικό κλίβανο στους 500-600 ° C και τη διατήρηση του δείγματος μέσα σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών. Αυτή η περιοχή θερμοκρασιών συνιστάται για να επιτευχθεί ταχεία πυρόλυση χωρίς υπερβολική αποικοδόμηση του δείγματος από καουτσούκ. Εντούτοις, συνιστάται θερμοκρασία 550 ° C για να ληφθεί η μέγιστη ποσότητα πυρολυμάτων για NR, IR, BR, SBR, IIR, BIIR και CIIR που είναι τα κύρια ελαστομερή συστατικά ενός ελαστικού.

Αυτή η πυρόλυση πρέπει να διεξάγεται με τη διέλευση ενός ρεύματος αζώτου μέσω του αντιδραστήρα πυρόλυσης. Το άζωτο χρησιμεύει για την εκτόπιση του αέρα, την αποφυγή οξείδωσης και τη διευκόλυνση της μεταφοράς των προϊόντων πυρόλυσης στον αέριο χρωματογράφο. Ο αέριος χρωματογράφος είναι εφοδιασμένος με τριχοειδή στήλη χρωματογραφίας μήκους 30 m σε πυριτιούχο άλας μη πολικού τύπου.

Ο αέριος χρωματογράφος συνδέεται με ένα φασματόμετρο μάζας που λειτουργεί σε λειτουργία σάρωσης. Ανιχνεύει και καταγράφει ορισμένες ουσίες αποσύνθεσης μεταξύ 35 και 550 μονάδων ατομικής μάζας (amu).

Στην μελέτη των Munoz et.al. [3] η πυρόλυση-GC / MS βασίζεται στο πρότυπο ISO 7270-2 και απαιτεί μια καμπύλη βαθμονόμησης πυρολύοντας τα δείγματα με γνωστές αναλογίες στυρενίου / βουταδιενίου / ισοπρενίου.

Η προσέγγιση αυτής της μεθόδου είναι να αξιολογηθεί η περιεκτικότητα σε φυσικό καουτσούκ σε ένα δείγμα ελαστικών. Είναι δυνατόν να υπολογιστεί η συνολική συγκέντρωση ελαστομερών σε δείγματα και επίσης η συγκέντρωση σε φυσικά

ελαστομερή αναφέροντας το αποτέλεσμα στην προηγουμένως παραγόμενη καμπύλη βαθμονόμησης.

Οι συγγραφείς αυτής της μελέτης παρατήρησαν αρκετά προβλήματα κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου, με το κύριο να σχετίζεται με τη μη δυνατότητα διακρίσεως του φυσικού ισοπρενίου από το συνθετικό ισοπρένιο.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι ο προσδιορισμός του αποτελέσματος σύγκρισης περιεχομένου με μια καμπύλη που γίνεται με διαφορετική αναλογία γνωστών δειγμάτων καουτσούκ στυρολίου / βουταδιενίου / ισοπρενίου δίνει μόνο σχετικές τιμές εντός του ελαστομερούς κλάσματος και όχι σε ολόκληρο το δείγμα. Μία μη ρεαλιστική σύνθεση στη βιομάζα θα μπορούσε στη συνέχεια να αναφερθεί με αυτή τη μέθοδο.

Ένα άλλο **πρόβλημα** που προκύπτει από τη χρήση του PY-GC / MS, είναι η μη ανίχνευση άλλων βιογενών συστατικών του καουτσούκ. Αναφέρεται επίσης μια μεταβλητότητα των αποτελεσμάτων με τη θερμοκρασία πυρόλυσης και τον χρόνο εκχύλισης σε διαλύτες πριν από την πυρόλυση. Τέλος, η παρουσία βρωμιούχου βουτυλίου θα μπορούσε επίσης να διαταράξει τα αποτελέσματα.

3.5.2. Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA)

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη συνεχή μέτρηση της απώλειας βάρους ενός δείγματος που υποβλήθηκε σε μια κεκλιμένη θερμοκρασία και σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση του TGA, κάθε τύπος ελαστομερούς έχει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η απώλεια μάζας. Όταν δοκιμάζεται ένα δείγμα βουλκανισμένου καουτσούκ, εμφανίζονται ορισμένες ειδικές κορυφές σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες.

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κάτω από τους 300 ° C, η υγρασία, τα πτητικά συστατικά που προέρχονται από τους πλαστικοποιητές και άλλες απλές χημικές ουσίες του καουτσούκ, εξατμίζονται.

Στην περιοχή από 300 έως 525 ° C, τα περισσότερα από τα ελαστομερή σε ένα ελαστικό μίγμα ελαστικών αποικοδομούνται από τη θερμότητα. Η πρώτη θερμική αποσύνθεση αντιστοιχεί στο φυσικό καουτσούκ (NR) και ο μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους συμβαίνει στο διάστημα 300-400 ° C. Το μέγιστο ποσοστό απώλειας βάρους στυρενίου-βουταδιενίου (SBR) συμβαίνει μεταξύ 420 και 550 ° C.

Οι Munoz et.al. [3] προσπάθησαν να παράξουν μια καμπύλη βαθμονόμησης αναφοράς βασισμένη σε διαφορετικά δυαδικά δείγματα καουτσούκ NR / SBR γνωστής σύνθεσης και την ένταση ή το ύψος των κορυφών των καμπυλών DTG. Κάθε μέτρηση παράγει ένα τυπικό γράφημα της απώλειας βάρους ως συνάρτηση της αύξησης της θερμοκρασίας. Το παρακάτω σχήμα (Εικόνα 8) δείχνει ένα παράδειγμα καμπύλης απώλειας βάρους για ένα μείγμα (NR 75%, SBR 25%) και τις καμπύλες απώλειας βάρους του παράγωγου. Αυτή η καμπύλη δείχνει ένα ελάχιστο ανά ελαστομερές, HNR και HSBR.



Εικόνα 8: Απώλεια βάρους και παράγωγη καμπύλη απώλειας βάρους για μίγμα πολυμερών (NR75% / SBR25%) [3].

Η καμπύλη βαθμονόμησης αντιπροσωπεύει τη σχέση μεταξύ του λόγου ύψους κορυφής HNR / HSBR και της περιεκτικότητας NR κάθε δείγμα αναφοράς.

Οι προκύπτουσες τιμές προσαρμόζονται σε μια πολυωνυμική εξίσωση δευτέρου βαθμού:

$$r = \left(\frac{NR}{NR+SBR}\right) \% = a \left(\frac{H_{NR}}{H_{SBR}}\right)^2 + b \left(\frac{H_{NR}}{H_{SBR}}\right) + c$$
$$a = -22.331; b = 84.503; c = 3.0782$$

όπου r είναι η εκατοστιαία αναλογία NR στο ελαστομερές κλάσμα (NR + SBR), το HNR είναι ο μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους στην περιοχή όπου το NR αποσυντίθεται και το HSBR είναι ο μέγιστος ρυθμός όπου το SBR αποσυντίθεται.





Χρησιμοποιώντας αυτήν την καμπύλη βαθμονόμησης, μπορεί να προσδιοριστεί η τιμή r ενός άγνωστου δείγματος, με βάση το ύψος των κορυφών για NR και SBR.

Ωστόσο, έχει αναφερθεί από τους συγγραφείς [3] ότι ο συσχετισμός του αποτελέσματος για NR που λαμβάνεται με ανάλυση TG και η πραγματική περιεκτικότητα NR σε δείγματα με γνωστές ποσότητες αυτού του ελαστομερούς είναι πολύ κακή. Όπως και στην περίπτωση του PY-GC / MS, αυτή η τεχνική ανάλυσης ισχύει μόνο για την εκτίμηση της περιεκτικότητας σε φυσικό καουτσούκ, ανεξάρτητα

Σελίδα 20|36

από την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Πράγματι, δεν υπάρχει καμία δυνατότητα διακρίσεως του φυσικού ισοπρενίου από το συνθετικό ισοπρένιο.

Επιπλέον, **προβλήματα** που προκύπτουν από τη χρήση αυτής της τεχνικής ξεκινούν όταν υπάρχει συνδυασμός περισσότερων από δύο ελαστομερών στο δείγμα. Σε μια τέτοια περίπτωση, η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των ελαστομερών είναι πολύ δύσκολη λόγω της επικάλυψης των κορυφών. Τέλος, άλλα βιογενή συστατικά του καουτσούκ, όπως το βαμβάκι ή το στεατικό οξύ, δεν είναι ανιχνεύσιμα με τη χρήση αυτής της τεχνικής.

3.5.3. Μέθοδος ¹⁴C

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε βιομάζα σε διαφορετικά υλικά χρησιμοποιώντας μεθόδους ¹⁴C βασίζεται σε αναλυτικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ηλικίας του άνθρακα που περιέχεται στα υλικά.

Τρεις γνωστές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε ¹⁴C περιγράφονται στη βιβλιογραφία [3]. Αυτές οι μέθοδοι είναι κοινώς αποδεκτές για τον προσδιορισμό της ηλικίας οργανικών υλικών. Το ποσοστό του πρόσφατου άνθρακα στα δείγματα δίνει μια ακριβή ιδέα για την περιεκτικότητα σε άνθρακα μη ορυκτών καυσίμων.

Αυτή η τεχνική βασίζεται στην αρχή ότι όλα τα άτομα άνθρακα σε οργανικά υλικά έχουν είτε μια σύγχρονη προέλευση, προχωρώντας άμεσα ή έμμεσα από τη σταθεροποίηση του ατμοσφαιρικού CO2 μέσω φωτοσύνθεσης ή απολιθωμένης προέλευσης και σταθεροποιήθηκαν πριν από εκατομμύρια χρόνια.

Κάθε ζωντανός οργανισμός περιέχει ποσότητα ¹⁴C ανάλογη της σχετικής αφθονίας των ¹⁴C στην ατμόσφαιρα. Έτσι, το ποσοστό της βιομάζας σε ένα υλικό είναι άμεσα ανάλογο του περιεχομένου του σε ¹⁴C. Τα ορυκτά καύσιμα, ωστόσο, δεν περιέχουν ¹⁴C, καθώς ο χρόνος ημιζωής τους είναι 5.700 χρόνια. Στην μελέτη των Munoz et.al. [3] χρησιμοποιήθηκε ανάλυση της συγκέντρωσης άνθρακα βιολογικής προέλευσης (μέθοδος ιονισμού βήτα) με επίκεντρο τον προσδιορισμό βιομάζας 12C, που θεωρήθηκε ακριβέστερος.

Η δοκιμή έχει αναπτυχθεί σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D6866-08 και έχει προσδιορίσει την περιεκτικότητα σε βιογενή άνθρακα ειδικά για το σκοπό αυτό.

Συγκεκριμένα, σε αυτή την περίπτωση, αυτή η μέθοδος δοκιμής έχει προσαρμοστεί και χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση ¹⁴C, σε ελαστομερές κλάσμα και κλάσμα λινού.

3.5.3.2. Ο προσδιορισμός του φασματόμετρου υγρού σπινθηρισμού(LSC) ¹⁴C

Μια άλλη εναλλακτική λύση είναι ο προσδιορισμός του ¹⁴C με φασματόμετρο υγρού σπινθηρισμού LSC χρησιμοποιώντας butyl-PBD, ως παράγοντα σπινθηρισμού, προστιθέμενο σε δείγματα βενζολίου (C6H6). Στη συνέχεια παράγεται CO2 σε θάλαμο καύσης με καύση κατάλληλου δείγματος καουτσούκ που προέρχεται από ελαστικό, ενώ διασφαλίζεται ότι το αντιδρόν CO2 προέρχεται μόνο από το δείγμα.

Η δραστηριότητα του ¹⁴C διορθώνεται με την ισοτοπική κλασμάτωση σύμφωνα με τις οδηγίες των πρότυπων μεθόδων δοκιμών ASTM D6866-05 για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε βιομάζα. Για να γίνει αυτό, ο λόγος 12C / 13C καθιερώθηκε στο εργαστήριο σταθερών ισοτόπων αναφοράς.

3.6. Υπολογισμός αναλογίας φυσικού και τεχνητού πολυμερούς

Ο υπολογισμός της αναλογίας φυσικού και τεχνητού πολυμερούς πραγματοποιείται με βάση αναλύσεις των ελαστικών σε βιογενές κλάσμα και συγκεκριμένα στο ποσοστό βιογενούς άνθρακα ανηγμένο στο ποσοστό του άνθρακα που βρίσκεται στο ελαστομερές. Η αναλογία φυσικού και τεχνητού πολυμερούς είναι μια παράμετρος που ενδιαφέρει μόνο στην περίπτωση που εξετάζεται το τρίμμα αποκλειστικά από ελαστικά αυτοκινήτων και φορτηγών αντίστοιχα. Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 10, Εικόνα 11, Εικόνα 12, Εικόνα 13) παρουσιάζονται τα κύρια πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται στην παρασκευή του ελαστομερούς του ελαστικού.



Εικόνα 1ο: Φυσικό ελαστικό – πολύ ισοπρένιο



Εικόνα 11: Μονομερές Βουταδιενίου



Εικόνα 12: Μονομερές στυρενίου

 $- \begin{bmatrix} H_2 \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C \\ H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_2 \\ C \end{bmatrix} =$

Εικόνα 13: Μονομερές Στυρενίου – Βουταδιενίου

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3) παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των παραπάνω πολυμερών.

	Πολύ ισοπρένιο	Βουταδιένιο	Στυρένιο	Στυρένιο - Βουταδιένιο
Χημικός Τύπος	(C ₅ H ₈) _n	(C ₄ H ₆) _n	(C ₈ H ₈) _n	(C ₁₂ H ₁₄) _n
Αριθμός ανθράκων ανά μονομερές	5	4	8	12
Αριθμός υδρογόνων ανά μονομερές	8	6	8	14
Συνολικό Μοριακό Βάρος μονομερούς	68	54	104	158

Πίνακας 3: Παράμετροι πολυμερών

βουταδιενίου.

Το πολυ-ισοπρένιο είναι το φυσικό ελαστικό (καουτσούκ) το οποίο χρησιμοποιείται για την κατασκευή ελαστικών και το οποίο απαρτίζει το ποσοστό του βιογενούς άνθρακα ως προς τον συνολικό άνθρακα. Η εξέταση θα γίνει σε επίπεδο μονομερών. Το μείγμα το οποίο θα δημιουργείται θα αποτελείται κατά ποσοστό ίσο με το βιογενές κλάσμα από άνθρακα προερχόμενο από καουτσούκ και κατά το υπόλοιπο ποσοστό από άνθρακα προερχόμενο από μείγμα πολυμερούς στυρενίου-βουταδιενίου και

Συνεπώς, στην τελική ένωση του ελαστομερούς το καουτσούκ (NR) που έχει μοριακό βάρος 68 συμβάλει κατά:

$$MB_{NR} = (Bio \gamma εν ές κλάσμα) × 68$$
 []]

Αντίστοιχα θεωρούμε για την τυπική σύσταση του τεχνητού ελαστικού την αναλογία 40% Στυρένιο – Βουταδιένο (μοριακό βάρος 158), και 60% Βουταδιένιο (μοριακό βάρος 54). Ομοίως αυτά τα δύο απαρτίζουν το μη βιογενές κλάσμα. Συνεπώς έχουμε ότι:

$$MB_{(BR+SBR)} = (1 - B_{IO} ενές κλάσμα) × (0,4 × 158 + 0,6 × 54)$$
 [II]

Σύνολο παρουσιάζουν ένωση με συνολικό μοριακό βάρος

$$MB_{mix} = MB_{NR} + MB_{(BR+SBR)} \qquad [III]$$

Από αυτή την ανάλυση έχουμε ότι εφόσον μιλάμε για μείγμα, οι αναλογίες μαζών θα είναι ίσες με τις αναλογίες μοριακών βαρών. Συνεπώς έχουμε ότι το ποσοστό φυσικού ελαστικού (%NR) στο μείγμα μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση:

$$\% NR = \frac{MB_{NR}}{MB_{mix}} \qquad [IV]$$

3.7. Ανάλυση κατανομής μεγέθους σωματιδίων

Η ανάλυση κοκκομετρίας στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με βάση το πρότυπο ΕΝ 15415-1:2011 [9]. Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα με οπές 0.2 mm, 0.4 mm, 0.8 mm, 1 mm, 1.6 mm, 2 mm, 3.15 mm και 6.3 mm και μηχανικό τάρκακτρο.



Εικόνα 14: Τάρακτρο με σειρά κόσκινων για την ανάλυση κατανομής μεγέθους σωματιδίων

3.8. Φαινόμενη πυκνότητα

Για τον προσδιορισμό της φαινόμενης πυκνότητας των δειγμάτων ακολουθούνται οι διαδικασίες που περιγράφονται στο πρότυπο CEN/TS 15401:2010 [10]. Για την μέτρηση χρησιμοποιείται κατάλληλο δοχείο όγκου 5 L, το οποίο πληρώνεται με το υπό εξέταση υλικό και μετά από ζύγιση προσδιορίζεται η φαινόμενη πυκνότητα σε kg/m³. Σημειώνεται σύμφωνα με το πρότυπο τα αποτελέσματα δίνονται μετά από προσέγγιση στην πλησιέστερη δεκάδα.

3.9. Ανάλυση Θερμογόνου Δύναμης

Το RDF αλέθεται σε κοκκομετρία κάτω των 0,25 mm. Μετά την άλεση , γίνονται οι δοκιμές και οι υπολογισμοί για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης σύμφωνα

με το πρότυπο ΕΝ 15400: 2011 «Στερεά ανακτηθέντα καύσιμα – Υπολογισμός Θερμογόνου Ικανότητας» [11]. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται, ένας θερμιδομετρητής οβίδας μοντέλου Leco AC-350, επειδή είναι σε θέση να αντέξει με ασφάλεια την υψηλή πίεση που παράγεται κατά τη διαδικασία της καύσης.



Εικόνα 15: Θερμιδόμετρο οβίδας PARR 6400CL

4. Αποτελέσματα αναλύσεων

4.1. Άμεση ανάλυση

Τα αποτελέσματα των άμεσων αναλύσεων των δειγμάτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4).

Δείγμα	Ολική Υγρασία (% ως έχει)	Τέφρα (% ως έχει)	Πτητικά (% ως έχει)	Εξανθράκωμα (% ως έχει)
Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά αυτοκινήτου	0,8	8,6	64,1	27,3
Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά αυτοκινήτου	0,4	8,1	63,8	28,1
Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά φορτηγού	0,7	7,9	63,3	28,8
Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά φορτηγού	0,4	8,0	63,8	28,2
Τρίμμα 2-5 mm	1,0	8,7	62,7	28,6
Πούδρα 0,8-2 mm	0,6	8,2	63,2	28,6

Όσο αφορά την άμεση ανάλυση των δειγμάτων, δεν παρατηρήθηκε μεγάλη διακύμανση των αποτελεσμάτων συναρτήσει της κοκκομετρίας και της προέλευσης.

4.2. Στοιχειακή ανάλυση

Τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων των δειγμάτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5).

RAP-ELT

Activity	Άνθρακας	Υδρογόνο	Άζωτο	Οξυγόνο	Θείο	Χλώριο
Δειγμα	% επί ξηρού					
Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά αυτοκινήτου	81,94	7,05	o,86	8,48	1,58	0,09
Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά αυτοκινήτου	81,79	7,40	0,67	8,09	1,77	0,28
Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά φορτηγού	82,38	7,25	0,66	8,48	1,19	0,04
Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά φορτηγού	81,29	7,56	0,46	8,74	1,91	0,04
Τρίμμα 2-5 mm	81,18	7,80	0,51	8,67	1,79	0,05
Πούδρα 0,8-2 mm	81,10	7,90	0,46	8,32	2,17	0,05

Πίνακας 5: Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές ότι δεν υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις σχετικά με την σύσταση των υλικών τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ελαστικών αυτοκινήτων και φορτηγών.

4.3. Υπολογισμός αναλογίας φυσικού και τεχνητού πολυμερούς

Η ανάλυση βιογενούς κλάσματος πραγματοποιήθηκε σε δείγματα από την ανακύκλωση ελαστικών αυτοκινήτου μόνο και ελαστικών φορτηγού μόνο. Για την πραγματοποίηση της παραπάνω ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε κοινό δείγμα από τις δυο διαθέσιμες κοκκομετρίες του κάθε υλικού και τα αποτελέσματα είναι 26,05 % για τα ελαστικά αυτοκινήτων και 38,11% για τα ελαστικά φορτηγών.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τα ποσοστά φυσικού ελαστικού και τεχνητών πολυμερών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6).

Πίνακας 6: Ποσοστά φυσικού ελαστικού και τεχνητών πολυμερών για ελαστικά αυτοκινήτων και φορτηγών

Είδος ελαστικού	MB _{NR}	MB _(BR+BSR)	MB _{mix}	% NR	%(BR + SBR)
Αυτοκινήτου	17,71	70,70	88,41	20,04 %	79,96%
Φορτηγού	25,91	59,17	85,08	30,46 %	69,54 %

Όπως επιβεβαιώνεται από βιβλιογραφικές πηγές [12,13] οι τιμές που προκύπτουν, είναι πολύ κοντά στις καταγεγραμμένες Ευρωπαϊκές τιμές οι οποίες είναι 22% και 30% για ελαστικά αυτοκινήτου και φορτηγού αντίστοιχα.

Για την περίπτωση μιγμάτων ελαστικών αυτοκινήτου και φορτηγού μπορούν να υπολογιστούν τα αντίστοιχα ποσοστά εφόσον είναι γνωστή κατά βάρος η αναλογία τους.

4.4. Ανάλυση κατανομής μεγέθους σωματιδίων

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της κατανομής μεγέθους σωματιδίων των δειγμάτων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 7 - Πίνακας 12).

Κλάσμα	Μονάδες	Τιμή
-0,8 mm	%	0,08
>0,8 - 1,6 mm	%	0,06
>1,6 - 3,15 mm	%	16,76
>3,15 - 6,3 mm	%	83,10
>6,3 mm	%	0,00
Σύνολο	%	100,00
Απώλειες	%	0,01

Πίνακας 7: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά αυτοκινήτου

Πίνακας 8: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά αυτοκινήτου

Κλάσμα	Μονάδες	Τιμή
-0,2 mm	%	0,08
>0,2 - 0,4 mm	%	0,06
>0,4 - 0,8 mm	%	1,56
>0,8 - 1 mm	%	5,45
>1 - 1,6 mm	%	30,56
>1,6 - 2 mm	%	25,15
>2 - 3,15 mm	%	37,14
>3,15 mm	%	0,00
Σύνολο	%	100,00
Απώλειες	%	0,01

Κλάσμα	Μονάδες	Τιμή
-0,8 mm	%	0,09
>0,8 - 1,6 mm	%	0,06
>1,6 - 3,15 mm	%	14,81
>3,15 - 6,3 mm	%	85,05
>6,3 mm	%	0,00
Σύνολο	%	100,00
Απώλειες	%	0,01

Πίνακας 9: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά φορτηγού

Πίνακας 1ο: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά φορτηγού

Κλάσμα	Μονάδες	Τιμή
-0,2 mm	%	0,15
>0,2 - 0,4 mm	%	0,06
>0,4 - 0,8 mm	%	2,39
>0,8 - 1 mm	%	7,04
>1 - 1,6 mm	%	33,09
>1,6 - 2 mm	%	25,25
>2 - 3 , 15 mm	%	32,03
>3,15 mm	%	0,00
Σύνολο	%	100,00
Απώλειες	%	0,01

Πίνακας 11: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Τρίμμα 2-5 mm

Κλάσμα	Μονάδες	Τιμή
-o,8 mm	%	0,06
>0,8 - 1,6 mm	%	0,06
>1,6 - 3,15 mm	%	10,53
>3,15 - 6,3 mm	%	85,51
>6,3 mm	%	3,83
Σύνολο	%	100,00
Απώλειες	%	0,01

Σελίδα 30|36

Κλάσμα	Μονάδες	Τιμή
-0,2 mm	%	0,12
>0,2 - 0,4 mm	%	0,13
>0,4 - 0,8 mm	%	2,07
>0,8 - 1 mm	%	8,51
>1 - 1,6 mm	%	31,62
>1,6 - 2 mm	%	26,06
>2 - 3,15 mm	%	31,48
>3,15 mm	%	0,00
Σύνολο	%	100,00
Απώλειες	%	0,01

Πίνακας 12: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων - Πούδρα 0,8-2 mm

Από την μεγάλη ομοιότητα των κατανομών, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η απόδοση του τεμαχιστή είναι η ίδια, ανεξαρτήτως της προέλευσης των ελαστικών.

4.5. Φαινόμενη πυκνότητα

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της φαινόμενης πυκνότητας των δειγμάτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 13).

Δείγμα	Φαινόμενη Πυκνότητα (kg/m³)
Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά αυτοκινήτου	510
Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά αυτοκινήτου	450
Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά φορτηγού	510
Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά φορτηγού	470
Τρίμμα 2-5 mm	510
Πούδρα 0,8-2 mm	460

Πίνακας 13: Φαινόμενη πυκνότητα δειγμάτων

Παρατηρούμε ότι η φαινόμενη πυκνότητα του υλικού επηρεάζεται έντονα από την κοκκομετρία του και όχι από την προέλευση των ελαστικών.

4.6. Θερμογόνος Δύναμη

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της φαινόμενης πυκνότητας των δειγμάτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 14).

	Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη		Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη		
Δείγμα	Ως έχει	Επί ξηρού	Ως έχει	Επί ξηρού	
	(MJ/kg)				
Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά αυτοκινήτου	36,34	36,54	34,81	35,01	
Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά αυτοκινήτου	36,46	36,60	34,89	35,03	
Τρίμμα 2-5 mm – ελαστικά φορτηγού	36,17	36,38	34,63	34,83	
Πούδρα 0,8-2 mm – ελαστικά φορτηγού	36,13	36,27	34,52	34,67	
Τρίμμα 2-5 mm	36,25	36,46	34,81	35,01	
Πούδρα 0,8-2 mm	36,36	36,56	34,93	35,12	

Πίνακας 14:	Θερμογόνος	δύναμη	δειγμάτων
-------------	------------	--------	-----------

Και πάλι δεν εμφανίζονται σημαντικές αποκλίσεις στις μετρήσεις ανάλογα με το είδος του ελαστικού και την κοκκομετρία του.

5. Συμπεράσματα

Από το σύνολο των δειγματοληψιών και των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν συμπεραίνεται ότι οι διαφορές στις ιδιότητες του τρίμματος και της πούδρας ελαστικού είναι μικρές, ανεξάρτητα από την προέλευση των ελαστικών (αυτοκινήτου, φορτηγού ή μίγμα αυτών). Κρισιμότερη παράμετρος για την τροποποίηση της ασφάλτου είναι η κοκκομετρία του υλικού και από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι η απόδοση του τεμαχιστή είναι ικανοποιητική για την συγκεκριμένη εφαρμογή και ανεξάρτητη του είδους των ελαστικών.

Βιβλιογραφία

- [1] Rubber Mulch, Crumb Rubber, Steel and Fiber Tire Recycling Products n.d. http://americantirerecycling.com/tire_recycling_products.php (accessed February 4, 2019).
- [2] CEN. EN 14243: 2010 Materials produced from end of life tyres Specification of categories based on their dimension(s) and impurities and methods for determining their dimension(s) and impurities n.d.
- [3] Muñoz LSRJMB, Zambon A, Faure JP. Determination of Biomass Content of Endof-Life Tyres. 2017. doi:http://dx.doi.org/10.5772/57353.
- [4] CEN. EN 15443:2011 Solid recovered fuels Methods for the preparation of the laboratory sample 2010.
- [5] CEN. EN 15402:2011 Solid recoverd fuels Determination of the content of volatile matter n.d.
- [6] CEN. EN 15403:2011 Solid recoverd fuels Determination of ash content n.d.
- [7] CEN. EN 15407:2011 Solid recoverd fuels Methods for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content. n.d.
- [8] CEN. EN 15408:2011 Solid recovered fuels Methods for yje determination of sulfur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content n.d.
- [9] CEN. EN 15415-1:2011. Solid recovered fuels Determination of particle size distribution Part 1: Screen method for small dimension particles 2011.
- [10] CEN. CEN/TS 15401:2010 Solid recovered fuels Determination of ash content n.d.
- [11] CEN. EN 15400:2011 Solid recoverd fuels Determination of calorific value n.d.

[13] Samolada MC, Zabaniotou AA. Potential application of pyrolysis for the effective valorisation of the end of life tires in Greece. Environmental Development 2012;4:73–87. doi:10.1016/j.envdev.2012.08.004.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι -Πλάνα δειγματοληψίας

- δειγματοληψία πούδρας ελαστικού από ανακύκλωση ελαστικών αυτοκινήτων μόνο
- δειγματοληψία κόκκων ελαστικού 2-5 mm από ανακύκλωση ελαστικών αυτοκινήτων μόνο
- δειγματοληψία πούδρας ελαστικού από ανακύκλωση ελαστικών φορτηγών μόνο
- δειγματοληψία κόκκων ελαστικού 2-5 mm από ανακύκλωση ελαστικών φορτηγών μόνο
- δειγματοληψία πούδρας ελαστικού από ανακύκλωση ελαστικών και των δυο ειδών
- δειγματοληψία κόκκων ελαστικού 2-5 mm από ανακύκλωση ελαστικών και των δυο ειδών

1. Γενικές πληροφορίες		
Έργο	RAP-ELT	
Ημερομηνία δειγματοληψίας	29-03-2019	
Τόπος δειγματοληψίας	RETIRE ABEE	
Οδός	ΒΙ.ΠΕ. Δράμας	
Πόλη	Δράμα	
Στοιχεία επικοινωνίας	2521081586	
Περιγραφή υλικού δειγματοληψίας	Πούδρα ελαστικού 0.2 - 0.8 mm από ανακύκλωση ελαστικών αυτοκινήτων	
Μοναδικός κωδικός δείγματος	RAP-ELT-CAR-PDR	
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε	με βάση το πρότυπο ΕΝ 14243:2010 .	
Καθορισμός lot και μεγέθ	ους lot	
Μορφή	Πούδρα	
Προέλευση	Ελαστικά αυτοκινήτου	
Lot (t)	10 t	
3. Πληροφορίες υλικού		
Ονομαστικό μέγιστο μέγεθος	0.8 mm	
4. Πληροφορίες για το μέγε	θος και το πλήθος των increments	
Ελάχιστο μέγεθος increment	0,5	
Ελάχιστο πλήθος increments	10	
5. Increments και θέσεις δει	γματοληψίας	
Η δειγματοληψία πραγματοποιείται από σταθερό σημείο με χρήση δοχείου δειγματοληψίας. Το δοχείο δειγματοληψίας (εικόνα 2) περνά από την ροή του υλικού κατά την πτώση του (εικόνα 10).		
A/A increment	Ώρα	
1	11:05	
2	11:15	
3	11.25	
1	11:35	
	11.55	
3	11.35	
6	12:05	
7	12:15	
8	12:25	
9	12:35	
10	12:45	
6. Αποθήκευση		
Τα δείγματα θα πρέπει να φυλάσσοντ	αι σε ξηρό χώρο, σε σφραγισμένη συσκευασία.	
7. Αποκλίσεις		
Όλες οι αποκλίσεις θα πρέπει να αναφέρονται και να δικαιολογούνται επαρκώς:		
Διακοπή της παραγωγικής διαδικασία κυκλώνα.	ς για περίπου 15 λεπτά: Ποσότητα λινού μπλοκάρει τον	

8. Έγκριση πλάνου δ	δειγματοληψίας		
	Όνομα	Υπογραφή	Ημερομηνία
Υπεύθυνος δειγματοληψίας			29-03-2019

1. Γενικές πληροφορίες			
Έργο	RAP-ELT		
Ημερομηνία δειγματοληψίας	29-03-2019		
Τόπος δειγματοληψίας	RETIRE ABEE		
Οδός	BI.ΠΕ. Δράμας		
Πόλη	Δράμα		
Στοιχεία επικοινωνίας	2521081586		
Περιγραφή υλικού δειγματοληψίας	Κόκκοι ελαστικού 0.8 - ελαστικών αυτοκινήτα	– 2 mm από ανα υν	κύκλωση
Μοναδικός κωδικός δείγματος	RAP-ELT-CAR-CRB		
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε	με βάση το πρότυπο ΕΝ	l 14243:2010.	
Καθορισμός lot και μεγέθ	θους lot		
Μορφή	Κόκκοι		
Προέλευση	Ελαστικά αυτοκινήτου		
Lot (t)	10 t		
3. Πληροφορίες υλικού			
Ονομαστικό μέγιστο μέγεθος	2 mm		
4. Πληροφορίες για το μέγε	θος και το πλήθος των	increments	
Ελάχιστο μέγεθος increment	0,5		
Ελάχιστο πλήθος increments	10		
5. Increments και θέσεις δε	ιγματοληψίας		
Η δειγματοληψία πραγματοποιείται ο Το δοχείο δειγματοληψίας (εικόνα 2)	από σταθερό σημείο με) περνά από την ροή του	(ρήση δοχείου δ υλικού κατά την	ειγματοληψίας. πτώση του
(εικόνα 10).		<i>(</i> -	
A/A increment		Ωρα	
1		11:00	
2		11:10	
3		11:20	
4		11:30	
5		11:45	
6		12:00	
7		12:10	
8		12:20	
9		12:30	
10		12:40	
6. Αποθήκευση			
Τα δείγματα θα πρέπει να φυλάσσοντ	ται σε ξηρό χώρο, σε σφι	ραγισμένη συσκ	ευασία.
7. Αποκλίσεις			
			-
8. Έγκριση πλάνου δειγματα	οληψίας		
8. Έγκριση πλάνου δειγματο	οληψίας Όνομα	Υπογραφή	Ημερομηνία

 Γενικές πληροφορίες 			
Έργο	RAP-ELT		
Ημερομηνία δειγματοληψίας	29-03-2019		
Τόπος δειγματοληψίας	RETIRE ABEE		
Οδός	ΒΙ.ΠΕ. Δράμας		
Πόλη	Δράμα		
Στοιχεία επικοινωνίας	2521081586		
Περιγραφή υλικού δειγματοληψίας	Κόκκοι ελαστικού 2 - 5 ελαστικών αυτοκινήτα	5 mm από ανακύ υν	κλωση
Μοναδικός κωδικός δείγματος	RAP-ELT-CAR-CRB		
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε	με βάση το πρότυπο ΕΛ	I 14243:2010.	
Καθορισμός lot και μεγέθ	ους lot		
Μορφή	Κόκκοι		
Προέλευση	Ελαστικά αυτοκινήτου	1	
Lot (t)	10 t		
3. Πληροφορίες υλικού			
Ονομαστικό μέγιστο μέγεθος	5 mm		
4. Πληροφορίες για το μέγε	θος και το πλήθος των	increments	
Ελάχιστο μέγεθος increment	0,5 l		
Ελάχιστο πλήθος increments	10		
5. Increments και θέσεις δει	ιγματοληψίας		
Η δειγματοληψία πραγματοποιείται α Το δοχείο δειγματοληψίας (εικόνα 2) (εικόνα 10).	πό σταθερό σημείο με) περνά από την ροή του	(ρήση δοχείου δ υλικού κατά την	ειγματοληψίας. πτώση του
A/A increment		Ώρα	
1		11:07	
2		11:17	
3		11:27	
4		11:37	
5		11:50	
6		12:05	
7		12:15	
8		12:25	
9		12:35	
10		12:45	
6. Αποθήκευση	•		
Τα δείγματα θα πρέπει να φυλάσσοντ	αι σε ξηρό χώρο, σε σφ	ραγισμένη συσκα	ευασία.
7. Αποκλίσεις			
8. Έγκριση πλάνου δειγματα	οληψίας		
	Όνομα	Υπογραφή	Ημερομηνία
Υπεύθυνος δειγματοληψίας			29-03-2019

 Γενικές πληροφορίε 	ς			
Έργο		RAP-ELT		
Ημερομηνία δειγματοληψίας		29-03-2019		
Τόπος δειγματοληψίας		RETIRE ABEE		
Οδός		ΒΙ.ΠΕ. Δράμας		
Πόλη		Δράμα		
Στοιχεία επικοινωνίας		2521081586		
Περιγραφή υλικού δειγματοληψί	ίας	Πούδρα ελαστικού 0.2 ελαστικών φορτηγών	- 0.8 mm από α	νακύκλωση
Μοναδικός κωδικός δείγματος		RAP-ELT-TRK-PDR		
Η δειγματοληψία πραγματοποιή	θηκε μ	με βάση το πρότυπο ΕΝ	14243:2010.	
2. Καθορισμός lot και μ	μεγέθ	ους lot		
Μορφή		Πούδρα		
Προέλευση		Ελαστικά φορτηγών		
Lot (t)		10 t		
3. Πληροφορίες υλικού	ί			
Ονομαστικό μέγιστο μέγεθος		0.8 mm		
4. Πληροφορίες για το	μέγεθ	θος και το πλήθος των i	increments	
Ελάχιστο μέγεθος increment		0,5 l		
Ελάχιστο πλήθος increments		10		
5. Increments και θέσε	ις δει	γματοληψίας		
Η δειγματοληψία πραγματοποιεί Το δοχείο δειγματοληψίας (εικόν (εικόνα 10).	ίται απ να 2) π	πό σταθερό σημείο με χ τερνά από την ροή του	(ρήση δοχείου δ υλικού κατά την	ειγματοληψίας. πτώση του
A/A increment			Ώρα	
1			13:50	
2			14:00	
3			14:08	
4			14:16	
5			14:24	
6			14:32	
7			14:40	
8			14:48	
9			14:56	
10			15:04	
6. Αποθήκευση				
Τα δείγματα θα πρέπει να φυλάς	σοντα	αι σε ξηρό χώρο, σε σφι	οαγισμένη συσκ	ευασία.
7. Αποκλίσεις				
8. Έγκριση πλάνου δειγ	γματο	ληψίας		
		Όνομα	Υπογραφή	Ημερομηνία
Υπεύθυνος δειγματοληψίας				

 Γενικές πληροφορίες 				
Έργο	RAP-ELT			
Ημερομηνία δειγματοληψίας	29-03-202	19		
Τόπος δειγματοληψίας	RETIRE AL	BEE		
Οδός	ΒΙ.ΠΕ. Δρ	άμας		
Πόλη	Δράμα			
Στοιχεία επικοινωνίας	25210815	586		
Περιγραφή υλικού δειγματοληψία	^{.ς} Κόκκοι ελ ελαστικώ	αστικού 0.8 - ν φορτηγών	- 2 mm από ανα	κύκλωση
Μοναδικός κωδικός δείγματος	RAP-ELT-	TRK-CRB		
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθ	ηκε με βάση το	πρότυπο ΕΝ	14243:2010 .	
2. Καθορισμός lot και μ	γέθους lot	-		
Μορφή	Κόκκοι			
Προέλευση	Ελαστικά	φορτηγών		
Lot (t)	10 t			
3. Πληροφορίες υλικού				
Ονομαστικό μέγιστο μέγεθος	2 mm			
4. Πληροφορίες για το μ	έγεθος και το	πλήθος των i	ncrements	
Ελάχιστο μέγεθος increment	0,5 l			
Ελάχιστο πλήθος increments	10			
5. Increments και θέσει	δειγματοληψ	ίας		
Η δειγματοληψία πραγματοποιείτ	αι από σταθερ	ό σημείο με χ	ρήση δοχείου δ	ειγματοληψίας.
Ιο δοχειο δειγματοληψιας (εικονα	2) περνα απο	την ροη του	υλικου κατα την	πτωση του
(εικονα 10).			<i>/</i> 2	
A/A increment			Ωρα	
1			13:50	
2			14:00	
3			14:08	
4			14:16	
5			14:24	
6			14:32	
7			14:40	
8			14:48	
9			14:56	
10			15:04	
6. Αποθήκευση				
Τα δείγματα θα πρέπει να φυλάσο	σονται σε ξηρό	χώρο, σε σφρ	ραγισμένη συσκι	ευασία.
7. Αποκλίσεις				
8. Έγκριση πλάνου δειγ	ιατοληψίας			
	Όνομο	1	Υπογραφή	Ημερομηνία
Υπεύθυνος δειγματοληψίας				

 Γενικές πληροφορίε 	ς			
Έργο		RAP-ELT		
Ημερομηνία δειγματοληψίας		29-03-2019		
Τόπος δειγματοληψίας		RETIRE ABEE		
Οδός		ΒΙ.ΠΕ. Δράμας		
Πόλη		Δράμα		
Στοιχεία επικοινωνίας		2521081586		
Περιγραφή υλικού δειγματοληψ	ίας	Κόκκοι ελαστικού 2 – 5 ελαστικών φορτηγών	5 mm από ανακύ	ικλωση
Μοναδικός κωδικός δείγματος		RAP-ELT-TRK-CRB		
Η δειγματοληψία πραγματοποιή	θηκε	με βάση το πρότυπο ΕΝ	14243:2010 .	
2. Καθορισμός lot και μ	μεγέθ	ους lot		
Μορφή		Κόκκοι		
Προέλευση		Ελαστικά φορτηγών		
Lot (t)		10 t		
3. Πληροφορίες υλικοι	ć			
Ονομαστικό μέγιστο μέγεθος		5 mm		
4. Πληροφορίες για το	μέγε	θος και το πλήθος των i	ncrements	
Ελάχιστο μέγεθος increment		0,5 l		
Ελάχιστο πλήθος increments		10		
5. Increments και θέσε	ις δει	γματοληψίας		
Η δειγματοληψία πραγματοποιε Το δοχείο δειγματοληψίας (εικόν (εικόνα 10).	ίται α να 2) τ	πό σταθερό σημείο με χ τερνά από την ροή του	φήση δοχείου δ υλικού κατά την	ειγματοληψίας. πτώση του
A/A increment			Ώρα	
1			13:50	
2			14:00	
3			14:08	
4			14:16	
5			14:24	
6			14:32	
7			14:40	
8			14:48	
9			14:56	
10			15:04	
6. Αποθήκευση				
Τα δείγματα θα πρέπει να φυλάα	σοντο	αι σε ξηρό χώρο, σε σφρ	οαγισμένη συσκα	ευασία.
7. Αποκλίσεις				
8. Έγκριση πλάνου δει	γματο	ληψίας		
		Όνομα	Υπογραφή	Ημερομηνία
Υπεύθυνος δειγματοληψίας				

Φωτογραφίες από τη δειγματοληψία



1: Δειγματοληψία των increments, περίπου κάθε 10 λεπτά



2: Δοχείο Δειγματοληψίας. Ποσότητα κάθε δείγματος, 500 – 600 ml



3: Χώρος συγκέντρωσης πρώτης ύλης, ελαστικά επιβατηγών και φορτηγών



4: Τεμαχιστής: Τα ελαστικά των φορτηγών κομματιάζονται στο προαύλιο χώρο πριν την εισαγωγή τους στην παραγωγική διαδικασία



5: Εισαγωγή των ελαστικών στην παραγωγική διαδικασία (επεξεργασία)



6: Εξολκέας, αφαίρεση σύρματος από ελαστικά φορτηγού



7: Παραγωγή τρίμματος, 3 γραμμές παραγωγής μία για κάθε κοκκομετρία. Συνολική παραγωγή περίπου 1,5 tn την ώρα

ustomer Name	HELLAGRO
BAG TYPE BAG SIZE	3 T SPOUT/B SPOUT 103X103X200
QUANTITY PCS/BALE	2700 180
	32 /33

8: Συσκευασία σε big bag διαστάσεων 103 X 103 X 200mm, ποσότητα πλήρωσης 1200-1250 κιλά



9: Συσκευασία σε big bag, ποσότητα πλήρωσης 1200-1250 κιλά



10: Δειγματοληψία των increments. Η δειγματοληψία πραγματοποιείται από σταθερό σημείο με χρήση δοχείου δειγματοληψίας. Το δοχείο δειγματοληψίας περνά από την ροή του υλικού κατά την πτώση του.



11: Διαχωριστμός μετάλλου



12: Διαχωρισμός μετάλλου



13: Υλικό από μηχανή κοκκοποίησης