

TDK DOLGOZAT



Közreműködés elhasznált autógumik újrahasznosításának kutatásában

BENEDEK DÓRA

Témavezető:

Dr. Gresits Iván

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szerves Kémia és Technológiai tanszék
2013

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megragadni az alkalmat arra, hogy köszönetet mondjak mindazoknak, akik szakmai fejlődésemhez, illetve dolgozatom elkészítéséhez hozzájárult.

Köszönetemet elsősorban Dr. Gresits Ivánnak szeretném kifejezni az átadott tudásért, munkám koordinálásáért, illetve a dolgozatírás során nyújtott tanácsaiért és mindenre kiterjedő segítőkészségéért.

Köszönettel tartozom Dr. Mizsey Péternek hogy lehetőséget biztosított arra, hogy részt vegyek a Tanszék kutatási munkálataiban.

Köszönöm továbbá Dr. Tölgyesi Sándornak a mérések során nyújtott segítségét illetve szakmai tanácsait.

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	1
2.	Irodalmi áttekintés	2
3.1.	Gumiabroncsok.....	2
3.1.1.	Gumiabroncs hulladék - alapvető problémák	2
3.1.2.	Gumiabroncs összetétel.....	3
3.1.3.	Lehetséges újrafelhasználási megoldások.....	3
3.2.	XRF - A röntgen-fluoreszcenciás elem analízis.....	6
3.2.1.	A röntgen-fluoreszcenciás analitika jellemzői	6
3.2.2.	A röntgen-fluoreszcenciás analitika elméleti háttere	7
3.2.3.	A röntgen-fluoreszcenciás analízis elve.....	7
3.2.4.	A gerjesztett állapot létrehozásának lehetőségei.....	8
3.2.5.	Minőségi analízis.....	8
3.2.6.	Mennyiségi kiértékelés.....	9
3.2.7.	A mennyiségi analízisre alkalmas módszerek.....	11
4.	Kísérleti rész	12
4.1.	A mérőrendszer ismertetése.....	12
4.1.1.	A gerjesztő egység.....	13
4.1.2.	A Si(Li) félvezető detektor.....	14
4.1.3.	Töltés érzékeny előerősítő.....	14
4.1.4.	Analóg előerősítés és jelformáló	14
4.1.5.	A sokcsatornás amplitúdó analizátor.....	15
4.1.6.	Számítógép általi adatfeldolgozás	15
4.2.	Mérés célja.....	15
4.3.	A mérés kivitelezése	16
4.4.	Elemösszetétel meghatározása (XRF).....	16
4.4.1.	Vizsgált gumiabroncsok jellemzői	16
4.4.2.	Mérési eredmények	18
4.4.3.	Kiértékelés.....	27

4.5.	Égetés – hamu.....	30
4.5.1.	Mérés menete.....	30
4.5.2.	Eredmények.....	31
5.	Összefoglalás.....	33
6.	Irodalomjegyzék	34

1. Bevezetés

Tudományos Diákköri Munkám során a Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék kutatási munkájához kapcsolódva, hulladék gumiabroncs elemösszetételét vizsgáltam röntgen-fluoreszcencia analízissel. A gumiabroncs közvetlenül ugyan nem veszélyezteti a környezetet, de nagyban terheli azt.

A gumiabroncsokkal szemben az autótulajdonosok alapvető elvárása, hogy tartós és ellenálló legyen. Ugyanakkor ezen tulajdonságok a használt hulladék kezelése során gondot okoznak. Ez megnehezíti – sokszor szinte lehetetlenné teszi – a kémiai minta előkészítési folyamatokat az analitikai mérések során is. Mivel az XRF mérési módszer nem igényel minta előkészítést, ennél fogva ezen a területen talán az egyedüli analitikai módszer.

Nedves közegben kioldódhatnak az abroncsból a veszélyes szennyezők, nagyobb mennyiségben felhalmozódva pedig könnyen meggyulladhat. Azon túlmenően, hogy oltása nagyon nehéz feladat, a képződő égéstermékek veszélyeztetik a környezetet. A hulladék gumiabroncs újrahasznosítása tehát környezetvédelmi, gazdasági haszna miatt alapvető érdeke a társadalomnak.

Mivel rengeteg gumiabroncs hulladék van a világban, így a hulladék tárolása, vagy annak teljes vagy részleges újrahasznosítás során ismernünk kell a pontos összetevőket annak érdekében, hogy a környezeti hatásokkal tisztában legyünk.

A vizsgálatok során néhány eredeti és új, mások által eddig még nem használt módszert is alkalmaztunk. Ezek közé tartozik a gyűrű alakú jód-125 gerjesztő forrás. Először használtunk elemzésre a korszerű, 25 μm vastag berílium ablakos, 80 mm^2 felületű, 5 mm vastag lítiummal driftelt szilícium detektort.

Továbbá új tudományos eredménynek tekintjük, hogy a gumiégetés (hamvasztás) során a gumiban valamint a hamuban maradt elemek viszonyát elsők közt vizsgáltuk. A hamvasztás során meghatároztuk a hamuban lévő elemösszetétel, amelyből számítottuk a gumi égetése során vélhetően a levegőbe kerülő – elemek mennyiségét. Véleményünk szerint vizsgálatainknak környezetvédelmi szempontból értékelhető.

2. Irodalmi áttekintés

3.1. Gumiabroncsok

3.1.1. Gumiabroncs hulladék - alapvető problémák

A megújuló energiaforrások felhasználása illetve a hulladékok hasznosítási eljárásainak száma folyamatosan nő, ami egyrészt a szigorodó jogszabályoknak is köszönhető, illetve a fosszilis energiaforrásoktól való függéssel is kapcsolatba hozható ^[1]. A hulladéktermelés az Európai Unióban meghaladja az 1.43 billió tonnát évente, és ez a mennyiség a gazdasági növekedéssel csak tovább nő ^[2]. A biológiailag nem lebomló hulladékkezelés során az egyik legnagyobb problémát az okozza, ha nincs előírva megfelelő szabályozás annak kezelésére, és/vagy ha nincs gazdaságos eljárás az újrahasznosításra. ^[3]

A gumiabroncs hulladék az iparilag fejlett államokban akár 8-9 kg /fő /év is lehet. Közelítőleg $3,4 \times 10^6$ tonna használt gumiabroncs hulladék keletkezik évente Európában. Az Amerikai Egyesült Államok esetén ez a szám $4,6 \times 10^6$ tonna.^[4] Ezeket funkciójuknak megfelelően úgy gyártják, hogy durvább mechanikai és időjárási viszonyok között is – min pl. az ózon, ami a legnagyobb kárt okozó faktor a gumik esetén – illetve intenzív fényviszonyok és baktériumok jelenléte mellett is rendelkezzenek a megfelelő működéshez szükséges tulajdonságokkal. Azonban éppen ez a nagy ellenálló képesség az egyik ok, ami nehezíti a hulladék újrahasznosítását és/vagy további feldolgozását.^[5]

A hulladéklerakás ebben az esetben különösen veszélyes, mert a nyilvános lerakás esetén tűz kialakulására különösen nagy esély van. Ha a gumiabroncs meggyullad, azt az intenzív hő- és füstfejlődés miatt nagyon nehéz eloltani – éppen ezért olyan eset is lehetséges, amikor hagyják elégni. Az Egyesült Államokban mindkét esetre volt példa – 1999, Kalifornia: villámcsapás következtében begyulladt a gumiabroncs hulladék – annak oltása 30 napot és 3,5 millió dollárt vett igénybe.^[6] Továbbá 1983-ban, Rhinehartban szintén begyulladt egy lerakóhelyen a nagy mennyiségű gumiabroncs hulladék. Az esetet követően még közel 9 hónapig gomolygott fölötté a hatalmas – 3 km magas, 75 km hosszú – füstfelhő.^[7]

A tüzesetek a légszennyezésen túl felszíni vizeket is szennyeznek, leginkább a hulladék ólom és arzéntartalma által. A gyúlékonyságon túlmenően erősen ellenálló kémiai, fizikai és biológiai tulajdonságaik nehezítik a hulladékkezelést.^[4]

A hulladékkezelések során négy alapvető kiindulási lehetőségünk van a környezet védelmét elsődlegesen figyelembe véve. Ezeket angol elnevezésük alapján 4R-nek is nevezik:^[8]

- csökkentés (**R**educe)
- újra felhasználás (**R**euse)
- újrahasznosítás (**R**ecycling)
- helyrehozás/javítás (**R**ecovery).

3.1.2. Gumiabroncs összetétel

A gumiabroncs egy nagyon összetett anyag. Alapanyaga a kaucsuk, ez jellemzően 60-65 tömegszázalékban van jelen. Az előállításához természetes kaucsukot, vagy természetes kaucsuk és szintetikus kaucsuk – pl. butadién-sztirol kaucsuk, sztirol kaucsuk vagy etilén-propilén kaucsuk – keverékét használják. Ezen kívül 25-35 tömegszázalékban van jelen a korom, illetve a gyártás során többféle adalékanyagot, öregedés gátlókat, a vulkanizálás hatóanyagait, lágyítókat és szilárdsághordozókat adagolnak a keverékhez. ^[5]

A kaucsuk után tehát az egyik legnagyobb mennyiségben a korom található a gumiabroncsokban, ami töltőanyagként erősíti a gumit, és javítja a kopásállóságot. Erősítés céljából a gumiabroncsban továbbá a textil-vagy acélszálak találhatók; így biztosítják a megfelelő szilárdságot. Lágyítók – mint pl. a kőolaj – a viszkozitás megfelelő értékének beállítása céljából adagolandók, illetve ezek jelenléte javítja az alacsony hőmérsékleten való vulkanizált termékek rugalmasságát is. Vulkanizáló szerként szerves kénvegyületet szoktak adagolni, továbbá a cink-oxidot és a sztearinsavat a térhálósodási reakciók aktivizálása miatt. Ezen kívül még öregedés gátlót, illetve egyéb adalékanyagot – pl. égésgátlót, színezékeket, tapadásfokozókat adagolnak a gyártási folyamat során. ^[9]

3.1.3. Lehetséges újrafelhasználási megoldások

3.1.3.1. Újrafutózás

Az újrahasznosítási műveletek közül az újrafutózás az, amely maximalizálja az újrafelhasználhatóságot. Egy megfelelően kezelt gumiabroncs átlagosan legalább kétszer újrafutózható. A teljes eljárás 7 lépésből áll:

1. *Elsődleges vizsgálat/elsődleges ellenőrzés*: Ekkor egy szakértő kiválasztja, hogy melyek azok a gumiabroncsok, amelyek alkalmasak az újrafutózásra. Ez egy nehezen szabványosítható műveleti lépés, mely során azok a gumik kerülnek kiválasztásra, melyeknek a váza kellően tartós, és a kopáson kívül semmilyen más sérülésük nincsen – vagyis megfelelő mennyiségű futófelület áll rendelkezésre a további lépésekhez.

2. „*Csiszolás*”: A kopott futófelület eltávolítása. Ez egy szakaszos folyamat, ahol a gumi geometriájától és típusától függően történik a „csiszolás”. Ebben a lépésben közelítőleg 0.8 kg/gumiabroncs mennyiségű gumiőrlemény keletkezik, amit a későbbiekben értékesítenek.

3. *Másodlagos ellenőrzés:* A felületről való, káros gumi eltávolításával elképzelhető, hogy esetleges sérülés alakul ki a felületen. Amennyiben a rongálódás olyan mértékű, hogy annak javítása túl drága lenne, akkor nem végzik el, és a gumibroncsot más módon hasznosítják. Amennyiben még gazdaságos, elvégzik a szükséges – apró – javítást a következő lépés előtt.

4. *Futófelület felépítése,* mely során megerősítik a vázszerkezetet, majd arra egy réteg kezeletlen, új gumi réteget visznek fel.

5. *Vulkanizálás:* Ezzel a folyamattal biztosítják, hogy a felvitt új gumiréteg és a már meglévő futófelület között megfelelő kötések és kapcsolat alakuljon ki.

6. *Ellenőrzés:* egy szakértő ellenőrzi, hogy az elkészült, újrafutózott abroncs megfelel-e az előírásoknak

7. *Külső vizsgálatok:* Ezen vizsgálatok célja, hogy az újrafutózás során a vulkanizálási folyamat beállításait javítsák, illetve a különböző tesztek eredményei alapján optimalizálják a teljes folyamatot.^[10]

Az újonnan vett teherautó abroncsok relatíve drágák, ezért az újrafutózott teherautó abroncsokra nagyobb a kereslet, és jellemzően 3-szor vannak újrafutózva, mielőtt végleg hulladékként kezelik őket. A személygépkocsik esetén már csökken a piaci érdeklődés, mert azoknak újonnan vásárolt állapotban is relatíve alacsony árral rendelkeznek.^[11] Az újrafutózás a gazdasági világválság hatására 2008-ban kissé fellendült, de alapvetően csökkenő tendenciát mutat.

3.1.3.2. Energiában való felhasználás

Egyre inkább szigorodnak az elvárások a kibocsátott NO_x (nitrozus gázok) gázokkal kapcsolatban, Európában 2016-ra a cél az, hogy a 200 mg/m³ alá csökkentsék ezt a mennyiséget. Ez mindenképp azzal jár, hogy az elsődleges intézkedések mellett szükség lesz másodlagos intézkedésekre is –mint pl. a füstgáz visszavezetés, vagy a magasabb hőmérsékleten való NO_x csökkentés.^[12]

A gumibroncs nagyobb fűtőértékkel rendelkezik, mint a szén, valamint jelentős mennyiségű kormot is tartalmaz. Éppen ezért ésszerűnek tűnik, hogy valahogy kihasználjuk ez a nagy energia- és nyersanyag potenciált, annak fényében, hogy egyre nagyobb érdeklődés és szükség van az alternatív üzemanyagok iránt. A gumibroncs hulladék elégetésének másik előnye, hogy kisebb a CO₂ kibocsátás is. A pirolízis tehát a hulladék kezelésének energiában való hasznosítási megoldása lehet. Az egyik legnagyobb hátránya azonban az, hogy a gumibroncsok pirolízise égetési folyamatnak minősül az Európai Unióban, ezért jogszabályok

által szigorúan korlátozva van ez a folyamat, ami továbbá a társadalmi elfogadottság hiányát is eredményezi.^[1]

Széles körben foglalkozik a gumiabroncs hulladékok pirolízisével a szakirodalom.^{[1][13][14][15]}. A gumik fűtőértéke eltérő lehet az összetételük függvényében, bizonyos esetben akár 35-40 MJ/kg értékű is lehet, de létezik olyan is, ahol a fűtőérték alig éri el a 30 MJ/kg-ot.^[1]

Több tanulmány is kimutatta, hogy a hozam valamint a termék összetételére nem csak a pirolízis hőmérséklete, de a nyomás érték, a felfűtési sebesség valamint maga a reaktor típus is hatással van.^{[1],[15]}

3.1.3.3. Anyagában való felhasználás

A nagyobb méretű gumiabroncs hulladékot szinte csak az építőipar hasznosítja; jellemzően kikötőkben ütközőként, erózió elleni védőfalként, hullámtörőnek, vagy mesterséges zátonyként. A nagyobb szemcseméretű – 50-300 mm – örleményeket építkezéseken, valamint falak, utak vasúti sínek alapozásnál használják. A kisebb szemcseméretű – 1-10mm – örleményeket pl. kavicsrétegek helyettesítésére használják.^[16]

A gumiabroncs anyagában történő felhasználásnak egyik lehetősége az aszfaltba való bekeverés lehet. Az aszfalt járdákon és utakon a különböző terhelési feltételek és hőmérséklet-ingadozások következtében repedések keletkeztek. A probléma megoldása lehet egyrészt vastagabb aszfaltburkolat alkalmazása, másrészt az aszfaltkeverék módosítása. Arabani és munkatársai több kísérletet végeztek, melyek eredményei alapján elmondható volt, hogy a gumiabroncs – mint adalékanyag – megnöveli az ellenállást a repedések keletkezésével szemben, miközben csökkentik a karbantartási és rehabilitációs költségeket.^[16]

Ezen kívül a bitumenbe való bekeverés során is hasznosítható, hiszen a gumihulladék olcsóbb, mint a bitumenmódosítás céljából előállított polimerek, valamint bizonyos paraméterek esetén – mint a fáradás, vagy a hideg oldali viselkedés – felül is múlta azokat. A gumiörlemény beadagolásával az aszfalt utak minősége és tartóssága lényeges javulást mutatott; hosszabb élettartam, kisebb életciklus-költség, szélesebb alkalmazhatósági hőmérséklet-intervallum, valamint kisebb deformálódás jellemzi.^[17]

Gumihulladékokból további számos terméket állítanak el – kábelcsatornák, járólapok, záró elemek.

3.2. XRF - A röntgen-fluoreszcenciás elem analízis

A röntgen-emisszió alapuló módszereknek számos olyan tulajdonsággal rendelkeznek, melyeknek köszönhetően fontos helyet foglalnak el az analitikai módszerek körében. Ilyen tulajdonságok például a roncsolás mentesség biztosítása a vizsgálatok során, valamint a nagy érzékenység és a nagy felbontóképesség.

Gumiabroncsok elemzéséről kevés cikk található a szakirodalomban. Ezen kevesek egyik June Mellawati és munkatársai, akik XRF módszerrel különböző gumi minták (természetes gumi, kopolimerizált gumi, valamint a besugárzott gumi) összetételét vizsgálták, ezáltal próbálva magyarázni a tulajdonságbeli különbségeket.^[18]

N. Miskolczi és munkatársai szintén gumi mintákat elemeztek, és többféle analitikai módszert is alkalmaztak. A tanulmány során az ICP-AES (induktív csatolású plazma atom emissziós spektrometria) és EDXRFS (energiadiszperzív röntgen-fluoreszcencia spektrometria) analitikai módszereket hasonlították össze; a kapott elemzés során az összetételeket egymással összehasonlították és kiértékeltek. A kísérleti eredményeik alapján elmondható, hogy a röntgen fluoreszcencia spektrometria mint analitika módszer jól alkalmazható, de kiemelték, hogy a kalibráció kulcsfontosságú része az elemzésnek. Ezen kívül kiemelték, hogy az XRF módszer egyik legnagyobb előnye, hogy – szemben az ICP-AES módszerrel – nincs szükség minta-előkészítésre, azonban érzékeny a mátrixra.^[19]

Számos összefoglaló munka foglalkozik magával a röntgen fluoreszcenciás analitikával, melyek alapján a 3.2.1.-3.2.7. pontokban röviden összefoglaltam a módszer fontosabb jellemzőit és tulajdonságait.^{[20][21][22]}

A gumiabroncsokkal szemben az autótulajdonosok alapvető elvárása, hogy tartós és ellenálló legyen. Ugyanakkor e tulajdonságok a használt hulladék kezelése során gondot okoznak. Ez megnehezíti – sokszor szinte lehetetlenné teszi – a kémiai minta előkészítési folyamatokat az analitikai mérések során. Az XRF mérési módszer nem igényel minta előkészítést, ennél fogva ezen a területen az egyedüli analitikai módszer.

3.2.1. A röntgen-fluoreszcenciás analitika jellemzői

A kimutatás már nagyon kis mennyiségű anyagból is lehetséges – elég akár 1-100 ppm is. A mérés maga nagyon gyors, akár 2-3 perc alatt is elvégezhető, azonban a mintában lévő komponensek számának, valamint az anyagok minőségének a függvényében a pár perctől akár

óráikig is tarthat a meghatározás. azonban egy gerjesztő forrás segítségével egyszerre több – akár 10-12 – elem is meghatározható egy időben.

A mérés szilárd és folyadék halmazállapotú mintákon is elvégezhető, lényegében semmilyen, vagy csak minimális előkészítést igényel.

A mérési módszer egyik nagy hátránya azonban az, habár a minőségi elemzés esetén rendkívül megbízható, a mennyiségi kiértékelés gyakran nehezékes lehet a fellépő zavaró hatások miatt. Ilyen lehet például a mintában lévő többi elem minősége és mennyisége, valamint a mátrixeffektus.^[20]

3.2.2. A röntgen-fluoreszcenciás analitika elméleti háttere

A vizsgált mintát az elemzés során röntgensugárzással gerjesztjük. Ennek hatására – a mintában megtalálható anyagok belső elektronjának kötési energiájánál nagyobb energiájú sugárzás esetén – a sugárzás elnyelődik, és belső ionizációt okoz a minta adott komponensében. Az ilyen módon létrejött gerjesztett állapot stabilizálódása során az atom elektronenergia-szintkülönbségeinek megfelelő energiájú röntgensugarakból álló spektrumot bocsát ki.

A kibocsátott sugárzás energiája illetve hullámhossza minőségi, míg azok intenzitása mennyiségi meghatározásra ad lehetőséget.

3.2.3. A röntgen-fluoreszcenciás analízis elve

A röntgensugárzás által okozott belső ionizációt az okozza, hogy a nagy energiájú részecskék – akár röntgensugárzás, akár radioaktív sugárzás – átadják az energiájukat a K és L héjon lévő elektronoknak, aminek hatására azok kiszakadnak az atomból. A távozó elektron helyére az atommagtól távolabbi héjon lévő elektron kerül. Ezen két elektronpálya energiájának különbsége a kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás energiájával egyezik meg.

A bocsátott sugárzás energiájából következtethetünk az anyagi minőségre – ugyanis minden elem esetén más lesz a jellemző karakterisztikus sugárzás – az intenzitásából pedig az adott anyag koncentrációját határozhatjuk meg.

A gerjesztés hatására kialakuló belső ionizáció kétféle módon szűnhet meg;

- karakterisztikus röntgensugárzás kibocsátásával, mely a belső átrendeződés hatására sugárzódik ki
- olyan átrendeződéssel, mely Auger-elektronok kibocsátásával jár

A két folyamat egymással komplementer folyamatok, és rendszám függvénye, hogy melyik elem esetén milyen módon szűnik meg a belső ionizáció. Kisebb rendszámú, könnyebb atomok esetén Auger-elektron emisszió a jellemző, míg nagyobb rendszámú, nehezebb atomok esetén röntgen emisszió dominál. Minél nagyobb a gerjesztett atom rendszáma, annál nagyobb a kibocsátott sugárzás hullámszáma, illetve energiája.

3.2.4. A gerjesztett állapot létrehozásának lehetőségei

Alapvető követelmény, hogy a gerjesztő részecskének vagy fotonoknak az energiája nagyobb legyen, mint a vizsgálandó elem vagy elemek K és L héján lévő elektronok kötési energiája. A röntgen-fluoreszcenciás módszerek esetén a gerjesztéshez ezért γ -sugárzást, vagy röntgensugárzást alkalmaznak a gerjesztett állapot eléréséhez. A bombázó részecske lehet elektron, foton, proton vagy α -részecske.

Ezeknek a sugaraknak a forrásai legtöbbször izotópok. Azért alkalmazzák őket, mert diszkrét vonalaik vannak, és különböző geometriájú alakzatokat lehet belőlük kialakítani, amik a jobb hatások elérését teszik lehetővé.

3.2.5. Minőségi analízis

A kibocsátott röntgensugarak hullámhosszának illetve energiájának meghatározása kétféle módon történhet: energiadiszperzív vagy hullámdiszperzív módszerekkel.

3.2.5.1. A röntgenfluoreszcenciás spektrum kiértékelése

Első lépésként az elemeket tartalmazó standard mintákkal kalibrációt végzünk, ezáltal meggyőződve a mérés pontosságáról. Az ismert mennyiségű elemet tartalmazó standard mintával csatornaszám – energia meghatározást végzünk, így láthatóvá válik, hogy az energiacsúcsok maximum helye melyik csatornába fog esni. A standard mintákhoz az adott elemeket úgy kell kiválasztani, hogy azok a vizsgált spektrumtartományt egyenletesen átfogják, és ne legyen csúcsátfedés.

A röntgencsúcsok maximumhelyéhez a karakterisztikus röntgenvonalak energiaértékét rendeljük hozzá. Amennyiben ezek az energiavonalak megfelelnek a várt – spektrumkönyvekben szereplő – értékekkel, akkor a készülék alkalmazható a röntgen-fluoreszcenciás mérésekre.

Az ismeretlen minta spektrumának kiértékelése során meg kell vizsgálnia spektrumkönyvtárban, hogy a kapott energia maximum helyéhez adott energián melyik csúcsot adó vegyület tartozik. Nehézséget okozhatnak az esetlegesen átfedő csúcsok. A gyakoribb jelenségek közé tartozik, amikor az egyik elem K_{α} , valamint a másik elem K_{β} vonala közel esik

egymáshoz, vagy L_α , L_β , L_γ vonalak lapolnak át. Az átfedések megállapításához segítséget nyújt, hogy ezeknek a vonalaknak, egymáshoz viszonyított radioaktív intenzitása ismert.

$$K_\alpha:K_\beta=6:1$$

$$L_\alpha:L_\beta:L_\gamma=9:6:1$$

$$(1);(2)$$

3.2.5.2. Spektrumfejtést zavaró hatások

A spektrumok kiértékelése során az átlapolásokon kívül más zavaró hatások is felléphetnek.

Zavaró csúcsot eredményezhet a minta atomjain történő, koherens szórásból származó vonal, valamint a minta külső elektronjain történő inkoherens szórásból vonal is. Továbbá előfordulhatnak szökési csúcsok, vagy a detektorok szerkezeti anyagából származó vonalak is.

Zavaró csúcsot eredményezhet ezen kívül a gerjesztéshez használt radioaktív izotópok által kialakult csúcsok is, mert ezek nem minden esetben csak egy háttérrel szolgálnak; előfordulhat az is, hogy a bomlási sor egyes elemei is megjelennek a spektrumban.

Nagy aktivitású sugárforrás esetén a fotonok másodpercenkénti beütésszámának növekedése is okozhat újabb csúcsokat.

3.2.6. Mennyiségi kiértékelés

A mennyiségi analízisre azért van lehetőség, a mintából kilépő karakterisztikus sugárzás, valamint az adott anyag koncentrációja között összefüggés adható meg. Ahhoz, hogy az intenzitás mérése után meghatározhassuk a koncentrációt, az összefüggés levezetése során három egyszerűsítő feltételt kell bevezetni.

- A gerjesztő sugárzást mono-energetikusnak tekintjük, és a minta felületére merőlegesen érkezik. Az energiája nagyobb, mint a mintában található legnagyobb rendszámú elem K héjon levő elektronjainak kötési energiája.
- A primer sugárzás párhuzamos nyalábot képez, és a fluoreszcens sugárzás szintén párhuzamos nyalábként lép ki a mintából.
 - A minta végtelen vastagságú a gerjesztő sugárzásra nézve és homogén eloszlásban tartalmazza az A, B... N elemeket c_A , c_B , ... c_N koncentrációban.

A monokromatikus sugárzással való gerjesztés esetén egy adott λ hullámhosszúságú gerjesztő sugárnyalábot alkalmazva az intenzitásának gyengülése a mintán való áthaladás után a következő egyenlettel jellemezhető:

$$I_N = I_0 \cdot \exp(-\mu_\lambda \cdot \rho \cdot \csc\psi_1 \cdot x) \quad (3)$$

I_N : A gerjesztő sugárnyaláb intenzitása x úthossz megtétele után

I_0 : A gerjesztő sugárnyaláb kezdeti – belépő intenzitása

μ_λ : A minta tömegabszorpciós koefficiense a gerjesztési sugár hullámhosszára nézve; $[m^2/kg]$

ψ_1 : Belépő sugár és a minta felülete által bezárt szög

x : A gerjesztő sugárnyaláb által a mintában megtett út $[m]$

A gerjesztő sugárzás I_0 intenzitással érkezik a minta felületére. Az 1.5 pontban bemutatott egyenletet tovább alakítva, μ' -t bevezetve a következő - egyszerűsített – egyenlettel adhatjuk meg a távozó karakterisztikus röntgensugár intenzitását:

$$I_x = I_0 \cdot \exp(-\mu' \cdot d) \quad (4)$$

μ' : a minta tömegabszorpciós együtthatója $[m^2/kg]$

$\mu' = \mu/\rho$ ρ : minta sűrűsége $[kg/m^3]$

d : minta felületi sűrűsége $[kg/m^2]$

$d = x \cdot \rho$

Egy mintában a legnagyobb rendszámú komponens (N) által emittált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása esetén egy dx rétegvastagságon áthalad sugár esetén a következő képlettel jellemezhető:

$$I_N = D_1 \cdot \omega_N \cdot c_N \frac{\mu^* N \lambda}{D_2 \cdot \mu_\lambda + D_3 \cdot \mu_N} \quad (5)$$

c_N : az elem relatív gyakorisága a mintában

D_1, D_2, D_3 : gerjesztési geometriától függő konstansok

ω_N : az adott elektródhéj fluoreszcencia hatásfoka

λ : gerjesztő sugárzás hullámhossza

μ_λ : a mintának a λ hullámhosszra vonatkoztatott abszorpciós koefficiense

μ_N : N elemnek λ -ra vonatkozó fotoabszorpciós koefficiense

$\mu^* N \lambda$: a minta N vonalára vonatkozó abszorpciós koefficiens

Az N elemből származó intenzitás és a N elem koncentrációja közti egyenes arányosság feltétele, hogy a tényező konstans legyen.

3.2.6.1. Zavaró hatások

A mátrix effektusnak nevezzük azt a hatást, amikor a mintának a vizsgálni kívánt komponensén kívül a környezetben lévő többi komponenssel való kölcsönhatása is megjelenik a gerjesztési spektrumban.

Az intenzitására vonatkozó 6. összefüggés a minta legnagyobb rendszámú komponensére igaz, azonban a kisebb rendszámú elemek esetén a mintában jelen lévő elemek belső elektronháján nem csak a gerjesztési sugárzással hozható létre belső ionizáció, hanem a mintában jelenlévő másik elem karakterisztikus sugárzásával is. Ekkor belső gerjesztési effektusról beszélünk. Ennek következtében a kisebb rendszámú elemek karakterisztikus sugárzásának intenzitása kismértékben megnő a nagyobb rendszámú elemek koncentrációjától függően.

Szilárd minták esetében az inhomogén eloszlás miatt a mintában kimutatandó elemek eltérő fázisban lehetnek jelen. Amennyiben a mintában lévő szemcsének eltér az abszorpciós koefficiense a környezet abszorpciós koefficiensétől, akkor a fluoreszcens intenzitás függ a szemcsemérettől. Nagy gondot kell fordítani a minta előkészítésére és alapos homogenizálásra, mert ennek hiánya nagymértékben befolyásolhatja az intenzitás pontosságát.

3.2.7. A mennyiségi analízisre alkalmas módszerek

A kvantitatív analízis során a mért intenzitásokból tudjuk meghatározni az elemek koncentrációját. A mérések során figyelembe kell venni a befolyásoló és esetlegesen hibát okozó hatásokat. Ezek a mátrixeffektus, a fluoreszcencia hatásfoka, a részecskeeffektus valamint a belső gerjesztés. Mivel a mérést során nehéz pontos meghatározást végezni, számos módszert dolgoztak ki a minőségi analízisre. Lehetséges megoldások lehetnek:

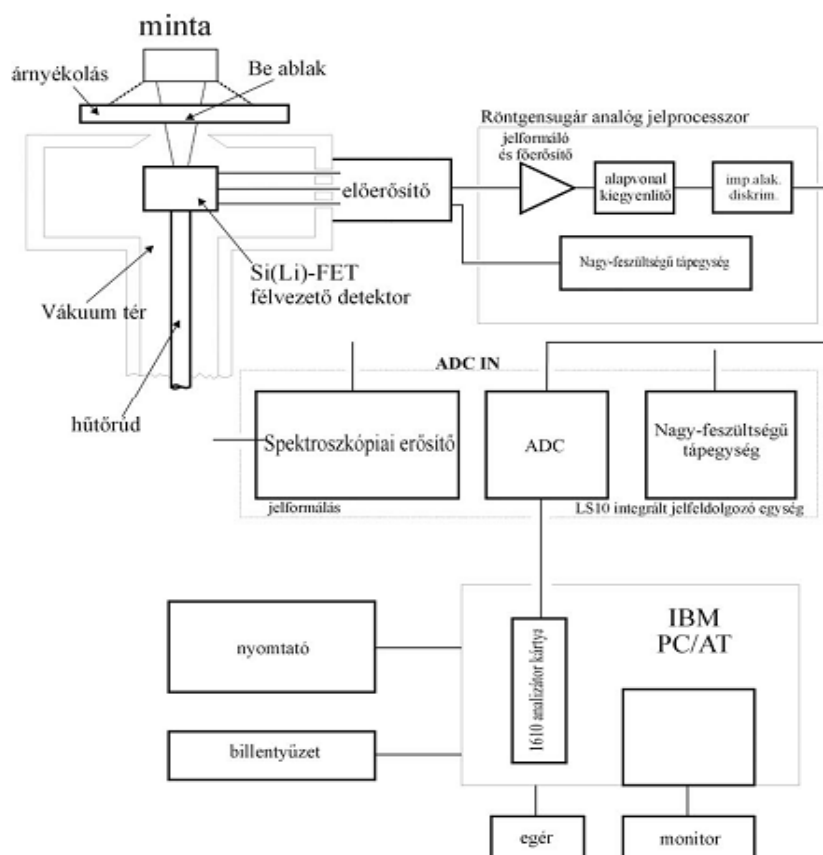
- Standard addíciós módszer
- Belső standard alkalmazása
- Etalon vagy etalonsorozat használata
- „Végtelen” vékony minta készítése
- Hígítási módszer

4. Kísérleti rész

4.1. A mérőrendszer ismertetése

A BME Kémiai Környezeti és Folyamatmérnöki Tanszéken működő radioaktív izotópperjesztéses energia-diszperzív röntgen-fluoreszcenciás mérőrendszer – 1. ábra –, melyen a diákköri munkámban szereplő minták analízisét végeztem az alábbi egységekből áll:

- Gerjesztő feltét, amely a sugárforrás, mintatartó árnyékolás kollimátor részekből tevődik össze
- Canberra SSL 80160 típusú Si(Li) félvezető detektor (felbontóképessége 160eV 5.9 keV energiánál, vastagsága 5 mm felülete 80 mm² belépő berillium ablak vastagsága 20μm)
- Előerősítő
- Canberra DSA-1000 digitális spektrum jelfeldolgozó Genie Gamma Acquisition&Analysis elnevezésű szoftverrel
- Kiértékelő komputer (Packard Bell)



1. ábra – mérőberendezés vázlatos rajza

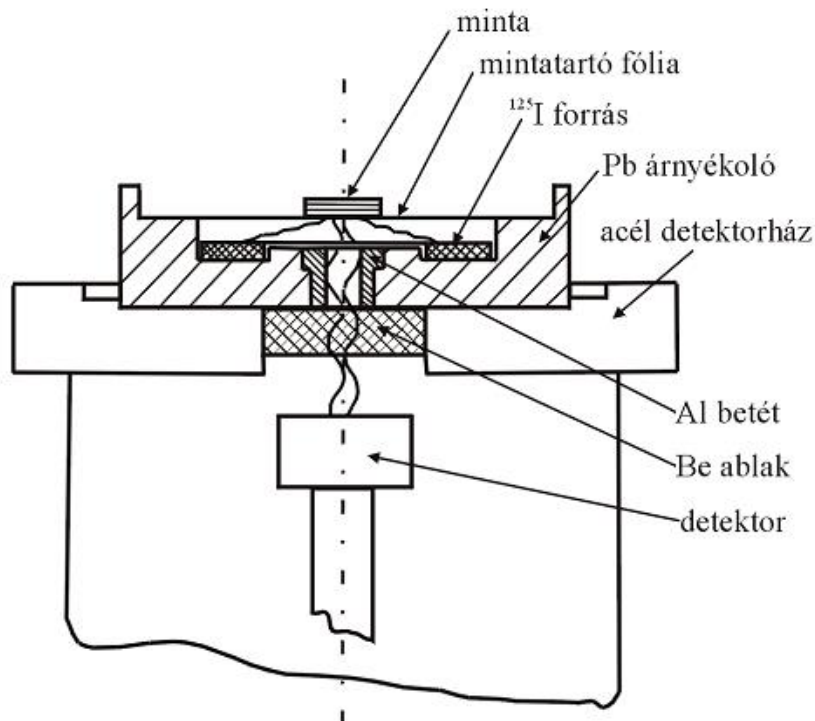
4.1.1. A gerjesztő egység

A röntgen fluoreszcenciás mérőfej – ami a 2. ábrán látható – egy összerakható egységben tartalmazza a sugárforrást és a félvezető detektort. A gerjesztő izotóp: gyűrű alakú, hengerszimmetrikus, ionizáló sugárforrás. A gyűrűforrás geometriája jobb gerjesztési hatásfokot biztosít, a pontszerű gerjesztő izotóp használatánál.

A dolgozatban szereplő gumiminták elemzése során kétféle sugárforrást használtunk; jód-125 és vas-55.

A jód-125 elektron befogó izotóp, melynek felezési ideje 60,2 nap. Emittált vonalai a Te K-alfa röntgensúcsai 27,4eV és 30,99eV. Bomlása során ^{125}Te keletkezik. A jód-125 használható az ón- és a kalcium közötti elemtartomány (rendszámtartomány: 20 – 50) meghatározására a K vonalak alapján, valamint az urán és a cézium közötti elemtartomány (rendszámtartomány: 55 – 92) meghatározására az L vonalak alapján.

^{55}Fe elektronbefogó izotóp, melynek felezési ideje 2,7 év. Emittált röntgenvonala a Mn K-alfa vonalai, ami 5,9 és 6,5 eV. Bomlása során ^{55}Mn képződik. A vas-55 használható az alumínium- és króm közötti elemtartományon (rendszámtartomány: 13-24) meghatározására.



2. ábra – gerjesztő egység – a mérőfej

Az árnyékolással kiszűrhetők a gerjesztő izotópból közvetlenül a detektorba jutó fotonok. Két különböző árnyékolást (ólmot és vasat) használunk. Vastagságát a sugárforrás anyagi minősége, aktivitása és az általa kibocsátott sugárzás fajtája és energiája szabja meg. Az árnyékolástól függ a detektálási hatásfoka.

4.1.2. A Si(Li) félvezető detektor

A mintából kilépő sugárzás 25 μm vastag berílium ablakon jut át a cseppfolyós nitrogénnel hűtött vákuumozott térben elhelyezkedő, 80 mm^2 felületű, 5 mm vastag lítiummal driftelt Si kristályba; a Canberra SSL 80160 típusú Si(Li) detektorkristályba. Felbontóképessége 160 eV, a ^{55}Fe 5.9 keV vonalánál.

A záró irányba előfeszített p - i - n típusú diódában a röntgen foton a Si atomjaival fotoelektronos kölcsönhatásba lépve n db lyuk - elektron töltéshordozó párt hoz létre:

$$n = \frac{E}{B} \quad (6)$$

E: a belépő röntgen fotonok energiája [eV]

B: konstans = 3.76 eV.

A keletkezett töltéshordozók polaritásuknak megfelelő elektródákon gyűlnek össze. Az összegyűjtött töltés arányos a detektort ért sugárzás energiájával. Mivel a Si(Li) detektormaradék árama fordítottan arányos a hőmérsékletével, ezért a detektort cseppfolyós nitrogénnel hűtjük. A vákuumot Ti iongatter szivattyú biztosítja.

4.1.3. Töltés érzékeny előerősítő

A detektor kimenetén jelentkező töltésimpulzust alakítja feszültségimpulzussá. Az előerősítő kétfokozatú. Első fokozata egy FET (térvezérlésű) tranzisztor, a második fokozata pedig ötszörös erősítést létrehozó egység. A töltés érzékeny előerősítő felbontóképessége 25 eV/pF. Döntően ez az egység határozza meg a teljes mérőlánc elektromos zaját.

4.1.4. Analóg előerősítés és jelformáló

Az előerősítőt követő analóg jelfeldolgozó egységnek az a feladata, hogy a sokcsatornás amplitúdó analízátor számára megfelelő alakú és nagyságú jeleket hozzon létre oly módon, hogy a jel-amplitúdó és a detektorban adszorbeált energia közötti arányosság fennmaradjon.

A tanszéken található berendezésben ún. időfüggő jelformálás valósul meg, azaz a jel-amplitúdó mérése akkor történik, mikor a szűrőn a legkisebb zaj halad át. Az analóg jelátalakító kimenetén négyszögimpulzusok jelennek meg, melyet a sokcsatornás amplitúdó analízátor pontosabban tud feldolgozni. A négyszög impulzusokra való áttérés egyik legfőbb oka a pile-up jelenség, ami azt jelenti, hogy ha a részecskék által keltett töltésimpulzus lecsengése előtt

újabb részecske érkezik, akkor a jelek egymásra szuperponálódnak. A jelenség 1000 impulzus/másodpercet meghaladó intenzitásoknál keletkezik. Növeli a háttérzajt, hamis csúcsot hozhat létre a spektrumban, és a csúcsok elvándorlásához vezethet.

4.1.5. A sokcsatornás amplitúdó analízátor

Az ezután amplitúdó analízátor segítségével, amplitúdó szerint szétválogatjuk és gyűjtjük a különböző amplitúdóhoz tartozó beütésszámokat. A csatornák száma mutatja meg, hogy az energiatartományt hány részre osztja fel a berendezés. Az általunk használt analízátor 2·8192 csatornás, melynek maximális csatornatartalma 2^{32} impulzus.

4.1.6. Számítógép általi adatfeldolgozás

Tehát az amplitúdó analízátor által megkapott amplitúdó eloszlás és intenzitás szerint elkülönített impulzussorozatot a számítógép röntgenspektrum alakban jelenít meg, ami az egyes csatornában lévő intenzitást jeleníti meg, vagyis a röntgen fotonok számát ábrázolja a csatornaszám függvényében. A röntgenspektrum csúcsainak helye a röntgen fotonok energiájával, azaz a rendszámmal, a csúcsok nagysága (csúcsterület) pedig a megfelelő energiájú röntgen fotont kibocsátó atomok számával, azaz a koncentrációval arányos.

4.2. Mérés célja

Tudományos Diákköri Munkámhoz elvégzett mérésekkel elvégzésekor a cél az volt, hogy meghatározzuk a gumiabroncsok pontos összetételét. A röntgen-fluoreszcenciás méréssel roncsolás mentes mérést tudunk végezni, így a mérés során semmilyen káros anyag nem keletkezik.

Mivel rengeteg gumiabroncs hulladék van a világban, így a hulladék tárolása, vagy annak teljes vagy részleges újrahasznosítás során ismernünk kell a pontos összetevőket annak érdekében, hogy a környezeti hatásokat ismerjük.

A vizsgálandó gumiabroncsok őrlés után kerültek a laborba, így a vizsgálat során a gumiőrlemények elemi összetételének meghatározásához semmilyen további minta előkészítésre nem volt szükség.

Néhány minta esetén a hamvasztmányt is megvizsgáltuk, melynek elemösszetételéből illetve az égetés előtti gumiabroncs elemösszetételének ismerete alapján fontos következtetéseket tudunk levonni, melyből a 36-os teherabroncshoz tartozó eredményeket a 3.5.2. pontban mutatom be.

4.3. A mérés kivitelezése

A minták elemi összetételének kvantitatív meghatározását ^{125}I és ^{55}Fe izotópokkal 3000 sec-ig tartó mérésekkel, közvetlen mérési eljárással végeztük el. A ^{55}Fe izotóppal a Ca-ig, a ^{125}I izotóppal pedig a Ca-nál nagyobb rendszámú elemek határozhatók meg.

A mérés során kapott XRF spektrumok kiértékelésre és a koncentráció meghatározására a legkisebb négyzetek elvén működő WinAxil szoftvercsomagot használtuk. A szoftver azon előnye, hogy gyors és rutinszerűen alkalmazható a csúcs alatti területek pontosabb meghatározására sok esetben jó lehetőségnek tűnik az egyes minták elemzésénél, elsősorban akkor, amikor több nyomelem szimultán mérésére van szükség.

A számítógépes rendszerek fejlődése megnyitotta az utat az alapvető fizikai paraméterek behelyettesítésén alapuló matematikai számítások egyszerű és gyors elvégzésére.

a különböző rétegek eltérő fluoreszcens intenzitásának alapján bebizonyították, hogy a mélyebb rétegekben található analizálandó elemek fluoreszcens sugárzásának egy részét elnyeli a felsőbb réteg. A jelensége korrigálására az alapvető paraméterek módszert alkalmazzák.

Az alapvető paraméterek módszerén alapszik a WinAxil számítógépes szoftver, amely magába foglalja a spektrumfelvételt és a spektrumelemző programot is. Ez a program mind a röntgensöves, mind pedig az izotópos gerjesztésű rendszerre alkalmazható. A program nem küszöböli ki a zavaró hatásokat, de a megfelelő fizikai paraméterek meghatározásával számszerűsíti őket.

Többféle meghatározási módszert alkalmaz. Az első esetben előzetesen kiszámolja az abszorpciós és belső gerjesztési hatások tényezőit a megfelelő eljárással, utána az intenzitás-koncentráció összefüggésből meghatározza a koncentrációt. A második esetben a szórt sugárzás intenzitásának a segítségével veszi korrekcióba a mátrixhatást.

A csúcs alatti területek ismeretében a közvetlen méréses úton történt gumiőrlemény analízis mennyiségi elemzését e program segítségével végeztük el.

4.4. Elemösszetétel meghatározása (XRF)

4.4.1. Vizsgált gumiabroncsok jellemzői

A mérések során vizsgált gumiabroncs adatait a 1. táblázatban foglaltam össze. A mérés során a gumiabroncs hulladékot őrlemény formájában, röntgen-fluoreszcenciás módszerrel vizsgáltam. 7 különböző gyártó által forgalmazott gumiabroncsot vizsgáltam. A 25 mintából 6 db mezőgazdasági gumiabroncs, 5 db teherautó abroncs volt, a maradék 14 pedig személyabroncs.

Az adatok nevű oszlopban az első – jellemzően 3 számjegyű szám a gumi keresztmetszetének a szélessége, mm-ben. A „/”-jel” utáni, kétjegyű számjegy a gumi magassága és szélessége közötti arány, %-ban megadva. A „R” minden esetben a radiál gumit jelöli, az utána következő szám pedig a felni átmérője, col mértékegységben. Mezőgazdasági abroncs esetén a két szám közül az első a szélességet, a második a felni átmérőjét jelöli, colban.

<i>Típus</i>	<i>Mintaszáma</i>	<i>Adatok</i>	<i>Gyártó</i>
Mezőgazdasági abroncs	16	7.50-18	Pirelli
Mezőgazdasági abroncs	17	14.9/R 28	Pirelli
Mezőgazdasági abroncs	18	320/70 R20	Pirelli
Mezőgazdasági abroncs	19	650/85 R38	Continental
Mezőgazdasági abroncs	20	4.00-12	Vredestein
Mezőgazdasági abroncs	21	520/85 R38	Continental
Személygépkocsi abroncs	22	245/55 R17	Michelin
Személygépkocsi abroncs	23	195/50 R15	Hankook
Személygépkocsi abroncs	24	175/70 R14	Continental
Személygépkocsi abroncs	25	215/60 R16	Goodyear
Személygépkocsi abroncs	26	205/55 R17	Bridgestone
Személygépkocsi abroncs	27	185/55 R14	Pirelli
Személygépkocsi abroncs	28	255/40 R19	Bridgestone
Személygépkocsi abroncs	29	245/35 R19	Continental
Személygépkocsi abroncs	30	285/30 R19	Hankook
Személygépkocsi abroncs	31	305/35 R20	Pirelli
Személygépkocsi abroncs	32	205/60 R16	Goodyear
Személygépkocsi abroncs	33	225/55 R16	Michelin
Személygépkocsi abroncs	34	275/40 R18	Michelin
Személygépkocsi abroncs	35	205/55 R17	Pirelli
Teherabroncs	36	235/55 R16	Bridgestone
Teherabroncs	37	385/65 R22,5	Bridgestone
Teherabroncs	38	275/70 R22,5	Continental
Teherabroncs	39	235/65 R16	Hankook
Teherabroncs	40	315/80 R22,5	Michelin

1.táblázat–vizsgált gumiabroncsok adatai

4.4.2. Mérési eredmények

4.4.2.1. Elemösszetétel

A 2-7. táblázatokban található a közvetlen mérési eljárás alapján kapott mennyiségi összetételre vonatkozó eredmények.

	<i>mezőgazdasági abroncs (16)</i>	<i>mezőgazdasági abroncs (17)</i>	<i>mezőgazdasági abroncs (18)</i>
Komponens	Koncentráció értékek		
Rb	23±1.2 ppm	22±1.2 ppm	24±1.2 ppm
As	66±3.3 ppm	73±3.6 ppm	62±3 ppm
Br	910±45 ppm	919±46 ppm	933±47 ppm
Sr	6±0.3 ppm	7±0.35 ppm	1±0.551 ppm
Y	5±0.25 ppm	<3.8±0.2 ppm	5±0.25 ppm
Zr	16±0.8 ppm	4±0.2 ppm	6±0.3 ppm
Ca	0.20±0,006%	0.14±0.004%	0.15±0.0045 %
Cr	200±10 ppm	210±11 ppm	90±4.5 ppm
Mn	80±4 ppm	100±5 ppm	90±4.5 ppm
Fe	0.101±0,003 %	0.106±0.0032%	0.0970±0.0049 %
Co	440±22 ppm	470±24 ppm	480±24 ppm
Ni	98±5 ppm	92±4.5 ppm	105±4.3 ppm
Cu	145±7 ppm	149±7.5 ppm	137±6.8 ppm
Zn	3.847±0,15 %	3.995±0.12 %	3.954±0.12 %
K	0,3 ±0,015 %	0,2 ±0,01 %	0,4 ±0,018 %
Cl	0,2 ±0,01 %	0,25 ±0,01 %	0,3 ±0,015 %
S	3,3 ±0,1 %	3,3 ±0,1 %	3,3 ±0,1 %
P	60±6 ppm	42±4 ppm	38±4 ppm
Si	0,6 ±0,03 %	0,65 ±0,06 %	0,5 ±0,02 %
O	3,6 ±0,2 %	3,4 ±0,3 %	3,3 ±0,2 %
H	5,2 ±0,2 %	5,6 ±0,2 %	5,8 ±0,2 %
C	82,4 ±0,2 %	82,1 ±0,2 %	82,0 ±0,2 %

2.táblázat – 16-18 számú mezőgazdasági abroncs mérési eredményei

	<i>mezőgazdasági abroncs (19)</i>	<i>mezőgazdasági abroncs (20)</i>	<i>mezőgazdasági abroncs (21)</i>
Komponens	Koncentráció értékek		
Rb	17±0.9 ppm	24±1.2 ppm	18±0.95 ppm
As	71±3.6 ppm	60±3 ppm	66±3.3 ppm
Br	959±48 ppm	842±42 ppm	861±43 ppm
Sr	7±0.35 ppm	7±0.35 ppm	7±0.35 ppm
Y	6±0.3 ppm	< 5.0±0.25 ppm	6±0.3 ppm
Zr	15±0.8 ppm	7±0.35 ppm	20±1 ppm
Ca	0.19±0.006%	0.19±0.0058 %	0.22±0.0065 %
Cr	130±6.5 ppm	<103±5.2 ppm	120±6 ppm
Mn	130±6.5 ppm	90±4.5 ppm	110±5.5 ppm
Fe	0.104±0.003 %	0.0960±0.00048 %	0.103±0.003%
Co	450±23 ppm	420±21 ppm	460±23 ppm
Ni	109±5.5 ppm	108±5.5 ppm	118±6 ppm
Cu	140±7 ppm	210±11 ppm	145±7.5 ppm
Zn	3.888±0.12%	3.719±0.11 %	3.771±0.11%
K	0,5 ±0,025 %	0,2 ±0,01 %	0,3 ±0,015 %
Cl	0,2 ±0,01 %	0,25 ±0,17 %	0,3 ±0,01 %
S	3,3 ±0,1 %	4,1 ±0,1 %	3,4 ±0,1 %
P	29±3 ppm	57±5ppm	60±6ppm
Si	0,9 ±0,04 %	0,8 ±0,04%	0,45 ±0,02 %
O	3,1 ±0,2 %	3,4 ±0,2 %	3,4 ±0,2 %
H	5,9 ±0,2 %	5,6 ±0,2 %	5,7 ±0,2 %
C	81,8 ±0,2 %	81,8 ±0,2 %	82,1 ±0,2 %

3.táblázat – 19-21 számú mezőgazdasági abroncs mérési eredményei

	<i>személy gépkocsi aborncs (22)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (23)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (24)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (25)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (26)</i>
Komponens	Koncentráció értékek				
Rb	18±0.9 ppm	21±1 ppm	23±1.2 ppm	25±1.3 ppm	20±1 ppm
As	69±3.5 ppm	75±3.8 ppm	60±3 ppm	61±3 ppm	64±3.2 ppm
Br	816±41 ppm	883±44 ppm	901±45 ppm	868±43 ppm	909±45.5 ppm
Sr	7±0.35 ppm	8±0.4 ppm	11±0.5 ppm	6±0.3 ppm	5±0.25 ppm
Y	8±0.4 ppm	6±0.3 ppm	6±0.3 ppm	7±0.3 ppm	5±0.25 ppm
Zr	9±0.45 ppm	19±1 ppm	16±0.8 ppm	14±0.7 ppm	7±0.35 ppm
Ca	0.180 ±0.005%	0.130 ±0.004%	0.250±0.006%	0.310 0.0093%	0.220 0.0067%
Cr	140±7 ppm	120±6 ppm	110±5.5 ppm	100±5 ppm	<82.4±4.1 ppm
Mn	100±5 ppm	90±4.5 ppm	100±5 ppm	110±5.5 ppm	100±5 ppm
Fe	0.104±0.003%	0.109±0.0033%	0.111±0.0033%	0.1120.0034%	0.100±0.003%
Co	390±20 ppm	440±22 ppm	450±23 ppm	430±22 ppm	430±22 ppm
Ni	90±4.5 ppm	103±5 ppm	111±5.5 ppm	92±4.6 ppm	87±4.4 ppm
Cu	139±7 ppm	136±7 ppm	148±7.5 ppm	142±7 ppm	146±7.5 ppm
Zn	3.862±0.12 %	3.853±0.12 %	3.800±0.12 %	3.675±0.11 %	3.820±0.11 %
K	0,4 ±0,018 %	0,35 ±0,016 %	0,25 ±0,012 %	0,3 ±0,015 %	0,35 ±0,025 %
Cl	0,2 ±0,01 %	0,25 ±0,012 %	0,15 ±0,007 %	0,4 ±0,02 %	0,25 ±0,012 %
S	3,0 ±0,1 %	3,3 ±0,1 %	3,8 ±0,1%	4,0 ±0,12 %	3,5 ±0,1%
P	47±4 ppm	52±5 ppm	40±4 ppm	46±4 ppm	60±6 ppm
Si	0,75 ±0,03%	0,6 ±0,02%	0,8 ±0,03 %	0,75 ±0,03 %	0,9 ±0,04 %
O	3,3 ±0,1 %	3,7 ±0,1 %	3,4 ±0,1 %	3,4 ±0,1 %	3,4 ±0,1 %
H	5,5 ±0,2%	5,4 ±0,2 %	5,4 ±0,2 %	5,3 ±0,2 %	5,9 ±0,2 %
C	82,5 ±0,2 %	82,1 ±0,2 %	82,0 ±0,2 %	81,5 ±0,2 %	81,2 ±0,2 %

4.táblázat – 22-26 számú személygépkocsi abroncs mérési eredményei

	<i>személy gépkocsi aborncs (27)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (28)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (29)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (30)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (31)</i>
<i>Komponens</i>	<i>Koncentráció értékek</i>				
Rb	21±1 ppm	22±1.1 ppm	22±1.1 ppm	19±1 ppm	16±0.8 ppm
As	70±3.5 ppm	66±3.3 ppm	72±3.6 ppm	65±3.2 ppm	65±3.3 ppm
Br	944±47 ppm	879±44 ppm	905±45 ppm	934±47 ppm	889±45 ppm
Sr	11±0.5 ppm	7±0.35 ppm	10±0.5 ppm	7±0.35 ppm	130±0.65 ppm
Y	8±0.4 ppm	7±0.35 ppm	5±0.25 ppm	5±0.25 ppm	4±0.2 ppm
Zr	6±0.3 ppm	7±0.35 ppm	21±1.1 ppm	7±0.35 ppm	9±0.45 ppm
Ca	0.280±0.0084%	0.140±0.0042%	0.170 ±0.005%	0.220±0.0067%	0.190±0.0057%
Cr	120±6 ppm	160±8 ppm	100±5 ppm	130±6. ppm	<81.3±4.1 ppm
Mn	<51.3±2.5 ppm	100±5 ppm	100±5 ppm	130±6.5 ppm	120±6 ppm
Fe	0.0944±0.0047%	0.102±0.003%	0.104±0.003%	0.111±0.0033%	0.107 0.0032%
Co	410±21 ppm	450±22 ppm	410±20 ppm	440±22 ppm	450±26 ppm
Ni	100±5 ppm	93±4.6 ppm	105±5 ppm	95±4.6 ppm	98±4.6 ppm
Cu	156±7.8 ppm	220±11 ppm	143±7 ppm	132±6.5 ppm	147±7.5 ppm
Zn	3.941±0.12 %	3.853±0.116%	3.821±0.115 %	3.875±0.116%	3.880±0.117 %
K	0,2 ±0,01 %	0,15 ±0,005 %	0,25 ±0,012 %	0,3 ±0,015 %	0,4 ±0,02 %
Cl	0,25 ±0,012 %	0,2 ±0,01 %	0,15 ±0,07 %	0,25 ±0,012 %	0,25 ±0,012 %
S	3,2 ±0,1 %	4,1 ±0,12 %	3,8 ±0,1 %	2,9 ±0,08 %	3,0 ±0,1 %
P	55±5 ppm	45±4 ppm	50±5 ppm	45±4 ppm	51±5 ppm
Si	0,85 ±0,03 %	0,6 ±0,02 %	0,75 ±0,03 %	0,7 ±0,03 %	0,65 ±0,03 %
O	3,4 ±0,1 %	3,5 ±0,1 %	3,6 ±0,1 %	3,2 ±0,1 %	3,7 ±0,1 %
H	5,4 ±0,2 %	5,1 ±0,2 %	5,3 ±0,2 %	5,4 ±0,2 %	5,1 ±0,2%
C	82,2 ±0,2 %	82,1 ±0,2 %	82,9 ±0,2 %	82,7 ±0,2 %	82,5 ±0,2 %

5.táblázat – 27-31 számú személygépkocsi abroncs mérési eredményei

	<i>személy gépkocsi aborncs (32)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (33)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (34)</i>	<i>személy gépkocsi aborncs (35)</i>
<i>Komponens</i>	<i>Koncentráció értékek</i>			
Rb	24±1.2 ppm	27±1.3 ppm	30±1.5 ppm	25±1.2 ppm
As	65±3.3 ppm	71±3.6 ppm	60±3 ppm	67±3.3ppm
Br	925±47 ppm	1005±50 ppm	908±45 ppm	930±47 ppm
Sr	7±0.35 ppm	4±0.2 ppm	6±0.3 ppm	7±0.35 ppm
Y	7±0.35 ppm	5±0.25 ppm	<3.7±0.19 ppm	7±0.35 ppm
Zr	8±0.4 ppm	7±0.35 ppm	8±0.4 ppm	8±0.4 ppm
Ca	<0.106±0.0032%	0.130±0.004%	0.170±0.0051%	0.1400.0042%
Cr	190±10 ppm	110±5 ppm	90±4 ppm	<82.9±4.1 ppm
Mn	100±5 ppm	90±4. ppm	120±6 ppm	70±3.5 ppm
Fe	0.0970±0.0048%	0.107±0.0032%	0.104±0.003%	0.105±0.003%
Co	410±20 ppm	440±22 ppm	420±21 ppm	480±24 ppm
Ni	90±4.5 ppm	119±6 ppm	108±5 ppm	101±5 ppm
Cu	220±11 ppm	172±8.5 ppm	158±8 ppm	150±7.5 ppm
Zn	3.809±0.116 %	3.951±0.117 %	3.941±0.12 %	4.016±0.124 %
K	0,35 ±0,018 %	0,1 ±0,005 %	0,3 ±0,015 %	0,45 ±0,02 %
Cl	0,3 ±0,015 %	0,2 ±0,01 %	0,35 ±0,018 %	0,3 ±0,015 %
S	3,1 ±0,1 %	3,5 ±0,1 %	4,0 ±0,12 %	3,1 ±0,1 %
P	58±5 ppm	45±4 ppm	46±4 ppm	40±4 ppm
Si	0,8 ±0,03 %	1,0 ±0,04 %	0,95 ±0,04 %	0,65 ±0,02%
O	3,6 ±0,1 %	3,3 ±0,1 %	3,4 ±0,1 %	3,4 ±0,1 %
H	6,0 ±0,2 %	5,9 ±0,2 %	5,4 ±0,2 %	5,3 ±0,2 %
C	81,6 ±0,2 %	81,6 ±0,2 %	81,2 ±0,2 %	82,4 ±0,2 %

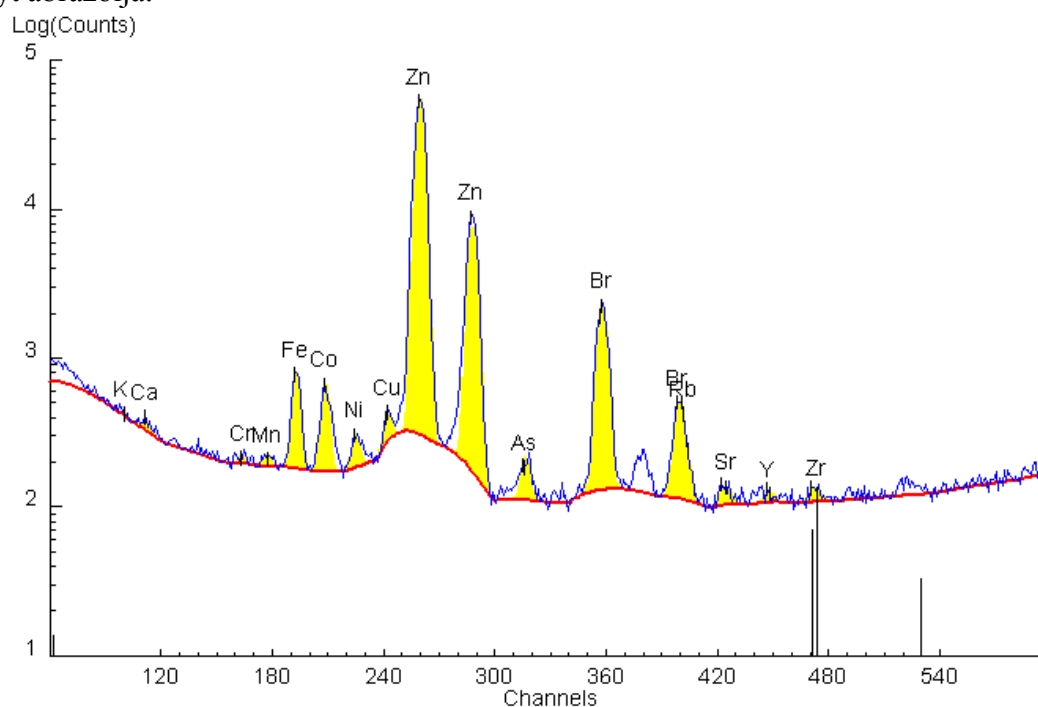
6.táblázat – 32-35 számú személygépkocsi abroncs mérési eredményei

	<i>teherabroncs (36)</i>	<i>teherabroncs (37)</i>	<i>teherabroncs (38)</i>	<i>teherabroncs (39)</i>	<i>teherabroncs (40)</i>
<i>Komponens</i>	<i>Koncentráció értékek</i>				
Rb	21±1 ppm	<15.7±0.8 ppm	24±1.2 ppm	22±1.1 ppm	24±1.2 ppm
As	64±3.2 ppm	-	56±2.8 ppm	52±2.6 ppm	67±3.3 ppm
Br	954±48 ppm	895±45 ppm	796±40 ppm	821±41 ppm	799±40 ppm
Sr	6±0.3 ppm	7±0.35 ppm	9±0.45 ppm	6±0.3 ppm	5±0.25 ppm
Y	5±0.25 ppm	< 4.3±0.2 ppm	6±0.3 ppm	4±0.2 ppm	6±0.3 ppm
Zr	16±0.8 ppm	8±0.4 ppm	8±0.4 ppm	7±0.35 ppm	14±0.7 ppm
Ca	0.140±0.0042%	0.150±0.0045%	0.200±0.006%	0.280±0.008%	0.210±0.006%
Cr	160±8 ppm	130±7 ppm	120±6 ppm	130±6.5 ppm	<84.7±22 ppm
Mn	100±5 ppm	110±5.5 ppm	90±4.5 ppm	80±4 ppm	90±4.5 ppm
Fe	0.106±0.0032%	0.108±0.0032%	0.106±0.0032%	960±48 ppm	0.104±0.004%
Co	490±25 ppm	450±22 ppm	420±21 ppm	480±24 ppm	420±21 ppm
Ni	109±5.5 ppm	88±4.4 ppm	114±5.6 ppm	96±4.8 ppm	106±5.3 ppm
Cu	150±7.5 ppm	230±11 ppm	146±7 ppm	121±6 ppm	159±8 ppm
Zn	3.892±0.12 %	3.593±0.1 %	3.568±0.1 %	3.697±0.11 %	3.807±0.11 %
K	0,3 ±0,015 %	0,2 ±0,01 %	0,1 ±0,005 %	0,3 ±0,015 %	0,15 ±0,001 %
Cl	0,35 ±0,017 %	0,4 ±0,02 %	0,3 ±0,015 %	0,1 ±0,005 %	0,2 ±0,01 %
S	2,8 ±0,075 %	3,5 ±0,1 %	3,4 ±0,1 %	4,1 ±0,1 %	2,9 ±0,7 %
P	50±5 ppm	45±4 ppm	55±5 ppm	39±3 ppm	40±4 ppm
Si	0,5 ±0,02 %	0,7 ±0,03 %	0,45 ±0,02 %	0,7 ±0,03 %	0,7 ±0,03 %
O	3,5 ±0,2 %	3,1 ±0,2 %	3,3 ±0,2 %	3,5 ±0,2 %	3,5 ±0,2 %
H	5,6 ±0,2 %	6,0 ±0,2 %	6,1 ±0,2 %	5,3 ±0,2 %	5,3 ±0,2 %
C	82,9 ±0,2 %	82,2 ±0,2 %	82,4 ±0,2 %	81,7 ±0,2 %	82,9 ±0,2 %

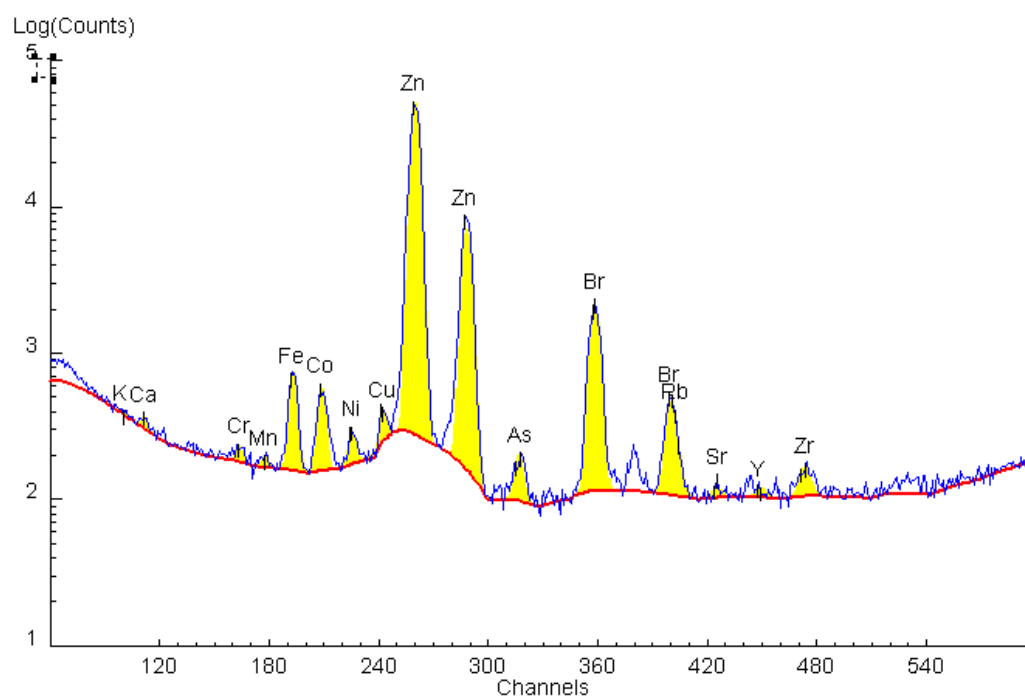
7.táblázat – 36-40 számú teher abroncs mérési eredményei

4.4.2.2. Spektrumképek

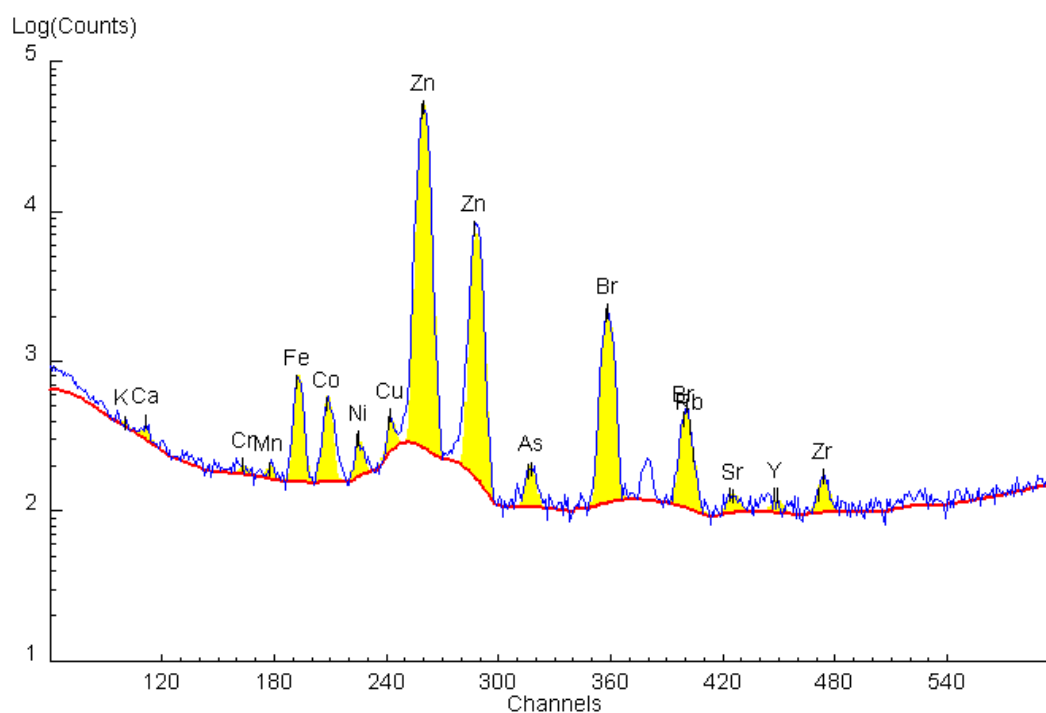
A mérések során az összes gumiabroncs mintának elkészítettük a spektrumképét, azonban a dolgozat kötött terjedelme miatt csak néhányat mutatok be belőlük. Az alábbi hat ábra között szerepel mezőgazdasági-, teher- és személygépkocsi abroncshoz tartozó spektrumkép is, továbbá minden spektrumkép különböző gyártótól származó minta elemzése során kapott eredményt ábrázolja.



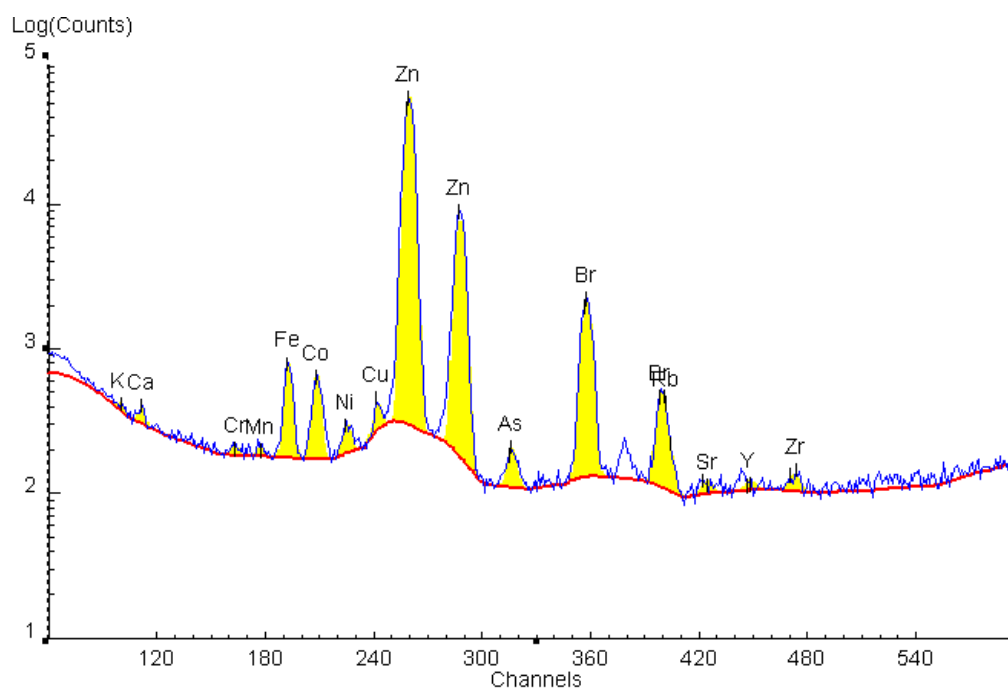
3.ábra – Pirelli gyártmányú mezőgazdasági abroncs spektrumképe



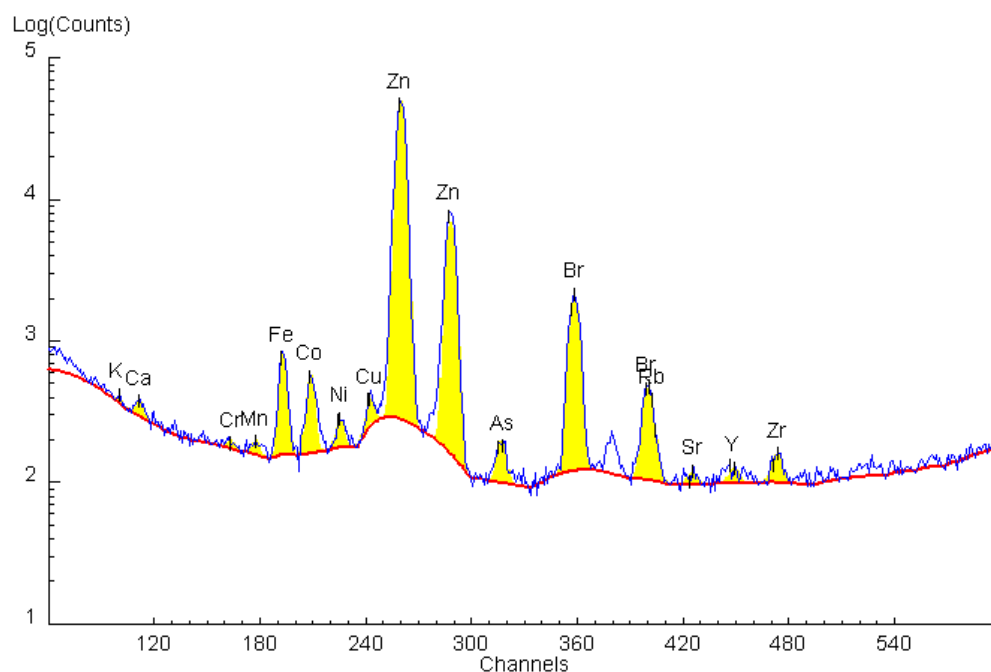
4.ábra – Vredestein gyártmányú mezőgazdasági abroncs spektrumképe



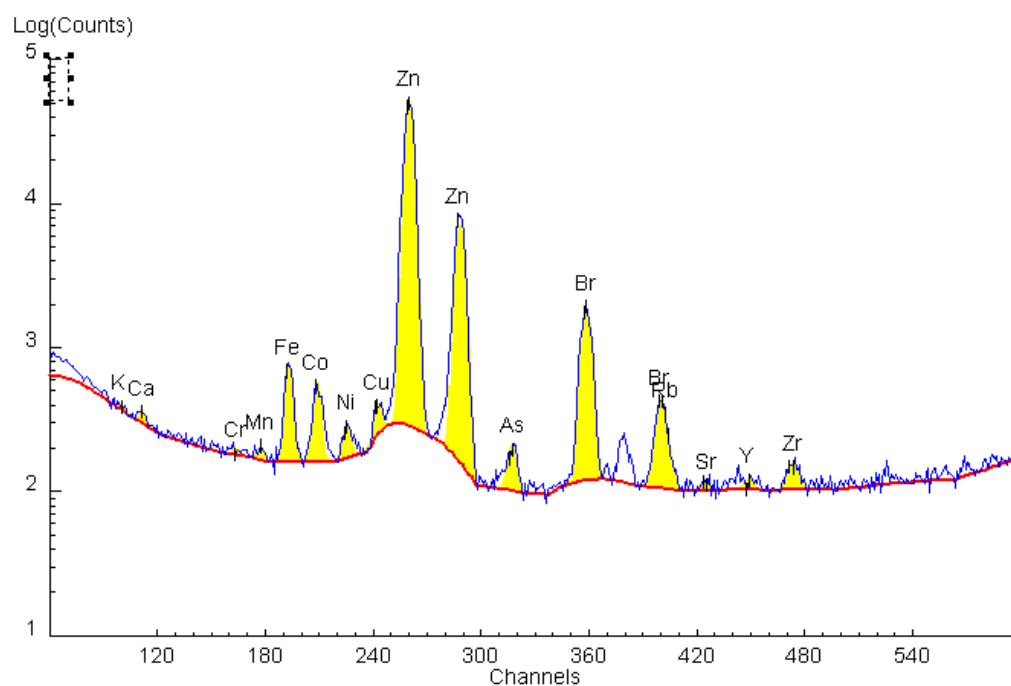
5.ábra – Continental gyártmányú személygépkocsi abroncs spektrumképe



6.ábra – Goodyear gyártmányú személygépkocsi abroncs spektrumképe



7.ábra - Hankook gyártmányú teherautó abroncs spektrumképe

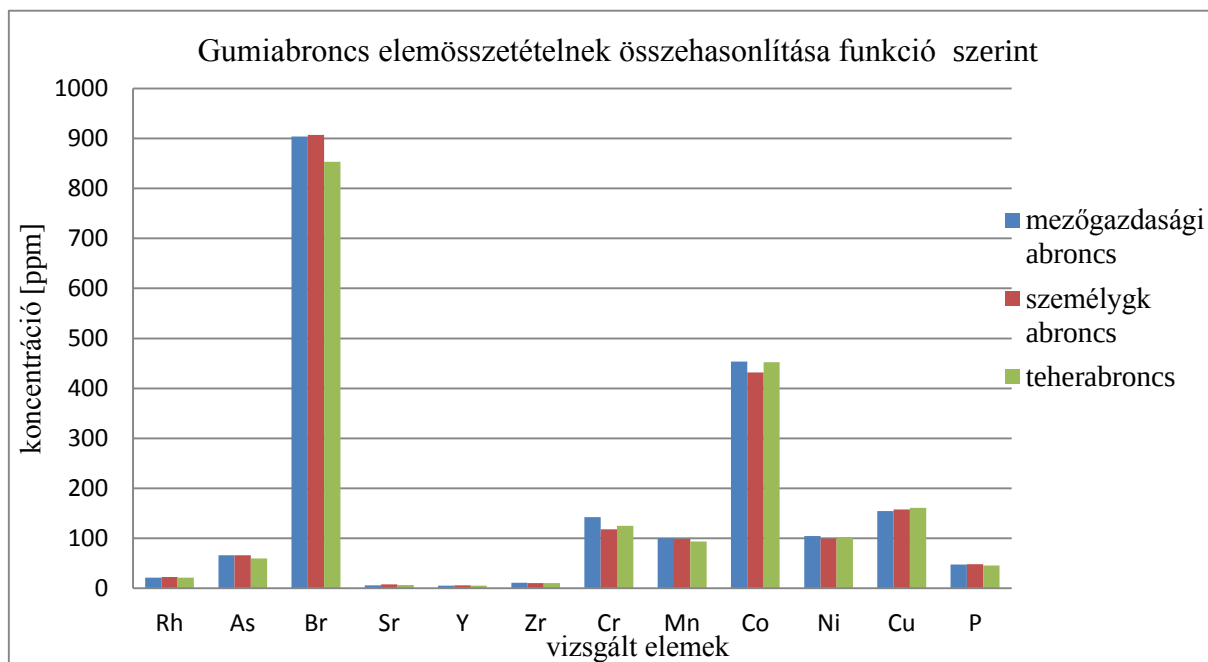


8.ábra – Michelin gyártmányú teherautó abroncs spektrumképe

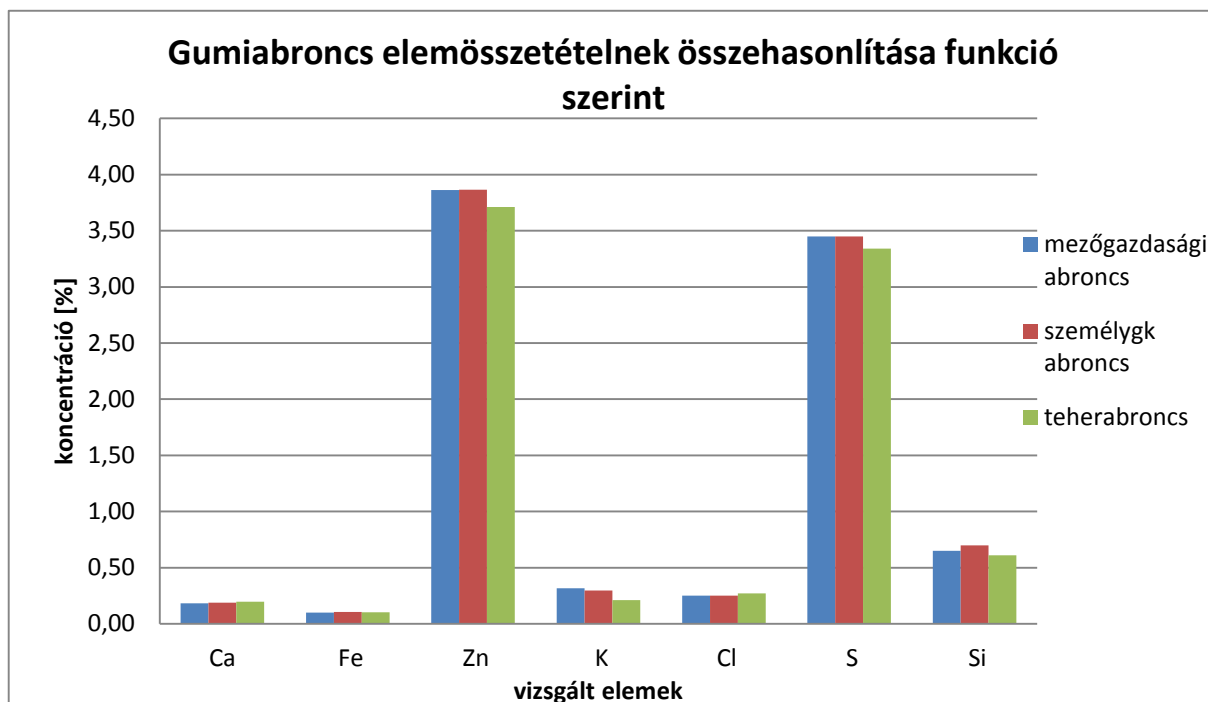
4.4.3. Kiértékelés

A mérési eredmények alapján az 1. és 2. diagramon láthatók az elemösszetétel analízis eredményei, minden komponensre, abroncs típusonként más színnel jelölve. Az első diagramon a ppm nagyságrendű, a másodikon a %-ban megadott eredménnyel rendelkező elemek láthatók.

Látható, hogy nincs számottevő különbség a személy-teher- és mezőgazdasági abroncsok között.

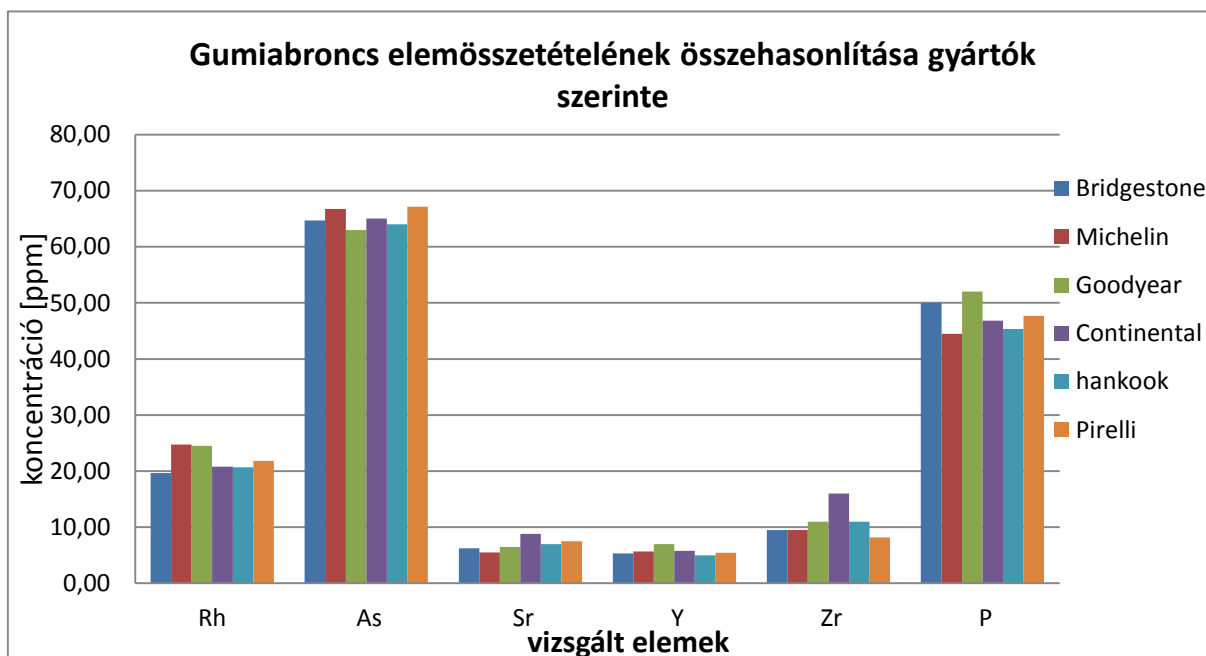


1. diagram – rubídium, arzén, bróm, stroncium, ittrium, cirkónium, króm, mangán, kobalt, nikkel, réz és foszfor komponensek mennyiségi összehasonlítása

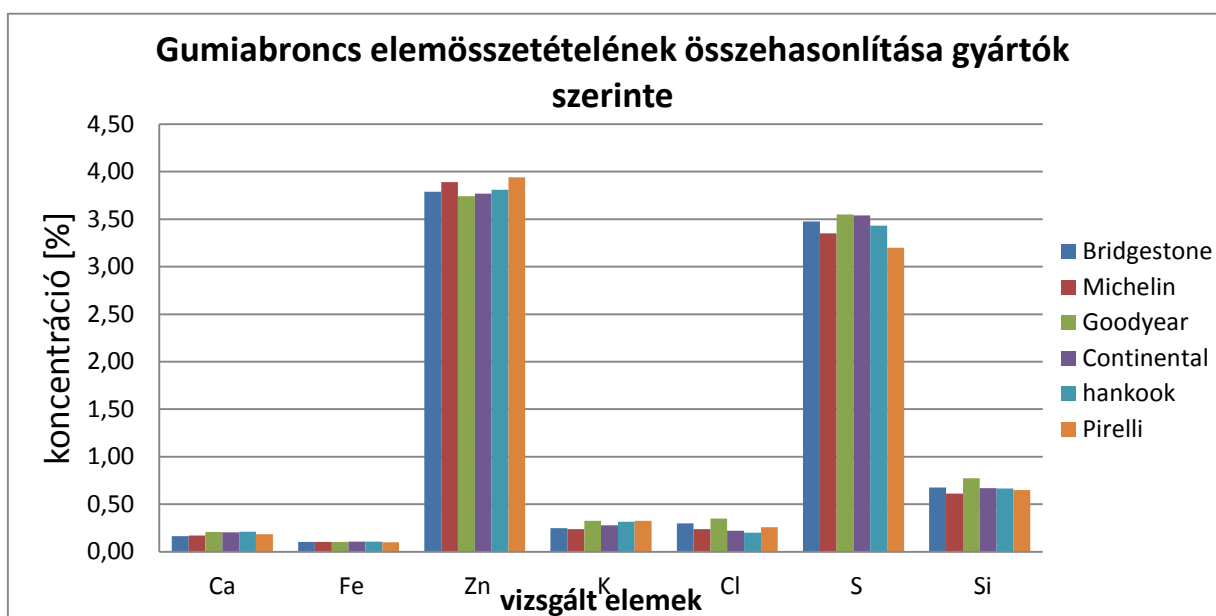


2. diagram – kalcium, vas, kálium, klór, kén, szilícium, oxigén és hidrogén komponensek mennyiségi összehasonlítása

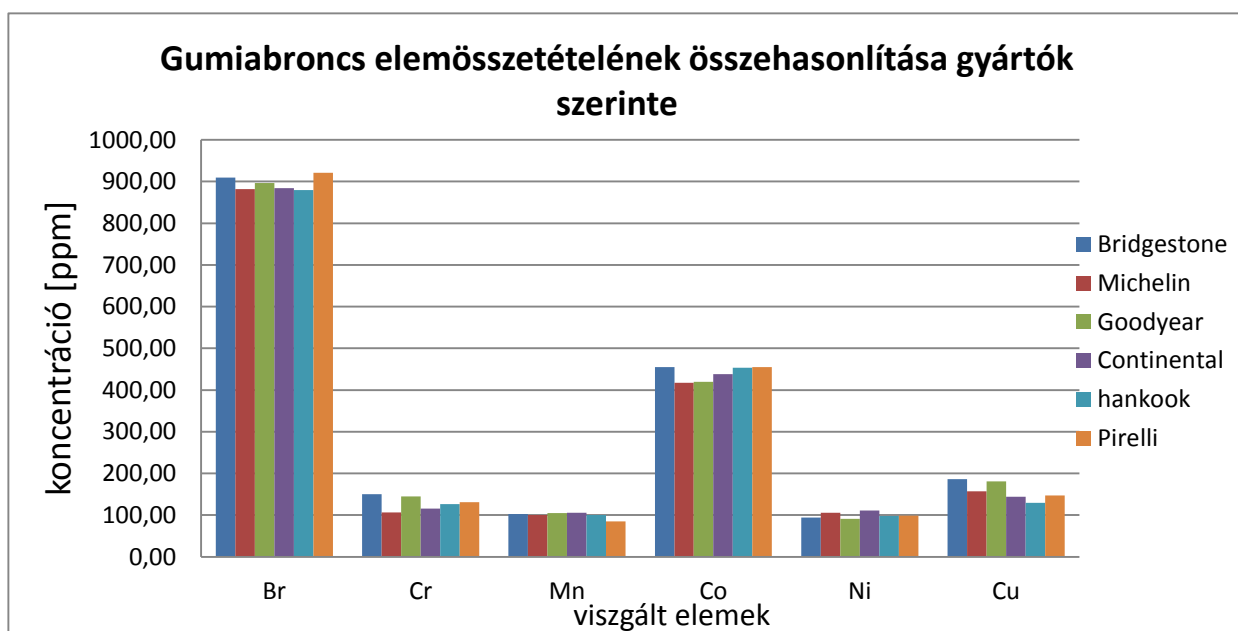
A 3-5. diagramokon a gyártók szerinti összehasonlítás látható.



3. diagram – rubídium, arzén, stroncium, ittrium, cirkónium és foszfor komponensek gyártók szerinti mennyiségi összehasonlítása



4. diagram – kalcium, vas, cink, kálium, klór, kén és szilícium komponensek gyártók szerinti mennyiségi összehasonlítása



5. diagram – bróm, króm, mangán, kobalt, nikkel és réz komponensek gyártók szerinti mennyiségi összehasonlítása

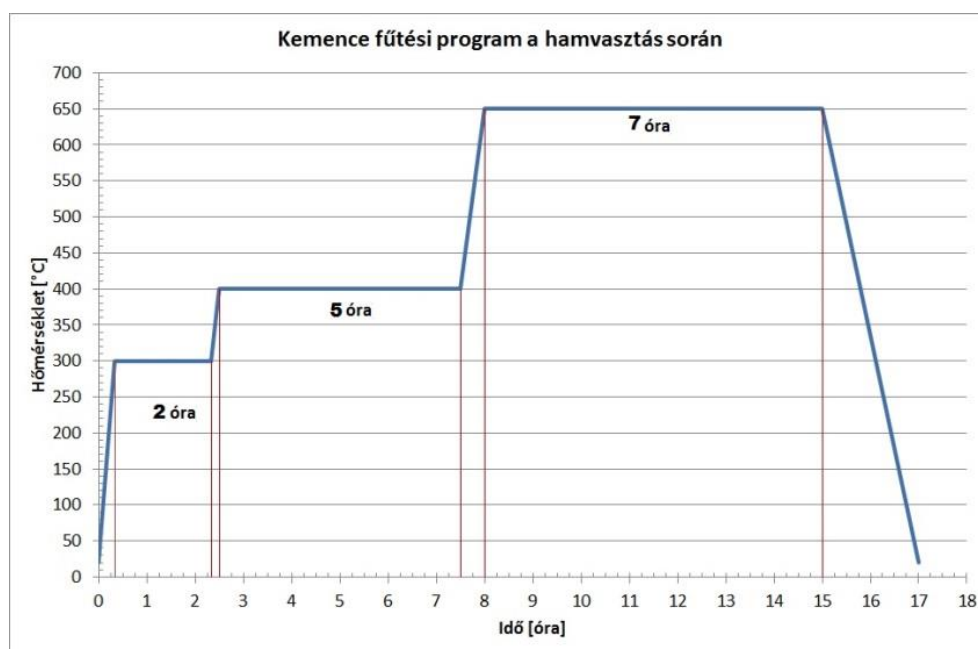
4.5. Égetés – hamu

A gumiabroncsok elégetése az újrafelhasználás egyik módja – ekkor a hulladékban tárolt energiát hasznosítjuk. Azonban az égetés során rengeteg káros anyag távozhat a levegőbe. Munkám során az égetés után megmaradt hamu elemösszetételét is megvizsgáltam. Annak érdekében, hogy minél teljesebb képet kapjunk a gumiabroncsok égetése során lezajló, a környezetet terhelő anyagok levegőbejutásának mértékéről, elengedhetetlen, hogy a hamvasztmány összetételét is jól ismerjük.

4.5.1. Mérés menete

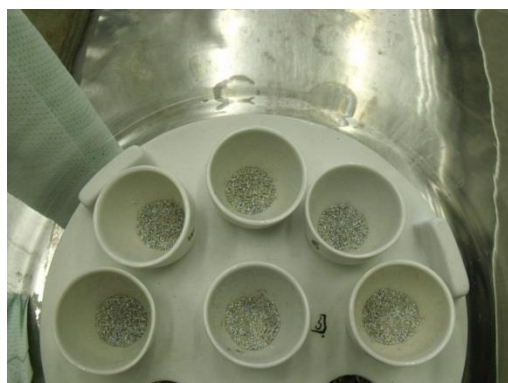
A mérések során elégetett gumiabroncs őrlemények szemcsemérete 1 mm alatti volt. Az égetés kemencében, programozott hőmérsékletvezetés által történt az égetés, porcelántégelyben. Az alkalmazott felfűtési program az 3. ábrán látható. Az előhamvasztás során a minta termikus bomlása játszódik le. Ez az első két lépést foglalja magába, vagyis a 300°C, majd 400 °C-ra való felmelegítést.

Egy mérések során 16 g mennyiségű gumiőrlemény hamvasztása történik. A minták 6 részre vannak osztva, téglenként közelítőleg 2,7g anyagot tartalmazta.



3.ábra –égetés során alkalmazott hőmérsékletprogram

A hamvasztás után a hamu tömege közelítőleg 1 g, ami azt jelenti, hogy várhatóan 15-16-szorosára dúsulnak be a koncentrációk. A hamuban jól elkülönülő, különböző színű szemcséket láthattunk.



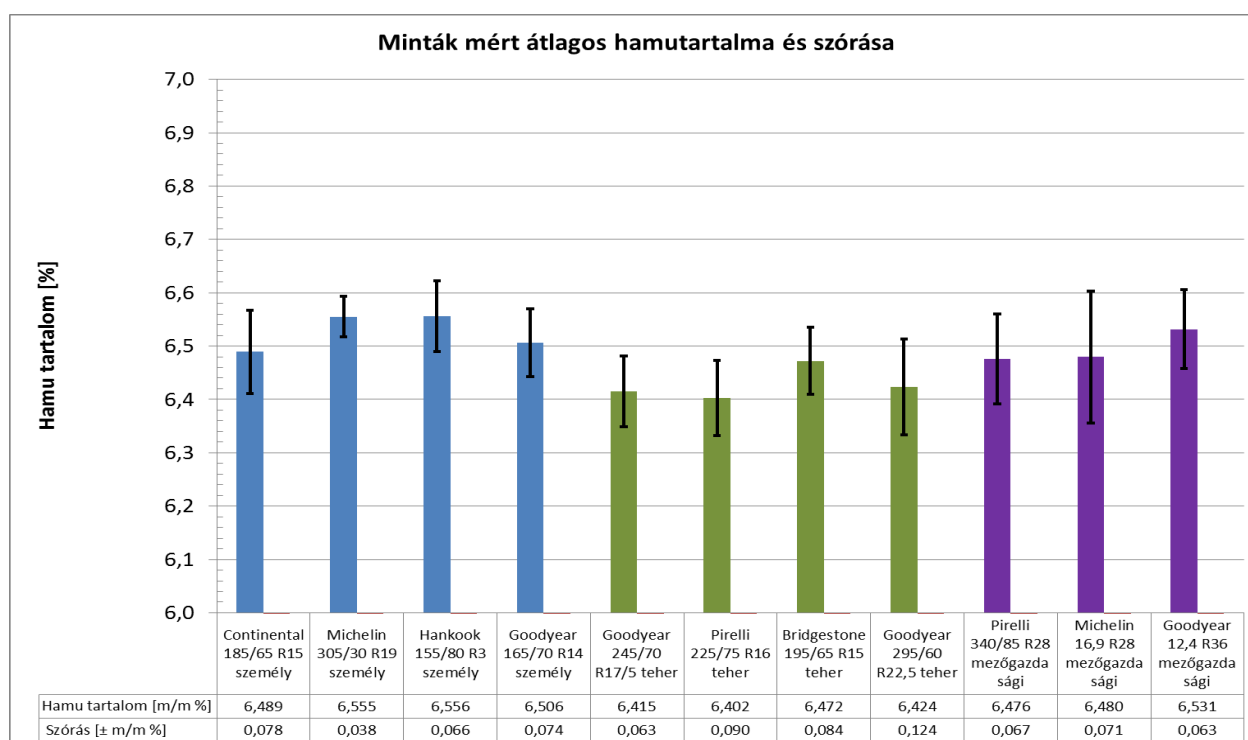
9.ábra – hamvasztott minták, 6 részre osztva



10.ábra – hamvasztmány $\times 10$ nagyításban

4.5.2. Eredmények

A 8. diagramon a gumiabroncsok égetés utáni hamutartalma és a méréshez tartozó szórás látható.



8.diagram – gumiabroncsok átlagos hamutartalma és szórása

Az 8. táblázatban a 36-os személygépkocsi abroncshoz tartozó eredményeket foglaltam össze. A várt értéket az alapján számíthatjuk ki, hogy ismerjük a kiindulási – tehát maga a gumiörlemény – elemösszetételét, illetve a kiindulási tömeget valamint a hamvasztmány

tömegét. Ezen adatok alapján már könnyen kiszámítható, hogy mennyi a hamuban az egyes elemek várható koncentrációja.

<i>komponens</i>	<i>gumiőrleményben lévő koncentráció</i>	<i>hamvasztmányban lévő - mért - koncentráció</i>	<i>hamvasztványban lévő - várt - koncentráció</i>	<i>"hiányzó" mennyiség</i>
Rb	21 ppm	300ppm	315ppm	15 ppm
As	64 ppm	420ppm	960ppm	540ppm
Br	954ppm	0,60%	1,43%	0,83%
Sr	6ppm	105ppm	108ppm	3ppm
Y	5ppm	102ppm	104ppm	2ppm
Zr	16ppm	90 ppm	240 ppm	150ppm
Ca	0,14%	1,30%	2,10%	0,80%
Cr	160ppm	0,20%	0,24%	0,04%
Mn	100ppm	0,08%	1,50%	0,07%
Fe	0,11%	0,90%	1,59%	0,69%
Co	490ppm	0,30%	0,74%	43,50%
Ni	109ppm	0,10%	1,64%	6,36%
Cu	150ppm	0,20%	0,225%	0,03%
Zn	3,892ppm	226,8ppm	58,38ppm	31,58ppm
K	0,30%	0,60%	4,50%	3,90%
Cl	0,35%	0,82%	5,25%	4,43%
S	2,80%	7,85	425	34,20%
P	50ppm	0,07%	0,075%	0,01%
Si	0,50%	0,30%	7,55	7,20%

8.táblázat – 36-os személyabroncs mintához tartozó égetés előtti és utáni koncentráció értékek

A kiindulási, valamint a végtermék – azaz a hamu – elemösszetételének ismeretében több dologra is következtethetünk. A várt és a mért koncentráció értékek a hamu esetén nem egyeznek meg. Feltehetőleg az égetés során az úgynevezett „hiányzó” anyagmennyiség a levegőbe távozna.

5. Összefoglalás

A Tudományos Diákköri Munkám során részt vettem a Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék kutatási projectjében, ami az elhasznált gumiabroncsok újrahasznosítási lehetőségét vizsgálta. A kísérletek során döntően elemanalitikai méréseket végeztem, de az irodalmi áttekintés során igyekeztem átfogóan felvázolni a gumiabroncs – mint veszélyes hulladék – szerepét, és a témával való foglalkozás fontosságát, valamint a röntgen-fluoreszcencia alapjait ismertetni.

Mérések során meghatároztam a gumiabroncsok rubídium, arzén, bróm, stroncium, ittrium, cirkónium, króm, mangán, kobalt, nikkel, réz, foszfor, kálm, kalcium, vas, klór, szilícium, cink valamint kéntartalmát. Az oxigén, szén és hidrogén mennyiségére vonatkozó adatokat külső labor mérési eredményeiből kaptam.

Munkám során néhány új, eddigi a szakirodalomban még nem publikált eredményre is felfigyeltem. Ezek közül az egyik, hogy gyűrű alakú, jó-d-125 gerjesztő forrást még nem alkalmaztak a gumiabroncsok elemösszetétellel kapcsolatos vizsgálatok során.

Továbbá elsőként adunk számot a gumiabroncs, illetve annak elégetése után megmaradt hamvasztmány elemösszetételéről is. Ezen adatokból következtethető, hogy az égetés során mely komponensek és milyen mértékben távoztak el, illetve maradnak a hamuban.

A mérések egyik érdekes és nem várt eredménye, hogy jól láthatóan nincs számottevő különbség a komponensek mennyisége között sem gyártók tekintetében, sem pedig az abroncs funkciójától függően. A kisebb eltérések az esetlegesen különböző feldolgozás vagy tárolás miatt adódhatnak. Ez szintén fontos, hiszen ennek tudatában sem a tárolás, sem az újrahasznosítás során nincs szükség gyártó vagy abroncsfajta szerinti csoportosításra.

Kutatási eredményeinkről beszámoltunk Veszprémben a Műszaki Kémiai Napokon 2013-ban (április 23-25), valamint készülöben van referált folyóiratban egy angol nyelvű cikk megjelenése.

6. Irodalomjegyzék

1. J.D.Martínez, N.Puy, R.Murillo, T.García, M.V.Navarro, A.M.Mastral – Waste tyre pyrolysis – A review , Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013 179-213.
2. World Business Council for Sustainable Development, Managing End-of-Life Tires. Available at <http://www.bir.org/assets/Documents/industry/ManagingEndOfLifeTyres.pdf> [accessed: 15.10.2011]
3. European Tyre & Rubber Manufacturers' Association, End-of-life tyres management report 2011. Available at <http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/brochure-elt-2011-final.pdf> [accessed:27.04.2012]
4. S.Singh, W.Nimmo, P.T.Williams – An experimental study of ash behaviour and the potential fate of ZnO/Zn in the Co-combustion of pulverised South African coal and waste tyre rubber, Fuel 2013 269-279.
5. Leung DY, Wang CL. Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1998;45:153–69.
6. Daniel M. Shane – Westley Tire Fire - United States Environmental Protection Agency. Available at <http://www.epa.gov/osweroe1/docs/oil/fss/fss00/tirefire.pdf>
7. United States Environmental Protection Agency, Rhinehart Tire Fire – Available at <http://www.epa.gov/reg3hwmd/npl/VAD980831796.htm>
8. Alexandra Pehlken, Elhachmi Essadiqi – scrap Tire Recycling in Canada – CANMET Materials Technology Laboratory 2005 08.
9. T.Amari, N.J.Themelis, I.K.Wernick – Resource recovery from used rubber tires, Resources Policy 1999 179-188.
10. Geraldo Ferrer – The economics of tire remanufacturing, Resources, Conservation and Recycling 1997 221-255
11. Ji-Won Jang, Taek-Soo Yoo, Jae-Hyun Oh, Iwao Iwasaki – Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea, Resources, Conservation and Recycling 1998 1-14
12. Fredrik Normann, Klas Andersson, Bo Leckner, Filip Johnsson – High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy fuel combustion, Fuel 2008 3579-3585.

13. A.M.Fernández, c.Barriocanal, R.Alvarez – Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres, *Journal of Hazardous Materials* 2012 236-243
14. A.Quek, R.Balasubramanian – Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013 1-16.
15. Paul T. Williams – Pyrolysis of waste tyres: A review, *Waste Management* 2013 1714-1728.
16. Arabani M, Mirabdolazimi SM, Sasani AR. The effect of waste tire thread mesh on the dynamic behavior of asphalt mixtures. *Construction and Building Materials* 2010;24:1060–8.
17. NavarroFJ, PartalP, Martínez-Boza FJ, Gallegos C.Novel recycled poly-ethylene / ground tire rubber / bitumen blends for use in roofing applications: thermo-mechanical properties. *Polymer Testing* 2010; 29: 588–595.
18. J.Mellawati, M.Sumarti, Y.Menry, S.Surtipanti, P.Kump – Application of X-ray fluorescence spectrometry in multielement analysis of rubber samples, *Applied Radiation and Isotopes* 2001 881-885.
19. N.Miskolczi, R.nagy, L.Bartha, P.Hamos, B.Fazekas – Application of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry as multielemental analysis to determine the elemental composition of crumb rubber samples, *Microchemical Journal*, 2008 14-20
20. Beckhoff B., Kanniesser B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, 2006
21. Rainer Schramm – *X-Ray Fluorescence Analysis: Practical and Easy*, Bedburg-Han, Fluxana, 2012.
22. Dr. Helmut Ehrhardt – *Röntgen Fluoreszenz Analyse*